

schweflige Säure entfärbt, das Filtrat angesäuert, ausgesalzen und ausgeäthert. Der Äther-Rückstand wird unter Zusatz von Calciumcarbonat mit Wasser angerührt und die so von Oxalsäure befreite Lösung wieder angesäuert, ausgesalzen und ausgeäthert. Aus dem stark eingengten Äther-Auszug scheidet sich beim Versetzen mit Petroläther eine Substanz aus, die, aus Essigester-Benzol-Gemisch umgelöst, farblose Prismen vom Schmp. 164—165° liefert. Die so gereinigte Säure ist in Alkohol, Äther und Wasser leicht, in Benzol und Petroläther schwer löslich.

0.0220 g Sbst., in Wasser zu 1 ccm gelöst, α : -0.88° (1 dm, 22°). Mithin $[\alpha]_D^{22}$: -40.0° .

3.215 mg Sbst.: 6.140 mg CO₂, 1.740 mg H₂O. — 5.65 mg Sbst. neutralisiert. 1.32 ccm 0.05-n. KOH (Phenolphthalein).

C₇H₁₁(CO₂H)₃. Ber. C 52.15, H 6.13, Mol.-Gew. 230.

Gef. „ 52.10, „ 6.06, „ 242.

150. P. Hölemann und K. Clusius: Zur Elektrolyse deuteriumhaltiger Fettsäuren, II. Mitteil.: Der Mechanismus der Äthylenbildung bei der Elektrolyse der Propionsäure.

[Aus d. Physik.-chem. Institut d. Universität München; vorgetragen in d. Sitzung am 15. Februar 1937.]

(Eingegangen am 27. Februar 1937.)

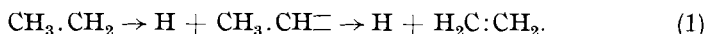
A) Einleitung.

Bekanntlich verläuft bei der Elektrolyse von höheren Fettsäuren die Bildung von gesättigten Kohlenwasserstoffen nach dem Schema der Kolbeschen Synthese, $2 R.COO' + 2 \oplus = R.R + 2 CO_2$, nur noch in untergeordnetem Maße. In der Tat können gesättigte Kohlenwasserstoffe in günstigen Fällen nur mit einer Ausbeute von etwa 10% erhalten werden. Als wesentliches Hauptprodukt treten dagegen Olefine auf.

Die Bildung der Olefine ist durch die relativ große Unbeständigkeit der bei der Elektrolyse intermediär entstehenden Alkylradikale R zu erklären. Sie werden zum größten Teil oxydativ angegriffen, bevor sie sich zum Paraffinkohlenwasserstoff zusammenlagern können. Eine Ausnahme bildet das viel stabilere Methylradikal, das gegenüber einer anodischen Oxydation recht unempfindlich ist, so daß die 90—95-proz. Ausbeute an Äthan bei der Elektrolyse der Essigsäure verständlich wird.

Es erschien nun von besonderem Interesse festzustellen, an welcher Stelle des Radikals die Dehydrierung stattfindet. Das Problem wurde zunächst für den einfachsten Fall, die Bildung von Äthylen aus Propionsäure, in Angriff genommen. Von vornherein sind dafür zwei verschiedene Mechanismen denkbar.

Einmal kann das Äthylradikal über Äthyliden durch innere Umlagerung das Äthylen bilden:



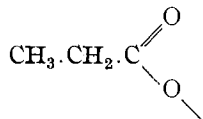
Die andere Möglichkeit besteht darin, daß primär an der Methylgruppe des Äthyls Wasserstoff abgespalten und direkt Äthylen erhalten wird:



Diese Problemstellung ließ sich, wie wir zeigen werden, einer eindeutigen Lösung dadurch zuführen, daß Propionsäuren elektrolysiert werden, deren Wasserstoffatome entweder in der α - oder β -Stellung durch D-Atome substituiert waren. Die Untersuchung der dabei gebildeten Äthylene, die für die beiden Mechanismen verschieden sein müssen, gestattete dann, ohne weiteres zwischen den zwei Reaktionswegen zu entscheiden.

