

# **FORTSCHRITTE DER CHEMISCHEN FORSCHUNG**

HERAUSGEGEBEN VON

**F. G. FISCHER**  
WÜRZBURG

**H. W. KOHLSCHÜTTER**  
DARMSTADT

**KL. SCHÄFER**  
HEIDELBERG

SCHRIFTLEITUNG:

**H. MAYER-KAUPP**  
HEIDELBERG

**1. BAND, 3. HEFT**

**MIT 47 TEXTABBILDUNGEN**



**BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG**  
**SPRINGER - VERLAG**  
**1950**

**Fortschr.  
chem. Forsch.**

**Preis DM 16.—**

Die

**„Fortschritte der chemischen Forschung“**

erscheinen zwanglos in einzeln berechneten Heften, von denen je vier zu einem Band von etwa 50 Bogen vereinigt werden. Ihre Aufgabe liegt in der Darbietung monographischer Fortschrittsberichte über aktuelle Themen aus allen Gebieten der chemischen Wissenschaft. Hauptgesichtspunkt ist nicht lückenloses Zitieren der vorhandenen Literaturangaben, sondern kritische Sichtung der Literatur und Verdeutlichung der Haupttrichtungen des Fortschritts. Auch wenden sich die Fortschrittsberichte nicht ausschließlich an den Spezialisten, sondern an jeden interessierten Chemiker, der sich über die Entwicklung auf den Nachbargebieten zu unterrichten wünscht. Die Berichterstattung erstreckt sich vorläufig über den Zeitraum der letzten 10 Jahre. Beiträge nichtdeutscher Autoren können in englischer oder französischer Sprache veröffentlicht werden.

In der Regel werden nur angeforderte Beiträge veröffentlicht. Nicht angeforderte Manuskripte werden dem Herausgeberkollegium überwiesen, das über die Annahme entscheidet. Für Anregungen betreffs geeigneter Themen sind die Herausgeber jederzeit dankbar.

**Anschriften:**

*Prof. Dr. F. G. Fischer, (13a) Würzburg, Röntgenring 11 (Organische Chemie und Biochemie).*

*Prof. Dr. H. W. Kohlschütter, (16) Darmstadt, Eduard-Zintl-Institut der T. H. (Anorganische Chemie).*

*Prof. Dr. Kl. Schäfer, (17a) Heidelberg, Plöck 55 (Physikalische Chemie).*

*Dr. H. Mayer-Kaupf, (17a) Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24 (Springer-Verlag).*

**Springer-Verlag****Heidelberg**

Neuenheimer Landstraße 24

Fernsprecher 24 40

**Berlin-Charlottenburg 2**

Jebensstraße 1

Fernsprecher 32 20 70

**Vertriebsvertretungen des Verlages im Ausland:**

Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41—45 Neal Street, London, W.C. 2

Lange, Maxwell & Springer S.A., 24, Rue des Ecoles, Paris (V<sup>e</sup>)

Lange, Maxwell & Springer A.G., Basel 15, Neuweiler Str. 53.

1. Band

**Inhaltsverzeichnis.**

3. Heft

Seite

|                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| PAJENKAMP, HORST, Fortschritte in der wissenschaftlichen und praktischen Anwendung des Raman-Effektes. Mit 23 Textabbildungen . . . . .  | 417 |
| WURZSCHMITT, BERNHARD, und WILHELM ZIMMERMANN, Die Metallbombe als Hilfsmittel in der Elementaranalyse. Mit 16 Textabbildungen . . . . . | 485 |
| CRIGEE, RUDOLF, Organische Peroxyde . . . . .                                                                                            | 508 |
| BREUSCH, F. L., Neuere Fettsäuren und Fette. Mit 8 Textabbildungen . . . . .                                                             | 567 |

# Fortschritte in der wissenschaftlichen und praktischen Anwendung des Raman-Effektes.

Von

HORST PAJENKAMP.

Mit 23 Textabbildungen.

## Inhaltsübersicht.

|                                                                       | Seite |
|-----------------------------------------------------------------------|-------|
| I. Einleitung und Überblick . . . . .                                 | 417   |
| II. RAMAN-Spektren als Forschungsmittel . . . . .                     | 418   |
| 1. Allgemeines . . . . .                                              | 418   |
| 2. Berechnung von Molekülkonstanten . . . . .                         | 422   |
| a) Methodisches . . . . .                                             | 422   |
| b) Spezielle Ergebnisse . . . . .                                     | 427   |
| 3. Behandlung physikalisch-chemischer Probleme . . . . .              | 429   |
| a) RAMAN-Spektren und thermodynamische Funktionen . . . . .           | 429   |
| b) RAMAN-Effekt und Bindungsprobleme . . . . .                        | 432   |
| 4. Spezielle organisch- und anorganisch-chemische Probleme . . . . .  | 438   |
| a) Rotationsisomerie . . . . .                                        | 438   |
| b) Charakteristische Frequenzen . . . . .                             | 439   |
| c) Spannungsprobleme und Isomerisierung . . . . .                     | 441   |
| d) Spezielle anorganische Probleme . . . . .                          | 444   |
| III. Analytische Anwendungsmöglichkeiten des RAMAN-Effektes . . . . . | 448   |
| 1. Methodisches . . . . .                                             | 448   |
| 2. Qualitative RAMAN-Spektralanalyse . . . . .                        | 448   |
| a) Allgemeine Gesichtspunkte . . . . .                                | 448   |
| b) Beispiele . . . . .                                                | 450   |
| c) Anwendung in der präparativen Chemie . . . . .                     | 452   |
| d) Naturstoffe und physiologische Probleme . . . . .                  | 455   |
| 3. Quantitative RAMAN-Spektralanalyse . . . . .                       | 458   |
| a) Allgemeines . . . . .                                              | 458   |
| b) Spezielle neuere Methoden . . . . .                                | 459   |
| IV. Neuerungen der Aufnahmetechnik . . . . .                          | 464   |
| 1. Übersicht . . . . .                                                | 464   |
| 2. Lichtquellen und Filter . . . . .                                  | 464   |
| 3. RAMAN-Küvetten und einige spezielle Anordnungen . . . . .          | 466   |
| 4. RAMAN-Lampen . . . . .                                             | 469   |
| 5. Verfahren zur Messung des Depolarisationsgrades . . . . .          | 472   |
| 6. Registrier-Spektrographen . . . . .                                | 474   |
| V. Schluß . . . . .                                                   | 476   |
| Literatur . . . . .                                                   | 477   |

## I. Einleitung und Überblick.

Der RAMAN-Effekt, 1923 von SMEKAL auf Grund theoretischer Überlegungen vorausgesagt (158) und einige Jahre später von dem Inder C. V. RAMAN erstmals experimentell gefunden (139), erwies sich

sehr bald nach seiner Entdeckung als eine willkommene Ergänzung der schon damals zu großer Bedeutung emporgewachsenen Ultrarot-Spektroskopie. Beide Methoden, die RAMAN- und die Ultrarot-Spektroskopie, sind heute die wertvollsten Hilfsmittel zur Erforschung des molekularen Feinbaus der Stoffe und gewinnen durch ständige Vervollkommnung ihrer analytischen Anwendungsmöglichkeiten auch für die Praxis mehr und mehr an Bedeutung. Sie treten dabei nicht in gegenseitige Konkurrenz, sondern ergänzen sich vielmehr in wertvoller Weise. Wenn auch die Ultrarot-Spektroskopie als die ältere der beiden Methoden besonders in apparativer Beziehung zur Zeit einen gewissen Vorsprung hat, so ist dieser, wie unter anderem GOUBEAU (51) hervorgehoben hat, wohl als vorübergehend anzusehen. Die Entwicklung der RAMAN-Spektroskopie etwa in den letzten 10 Jahren bestätigt diese Auffassung.

Während die ersten zahlreichen Arbeiten über den RAMAN-Effekt vornehmlich auf die Gewinnung der Spektren möglichst vieler Stoffe abzielten, ging man bald dazu über, die Versuchsbedingungen wie Temperatur und Aggregatzustand zu variieren. Notwendigerweise war damit schon eine Verfeinerung der Aufnahmetechnik verbunden. Gleichzeitig wurden neue Forschungsgebiete erschlossen, beispielsweise die Behandlung organisch-chemischer Probleme der Ringspannung, der konstitutiven Beeinflussung gewisser Gruppen und Bindungstypen, Stellungs- und Rotationsisomerie oder der Struktur und elektrolytischen Dissoziation anorganischer Säuren. Hinzu trat die analytische Anwendbarkeit der RAMAN-Spektren, um die sich schon frühzeitig neben französischen vor allem deutsche Forscher verdient gemacht haben. Die letzten Jahre brachten in Deutschland und Amerika eine Reihe bedeutender Fortschritte vornehmlich in der praktischen Anwendung, neben denen sowohl apparative Neuerungen, wie auch rein wissenschaftliche Erkenntnisse hervorzuheben sind.

Aufgabe vorliegender Arbeit soll es sein, einen Überblick über diese Fortschritte zu geben, wobei einige Forschungsmethoden, analytische Anwendungsmöglichkeiten sowie technische Konstruktionen ausführlicher behandelt werden.

