

Äthyl-glykothiosid: Aus Natrium-glykothiosat und Äthyljodid in 50-proz. Alkohol. Ausbeute: 45%. Umkrystallisiert aus Methanol: Schmp. 40–41°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Wasser. Schmeckt sehr bitter, ist dimer.

0.1560 g Sbst. in 11.90 g Aceton: Siedepunkts-Erhöhung = 0.110°.

$$M = (1800 \times 0.1560) : (11.90 \times 0.110) = 215.$$

3.900 mg Sbst.: 6.615 mg CO₂, 2.755 mg H₂O. — 7.070 mg Sbst.: 15.840 mg BaSO₄. [C₄H₈OS]₂[104.13]₂. Ber. C 46.10, H 7.74, S 30.80. Gef. C 46.25, H 7.91, S 30.77.

Di-glykolaldehyd-disulfid: Durch Oxydation von Natrium-glykothiosat mit Wasserstoffsperoxyd in Wasser. Nach Trocknen im Hochvakuum bei 100° weißes, amorphes Pulver. Zers.-Pkt. 223–225°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Ausbeute 46%.

3.860 mg Sbst.: 4.575 mg CO₂, 1.510 mg H₂O. — 7.940 mg Sbst.: 24.350 mg BaSO₄. [C₄H₈O₂S₂]_x[150.19]_x. Ber. C 31.96, H 4.03, S 42.71. Gef. C 32.32, H 4.37, S 42.12.

441. Fritz Paneth und W. Lautsch: Über freie organische Radikale im Gaszustand, II. Mittel.¹⁾ Über die Darstellung von freiem Äthyl.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 19. September 1931.)

Unsere Versuche über die Darstellung von freiem Äthyl und über die dabei auftretenden Reaktionen berühren sich in verschiedenen Punkten mit den historischen Arbeiten vor rund 80 Jahren, die in der Absicht ausgeführt wurden, experimentelle Beweise für die Radikal-Theorie von Berzelius und Liebig zu erbringen, und die mit dem scheinbaren Erfolg der Isolierung freier Radikale im Gaszustand durch Kolbe und Frankland abgeschlossen wurden. Es wird darum zweckmäßig sein, wenn wir der Beschreibung unserer eigenen Versuche eine kurze Übersicht über die bereits von den damaligen Chemikern gemachten Beobachtungen vorausschicken, um an gegebener Stelle²⁾ darauf Bezug nehmen zu können.

Die Versuche, freie gasförmige Alkyle herzustellen, gehen bis auf Bunsen zurück. Im Anschluß an die Darstellung des Kakodyls — das fälschlich als freies Radikal aufgefaßt wurde — machte er den Versuch, Alkylradikale durch Erhitzen von Alkylchloriden mit Metallen zu gewinnen; als dies nicht gelang, da die Alkylchloride vor Eintreten einer Reaktion zum Sieden kamen, äußerte er bereits den Plan, die Umsetzung in geschlossenen Gefäßen unter Druck zu erzwingen³⁾. Diesen Gedanken führte einige Jahre später Frankland⁴⁾ in Bunsens Laboratorium aus; er erhitzte Äthyljodid in zugeschmolzenen Glasröhren mit metallischem Zink auf 150° und fand beim Öffnen der Röhre u. a. ein Gas von der empirischen Zusammensetzung C₂H₅, das er für Äthyl hielt, also für ein freies Radikal, ganz so wie das Methyl, dessen Entstehung bei der Elektrolyse der Essigsäure kurz vorher Kolbe⁵⁾ behauptet hatte. Bei der Lektüre von Franklands Veröffentlichungen fällt vor allem auf, daß er schon in der ersten Arbeit eine Bestimmung des spezif.

¹⁾ I. Mittel.: F. Paneth u. W. Hofeditz, Über die Darstellung von freiem Methyl (B. 62, 1335 [1929]).

²⁾ siehe außer dieser Mitteilung auch die auf S. 2708 folgende.

³⁾ R. Bunsen, A. 42, 14, 45 [1842].