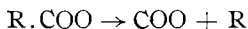
Bevor aber diese Frage in Angriff genommen werden konnte, war noch zu prüfen, ob während der Elektrolyse nicht schon ein Austausch der Wasserstoffatome der Propionoxyl- bzw. der Äthylradikale mit denen des Lösungsmittels stattfindet, der sich im Molekulargewicht des entstehenden Äthylens auswirken muß. Ein solcher Austausch war nach unseren Versuchsergebnissen bei der Elektrolyse der schweren Essigsäure an sich sehr unwahrscheinlich geworden¹⁾. Wir hatten nämlich gefunden, daß die isotope Zusammensetzung des entstehenden Äthans nur von der Natur der Acetat-Ionen und nicht vom Lösungsmittel abhängt. So wurde bei der Elektrolyse der Deutero-essigsäure in leichtem Wasser quantitativ Deutero-äthan entwickelt. Wir haben nun auch entsprechende Versuche über die Austauschfähigkeit des Äthylradikals durch Untersuchung der isotypen Zusammensetzung des Äthylens angestellt, das bei der Elektrolyse von Propionsäure in leichtem und schwerem Wasser erhalten wird.

Eine Bemerkung sei noch über die Berechtigung der Radikaltheorie gemacht, die wir der Deutung unserer Versuche zugrunde legen wollen. Die Radikaltheorie gestattet nicht nur am ungezwungensten die Erklärung aller bei der Elektrolyse beobachteten Vorgänge, sondern kann auch noch energetisch gestützt werden. Anodisch entstehen primär durch Entladung der Säure-Anionen zunächst stets Acoxyradikale, z. B.



Wird nun von diesen Radikalen Kohlendioxyd abgespalten, so gewinnt man offenbar den vierten Teil der Bildungswärme des CO_2 ; das sind ~ 95 kcal, da die atomare Bildungswärme des Kohlendioxyds ~ 380 kcal beträgt. Zu einem ähnlichen Wert kommt man, wenn man überlegt, daß die Festigkeit der zweiwertigen Carbonylbindung 188 kcal beträgt und daß bei der Kohlensäurebildung nur noch eine Valenz abgesättigt werden muß, die somit 94 kcal entspricht. Andererseits muß eine aliphatische C—C-Bindung bei der Kohlendioxyd-Abspaltung gelöst werden, wozu 71 kcal verbraucht werden.

Insgesamt ist also die Reaktion



mit ~ 23 kcal exotherm, so daß sie sehr wohl spontan verlaufen kann. Dies wird noch dadurch erleichtert, daß im Augenblick des Auftretens der freien Valenz am Sauerstoff eine Verfestigung der einfachen C—O-Bindung eintreten muß, durch die die Loslösungsarbeit der CO_2 -Gruppe vom Alkylrest erniedrigt

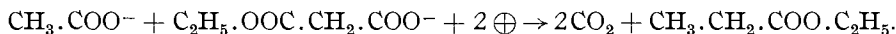
¹⁾ P. Hölemann u. K. Clusius, Ztschr. physik. Chem. (B) **35**, 261 [1937]. Die technischen Einzelheiten der Gasanalyse mit Hilfe einer Mikroschwebewaage sind in dieser Arbeit ausführlich beschrieben.

wird. Ein weiteres Beispiel für diese Wirkung einer freien Valenz — Verfestigung der Nachbarbindung, Lockerung der übernächsten Bindung —, die für viele organische Reaktionen charakteristisch sein dürfte, bietet die vorliegende Untersuchung über den Mechanismus der Äthylenbildung, wie weiter unten auseinandergesetzt werden wird.

Zunächst sei über die Gewinnung der für unsere Untersuchung benötigten Säuren $\text{CH}_3\cdot\text{CD}_2\cdot\text{COOD}$ und $\text{CD}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ berichtet.

B) Beschreibung der Versuche.

1) Darstellung der Säure $\text{CD}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ (Trideutero-methylprotio-essigsäure): Zur Darstellung dieser Säure stehen mehrere Wege offen. Wir haben ein Verfahren gewählt, das uns möglichst gute Gewähr dafür gibt, daß ein innermolekularer Austausch der D- und H-Atome unterbleibt. Am geeignetsten ist in dieser Hinsicht ein von Miller und Hofer²⁾ angegebenes Verfahren. Diese Autoren beobachteten, daß bei der Elektrolyse von Kaliumacetat in Gegenwart von äthylestermalonsäurem Kalium an der Anode unter anderem Propionsäure-Ester gebildet wird:



Nachdem wir uns durch Vorversuche von der praktischen Brauchbarkeit dieser Elektrosynthese überzeugt hatten, übertrugen wir sie auf die Verarbeitung eines Gemisches von K-Äthylmalonat und K-Deuteroacetat.