## II. RAMAN-Spektren als Forschungsmittel.

### 1. Allgemeines.

Das als TYNDALL-Effekt bekannte Phänomen zeigt, daß in trüben Medien eine kohärente Lichtstreuung stattfindet, die man aber auch in sorgfältig gereinigten, optisch klar erscheinenden Stoffen beobachten kann und die dann als klassische oder RAYLEIGH-Streuung bezeichnet wird. Daneben tritt noch eine sehr viel schwächere, inkohärente Streustrahlung auf, der man zu Ehren ihres Entdeckers die Bezeichnung RAMAN-Effekt gegeben hat. Diesen Effekt kann man durch eine in

Abb. 1 skizzierte Anordnung demonstrieren. Als Lichtquelle verwendet man eine möglichst monochromatische, intensive Strahlung, als streuendes Medium eine klare, farblose Flüssigkeit (z. B. Tetrachlorkohlenstoff). Bildet man die in  $K$  fokussierte Primärstrahlung senkrecht zu ihrer Einfallsrichtung auf den Spalt eines Spektrographen ab, so lassen sich nach genügend langer Belichtungszeit neben der intensiven Frequenz des Primärlichtes schwächere Spektrallinien verschiedener Frequenzen, die sog. RAMAN-Linien, photographisch nachweisen. In Abb. 2 sind solche RAMAN-Linien neben den drei im blauen Spektralgebiet liegenden Quecksilberlinien zu erkennen, wobei als Primärlichtquelle die intensive Strahlung einer Quecksilberdampf Lampe, als streuende Flüssigkeit frisch destillierter Tetrachlorkohlenstoff verwendet wurde. Die RAMAN-Linien ergeben in ihrer Gesamtheit das RAMAN-Spektrum.

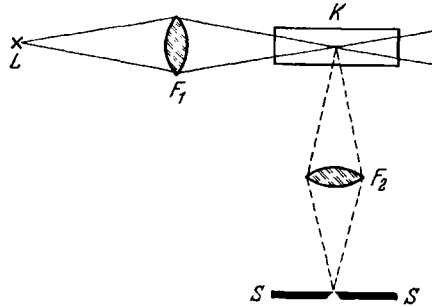


Abb. 1. Anordnung zum Nachweis des RAMAN-Effektes.  
 $L$  Lichtquelle;  $F_1$ ,  $F_2$  Linsen;  $K$  Küvette;  
 $S$  Spektrographenspalt.

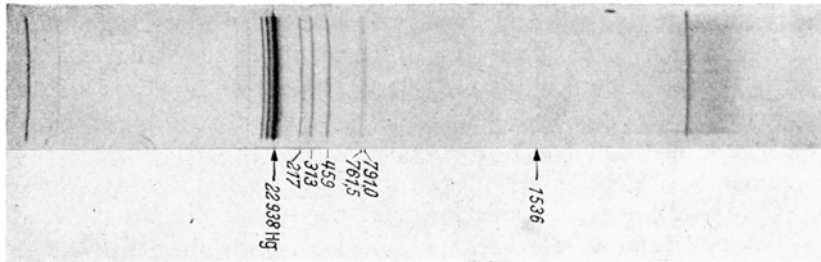


Abb. 2. Das RAMAN-Spektrum des Tetrachlorkohlenstoffs.

Deutung des Effektes verstehen. Nach der Theorie der Lichtstreuung (163) findet zwischen dem Medium und dem einfallenden Licht eine Wechselwirkung statt, derart, daß die den Molekülen des Mediums zugehörigen Elektronen unter der Einwirkung des elektrischen Feldes des Lichtes in Schwingungen geraten. Dadurch bildet sich ein System schwingender Elektronen, also Oscillatoren aus, die wegen ihrer elektrischen Ladung damit selbst zur Quelle einer von ihnen ausgehenden neuen, sekundären Strahlung werden. Schwingen die Elektronen in demselben Rhythmus wie das Primärlicht, dessen Wellennatur hierbei

in Erscheinung tritt, so wird eine kohärente Strahlung von ihnen ausgehen. Diese Sekundärstrahlung wird die Frequenz des Erregerlichtes haben und ist identisch mit der oben erwähnten RAYLEIGHschen Streuung. Werden die erzwungenen Schwingungen der Elektronen jedoch gehemmt oder gefördert, so wird die Sekundärstrahlung inkohärent, d. h. ihre Frequenz kleiner bzw. größer. Hierdurch entstehen die RAMAN-Frequenzen, eine nach dem längeren bzw. kürzeren Wellenlängenbereich von der Erregerlinie aus verschobene Streustrahlung (STOKESSche oder rotverschobene bzw. Anti-STOKESSche oder blauverschobene RAMAN-Linien)<sup>1</sup>.

Für das Zustandekommen der klassischen Streustrahlung und ihre Intensität ist die elektrische „Weichheit“ des Moleküls maßgebend, d. h. die Leichtigkeit, mit der die Elektronen in Schwingungen versetzt werden können. Das Maß hierfür ist die Polarisierbarkeit  $\alpha$ . Ändert sich die Polarisierbarkeit durch die Rotationsbewegungen des Moleküls oder die inneren Kernschwingungen, so hat dieses Änderungen in der Frequenz der oszillierenden Elektronen zur Folge, die Streustrahlung wird inkohärent (RAMAN-Streuung). Das Auftreten von RAMAN-Spektren ist danach an die Änderungen der Polarisierbarkeit gebunden. Das erklärt, daß ionogen gebundene Atome (heteropolare Bindung) keinen RAMAN-Effekt zeigen, weil die Elektronen durch die starken elektrischen Kräfte einem ganz bestimmten Partner zugehören und sich die Polarisierbarkeit durch Kernschwingungen oder Rotationen nicht ändert. Hierdurch fällt der größte Teil der anorganischen Verbindungen für den RAMAN-Effekt aus, während die homöopolar gebundenen organischen Moleküle ramanspektroskopischen Untersuchungen zugänglich sind.

Die Unterschiede der Frequenz der RAMAN-Linie und der Frequenz des Erregerlichtes ergeben direkt eine Anzahl der Grund- oder Normalschwingungen des Moleküls, während die durch Rotationsbewegungen hervorgerufenen, im Spektrum erscheinenden Rotationsfrequenzen Rückschlüsse auf das Trägheitsmoment und damit die Kernabstände möglich machen.

Es ist einleuchtend, daß bei der Bestrahlung der streuenden Substanz mit linear polarisiertem Licht (Polarisationsrichtung senkrecht zur Richtung des gestreuten RAMAN-Lichtes) auch das seitwärts zu beobachtende RAMAN-Licht Polarisierungseffekte zeigt. Jedoch kann man nicht durchweg mit totaler Polarisation der RAMAN-Linien senkrecht zur Primärstrahlrichtung rechnen, die Linien werden vielmehr oft auch eine endliche Intensität für eine Schwingungsrichtung parallel zu

<sup>1</sup> Da für das Auftreten Anti-STOKESScher Linien sich die Atome bzw. Molekeln in einem angeregten Zustand befinden müssen, haben diese wegen der geringeren Wahrscheinlichkeit solcher angeregter Zustände nur eine sehr schwache Intensität und werden nicht immer beobachtet.

derjenigen des Primärstrahls aufweisen. Das Verhältnis der Lichtintensitäten des RAMAN-Lichtes parallel und senkrecht zum Primärstrahl

$$\varrho_p = \frac{J_p \parallel}{J_p \perp} \quad (1)$$

bezeichnet man als Depolarisationsgrad der Linie. Bei unsymmetrischen Normalschwingungen erhält man einen Depolarisationsgrad von  $\varrho_p = 3/4$ , während er bei totalsymmetrischen Schwingungen kleiner als  $3/4$  ist (im Grenzfall totaler Polarisation  $\varrho_p = 0$ ). Man bezeichnet eine Linie mit  $\varrho_p = 3/4$  als depolarisiert und solche mit  $\varrho_p < 3/4$  als polarisiert. Bei Einstrahlung mit natürlichem Licht an Stelle von linear polarisiertem Licht erhält man qualitativ ebenso polarisierte und depolarisierte Linien. Der Depolarisationsgrad, den wir dann zum Unterschied von dem obigen mit  $\varrho_n$  bezeichnen, ist ebenfalls durch (1) definiert und hängt mit dem Depolarisationsgrad  $\varrho_p$  gemäß

$$\varrho_n = \frac{2\varrho_p}{1 + \varrho_p} \quad (1a)$$

zusammen. Es entspricht also der Depolarisation  $\varrho_p = 3/4$  der Depolarisationsgrad  $\varrho_n = 6/7$  und der totalen Polarisation  $\varrho_p = 0$  auch  $\varrho_n = 0$ . Da alle antisymmetrischen oder entarteten Normalschwingungen depolarisiert oder im RAMAN-Effekt verboten sind, ist die Ermittlung des Depolarisationsgrades manchmal von entscheidender Bedeutung. Wegen seiner experimentellen Bestimmung vgl. S. 472.