⁴⁾ E. Frankland, A. 71, 171 [1849], 74, 41 [1850], 77, 221 [1851].

⁵⁾ H. Kolbe, A. 69, 257, 279 [1849].

Gewichts der bei der Reaktion entstehenden Gase mitteilt⁶⁾, die allein genügt hätte, die Annahme, daß es sich um freies Äthyl handle, zu widerlegen; denn in seinem Gasgemisch waren neben „Äthyl“ nur noch leichtere Gase der empirischen Zusammensetzung CH_3 und CH_2 vorhanden, die er als „Methyl“ und „Elyl“ ansprach, und die das für Äthyl viel zu hohe spezif. Gewicht nicht erklären können⁷⁾.

Kurz nach Erscheinen der Franklandschen Arbeit äußerten Gerhardt⁸⁾, Laurent⁹⁾ und Hofmann⁹⁾ die Meinung, daß nicht die freien Radikale, sondern bereits die Radikal-Zwillinge, also statt freiem Methyl und Äthyl in Wirklichkeit Äthan und Butan, entstanden seien; doch Frankland schloß sich, ebenso wie Kolbe, nur sehr zögernd und teilweise dieser Ansicht an. Wie wenig damals sogar im Bunsenschen Laboratorium die Gültigkeit der Avogadroschen Regel anerkannt war, geht aus Franklands Bemerkung hervor, daß er auch bei „isomeren“ Doppelmolekülen kein anderes spezif. Gewicht erwarte als bei den einfachen Radikalen¹⁰⁾. Aber auch in den Augen seiner Gegner spielte das spezif. Gewicht keine entscheidende Rolle. Hofmann¹¹⁾ machte darum den Versuch, durch Einwirkung eines Zinkalkyls auf das Jodid eines anderen Alkyls „gemischte Radikale“ zu erhalten; dies gelang aber erst Wurtz¹²⁾, welcher Natrium mit den Jodiden von Alkohol-Radikalen reagieren ließ und bei Anwendung nur eines Jodides die von Frankland und Kolbe beschriebenen einfachen Alkohol-Radikale „Methyl“ und „Äthyl“, bei Anwendung eines Gemisches zweier Jodide aber daneben auch die aus zwei verschiedenen Radikalen zusammengesetzten gemischten Alkohol-Radikale (also z. B. „Methyl-äthyl“) erhielt. Hiermit war experimentell — und ohne Zurückgreifen auf die Dampfdichte — in einer für die damaligen Chemiker verständlichen Weise gezeigt, daß das von Kolbe hergestellte Methyl und das von Frankland erhaltene Äthyl in Wirklichkeit Dimethyl und Diäthyl waren. Trotzdem dauerte es noch fast 10 Jahre, bis die weitergehende Ansicht von Gerhardt durchdrang, daß Dimethyl nichts anderes als Äthan, und Diäthyl Butan sei; denn sowohl Laurent wie Hofmann neigten der Ansicht von Kolbe und Frankland zu, daß chemische Unterschiede zwischen den Dialkylen — die weiter als freie Radikale galten — und den Methan-Homologen bestünden. Wie stark der Einfluß dieser vorgefaßten theoretischen Meinung war, ersehen wir daraus, daß nicht nur Frankland auch experimentell bei Dimethyl andere Reaktionen als bei Äthan zu finden glaubte, sondern daß auch die erste wissenschaftliche Arbeit Baeyers¹³⁾, ausgeführt im Bunsenschen Institut, den Unterschied zwischen Methylchlorid und chloriertem Methan scheinbar bestätigte. Erst nachdem Schorlemmer¹⁴⁾ die Versuche Franklands und Kolbes durch eine Nachprüfung der experimentellen Ergebnisse widerlegt hatte, wurde endgültig die Ansicht, daß sie Alkylradikale hergestellt hätten, fallen gelassen und das freie Methyl und freie Äthyl aus der Literatur gestrichen.