Das Kalium-deutero-acetat stellten wir durch Neutralisieren von Kalilauge mit Deutero-essigsäure dar, deren Gewinnung in unserer erwähnten Arbeit beschrieben ist. Die erhaltene Lösung wurde im Hochvak. zur Entfernung eines kleinen Überschusses an freier Säure eingedunstet und durch vorsichtiges Erwärmen in das neutrale Kaliumsalz übergeführt. Das Kaliumsalz der Äthylester-malonsäure konnte nach dem Verfahren von Freund gewonnen und durch 2-maliges Umkrystallisieren aus absol. Alkohol rein dargestellt werden³⁾.

Die Elektrolyse wurde in einem kleinen, nur etwa 10 ccm fassenden U-Rohr vorgenommen, das zur Vermeidung des Überschäumens mit kugelförmigen Erweiterungen versehen war. Der Anoden- und Kathodenraum waren durch einen Pfropfen aus Glaswolle getrennt. Als Elektroden dienten zwei Platinstifte von 1 mm Stärke und 15 mm Länge. Die anodische Elektrolytflüssigkeit hatte eine Zusammensetzung von 1.7 g K-Deutero-acetat und 1.7 g Malonsäuresalz in 3 g leichtem Wasser (Gesamtvolumen etwa 4.5 ccm). Als Kathodenflüssigkeit dienten 4.5 ccm einer 25-proz. K_2CO_3 -Lösung. Um die Wanderung der OH-Ionen in den Anodenraum möglichst zu unterdrücken, wurde neben der Kathode durch eine feine Capillare ein langsamer CO_2 -Strom während der Elektrolyse eingeleitet. Wir führten die Synthese unter Eiskühlung mit 0.26 Ampère Stromstärke durch. Bei den angegebenen Elektrolytmengen war sie etwa nach 3 Stdn. beendet. Auf der Anodenflüssigkeit schwamm dann ein den Rohester darstellender Öltropfen von 0.65 g Gewicht, was einer Ausbeute von 37%, bezogen auf K-Deutero-acetat, entspricht.

Der Rohester enthielt noch größere Mengen Bernsteinsäure- und etwas Essigsäure-ester neben der gewünschten Propionsäure-Verbindung. Außerdem

²⁾ M. v. Miller u. H. Hofer, B. 28, 2427 [1895].

³⁾ M. Freund, B. 17, 780 [1884].

waren stets noch sehr kleine Mengen Methylester dieser drei Säuren vorhanden, die durch Umesterung aus dem anodisch als Nebenprodukt gebildeten Methylacetat entstanden waren. Die von vier Elektrolysen erhaltene Ausbeute an Rohester wurde zur Beseitigung von Salzspuren im Vakuum abdestilliert und dann aus einem Eisbade bei 0° unter genauer Beobachtung des Dampfdruckes sorgsam fraktioniert. Die Trennung des Estergemisches läßt sich relativ gut durchführen, da bei 0° die Dampfdrucke von Methylacetat 62 mm, von Äthylacetat 24 mm, von Methylpropionat 21 mm und Äthylpropionat nur 8 mm betragen; die Bernsteinsäure-ester haben Dampfdrucke von schätzungsweise ~3 mm. Der oberhalb von 8 mm übergehende Anteil wurde als Vorlauf entfernt. Die Mittelfraktion, deren Menge etwa 40% des Rohesters betrug, hatte einen Dampfdruck von ungefähr ~7 mm; sie wurde mit 10-proz. Kalilauge verseift und der Alkali-Überschuß durch Einleiten von CO₂ neutralisiert. Durch Eindunsten im Hochvakuum ließ sich jetzt der gebildete Alkohol quantitativ entfernen. Aus dem Salzlückstand setzten wir dann die Propionsäure in Freiheit, wobei wir aber die Verwendung von Schwefelsäure unbedingt umgehen wollten, da sie verdächtig ist, Austauschreaktionen hervorzurufen⁴⁾. Wir erwärmten daher den Salzlückstand vorsichtig mit überschüssiger reiner Oxalsäure, der 3 ccm H₂O zugesetzt waren und destillierten die durch Gleichgewichtsverschiebung dauernd nachgelieferte Propionsäure bei Zimmertemperatur im Hochvak. ab; die Bernsteinsäure blieb dabei im Rückstand. Die erhaltene wäßrige Säurelösung wurde nochmals im Vakuum destilliert, um übergerissene Oxalsäurespuren zu entfernen. Aus unseren später mitgeteilten Versuchsergebnissen geht hervor, daß auf diese Weise wirklich die gewünschte Säure erhalten wird.