RAMAN-Spektren können von Lichtquellen beliebiger Frequenz angeregt werden, zweckmäßig soll diese kleiner als die Eigenfrequenz der Elektronen sein, die meist im ultravioletten Spektralbereich liegt. Daher kann man die RAMAN-Spektren im sichtbaren Spektralgebiet aufnehmen, was eine bedeutende Vereinfachung der Aufnahmetechnik mit sich bringt. Das Erregerlicht soll möglichst monochromatisch sein, da jede Primärfrequenz RAMAN-Linien anregt, und das RAMAN-Spektrum hierdurch unübersichtlich wird. Das Auftreten der RAMAN-Streuung ist unabhängig vom Aggregatzustand des streuenden Mediums, wobei die Spektren selbst allerdings nicht identisch zu sein brauchen. Dagegen können farbige Substanzen wegen ihrer breiten Absorptionsbanden, die die RAMAN-Linien verdecken, meist nicht ramanspektroskopisch untersucht werden.

Das RAMAN-Spektrum erstreckt sich im allgemeinen auf einen relativ kleinen Spektralbereich von etwa  $3000 \text{ cm}^{-1}$ \*. Es ist daher besondere Aufmerksamkeit bei der Auswertung erforderlich, um Koinzidenzen zu vermeiden. Man hilft sich da unter anderem durch

\* Es ist üblich, RAMAN-Linien durch ihre Wellenzahlen  $1/\nu$  zu kennzeichnen, und zwar in Differenzen  $\Delta\nu$  der gegen die Primärfrequenz verschobenen Streufrequenzen.

Ausfilterung bestimmter Erregerfrequenzen des Dampfspektrums einer Quecksilberlampe, die auch heute noch die praktisch brauchbarste Lichtquelle darstellt. Durch Vergleich der blau- ( $\text{Hg } e = 4358 \text{ \AA}$ ) und violett-angeregten ( $\text{Hg } k = 4047 \text{ \AA}$ ) RAMAN-Spektren mit dem Spektrum des ungefilterten Quecksilberlichtes gelingt in der Regel die eindeutige Ermittlung der zu einem RAMAN-Spektrum gehörigen Frequenzen. Außer den Wellenzahlen gibt man noch die Intensität, gegebenenfalls die Struktur der Linie (breit, diffus usw.) und, wenn gemessen, den Depolarisationsgrad an.

## 2. Berechnung von Molekülkonstanten.

a) *Methodisches.* Die Ausdeutung der RAMAN-Spektren kann auf zwei Weisen erfolgen: theoretisch oder empirisch. Das heißt, man kann entweder durch gewisse Modellvorstellungen auf Grund der bisherigen Erkenntnisse einen mathematischen Kalkül entwickeln, mit dessen Hilfe sich die experimentellen Spektren beschreiben lassen. Das der Rechnung zugrunde gelegte Molekülmodell gewinnt bei Übereinstimmung der errechneten Frequenzwerte mit der Messung an physikalischer Realität, wenn die Zuordnung der RAMAN-Frequenzen zu den innermolekularen Schwingungen des Moleküls gesichert ist. Wichtige Molekülkonstanten sind damit der Rechnung zugänglich gemacht. Oder, und dies ist die zweite Möglichkeit, man sammelt zunächst ein möglichst umfangreiches experimentelles Material. Durch geschickte Wahl der zu untersuchenden Substanzen lassen sich hierbei oft empirische Gesetzmäßigkeiten auffinden, die eine gewisse Ordnung der vorliegenden Ergebnisse ermöglichen und die die weitere praktische Forschung schließlich einer Systematik unterzuordnen gestatten. Den zweiten Weg muß man stets dann einschlagen, wenn Größe und Struktur der zu untersuchenden Moleküle eine exakte Rechnung ausschließen.

Für die Ermittlung von Molekülkonstanten kommt hauptsächlich die erste der genannten Methoden in Betracht. Es interessieren hier im einzelnen folgende Konstanten: Kernabstände, Valenzwinkel, Valenz- und Winkelkraftkonstanten (als Maß für die Bindefestigkeit der Atome sowie der Stabilität ihrer Winkel) und die die innere Rotation hemmenden Potentiale. Aus diesen Kenngrößen lassen sich dann wichtige energetische und strukturelle Eigenschaften eines Moleküls bestimmen.

Für die unmittelbare Bestimmung der Kernabstände und Valenzwinkel aus den Molekülspektren bedient man sich gewöhnlich der Rotationsspektren. Die Aufnahme von RAMAN-Rotationsspektren begegnet nun erheblichen Schwierigkeiten dadurch, daß die Rotationsfrequenzen verhältnismäßig geringen Energien entsprechen und daher in der unmittelbaren Nachbarschaft der intensiven, primären Erregerlinie auftreten. Das Spektralgebiet bis etwa  $150 \text{ cm}^{-1}$  von der Primärfrequenz

wird aber fast stets von den sog. „Flügeln“ dieser Frequenz überstrahlt, die die in diesem Bereich auftretenden RAMAN-Linien vollkommen überdecken. Es gibt daher auch nur wenige ramanspektroskopische Untersuchungen älteren Datums hierüber, die nur den einfachsten Molekültypen gewidmet sind. HERZBERG (71) hat die Rotations-RAMAN-Spektren ausführlich behandelt. Tabelle 1 gibt als Beispiel eine Gegenüberstellung des gemessenen Rotations-RAMAN-Spektrums von  $\text{CO}_2$  mit dem berechneten. Die berechneten Werte wurden mit folgender Näherungsformel gewonnen:

$$|\Delta \nu| = 4B \left( \mathfrak{J} + \frac{3}{2} \right). \quad (2)$$

Hierin bedeutet  $\Delta \nu$  die RAMAN-Frequenz,  $B$  die sog. Rotationskonstante  $\left( = \frac{h}{8\pi^2 c I_B} = \frac{27 \cdot 994 \cdot 10^{-40}}{I_B} \right)$ ;  $I_B$  = Trägheitsmoment) und  $\mathfrak{J}$  die Rotationsquantenzahl. Mit  $B = 0,3937 \text{ cm}^{-1}$  ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung mit der Messung (s. Tabelle 1). Hieraus errechnet sich ein Trägheitsmoment  $I(\text{CO}_2) = 71,1 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ , sowie gemäß  $I = 2m_0 r_{\text{CO}}^2$  der Atomabstand C—O zu  $r_{\text{CO}} = 1,157 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ , ein Wert, der mit dem einer exakteren Berechnung aus den ultraroten Rotations-schwingungsspektren [ $r_0 = 1,163_2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  (71)] gut übereinstimmt.

Tabelle 1. Das Rotationsschwingungsspektrum des  $\text{CO}_2$  im RAMAN-Effekt (71).

| $\mathfrak{J}$ | RAMAN-Linien |                                               | $\mathfrak{J}$ | RAMAN-Linien |                                               |
|----------------|--------------|-----------------------------------------------|----------------|--------------|-----------------------------------------------|
|                | beobachtet   | berechnet<br>( $B = 0,3937 \text{ cm}^{-1}$ ) |                | beobachtet   | berechnet<br>( $B = 0,3937 \text{ cm}^{-1}$ ) |
| 0              |              | 2,36                                          | 18             | 30,70        | 30,71                                         |
| 2              |              | 5,51                                          | 20             | 33,60        | 33,86                                         |
| 4              | 8,93         | 8,66                                          | 22             | 37,03        | 37,01                                         |
| 6              | 11,63        | 11,81                                         | 24             | 40,22        | 40,16                                         |
| 8              | 14,84        | 14,96                                         | 26             | 43,39        | 43,31                                         |
| 10             | 18,14        | 18,11                                         | 28             | 46,49        | 46,46                                         |
| 12             | 21,53        | 21,26                                         | 30             | 49,67        | 49,61                                         |
| 14             | 24,60        | 24,41                                         | 32             | 52,96        | 52,76                                         |
| 16             | 27,58        | 27,56                                         | 34             | 55,54        | 55,91                                         |

Einer neueren Arbeit von NIELSEN und WARD (129) kann man die Deutung der RAMAN-Spektren von gasförmigem und flüssigem Phosphor-trichlorid  $\text{PCl}_3$  entnehmen (s. Abb. 3), die allerdings nur qualitativen Charakter hat.

Die Verbreiterung der Linien beim Übergang in den gasförmigen Zustand schreiben die Verfasser dem zusätzlichen Auftreten von Rotationsfrequenzen zu. Sie schließen aus dem Fehlen dieser so gedeuteten Feinstruktur im RAMAN-Spektrum der flüssigen Substanz, daß die beim Gas vorhandene Rotationsbewegung in der Flüssigkeit durch die stark wirksamen zwischenmolekularen Kräfte gehemmt wird.