Trotzdem muß hervorgehoben werden, daß Bunsen und Frankland im Prinzip ganz denselben Weg wie wir zur Darstellung der freien Radikale eingeschlagen und diese daher zweifellos als Zwischenprodukte erhalten haben, wenn auch das Bestreben dieser Radikale, sich miteinander zu vereinigen, viel zu stürmisch ist, als daß es möglich wäre, sie als stabile Gase

⁶⁾ loc. cit., 71, 178.

⁷⁾ Von Frankland wird (entsprechend der Festsetzung des Atomgewichts $\text{C} = 6$) die Formel für Äthyl C_4H_6 , für Methyl C_2H_3 und für Elyl C_3H_4 geschrieben. In Wirklichkeit hatte er Butan, Äthan und Äthylen, also nach unserer heutigen Schreibweise die Gase C_4H_{10} , C_2H_6 und C_2H_4 , in Händen.

⁸⁾ Ch. Gerhardt, *Compt. rend. Acad. Sciences (Trav. chim.)* 1850, 233; A. Laurent, ebd. 241. ⁹⁾ A. W. Hofmann, A. 77, 161 [1851].

¹⁰⁾ loc. cit. 77, 239ff.; vergl. auch seine Formulierung des Freimachens von Wasserstoff, den er konsequenterweise H und nicht H_2 schreibt (ebda. 74, 65 und 77, 250, 255f.).

¹¹⁾ A. W. Hofmann, loc. cit. S. 182.

¹²⁾ A. Wurtz, *Compt. rend. Acad. Sciences* 40, 1285 [1854].

¹³⁾ A. Baeyer, A. 103, 181 [1857]. ¹⁴⁾ C. Schorlemmer, A. 132, 234 [1864].

unter Atmosphären-Druck aufzufangen, ja auch nur mit den damaligen Hilfsmitteln ihr vorübergehendes Auftreten zu beweisen. Die heutige experimentelle Technik gestattet es, die einzelnen Stufen des Vorgangs zu fassen: Wir können zeigen, daß bei der thermischen Zersetzung solcher Äthylverbindungen, die die Äthylgruppen in lockerer Bindung enthalten, zunächst tatsächlich die Äthylgruppen als Radikale in Freiheit gesetzt und vom Entstehungsort fortgeführt werden können, und sich nur dann — mit sehr großer, aber doch noch meßbarer Geschwindigkeit — zu inaktiven Kohlenwasserstoffen, wahrscheinlich größtenteils *n*-Butan, vereinigen, wenn ihnen keine Gelegenheit zu anderen Reaktionen geboten wird. Im letzteren Falle können die Äthyl-Radikale fast quantitativ in andere Verbindungen übergeführt werden. Über diese Versuche soll nachstehend berichtet werden¹⁵⁾.

Unsere Apparatur war im wesentlichen dieselbe wie die bei der Darstellung des freien Methyls verwendete. Wir verweisen darum bezüglich aller apparativen Einzelheiten auf die in Mitteilung I veröffentlichte Beschreibung und Abbildung. Einzelne Änderungen der Versuchs-Bedingungen erwiesen sich aber wegen des schwerer flüchtigen und leichter zersetzlichen Ausgangsmaterials als empfehlenswert. Das Gefäß, in dem sich das Bleitetraäthyl befand, wurde nur auf -25° und nicht wie bei Methyl auf -70° gekühlt, um einen genügenden Dampfdruck zu erzeugen. Eine Vereinfachung konnte bezüglich des Reaktionsrohres angewendet werden; da nämlich zur Zersetzung des Bleitetraäthyls merklich niedrigere Temperaturen genügen als zu der der entsprechenden Methylverbindung, konnte an Stelle von Bergkrystall Kaliglas als Material verwendet werden. Die Heizung der verschiedenen Rohrstellen nahmen wir jetzt ausschließlich mit elektrischen Widerstands-Spiralen und nicht mehr mit Bunsen-Brennern vor, um — durch Kontrolle der Stromstärke — genau konstante Temperaturen einhalten zu können. Die Geschwindigkeit des Gasstromes wurde durch ein Pumpen-Aggregat, bestehend aus einer Quecksilber-Dampfstrahl-Pumpe nach Volmer und einer Pfeifferschen Kapsel-Pumpe auf etwa 20 m pro Sekunde gehalten; der Druck des Wasserstoffs variierte von 1–3 mm Quecksilber. In einzelnen Fällen wurde als Transportgas an Stelle von Wasserstoff ein Gemisch der Edelgase Neon und Helium in ihrem natürlichen Mengenverhältnis verwendet.