2) Darstellung der Säure CH₃.CD₂.COOD (Triprotio-methyldeutero-essigsäure): Die Säure konnte in einfacher und eleganter Weise dadurch erhalten werden, daß die Wasserstoffatome der Carboxyl- und Methin-Gruppe der Isobernsteinsäure CH₃.CH(COOH)₂ durch Behandeln mit schwerem Wasser gegen D-Atome ausgetauscht wurden. Anschließend wurde die erhaltene D-substituierte Dicarbonsäure durch Decarboxylieren in die gewünschte Propionsäure übergeführt. Schon Münzberg⁵⁾ hat gezeigt, daß bei einmonatigem Erwärmen einer konzentrierten Malonsäure-Lösung sämtliche Wasserstoffatome ausgetauscht werden, und unsere Versuche beweisen, daß dies auch bei dem einzelnen Wasserstoffatom der C-Brücke in den mono-alkylierten Säuren der Fall ist; der vollkommene Austausch erfolgt schon in wenigen Stunden.

Die Methyl-malonsäure stellten wir in der Weise dar, daß durch Malonester-Synthese zunächst Isobernsteinsäure-ester gewonnen und dieser nach einem Vorschlag von R. Meyer und Bock in konz. wäßrigen Ammoniak in Methyl-malonamid verwandelt wurde⁶⁾. Nach den Versuchen der genannten Autoren und den Ergebnissen von E. Fischer und Dilthey⁷⁾ läßt sich Methyl-malonamid durch Umkrystallisieren sehr gut reinigen und von Malonsäure- sowie Dialkylmalonsäure-Derivaten vollständig befreien. Das gewonnene Monomethyl-malonamid wurde dann mit Kalilauge verseift und die

⁴⁾ Dadieu, Naturwiss. **24**, 318 [1936].

⁵⁾ Ztschr. physik. Chem. (B) **31**, 18 [1935]; s. a. J. O. Halford u. L. C. Anderson, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 736 [1936].

⁶⁾ A. **347**, 98 [1906].

⁷⁾ B. **35**, 848 [1902].

Säure mit konz. Salzsäure in der Kälte in Freiheit gesetzt, worauf sie sich aus dem im Vak. bei Zimmertemperatur erhaltenen trocknen Krystallmehl durch Ausäthern abtrennen ließ. Die Reinheit der Substanz wurde qualitativ durch den Nachweis der Chlorfreiheit und quantitativ durch die Ausführung einer Mikroverbrennung geprüft.

4.560 mg Sbst.: 6.855 mg CO_2 , 2.12 mg H_2O .

Ber. C 40.7, H 5.12. Gef. C 41.0, H 5.16.

Austauschversuch: Zur Untersuchung des Austausches wurden 2.5378 g Methyl-malonsäure in 2.0642 g D_2O (99.21% D_2O) gelöst und im zugeschmolzenen Rohr 8 Stdn. in einem Dampfthermostaten in siedendem Aceton auf 55° erwärmt. Dann wurde das Lösungsmittel, nachdem bei 0° die Hauptmasse der Säure auskrystallisiert war, im Hochvak. abdestilliert und in ein Kölbchen kondensiert, in dem sich 20 mg geschmolzenes Natriumcarbonat befanden. Mit diesem wurde das schwere Wasser erwärmt, um etwa übergegangene Säurespuren zu binden, und darauf erneut abdestilliert. Das Destillat hatte eine Dichte, die einem Gehalt von 75.72% D_2O entsprach. Im vorliegenden Falle, wo es sich verzugsweise um den Austausch von Carboxylwasserstoff handelte, konnte man unbedenklich den Verteilungsquotienten des Deuteriums zwischen organischer Verbindung und dem Wasser gleich 1 setzen; dann berechnete sich aus den angegebenen Versuchsdaten die Zahl der austauschfähigen Wasserstoffatome zu 3.02. Also ist auch das Wasserstoffatom der Methingruppe infolge Enolisierung gut austauschfähig. Nachdem der Rückstand erneut mit schwerem Wasser aufgenommen und wieder erhitzt worden war, konnte sein D-Gehalt in bezug auf die austauschfähigen Wasserstoffatome auf 95.0% gebracht werden. Mit diesem Ergebnis begnügten wir uns, da ein unvollständiger Austausch zur Lösung unserer Aufgabe nicht hinderlich war und rechnerisch berücksichtigt werden konnte. Es wurde dann zur Decarboxylierung geschritten und durch mehrfache Destillation etwa 1.5 g der Säure $\text{CH}_3\cdot\text{CD}_2\cdot\text{COOD}$ erhalten.