Die von BADGER 1934–35 (1), (2) erstmals veröffentlichte Beziehung zwischen Atomabständen  $r$  und Bindungskraftkonstanten  $f$  der Moleküle

$$r = \sqrt[3]{C_{ij}/f} + D_{ij} \quad (3)$$

erlaubt für zahlreiche Fälle eine gute Abschätzung der Atomabstände (84) ohne Rotations- oder Rotationsschwingungsspektren.  $C_{ij}$  und  $D_{ij}$  sind hierbei Konstanten, die von der Stellung der beteiligten Atome im periodischen System der Elemente abhängen. [Tabellarische Zusammenstellung einiger Werte bei KOHLRAUSCH (84).] Von dieser Beziehung

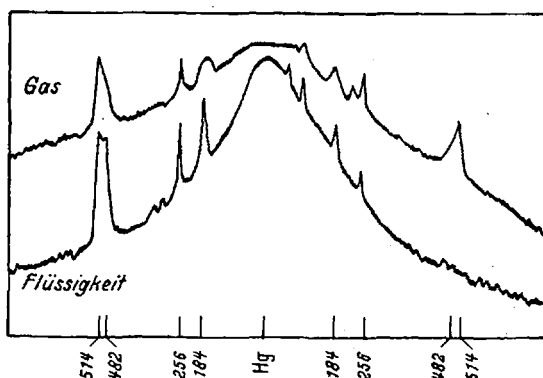


Abb. 3. Photometerkurven der RAMAN-Spektren von gasförmigem und flüssigem  $\text{PCl}_3$  (129).

wird auch heute noch häufig Gebrauch gemacht. SUTHERLAND gab eine bei GLOCKLER (41) ausführlich diskutierte theoretische Deutung dieser empirischen Formel, die über den allgemeinen Potentialsatz

$$V = \frac{\alpha}{r^m} - \frac{\beta}{r^n} \quad (4)$$

zu einer Beziehung zwischen der Dissoziationsenergie  $D$  und dem Gleichgewichtsabstand  $r_0$  der Atome führt:

$$D = \frac{f \cdot r_0^2}{m \cdot n} \quad (4a)$$

$\alpha$  und  $\beta$  sind Konstanten,  $m$  und  $n$  kleine ganze Zahlen, und  $f$  ist wiederum die Bindungskraftkonstante. Für Moleküle wie  $\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{CN}$  ist Formel (4a) mit genügender Genauigkeit anwendbar. Das Verhältnis  $D/(f \cdot r_0^2)$  bzw. das Produkt  $m \cdot n$  ist dabei für analoge Moleküle mit denselben Zahlenwerten für  $m$  und  $n$  konstant. Bei Kenntnis der Kraftkonstanten  $f$ , aus einer für die betreffende Bindung bekannten RAMAN-Linie errechnet, lassen sich so der Gleichgewichtsabstand  $r_0$  und die Dissoziationsenergie  $D$  für diese Bindung errechnen. FOX und MARTIN

(34), (35) führten ähnliche Untersuchungen für die verschiedenen C—C-Bindungen durch; Abb. 4 zeigt den von ihnen berechneten Zusammenhang zwischen Bindungstyp und Dissoziationsenergie und Kernabstand (oder Kraftkonstante). Die C—C-Bindungen von Graphit und Diamant ordnen sich danach ein mit Bindungsordnungen von 1,45 bzw. 1,62 der einfachen C—C-Bindung ( $C-C=1$ ,  $C=C=2$  usw.). Die mit Gl. (4a) errechneten verschiedenen Konstanten für die einzelnen C—C-Bindungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

GLOCKLER und EVANS (40) konnten zeigen, daß sich die BADGER-Formel (3) gut auf die Hydride der ersten Periode des periodischen Systems anwenden läßt, wenn man diese Elemente in drei Gruppen unterteilt. Die Gruppen unterscheiden sich durch verschiedene Werte der Konstanten  $A$  und  $B$  in der Gl. (5):

$$f = A(r_0 - B)^{-3} \times 10^8 \text{ (dyn} \cdot \text{cm}^{-1}) \quad (5)$$

[ $r_0$  Kernabstand (in der Gleichgewichtslage),  $f$  Kraftkonstante], eine einfache Umformung der BADGER-Formel. Abb. 5 zeigt das Ergebnis mit den Konstanten  $A = 0,1152$ ,  $B = 0,1555$  für Gruppe I,  $A = 0,1187$ ,  $B = 0,5443$  für Gruppe II und  $A = 0,3003$ ,  $B = 0,2385$  für Gruppe III.

Im allgemeinen liefert eine solche Näherungsformel nur grobe Werte, die aber, besonders bei systematischen Untersuchungen analoger Verbindungstypen, häufig gute Vergleichsmöglichkeiten bieten.

Eine noch wichtigere Rolle als die Kernabstände spielen die *Kraftkonstanten*, vor allem der Valenzschwingungen, bei der Ausdeutung der

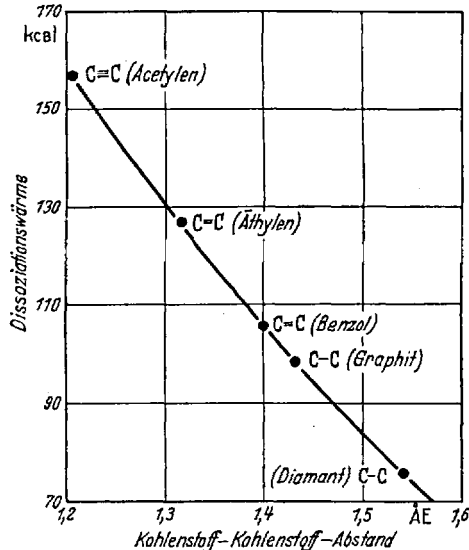


Abb. 4. C—C-Abstand und Dissoziationsenergie einiger Bindungstypen nach FOX und MARTIN.

Tabelle 2. Kraftkonstanten  $f$ , Kernabstände  $r_0$  und Dissoziationsenergien  $D$  der verschiedenen C—C-Bindungen (35).

| Bindung                  | $f$<br>$10^5 \text{ dyn/cm}$ | $r_0$<br>$10^{-8} \text{ cm}$ | $D$<br>kcal/mol | $\frac{f \cdot r_0^3}{D} = m \cdot n$ |
|--------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------|---------------------------------------|
| C—C (Kohlenwasserstoffe) | 4,4                          | 1,55 <sub>5</sub>             | 71,8            | 21,6                                  |
| Car—Car                  | 7,6                          | 1,40                          | 105,3           | 20,6                                  |
| C=C                      | 9,8                          | 1,33                          | 125,1           | 20,2                                  |
| C≡C                      | 15,6                         | 1,20 <sub>4</sub>             | 161             | 20,5                                  |

RAMAN-Spektren und ihrer Anwendung auf gewisse theoretisch-chemische Probleme; stellt die Kraftkonstante doch ein Maß dar für die Bindekraft, die zwischen den einzelnen Atomen eines Moleküls wirksam ist.

Theoretisch folgen diese Konstanten aus dem mathematischen Potentialansatz zur rechnerischen Beschreibung der Normalschwingungen eines Molekülmodells (81). Wählt man diese Konstanten so, daß die resultierenden Frequenzen mit den Frequenzen des gemessenen

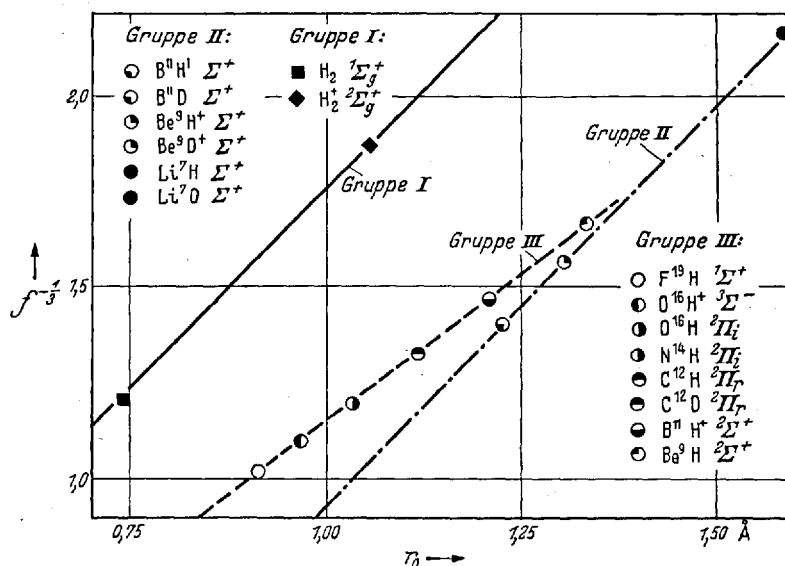


Abb. 5. Gültigkeit der BADGER-Formel für die Hydride der 1. Periode des periodischen Systems (41).

Spektrums übereinstimmen, so gewinnen sie an physikalischer Bedeutung. Freilich hängt ihre Genauigkeit stark von den vereinfachenden Annahmen bei der Aufstellung des mathematischen Ansatzes ab. So kann die gewöhnliche Vernachlässigung der Anharmonizität der Schwingungen Fehler bis zu 10% herbeiführen (41). Außerdem ist jedes Molekülmodell mit willkürlichen Abweichungen von der physikalischen Wirklichkeit behaftet, ohne die aber eine theoretische Berechnung meist an dem dann äußerst kompliziert werdenden Apparat scheitern würde. In welcher Größenordnung sich die Fehler bei der vereinfachenden Annahme harmonischer Schwingungen bewegen, möge das Beispiel des Acetylens zeigen. Tabelle 3 bringt eine Gegenüberstellung der von KOHLRAUSCH (84) ohne und von WU und KIANG (171) mit Berücksichtigung der Anharmonizität errechneten Kraftkonstanten der C—H- und C≡C-Schwingungen. Trotz dieser Fehler sind die Kraftkonstanten besonders für den Chemiker ein sehr wertvolles Hilfsmittel, vor allem

wenn es sich um relative Vergleiche handelt. Günstig ist dabei der Umstand, daß die Kraftkonstanten bestimmter Bindungen (z. B. der  $C\equiv C$ -Bindung) einfach gebauter Moleküle auf komplizierter gebaute Moleküle übertragen werden können; gewisse Bindungsfestigkeiten sind nämlich vom übrigen Molekülbau praktisch unabhängig, wie die bemerkenswerte Konstanz sog. *charakteristischer Frequenzen* zeigt. Ein Beispiel ist die  $C\equiv C$ -Linie bei  $2235\text{ cm}^{-1}$  in zahlreichen Acetylderivaten (14) (s. S. 441 ff.).