Zunächst untersuchten wir die Einwirkung des bei der Zersetzung von Bleitetraäthyl entstehenden Agens auf vorher angelegte Bleispiegel, und fanden, daß der äußere Verlauf dieser Reaktionen vollständig dem uns vom freien Methyl her bekannten Anblick entspricht. Auch in 40 cm Entfernung vom Zersetzungsort werden Bleispiegel unter Bildung einer flüchtigen, bei Zimmer-Temperatur flüssigen, wasserklaren Verbindung angegriffen, die ihrerseits wieder beim Zersetzen im Rohr Bleispiegel ergibt. Und auch die in unserer früheren Mitteilung beschriebene Erscheinung, daß der bei der Zersetzung entstehende Bleispiegel an dem von der heißen Zone entfernten Rande eine ganz scharfe Begrenzung zeigt, wiederholte sich bei den Versuchen mit Äthyl. Ebenso wie Bleispiegel wurden auch Spiegel aus Arsen, Antimon, Zink und Cadmium genau so angegriffen wie von freiem Methyl¹⁶⁾.

¹⁵⁾ vergl. die vorläufige Mitteilung, Naturwiss. 18, 307 [1930].

¹⁶⁾ Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß es für eine Reaktion zwischen CH_3 oder C_2H_5 oder einem oxydablen Metall (z. B. Pb, Sb, Zn) nicht genügt, letzteres in kleinen Stücken den Radikalen darzubieten, sondern das Metall muß unter sorgfältigstem Ausschluß von Sauerstoff an die gewünschte Rohrstelle destilliert werden, da nur vollkommen oxydfreie Metall-Oberflächen angegriffen werden. Ebenso sind während des

Alle die bisher beschriebenen Reaktionen sind so vollständig gleichartig denen, die vom freien Methyl bekannt sind, daß der Verdacht nahe lag, daß auch bei unseren neuen Versuchen nicht das Radikal Äthyl, sondern durch weitere Zersetzung wieder Methyl entstanden wäre. Um dies zu entscheiden, haben wir einige der Produkte, die bei der Einwirkung des entstandenen Radikals auf die oben genannten Metalle sich bilden, näher studiert. Sie wurden zunächst mit flüssiger Luft in einem U-Rohr, durch das der Gasstrom strich, festgefroren und später aus diesem U-Rohr in eine seitlich angelegte Capillare hinüberkondensiert.

Am genauesten wurde das Reaktionsprodukt mit Zink untersucht, über das darum zunächst berichtet werden soll. Wir zersetzten in der üblichen Apparatur mehrere Stunden hindurch Bleitetraäthyl an einer und derselben Rohrstelle und ließen das freiwerdende Radikal auf Zinkspiegel einwirken. Das gebildete Produkt — eine klare, farblose Flüssigkeit — wurde in der eben erwähnten Weise in eine Capillare überführt. Beim Öffnen an der Luft entzündete es sich in einigen Fällen mit deutlich wahrnehmbarer Feuer-Erscheinung, in anderen trat langsamere Oxydation binnen weniger Sekunden ein, immer unter Abscheidung eines weißen Niederschlages, der sich als Zinkoxyd identifizieren ließ. Die Entzündlichkeit war deutlich etwas geringer als bei dem von uns mit freiem Methyl erhaltenen Reaktionsprodukt, was im Einklang mit der Deutung als Zinkäthyl steht.