3) Die verwendete Propionsäure war ein Kahlbaum-Präparat; eine Mittelfraktion vom Sdp. 139.8—140.0°/720 mm wurde für die Versuche benutzt.

4) Durchführung der Versuche: Die Elektrolyse und die Untersuchung des erhaltenen Elektrodengases erfolgte in der Apparatur, die wir in unserer ersten Arbeit beschrieben haben. Die Stromdichte betrug bei allen Versuchen 0.084 Ampère/qcm. Der Elektrolyseur wurde stets mit Eis gekühlt. Die Säurekonzentration betrug 15 Gew.-%. Zur Befreiung des Äthylens von dem gleichzeitig gebildeten Butan, das nur 4—6% der Äthylennmenge ausmachte, wurde das Gas nach dem Einfrieren mit flüssiger Luft und dem Abpumpen von H_2 und CO_2 5-mal zwischen den beiden Gefäßen A und V der Fig. 2 unserer zitierten Arbeit hin- und herfraktioniert, wobei das eine Gefäß auf —155°, das andere auf der Temperatur der flüssigen Luft gehalten war. Das in dem wärmeren Gefäß zurückbleibende Butan wurde nach jeder Fraktionierung abgepumpt. Wir haben uns auch gelegentlich davon überzeugt (bei Vers. 3), daß eine weitere Fraktionierung eine Dichteänderung des in Arbeit befindlichen Gasrestes nicht mehr hervorrief.

Wie zu erwarten war, gelang es auf die beschriebene Weise nicht, die im Äthylen enthaltene kleine Äthanmenge zu beseitigen, da sich die Dampfdrucke der beiden Gase nur wenig unterscheiden. Um diese Äthanmenge zu be-

stimmen, wurde nach Beendigung der Gasdichtemessungen bei den Verss. 3 und 4 das Äthylen in die Bürette zurückgenommen und durch konzentrierte H_2SO_4 - Ag_2SO_4 -Lösung absorbiert. Bei Vers. 3 ergab sich ein Äthangehalt von 3.1% und bei Vers. 4 ein solcher von 2.9%, bezogen auf das Äthylen.

C) Ergebnisse und Diskussion.

Die Ergebnisse der vier verschiedenen Messungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Elektrodengase hatten in allen Fällen sehr nahe dieselbe Zusammensetzung, wie aus den Zahlen der Kolonnen 2, 3 und 4 hervorgeht; ein Zeichen dafür, daß bei den verschiedenen Versuchen die Bedingungen für die Äthylenbildung die gleichen blieben. In Spalte 5 und 6 sind die experimentell ermittelten Molekulargewichte und deren Mittelwerte angegeben; bei ihrer Berechnung wurde für das Mol.-Gew. der Luft, die wieder als Bezugsgas diente, unter unseren Versuchsbedingungen der schon früher benutzte Wert 28.965 eingesetzt.

1) Korrekturen: An den angeführten Werten ist stets die Korrektur für die Abweichung vom idealen Gaszustand angebracht. Bevor wir auf die Diskussion der Ergebnisse eingehen, müssen wir noch den Einfluß des Äthangehaltes auf das Mol.-Gew. des Äthylens besprechen. Dazu werden wir unsere endgültigen Versuchsergebnisse teilweise vorwegnehmen.

Versuch 1 und 2. — $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$: Aus gewöhnlicher Propionsäure entstehen immer leichtes Äthylen und leichtes Äthan. Da das Mol.-Gew. des Äthans 30.07, das des Äthylens 28.05 beträgt, läßt die Anwesenheit von $\sim 3\%$ Äthan das Mol.-Gew. des Äthylens um 0.06 Einheiten zu hoch erscheinen, die also abgezogen werden müssen.