Tabelle 3. Valenzkraftkonstanten des Acetylens  $HC\equiv CH$  unter der Annahme harmonischer (A) und anharmonischer (B) Kernschwingungen.

|                                                            | A    | B    | Abweichung von B |
|------------------------------------------------------------|------|------|------------------|
| $C-H$ ( $10^5\text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) . . .       | 5,86 | 6,24 | — 6,1 %          |
| $C\equiv C$ ( $10^5\text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) . . . | 15,7 | 17,2 | — 8,7 %          |

Welche Kraftkonstanten eines Moleküls berechnet werden, hängt natürlich vom jeweiligen mathematischen Ansatz ab, der sich wiederum nach den verschiedenen Modellsystemen richtet. Neben einigen solcher Systeme hat sich immer wieder das einfache Valenzkraftsystem nach BJERRUM (83) bewährt, das von Fall zu Fall durch zusätzliche Annahmen, z. B. über Kantenkräfte (zwischen nicht direkt miteinander verbundenen Atomen) ergänzt wird und sich durch eine relativ einfache mathematische Behandlung auszeichnet. Eine kürzlich von SIMANOUTI (156) veröffentlichte Potentialgleichung, die aus einer Kombination des Valenzkraftsystems mit einem Zentralkraftsystem abgeleitet wird, bedeutet in der Anwendung auf Dichlormethan keinen Fortschritt gegenüber der früheren (90) Berechnung dieses Moleküls mittels eines Valenzkraftsystems unter Berücksichtigung von Kantenkräften. Das bei KOHLRAUSCH (90) mitgeteilte berechnete Spektrum von Dichlormethan  $CH_2Cl_2$  stimmt teilweise besser mit dem gemessenen überein, als das von SIMANOUTI (156) berechnete (s. Tabelle 4).

b) *Spezielle Ergebnisse.* Inwieweit überhaupt eine Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung erreicht werden kann, möge der Vergleich einiger errechneter Spektren des Dichlormethans  $CH_2Cl_2$  mit

Tabelle 4. RAMAN-Spektren von  $CH_2Cl_2$ , gemessen und berechnet.

| Symmetrie<br>Klasse | Gemessen<br>$\text{cm}^{-1}$ | Berechnete Spektren $\text{cm}^{-1}$ |                 |              |
|---------------------|------------------------------|--------------------------------------|-----------------|--------------|
|                     |                              | WAGNER (90)                          | SIMANOUTI (156) | EDGELL (30)  |
| $A_1$ $\nu_4$       | 284                          | 285                                  | 292             | 285          |
| $\nu_3$             | 700                          | 687                                  | 718             | 698          |
| $\nu_2$             | 1429                         | 1429                                 | 1439            | 1436 $B_1$ † |
| $\nu_1$             | 2985                         | 3003                                 | 2992            | 2970         |
| $B_1$ $\nu_7$       | 898                          | 811                                  | 847             | 897 $B_2$    |
| $\nu_6$             | 3046                         | 3066                                 | 3015            | 3031 $B_2$   |
| $B_2$ $\nu_9$       | 737                          | 735                                  | 715             | 737 $B_1$    |
| $\nu_8$             | 1266                         | 1255                                 | 1302            | 1267 $A_1$   |
| $A_2$ $\nu_5$       | 1149                         | 1149                                 | 1127            | 1149         |

† Die bei fünf Frequenzen abweichenden Zuordnungen zu anderen Symmetrieklassen wurden durch die Klassenbezeichnungen vermerkt.

dem gemessenen zeigen (Tabelle 4). WAGNER und SIMANOUTI setzen sechs Kraftkonstanten an; EDGELL rechnet mit elf Kraftkonstanten, von denen er fünf aus anderen Molekülen entnimmt, und aus denen er zusätzlich sechs Wechselwirkungskonstanten berechnet (s. Tabelle 5). Man kann zwar stets durch Vermehrung der Konstanten eine bessere Übereinstimmung mit der Messung erzwingen, und so kommt auch EDGELLs berechnetes Spektrum der Messung am nächsten. Bei dem Ansatz einer Potentialfunktion hat man aber stets darauf zu achten, daß man mit der Wahl der Kraftkonstanten sowohl hinsichtlich ihrer Zahl wie ihrer speziellen Art im Bereich der physikalischen Realität bleibt. Es sei hier noch auf eine Arbeit von PACE (132) hingewiesen, der zunächst drei Kraftkonstanten für Tetrafluormethan  $\text{CF}_4$  berechnet und mit diesen das Spektrum des Hexafluoräthans  $\text{C}_2\text{F}_6$  ermittelt unter Verwendung von vier weiteren Konstanten. Er erhält eine gute Übereinstimmung des theoretischen RAMAN-Spektrums mit dem gemessenen.

Tabelle 5. Kraftkonstanten von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nach EDGELL (30).

| Aus anderen Molekülen |               | Berechnete Wechselwirkungskonstanten |               |
|-----------------------|---------------|--------------------------------------|---------------|
| Schwingung            | $10^6$ dyn/cm | Typ                                  | $10^6$ dyn/cm |
| C—Cl . . . . .        | 3,59          | (C—Cl)(C—Cl) . . . . .               | 0,65          |
| C—H . . . . .         | 4,89          | (C—Cl)(ClCCl) . . . . .              | 0,22          |
| H—C—H . . . . .       | 4,60          | (ClCCl)HCCl) . . . . .               | 0,574         |
| Cl—C—Cl . . . . .     | 4,80          | (HCH)HCCl) . . . . .                 | 0,563         |
| H—C—Cl . . . . .      | 2,41          | (HCCl)(HCCl) . . . . .               | —0,028        |
|                       |               | (HCCl)'(HCCl)' . . . . .             | —0,011        |

Einen wertvollen Beitrag zur Berechnung von Kraftkonstanten, vor allem hochsymmetrischer Moleküle, leistete K. SCHÄFER (151). Er zeigte, daß Extremumseigenschaften der Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung eng mit einer Extremumseigenschaft der Summe der Normalschwingungen einer gegebenen Symmetrieklasse zusammenhängen. Hieraus folgen zusätzliche Bedingungen für die Kraftkonstanten, die ihre Berechnung unabhängig vom Molekülmodell allein aus dem gemessenen Spektrum möglich macht.

Exakte Berechnungen sind für eine sehr große Zahl von Molekülen durchgeführt worden. Sie führen oft auch zur Klärung von Zweifeln an der Struktur einer Molekel, wie z. B. beim Dijodacetylen  $\text{JC}\equiv\text{CJ}$ . Für diese Verbindung wiesen MEISTER und CLEVELAND (107) nach, daß es sich um ein gestrecktes Molekül handelt, was GLOCKLER und MORELL (30) früher bezweifelt hatten.

Eine ausführliche Darstellung der rechnerischen Behandlung zahlreicher Moleküle veröffentlichte HERZBERG (71). Ferner wird demnächst eine tabellarische Zusammenstellung aller eindeutig zugeordneten RAMAN-Frequenzen von etwa 500 Substanzen erscheinen (96).

### 3. Behandlung physikalisch-chemischer Probleme.

a) *RAMAN-Spektren und thermodynamische Funktionen.* Die Kenntnis der Normalschwingungen eines Moleküls ermöglicht über die Zustandssumme die Berechnung thermodynamischer Eigenschaften. Dieser Zusammenhang ist gegeben durch die allgemeine Beziehung

$$E = E_{tr} + E_i, \quad (6)$$

d. h. die Gesamtenergie  $E$  eines Moleküls setzt sich additiv zusammen aus der Translationsenergie  $E_{tr}$  und der inneren Energie  $E_i$ . Mit der LOSCHMIDTSchen Zahl  $N_L$  multipliziert und damit auf 1 Mol bezogen, lautet Gl. (6)

$$U = \frac{3}{2} RT + \sum_1^n N_n E_n, \quad (7)$$

$U$  Gesamtenergie je Mol,  $R$  Gaskonstante,  $T$  absolute Temperatur,  $N_n$  Zahl der Moleküle im Quantenzustand  $n$ , und  $E_n$  deren Energie. Gemäß dem BOLTZMANNschen Energieverteilungsgesetz ergibt sich nach einigen Umformungen

$$U = \frac{3}{2} RT + RT^2 \frac{d \ln Z}{dT} \quad (8)$$

mit

$$Z = \sum_n g_n e^{-\frac{E_n}{kT}}, \quad (8a)$$

worin  $g_n$  das statistische Gewicht des  $n$ -ten Quantenzustandes darstellt,  $k$  die BOLTZMANNsche Konstante und  $T$  die absolute Temperatur ist.  $Z$  heißt die Zustandssumme. Unter der Annahme, daß sich die innere Energie eines oszillierenden Moleküls in erster Näherung in der Betätigung seiner Kernschwingungen ausdrücken läßt, kann diese auch mit der PLANCKschen Konstanten  $h$  durch

$$\prod_i \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} \quad (9)$$

ersetzt werden. Betätigt das Molekül auch Rotationsfreiheitsgrade, so ist die innere Energie  $E_i$  gleich der Summe aus der Schwingungsenergie  $E_s$  und der Rotationsenergie  $E_r$ . Für  $E_r$  werden dann entsprechende mathematische Ausdrücke gebildet, in die die Rotationsquantenzahl und das Trägheitsmoment eingehen [vgl. (71) und (160)]. Eine weitere Verfeinerung dieser Beziehung bringt die Berücksichtigung von Zusatzgliedern, die der Anharmonizität der Schwingungen Rechnung tragen. Analoges gilt für die Rotationsbewegungen der Moleküle, die man in erster Näherung durch Annahme eines starren Rotators beschreiben kann, für die jedoch bei exakteren Berechnungen eine

notwendige Korrektur vorgenommen werden muß, indem man die Elastizität des Moleküls bei Drehbewegungen in Rechnung setzt.