Wir haben ferner Schmelz- und Siedepunkt des Kondensationsproduktes bestimmt. Das Schmelzen erfolgte nicht vollständig scharf, sondern schon $2-3^{\circ}$ vor völliger Verflüssigung trat ein Erweichen ein; wir haben als Schmelzpunkt die Temperatur der vollständigen Verflüssigung angenommen. Der Siedepunkt ließ sich nach der von Emich¹⁷⁾ empfohlenen und schon in unserer früheren Arbeit verwendeten Methode recht gut beobachten. Wir fanden als Schmelzpunkt bei drei verschiedenen Versuchen die Temperaturen -29° , -26° und -28° , als Siedepunkt bei zwei verschiedenen Versuchen $+118^{\circ}$ und $+113^{\circ}$. Reines Zinkäthyl hat den Schmp. -28° und den Sdp. $+118^{\circ}$, während die entsprechenden Konstanten bei Zinkmethyl bei -40° und $+46^{\circ}$ liegen. Wir müssen nach den in der folgenden Mitteilung beschriebenen Versuchen über die Wiedervereinigung der Äthylgruppen annehmen, daß das Kondensationsprodukt nicht reines Zinkäthyl ist, sondern je nach der Entfernung des Zinkspiegels von der Stelle der Entstehung der Radikale in wechselndem Grade durch Kohlenwasserstoffe verunreinigt; man kann darum — ohne Fraktionierung — keine völlig exakte Übereinstimmung der Konstanten erwarten, doch waren die von uns gefundenen Schmelz- und Siedepunkte denen des Zinkäthyls so nahe und von denen des Zinkmethyls so weit entfernt, daß schon danach die Identität des von uns erhaltenen Radikals mit freiem Äthyl so gut wie sichergestellt war.

Einen noch überzeugenderen Beweis konnten wir durch die Überführung der Äthylgruppe in Äthylalkohol erbringen. Wie schon vor längerer Zeit von R. Demuth und V. Meyer¹⁸⁾ angegeben worden ist, kann man

weiteren Versuchs alle Spuren von Sauerstoff fernzuhalten. Wir betonen dies ausdrücklich, da wir vermuten, daß die Nichtbeachtung dieser Vorschrift die Ursache war, warum einzelne Kollegen, wie wir aus brieflichen Mitteilungen wissen, bei der Wiederholung unserer Versuche Schwierigkeiten hatten.

¹⁷⁾ F. Emich, Lehrbuch d. Mikrochemie, 2. Aufl. (Bergmann, München 1926), S. 51.

¹⁸⁾ R. Demuth u. V. Meyer, B. 23, 394 [1890].

nämlich die Oxydation des Zinkäthyls so leiten, daß sie nicht bis zum Zinkoxyd fortschreitet, sondern auf einer Zwischenstufe stehen bleibt; die Autoren geben hierfür folgende Reaktions-Gleichung: $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{Zn} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Das Reaktionsprodukt fällt als weißes Pulver aus und gibt mit verd. Schwefelsäure Äthylalkohol nach der Gleichung $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{Zn} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + 2 \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$. Nachdem wir uns von der Leichtigkeit überzeugt hatten, mit der sich auf dem angegebenen Wege aus Zinkäthyl Äthylalkohol bildet, gingen wir daran, unser Kondensationsprodukt in derselben Weise zu behandeln. Wir verwendeten dazu eine relativ große Menge, die wir durch 15 Stdn. langes Überleiten des radikal-haltigen Wasserstoffes über häufig erneuerte Zinkspiegel erhalten hatten. Unsere Ausbeute betrug nach dieser Zeit etwa 3 cmm. Das Röhrchen mit dem erhaltenen Zinkäthyl wurde unter Kohlendioxyd geöffnet, die nötige Menge Ligroin zugesetzt und mittels einer ganz feinen Capillare vorsichtig trockne Luft eingeleitet, wobei sich alsbald ein weißer Niederschlag bildete. Nach etwa 20 Min. wurde die Operation abgebrochen, das Röhrchen zur Entfernung aller flüchtigen Bestandteile kurze Zeit evakuiert, hierauf zur Vermeidung

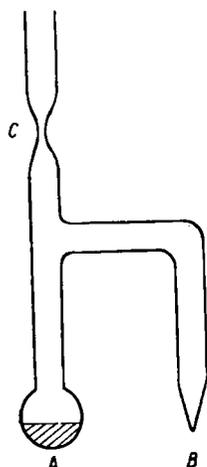


Fig. 1.