Versuch 3. — $CD_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$: Bei der Elektrolyse der beiden von uns hergestellten D-substituierten Propionsäuren wird jedesmal ein Äthylen vom Mol.-Gew. 30.06 gebildet. Andererseits haben wir, wie sofort gezeigt werden wird, allen Grund zu der Annahme, daß durch die Elektrolyse der Säure $CD_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$ als Nebenprodukt ein Äthan mit dem Mol.-Gew. 34.09 entsteht, so daß bei einer Beimischung von $\sim 3\%$ das Mol.-Gew. des Äthylens um 0.12 Einheiten zu hoch wird.

Versuch 4. — $CH_3 \cdot CD_2 \cdot COOD$: Bei der Elektrolyse der Säure $CH_3 \cdot CD_2 \cdot COOD$ wird, wie wir weiter unten begründen, ein Äthan mit dem Mol.-Gew. 32.08 frei, so daß hier 0.06 Einheiten für die Reduktion des Mol.-Gew. des Äthylens abzuziehen sind; andererseits ist aber bei dieser Säure der unvollständige, nur 95-proz. Austausch der D-Atome zu berücksichtigen, der das Mol.-Gew. des Äthylens um 0.11 Einheiten verkleinert. Insgesamt ist also eine Korrektur von $+0.11 - 0.06 = +0.05$ Einheiten am gefundenen Mol.-Gew. anzubringen.

In dem stark umrandeten Teil der Tabelle sind zunächst die korrigierten Mol.-Gew. der Äthylene und in der vorletzten und letzten Spalte die theoretischen Mol.-Gew. für die beiden möglichen Bildungsmechanismen zusammengestellt.

2) Kein Austauschereffekt: Aus den Versuchen 1 und 2 geht hervor, daß die Zusammensetzung des gebildeten Äthylens unabhängig davon ist, ob die Propionsäure in leichtem oder schwerem Wasser elektrolysiert wird. Die

etwas zu hohen gefundenen Zahlen sind wahrscheinlich durch einen geringen Butan-gehalt bedingt, da uns zu Beginn unserer Versuche die günstigsten Fraktionierungsbedingungen noch nicht so gut bekannt waren wie später. Jedenfalls ist bewiesen, daß ein Austausch der H-Atome der Propionoxyl- bzw. Äthyl-Radikale mit denen des Wassers nicht erfolgt, so daß das Verhalten des Äthyls vollständig dem des Methyls entspricht.

3) Mechanismus der Äthylenbildung: Vers. 3 beweist, daß das Radikal CD_3CH_2 nach dem zweiten der beiden in der Einleitung diskutierten Mechanismen dehydriert wird. Die Deutero-Methylgruppe verliert primär ein D-Atom, da sich ein Äthylen mit dem Mol.-Gew. 30.05 gebildet hat, das zu der Formel $H_2C:CD_2$ paßt. Würde zunächst ein Wasserstoffatom der Methylengruppe im Äthyl wogoxydiert werden und dann durch innermolekulare Umlagerung das Olefin entstehen, so müßte im Gegensatz zu unserem Versuchsergebnis das Äthylen $D_3C:CHD$ mit dem Molgewicht 31.08 gebildet werden.

Ganz entsprechend wird bei Vers. 4 aus dem Radikal $CH_3.CD_2$ wieder das Äthylen $H_2C:CD_2$ (Mol.-Gew. 30.04 gef.) gebildet, das also mit dem aus Vers. 3 entstehenden identisch ist; das theoretische Mol.-Gew. wäre 30.06. Läge dagegen der andere Reaktionsmechanismus vor, so müßte aus $CH_3.CD_2$ über $CH_3.CD$ ein Äthylen der Zusammensetzung $CH_2:CHD$ entstehen, dessen Mol.-Gew. nur 29.06 betragen würde.

Mit diesen Versuchen ist also eindeutig nur der zweite Reaktionsmechanismus verträglich, der die primäre Dehydrierung des Äthylradikals an dem Wasserstoff der Methylgruppe verlangt. Man kann dieses Verhalten am besten so verstehen, daß man die Äthylengruppe als ein halbseitig fertiges Äthylen ansieht. Jedenfalls dürfte im freien Äthyl eine erhebliche Verfestigung der C—C-Bindung eingetreten sein, die eine weitgehende Lockerung der Wasserstoffbindung in der Methylgruppe zwangsläufig zur

Tabelle I. Ergebnisse der Messungen.