Neben ausführlichen älteren Monographien gibt es eine eingehende Darstellung dieser theoretischen Zusammenhänge in bezug auf die ultraroten und RAMAN-Spektren bei HERZBERG (71), so daß wir uns hier auf diese allgemeinen Hinweise beschränken können.

Wichtige thermodynamische Größen und Funktionen wie die spezifische Wärme, freie Energie, chemische Konstante bzw. Entropie und Gleichgewichtskonstanten sind damit aus den Molekülspektren zugänglich (172). Allerdings werden dabei meist *sämtliche* Grundschnwingungen eines Moleküls benötigt, so daß man dann neben dem RAMAN-Spektrum

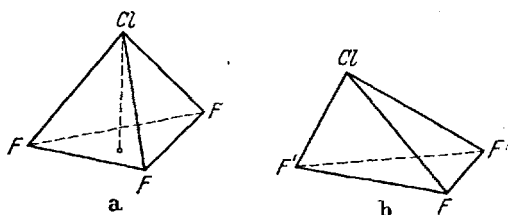


Abb. 6a u. b. a Symmetrisches und b unsymmetrisches Pyramidenmodell des  $\text{ClF}_3$ .

unter Umständen auch das ultrarote Absorptionsspektrum braucht, und gegebenenfalls durch andere experimentelle Hilfsmittel weitere Grundschnwingungen ermitteln muß, die weder in dem einen noch im anderen Molekülspektrum aktiv sind.

Doch auch die RAMAN-Spektren allein bieten zahlreiche physikalisch-chemische Anwendungsmöglichkeiten, von denen einige im folgenden behandelt werden. In Fällen, in denen sämtliche Normalschnwingungen eines Moleküls ramanaktiv sind, lassen sich aus diesen allein die thermodynamischen Eigenschaften berechnen. Das trifft zu für alle Moleküle mit solchen Symmetrieeigenschaften, die sich durch nachstehende Punktgruppen beschreiben lassen (82):  $C_{1h}$  ( $= C_s$ ),  $D_2$  ( $= V$ ),  $C_{2v}$ ,  $S_2$  ( $= C_i$ ),  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $S_4$ ,  $C_4$ ; ferner auch diejenigen, die anderen Punktgruppen zugehören, wenn auf Grund der besonderen Art der Basiszelle des betreffenden Systems gerade in den im RAMAN-Effekt verbotenen Symmetrieklassen einer Punktgruppe keine Schnwingungen auftreten.

Letztes trifft beispielsweise für ein vieratomiges Molekül mit Pyramidenstruktur zu. K. SCHÄFER und E. WICKE (152) haben das RAMAN-Spektrum des Chlortriflurids  $\text{ClF}_3$  aufgenommen und daraus die thermodynamischen Konstanten dieses Moleküls berechnet. Sie legten, zur Ermittlung der wahren Molekelgestalt, der Deutung des Spektrums zwei Konfigurationen zugrunde: ein symmetrisches (Abb. 6a) und ein unsymmetrisches Pyramidenmodell (Abb. 6b). Ein Vergleich der für beide Modelle getroffenen Zuordnung der gemessenen Frequenzen (Tabelle 6) macht das unsymmetrische Modell äußerst unwahrscheinlich, wie eine Betrachtung der geschätzten Intensitäten lehrt, da nämlich die stärksten Linien ( $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$ ,  $\omega_6$ ) den sog. a priori Intensitäten (150)

Tabelle 6. RAMAN-Spektrum des  $\text{ClF}_3$ . I gemessene Frequenzen (wahrscheinliche Verunreinigung in Klammern); II Zuordnung zum symmetrischen und III zum unsymmetrischen Pyramidenmodell.

| I<br>cm <sup>-1</sup>  | II <sup>1</sup><br>Schwingungs-<br>typen | III<br>Schwingungs-<br>typen | I<br>cm <sup>-1</sup> | II <sup>1</sup><br>Schwingungs-<br>typen | III<br>Schwingungs-<br>typen |
|------------------------|------------------------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------------------|------------------------------|
| [100 (6)] <sup>2</sup> | —                                        | —                            | 428 (4)               | $\omega_6$                               | $\omega_3$                   |
| [188 (1)]              | —                                        | —                            | 508 (12)              | $\omega_1$                               | $\omega_1$                   |
| [247 (1)]              | —                                        | —                            | [589 (0)]             | —                                        | —                            |
| 316 (3)                | $\omega_{3,5}$                           | $\omega_2$                   | [644 (1)]             | —                                        | $\omega_4$                   |
| [395 (1)]              | —                                        | $\omega_5$                   | 750 (6)               | $\omega_{2,4}$                           | $\omega_6$                   |

nach den symmetrischen Molekülschwingungen zuzuschreiben sind, und die noch verbleibenden Frequenzen in ihrer Intensität für die in Frage kommenden unsymmetrischen Schwingungen zu schwach erscheinen. Eine eindeutige Entscheidung würden hier Polarisationsmessungen bringen, die bei diesem Molekül noch ausstehen. Das mittlere Trägheitsmoment wurde zu I ( $\text{ClF}_3$ )  $\simeq 130 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$  (mit einer Genauigkeit von 10%) und die chemische Konstante  $j_k(\text{ClF}_3) = 1,91 \pm 0,06$  berechnet. Hieraus lassen sich nun die reduzierte freie Enthalpie  $-\frac{G^0 - H_0^0}{T}$ , die Entropie  $S^0$  und die spezifische Wärme  $C_p$  berechnen. Verfasser geben den Temperaturverlauf dieser thermodynamischen Konstanten zwischen 298 und 1500° K an. Für denselben Temperaturbereich wurden entsprechende Daten des Chlormonofluorids ClF [ $\omega_0(\text{ClF}) = 785 \text{ cm}^{-1}$ , Kernabstand = 1,63 Å und  $j_k(\text{ClF}) = 1,156$ ] und Fluors  $\text{F}_2$  [ $\omega_0(\text{F}_2) = 856 \text{ cm}^{-1}$  (geschätzter Wert), Kernabstand =  $1,45 \pm 0,05$  Å und  $j_k(\text{F}_2) = 0,405$ ] errechnet<sup>3</sup>. Mittels einer Dissoziationswärme des  $\text{ClF}_3$  von  $\Delta H_0^0 = 25,5 \pm 0,5 \text{ kcal/Mol}$  und obiger Daten für  $\text{ClF}_3$ , ClF und  $\text{F}_2$  konnte die Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten für das Gleichgewicht  $\text{ClF}_3 \rightleftharpoons \text{ClF} + \text{F}_2$ :

$$K_p = \frac{p_{\text{ClF}} \cdot p_{\text{F}_2}}{p_{\text{ClF}_3}} \quad (10)$$

bestimmt werden (Abb. 7). Für die Dissoziationswärme bei 298° K ergab sich ein Wert von  $\Delta H_{298}^0 = 26,5 \pm 0,5 \text{ kcal/Mol}$ . Diese Berechnungen wurden unter der Annahme harmonischer Schwingungen eines „starren“ Molekülmodells ausgeführt. Da es sich um relativ schwere Kerne handelt, würde eine Berücksichtigung der Anharmonizität keine ins Gewicht fallende Korrektur bedeuten.

<sup>1</sup> Über die Zuordnung zu den einzelnen Schwingungen vgl. K. SCHÄFER und E. WICKE (152) bzw. KOHLRAUSCH (89).

<sup>2</sup> Die Frequenz  $100 \text{ cm}^{-1}$  wiesen SCHÄFER und WICKE einer Assoziation des  $\text{ClF}_3$ -Moleküls zu.

<sup>3</sup> Nach neuesten Messungen betragen die Frequenzen des  $\text{F}_2$  (Gas) =  $892 \text{ cm}^{-1}$  (1a) und des ClF =  $758 \text{ cm}^{-1}$  (flüssig) bzw.  $772 \text{ cm}^{-1}$  (Gas) (76a).