Jodoform-Probe zur eindeutigen Entscheidung zwischen Zinkmethyl und Zinkäthyl.

Nach den erwähnten Versuchen kann es wohl als bewiesen betrachtet werden, daß das aus Bleitetraäthyl durch thermische Zersetzung freiwerdende Radikal zwar in seiner Wirksamkeit dem CH_3 sehr ähnlich, jedoch nicht mit ihm identisch ist, sondern das freie Äthyl darstellt. Im Einklang damit stehen auch unsere Versuche mit Antimon-Spiegeln. Das wasserklare,

¹⁹⁾ Es erübrigt sich wohl zu bemerken, daß vor dem Alkohol-Nachweis sämtliche Reagenzien auf Reinheit geprüft waren.

völlig farblose Produkt aus metallischem Antimon und freiem Äthyl²⁰⁾ besaß bei 730 mm Wasserstoff-Druck einen Siedepunkt von 155–160°, während in der Literatur²¹⁾ für reines Antimontriäthyl bei 730 mm 158.5° angegeben wird; die entsprechende Methylverbindung siedet bei 81°. Bei der Zersetzung durch Erhitzen entstand ein grauer Beschlag, der sich durch sein Sulfid als Antimon charakterisieren ließ; die von uns dargestellte Verbindung war demnach Antimontriäthyl. Die Verbindung aus Cadmium und Äthyl war nicht homogen genug, um eine einwandfreie Schmelzpunkts-Bestimmung zu geben; nach der Zersetzung ließ sich im Rückstand als einziges Metall Cadmium nachweisen.

Wir wollen bereits an dieser Stelle erwähnen, daß wir auch Versuche gemacht haben, höhere Radikale als Methyl und Äthyl frei im Gaszustand herzustellen, aber bisher ohne eindeutigen Erfolg. Sowohl bei der Zersetzung von Bleitetra-*n*-propyl, als von Bleitetra-*i*-butyl bilden sich zwar Gase, die Metallspiegel aufzehren, aber die so erhaltenen Produkte bestehen höchstens zum kleinen Teil aus den Propyl- und Butyl-Verbindungen der betreffenden Metalle. Infolge der Schwierigkeiten, die bei so geringen Mengen eine fraktionierte Zerlegung bietet, konnten wir diese Verbindungen in dem erhaltenen Gemisch bisher nicht einmal qualitativ mit Bestimmtheit nachweisen. Dagegen scheint es uns schon heute sicher, daß ein beträchtlicher Teil der zu erwartenden freien Propyl- und Butyl-Radikale unter Bildung von freiem Methyl zerfällt; denn die reaktionsfähigen Gase lieferten mit Antimon das beim freien Methyl beobachtete rote Kondensationsprodukt²²⁾, und bei der Einwirkung auf Zink ließ sich aus dem Reaktionsgemisch auch ein Produkt isolieren, welches die Konstanten von Zinkmethyl zeigte. Es scheint demnach, daß zwar freies Äthyl praktisch von derselben Beständigkeit wie freies Methyl ist, dagegen die höheren freien Radikale viel stärker zum Zerfall neigen. Da es aber äußerst unwahrscheinlich ist, daß sie überhaupt nicht mehr faßbar sein sollten, setzen wir die Versuche zu ihrer Isolierung fort.

²⁰⁾ Bei der Einwirkung von Methyl auf Antimon-Spiegel bildet sich stets in der Hauptmenge eine im festen Zustand intensiv gelb gefärbte Verbindung (vergl. *Mittel. I*, loc. cit. S. 1341), von der wir bei den Versuchen mit Äthyl niemals auch nur eine Andeutung gefunden haben. Demnach scheint Antimon als Reagens auf freies Methyl verwendet werden zu können.

²¹⁾ C. Löwig u. E. Schweizer, *A.* 75, 327 [1850].

²²⁾ s. *Mittel. I*, S. 1341, diese *Mittel. Anm.* ²⁰⁾.