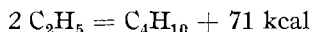
Elektrolyt (Stromdichte 0.084 Amp./qcm)	Zusammensetzung des Elektrodengases in %			Mol.-Gew. des Äthylens (korr. auf ideales Verhalten)				
	CO ₂	kondensierbare Kohlenwasserstoffe	Restgas	Einzelwerte		Mittel		berechnet
				gef.	gef.	Mittel gef.	Mittel gef.	
1) CH ₃ .CH ₂ .COOH in H ₂ O	40.1	23.6	36.3	28.15	28.21	28.18	28.12	28.05
2) CH ₃ .CH ₂ .COOH in D ₂ O	39.5	23.1	37.4	28.17	28.16	28.16	28.10	28.05
3) CD ₃ .CH ₂ .COOH in H ₂ O	41.2	23.0	35.8	30.20	30.13	30.17	30.05	30.06
4) CH ₃ .CD ₂ .COOH in H ₂ O	39.9	22.9	37.2	30.01	29.97	29.98	30.04	30.06

Folge hat. Da die C—C-Bindung nur eine Haftfestigkeit von 71 kcal gegenüber der C=C-Bindung mit 125 kcal aufweist, wird beim Übergang von Äthyl in Äthylen die Bindungsenergie eines H-Atoms im Methyl von 92 kcal auf $92 + 71 - 125 = 38$ kcal erniedrigt. Wenn diese kleinere Bindungsenergie auch nicht sofort in vollem Betrage erreicht wird, und die maximal zur Verfügung stehende Erniedrigung von 54 kcal zunächst im Mittel auf die 3 Wasserstoff-Atome der Methylgruppe verteilt bleibt, so macht diese Überlegung doch klar, daß die Stelle des geringsten Widerstandes in der Äthylgruppe bei den drei Methylwasserstoffen und nicht etwa an dem Kohlenstoffatom mit der freien Valenz zu suchen ist. Der über die Äthylidenbildung verlaufende Mechanismus sollte primär die viel höhere Dehydrierungswärme von 92 kcal verlangen.

Die als Nebenreaktion zu beobachtende Äthanbildung möchten wir auf eine Disproportionierung des Äthyls zurückführen. Energetisch ist das schon von anderer Seite beobachtete Entstehen von Äthan neben Äthylen bei Reaktionen, die freies Äthyl liefern sollten, ohne weiteres verständlich⁸⁾. In der Tat ist die Äthanbildung durch Disproportionierung nach



exotherm und steht energetisch hinter der Butanbildung



nicht sehr zurück. Unsere Versuchsergebnisse zeigen ja auch, daß die etwa 5% ausmachende Butanbildung größenordnungsmäßig durchaus der Äthanbildung mit rund 3%, beides bezogen auf die Äthylenmenge, gleichzusetzen ist. Man kann daraus schließen, daß die sterischen Faktoren für die beiden Reaktionen nicht sehr verschieden sein werden, was von vornherein auch zu erwarten ist. Nimmt man als Quelle der Äthanbildung die Disproportionierung des Äthyls an, so muß bei Vers. 3 aus dem Radikal $\text{CD}_3\cdot\text{CH}_2$ — ein Äthan der Zusammensetzung $\text{CD}_3\cdot\text{CH}_2\text{D}$ mit dem Mol.-Gew. 34.09, bei Vers. 4 aus $\text{CH}_3\cdot\text{CD}_2$ — das Äthan $\text{CH}_3\cdot\text{CD}_2\text{H}$ mit dem Mol.-Gew. 32.08 hervorgehen. Entsprechend mußte die Äthan-Korrektur bei Vers. 4 0.12 Einheiten und bei Vers. 3 nur 0.06 Einheiten des Mol.-Gew. betragen.