Eine ähnliche Berechnung der Gleichgewichtskonstanten für die in Mischungen von Blausäuregas (HCN) und Acetylen (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) möglichen Reaktionen (I)  $\text{HCN} + \text{HC} \cdot \text{CH} \rightarrow \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{N}$  (Acrylnitril) und (II)  $2 \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}$  (Vinylacetylen) an Hand spektroskopisch gewonnener, thermodynamischer Funktionen haben STAMM und Mitarbeiter (162) veröffentlicht. Ihre Ergebnisse beruhen ebenfalls auf dem vereinfachenden Ansatz für harmonische Schwingungen und das Modell

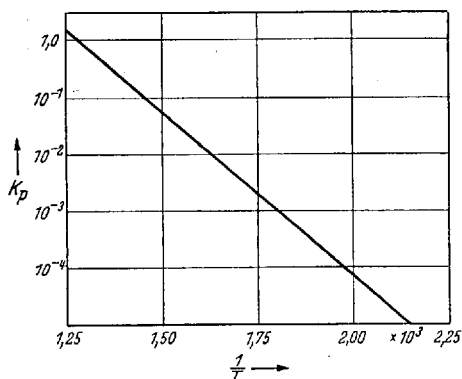
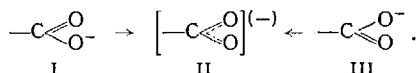


Abb. 7. Temperaturfunktion von  $K_p = \frac{\text{CIF} \cdot \text{PF}_2}{P_{\text{CIF}_3}}$  aus ramanspektroskopischen Daten.

eines starren Rotators. Eine solche Näherung wird hier jedoch für diese relativ größeren Moleküle mit den leichten Wasserstoffen einen merkbaren Fehler bedingen.

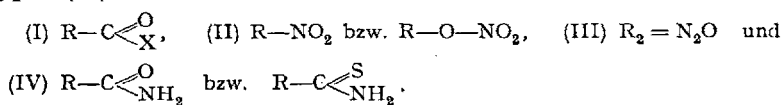
b) RAMAN-Effekt und Bindungsprobleme. Während die exakte Ermittlung thermodynamischer Funktionen im allgemeinen die Kenntnis sämtlicher Grundschrwingungen eines Moleküls voraussetzt, können andere physikalisch-chemische Probleme allein aus den RAMAN-Spektren oder einzelnen RAMAN-Frequenzen gedeutet werden. So wird beispielsweise der RAMAN-Effekt in neuerer Zeit mit Erfolg zur Untersuchung der Mesomerie mit herangezogen.

Die Mesomerie ist dadurch gekennzeichnet, daß sie im Bindungsgefüge eines Moleküls einen Ausgleichszustand bezüglich zweier extremer Elektronenkonfigurationen darstellt [vgl. z. B. W. HÜCKEL (76)]. Das bedeutet z. B. bei einer Carboxylgruppe im ionisierten Zustande  $\text{R}-\text{COO}^-$ , daß zwischen den beiden denkbaren Grenzfällen I und III ein Zwischenzustand mit Bindungsausgleich II angestrebt wird:

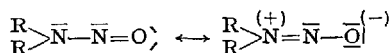


Da die Elektronen aber für den Bindungscharakter verantwortlich sind, der sich seinerseits in der Größe der die Frequenzhöhe bestimmenden Kraftkonstanten bemerkbar macht, lassen sich umgekehrt aus der Lage der RAMAN-Linie in geeigneten Fällen Rückschlüsse auf den mesomeren Zustand ziehen. Mehr noch machen sich durch Mesomerie bedingte Symmetrieänderungen im Molekül bemerkbar, da hierdurch sowohl die Zahl, als auch der Polarisationsgrad der RAMAN-Frequenzen bestimmt werden. KOHLRAUSCH (88) hat diese Zusammenhänge für den RAMAN-Effekt ausführlich diskutiert, und GOUBEAU (46), (48) hat in zwei Übersichtsberichten die auf diesem Gebiet erzielten Fortschritte zusammenhängend dargestellt. Wir können uns daher auf einige Hinweise und Ergänzungen beschränken.

Die bisherigen Beobachtungen von Mesomerieerscheinungen erstreckten sich hauptsächlich auf Moleküle von folgendem Verbindungstypus (48):



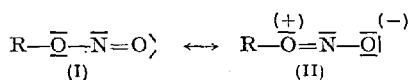
Während z. B. der Verbindungstypus I beim Vergleich der aromatischen mit den aliphatischen Verbindungen eine außerhalb der Fehlergrenze liegende Frequenzdepression der sonst lagekonstanten, charakteristischen C=O-Schwingung um einen Betrag bis zu  $40 \text{ cm}^{-1}$  zeigt (Resonanz mit dem konjugierten Benzolringsystem), gewinnt die  $-\text{NO}_2$ -Gruppe (Typus II) durch Mesomerie an Symmetrie (46), was durch Polarisationsmessungen bestätigt wurde. Da die Mesomerie an das Vorhandensein einer ebenen Molekülform gebunden ist, bedeutet auch das eine Symmetrienerhöhung. Dies zeigt sich besonders deutlich beim Nitrobenzol (46), bei dem wegen der ebenen Form des Moleküls Mesomerie mit einer C=N-Doppelbindung möglich ist. Da Orthosubstitution an dieser Verbindung die ebene Konfiguration wegen der sterischen Hinderung stören muß, ist damit auch ein Verschwinden der Mesomerie zu erwarten. In der Tat konnte dies durch eine Frequenzerhöhung der für die  $\text{NO}_2$ -Gruppe charakteristischen Frequenz von  $1345 \text{ cm}^{-1}$  beim Nitrobenzol (84) auf  $1363 \text{ cm}^{-1}$  beim Nitromesitylen (113) bestätigt werden. Auch bei der C=O-Frequenz wurde diese sterische Beeinflussung der Mesomerie beobachtet (113), (148). So ist die niedrige Frequenzlage beim Acetophenon ( $1684 \text{ cm}^{-1}$ ) gegenüber dem Aceton ( $1715 \text{ cm}^{-1}$ ) im Sinne einer Mesomerie mit einer ebenen Anordnung der C=O-Gruppe und des Benzolringes zu deuten, während die C=O-Frequenzen des Methyl-2,4,6-trimethylbenzoats ( $1728 \text{ cm}^{-1}$ ) und 2,4,6-Trimethyl-benzoylchlorids ( $1792 \text{ cm}^{-1}$ ) für das Vorhandensein einer Resonanz der C=O-Doppelbindungen mit den konjugierten Doppelbindungen des aromatischen Ringes zu hoch liegen. Beim Mesitylaldehyd dagegen ( $1687 \text{ cm}^{-1}$ ) liegt offenbar wieder Mesomerie vor, da die Aldehydgruppe verhältnismäßig klein ist. Beim Verbindungstypus III ist es das Fehlen einer N=N- oder N=O-Doppelbindungsfrequenz gemäß den Grenzformen



(z. B. beim Dimethylnitrosamin), was die Mesomerie dieser Verbindungen beweist (48). Für Verbindungen der Form IV (Säureamide und analoge Thioverbindungen) liegen die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei dem Typ (I):

Neben funktionellen Gruppen sind auch andere Verbindungen wie Pyridin und seine Salze (63) auf ihre Mesomerie hin untersucht worden.

Besonders erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang eine Arbeit von GOUBEAU und FROMME (54), die gerade solche Moleküle prüfen, die keine Mesomerieerscheinungen erwarten lassen, um eine sichere Kenntnis der verschiedenen N—O-Bindungen (Einfach-, Zweifach-, Dreifachbindung) zu erlangen. Als Typ für eine NO-Einfachbindung diente ihnen das Trimethylaminoxid  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ , in dem die NO-Bindung nach Abstands- und Elektronenbeugungsmessungen von LISTER und SUTTON (99a) im Gegensatz zur älteren Schreibweise als Einfachbindung anzusprechen ist. Aus Modellrechnungen und Analogiebetrachtungen zum tertiären Butanol, zum Aceton und zum schwach mesomeren Acetonoxim ermittelten sie eine Bindekraft von  $f_{\text{NO}} = (4,4 \pm 0,5) \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ . Die N=O-Doppelbindung, die sie mit einiger Sicherheit ohne Mesomerie beim  $\beta$ -Nitroso-isopropyl-aceton  $\text{ON} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  voraussetzten, ergab einen Wert  $f_{\text{NO}} = 11,4 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$  gemäß einer N=O-Schwingung bei  $1611 \text{ cm}^{-1}$ . Die N $\equiv$ O-Bindung folgt aus Verbindungen wie Nitrosylperchlorat  $[\text{ClO}_4]^- [\text{N} \equiv \text{O}]^+$  mit  $f_{\text{N} \equiv \text{O}} = 23,4 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ . Die für die N=O-Doppelbindung als charakteristisch gefundene Frequenz  $1611 \text{ cm}^{-1}$  führte weiterhin bei den Alkylnitriten zu dem Schluß, daß diese, zunächst entgegen der allgemeinen Erwartung, nicht merklich mesomer sind, was auf das hohe Dipolmoment der Grenzform II



zurückgeführt wird.