Wir möchten betonen, daß sich die Ergebnisse der Versuche 3 und 4 nicht nur gegenseitig stützen, sondern auch einen indirekten Beweis dafür liefern, daß die synthetisierten Propionsäuren tatsächlich die angegebene Zusammensetzung haben. Man kann sich überlegen, daß eine derartige Übereinstimmung, wie wir sie gefunden haben, praktisch ausgeschlossen ist, wenn während der Synthese ein innermolekularer Austausch der H-Atome stattgefunden hätte. Damit ist auch gezeigt, daß die Elektrosynthesen ein sehr brauchbares Hilfsmittel zur Einführung deuteriumhaltiger Gruppen, insbesondere endständiger CD_3 -Gruppen, in der aliphatischen Reihe darstellen. Zugleich wächst damit die Wahrscheinlichkeit, daß die elektrolytische Darstellung des Methylalkohols CD_3OH möglich sein wird, wodurch die Gewinnung verschiedener deuteriumhaltiger Derivate eine außerordentliche Erleichterung finden würde. Die Herstellung der in der α -Stellung D-substituierten Monocarbonsäuren wird weiterhin am besten mit Hilfe geeigneter Malonsäure-

⁸⁾ s. z. B. F. Hein u. Mitarbeiter, Ztschr. Elektrochem. **28**, 469 [1922]; Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **141**, 161 [1924].

Derivate geschehen, zumal die fraglichen Umsetzungen durch die gute Löslichkeit vieler Malonsäure-Verbindungen sehr erleichtert werden.

Zum Schluß möchten wir heute schon die Frage streifen, ob die auflockernde Wirkung einer freien Kohlenstoffvalenz sich nur auf die Wasserstoffatome des Nachbarkohlenstoffs erstreckt oder ob sie sich, was an sich unwahrscheinlicher ist, in einer Paraffinkette noch auf weitere Entfernungen bemerkbar macht. Man kann diese Frage durch die Untersuchung der Gase klären, die bei der Elektrolyse von höheren Fettsäuren auftreten, die in geeigneter Weise D-substituierte Gruppen enthalten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Bereitstellung von Apparaten und Mitteln zu großem Dank verpflichtet.

151. W. Philippoff: Über Mischungsversuche und Einfluß der Heterodispersität auf die Fließkurve bei organischen Hochpolymeren.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abt. Hess, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 18. März 1937.)

1) Einleitung.

In einer vorangehenden Mitteilung¹⁾ ist festgestellt worden, daß eine Reihe von organischen Hochpolymeren unabhängig von der chemischen Zusammensetzung und dem Dispergierungsmittel ein und denselben Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität η_0 zeigt. Da die untersuchten Präparate nicht einheitlich sind, sondern entsprechend einer allgemein angenommenen Auffassung Gemische von verschiedener Teilchengröße darstellen, ist die über sehr weite Viscositätsgebiete bestehende Gültigkeit der 8. Potenz-Funktion besonders bemerkenswert, denn sie legt die Folgerung nahe, daß die Heterodispersität der Präparate keinen Einfluß auf die Konzentrationsabhängigkeit von η_0 hat.

Um diese Folgerung nachzuprüfen, wurden Mischungen bekannter Zusammensetzung (künstliche Mischungen) hergestellt und der Einfluß der Mischungen auf die Fließkurve und die Konzentrationsabhängigkeit von η_0 untersucht.

Der Einfluß von Mischungen auf die Viscosität von organischen Kolloiden, insbesondere Cellulose-Derivaten, ist schon von verschiedenen Seiten untersucht worden. W. Kumichel²⁾ und H. J. Rocha³⁾ haben im Laboratorium von R. Zsigmondy Mischungen von Nitro- und Acetyl-cellulose untersucht und dabei festgestellt, daß die Viscosität der Mischungen weder nach einer linearen Interpolationsformel noch nach der Formel von Arrhenius vorausberechnet werden kann. Kumichel hat daraus entsprechend den Erfahrungen bei anorganischen Solen auf eine Peptisation der hochviscosen Fraktion durch die niedrigviscose geschlossen, d. h. auf eine gegenseitige Beeinflussung der Fraktionen in dem Sinne, daß die hochviscose (schwerlösliche) Fraktion durch die leichter lösliche Fraktion mit in Lösung gehalten wird.

H. Fikentscher und H. Mark⁴⁾ haben Mischungsversuche an sehr verdünnten Lösungen von Nitro-cellulose in Butylacetat sowie Crepe-Kautschuk in Benzol ausgeführt und festgestellt, daß entsprechend ihren Vorstellungen bei iso-viscosen Lösungen eine Additivität der Wurzeln aus den Konzentrationen besteht: Bei einer Mischung, bestehend

¹⁾ K. Hess u. W. Philippoff, B. **70**, 639 [1937].

²⁾ Kolloid-Beih. **26**, 161 [1928].

³⁾ Kolloid-Beih. **30**, 230 [1930].

⁴⁾ Kolloid-Ztschr. **49**, 135 [1928].