Die Anwendung des RAMAN-Effektes auf die Untersuchung von *zwischenmolekularen Kräften, Assoziation und Wasserstoffbrücken* ist wegen der Veränderung der Spektren bei Assoziation oder Verschiebung der Frequenzen bei intermolekularer Wechselwirkung der Moleküle grundsätzlich möglich. Sie stößt jedoch im letzten Falle auf gewisse Schwierigkeiten wegen der sehr starken Frequenzverbreiterung der OH-Schwingungen und der damit verbundenen Ungenauigkeiten bei ihrer Ausmessung. Dennoch sind in den letzten Jahren eine Reihe von Untersuchungen in dieser Richtung unternommen worden. Man hat besonders die RAMAN-Spektren ein und derselben Substanz in verschiedenen Aggregatzuständen miteinander verglichen. Es treten sowohl Änderungen beim Übergang Gas—Flüssigkeit wie auch vor allem Flüssigkeit—Festkörper auf. Dabei deutet man die Verbreiterung von Frequenzen, d. h. eine zunehmende Feinstruktur der RAMAN- (und auch ultraroten) Banden bei steigendem Gasdruck durch ein Anwachsen der zwischenmolekularen Wirkungen und Abnahme der intermolekularen Abstände (71). Beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand kann man geringe Frequenzänderungen wie auch das Auftreten neuer Linien beobachten. Die dabei beobachteten Größenordnungen möge

Tabelle 7 andeuten, die aus Angaben bei HERZBERG (71) zusammengestellt wurde:

Tabelle 7. Molekülschwingungen in verschiedenen Aggregatzuständen.

| Molekül                                 | $\nu$ (Gas)<br>cm <sup>-1</sup> | $\nu$ (Flüssigkeit)<br>cm <sup>-1</sup> | $\nu$ (Festkörper)<br>cm <sup>-1</sup> |
|-----------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|
| HCl . . . . .                           | 2886<br>1285,5                  | 2785<br>1285,5                          | 2768 (100° K)<br>1285                  |
| CO <sub>2</sub> . . . . .               | 1388,3<br>667,3<br>2349,3       | 1387,5                                  | 1388 (87° K)<br>656<br>2288            |
| H <sub>2</sub> S . . . . .              | 2610,8                          | 2573,6                                  | 2553,7<br>2520,8                       |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> . . . . . | 1973,8<br>3373,7                | 1959<br>3338                            |                                        |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> . . . . . | 1379,0<br>1486,0<br>1460        | 1370<br>1462<br>1463                    | 1370<br>1462                           |

Die Änderungen variieren von 0 bis 5 %, liegen also häufig an der Grenze der Meßgenauigkeit. Dennoch ist, z. B. beim Schwefelwasserstoff, ein deutlicher Effekt erkennbar.

NIELSEN und WARD (129) haben die RAMAN-Spektren folgender Moleküle im gasförmigen und flüssigen Zustand aufgenommen: PCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>Br, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Die größte Abweichung ( $\Delta\nu = 18$  cm<sup>-1</sup>) wird an der Frequenz 3008 cm<sup>-1</sup> des Dibrom-methans beobachtet, die in flüssigem Zustand auf 2990 cm<sup>-1</sup> absinkt. In einigen Fällen findet auch eine geringe Frequenzerhöhung statt (bei PCl<sub>3</sub> von 184 auf 188 cm<sup>-1</sup>); solche sehr kleinen Unterschiede sind gestützt durch Mittelwertbildungen aus sieben unabhängigen Messungen. Bei PCl<sub>3</sub> wird der geringe Effekt (die Frequenzverschiebungen betragen beim Übergang gasförmig → flüssig: 184 → 188 cm<sup>-1</sup>, 256 → 258 cm<sup>-1</sup>; 514 → 511 cm<sup>-1</sup>) auf das schwache Dipolmoment dieser Verbindung und die damit zusammenhängende geringe zwischenmolekulare Wirkung zurückgeführt.

Die Untersuchung der zwischenmolekularen Kräfte der Keto-Gruppe (62) führte zum Nachweis einer Assoziation des reinen und gelösten Acetons (Verschiebung der CO-Frequenz). Besonders bemerkenswert ist hier die Verfolgung der RAMAN-Spektren des Acetons bis ins hyperkritische Gebiet, wobei ein ständiges Ansteigen der C=O-Schwingung auftritt, ein Zeichen der Entassoziatio des Moleküls.

Auch die Intensitäten der RAMAN-Linien können unter der Einwirkung zwischenmolekularer Kräfte beeinflußt werden, was sich bei der quantitativen RAMAN-Spektralanalyse als Fehler auswirken kann. So ist eine deutliche Schwächung der Intensität der Benzollinie 992 cm<sup>-1</sup> in verschiedenen Kohlenwasserstoffgemischen festgestellt worden, abhängig vom jeweiligen Lösungspartner und besonders ausgeprägt bei

einer Mischung von 60% Benzol und 40% Cyclohexan (131), (168). Umgekehrte Effekte (Verstärkung der Intensität) scheinen bei Mischungen mit weniger als 20% Benzol die Regel zu sein.

Für das Problem der *gehemmten Drehbarkeit* um die einfache C—C-Bindung haben gleichfalls die RAMAN-Spektren wertvolle Ergebnisse erbracht. Die durch Rotation innerhalb einer Molekel entstehenden unterschiedlichen Molekülstrukturen lassen sich nämlich ramanspektroskopisch nebeneinander oft ohne Schwierigkeiten nachweisen. KOHL-RAUSCH (79) hat als erster darauf aufmerksam gemacht, daß sich gewisse RAMAN-Spektren hinsichtlich ihrer Linienzahl nur durch die Annahme zweier oder mehrerer Molekülformen in der untersuchten Substanz deuten lassen, die auf Rotationsisomerie zurückgeführt werden. Seither sind zahlreiche ramanspektroskopische Arbeiten über die Rotationsisomerie erschienen (s. S. 438, Kapitel 4a). An dieser Stelle sei lediglich auf neuere Arbeiten hingewiesen, die sich mit Berechnungen über rotationsisomere Effekte befassen.

Aus der Temperaturabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von RAMAN-Frequenzen, die verschiedenen rotationsisomeren Formen zugeordnet werden (s. unten), lassen sich in erster Näherung die Umlagerungsenergien von dem einen in den anderen rotationsisomeren Gleichgewichtszustand berechnen. GERDING und MEERMANN (37) haben solche Rechnungen für 1,2-Dihalogenäthan durchgeführt, indem sie in der VAN T'HOFFSchen Gleichung

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{W_u}{RT^2} \quad (11)$$

für die Gleichgewichtskonstante  $K$  das Verhältnis der Intensität zweier RAMAN-Linien setzten. Dabei wird angenommen, daß die Intensität der Anzahl streuender Moleküle proportional und in erster Näherung unabhängig von der Molekelgestaltsänderung ist. Man kommt dann zu folgender Beziehung:

$$\ln \left( \frac{I_{\text{cis}}}{I_{\text{trans}}} \right)_{T_2} - \ln \left( \frac{I_{\text{cis}}}{I_{\text{trans}}} \right)_{T_1} = - \frac{W_u}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (12)$$

in der  $I$  die Intensität,  $T_1$ ,  $T_2$  die absolute Temperatur,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $W_u$  die Umlagerungswärme bedeutet. Bei den 1,2-Dihalogenäthanen gibt es im Gebiet der C-Valenzschwingungen zwei intensive Frequenzen, die verschiedenen Rotationsisomeren zugehören (108). Da ein Gleichgewicht zwischen den rotationsisomeren Formen besteht, wird sich dieses mit der Temperatur verschieben, wenn die rotationsisomeren Gleichgewichtszustände verschiedenen Energiezuständen entsprechen. Das ist bei den 1,2-Dihalogenäthanen der Fall, da im festen Zustand nur ein Rotationsisomeres stabil ist (108). Somit war, wenigstens beim 1,2-Dibromäthan, eine deutliche Zunahme des

Tabelle 8. Intensitätsverhältnisse verschiedener Halogenverbindungen bei unterschiedlichen Temperaturen sowie die Umwandlungs-Energien (59).

| Verbindung                         | Temperatur<br>°C | Intensitäts-<br>verhältnis<br>(Mittelwert) | Umwandlungs-<br>energie<br>kcal/mol | Temperatur-<br>intervall<br>°C |
|------------------------------------|------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| 1,2-Dichlor-äthan <sup>1</sup> . . | 20               | 0,78                                       | —                                   | 20—117                         |
|                                    | 70               | 0,79                                       |                                     |                                |
|                                    | 117              | 0,77                                       |                                     |                                |
| 1,2-Dibrom-äthan <sup>1</sup> . .  | 15               | 0,18                                       | 1,4                                 | 15—98                          |
|                                    | 53               | 0,22                                       |                                     |                                |
|                                    | 120              | 0,32                                       |                                     |                                |
| 1,3-Dibrom-propan . .              | 13—15,5          | 2,45 ± 0,07                                | 0,6                                 | 14—70                          |
|                                    | 70               | 2,05 ± 0,04                                |                                     |                                |
| 1,4-Dibrom-butan . .               | 10—14            | 2,92 ± 0,15                                | 0,3                                 | 12—75                          |
|                                    | 41,5             | 2,74 ± 0,11                                |                                     |                                |
|                                    | 70—80            | 2,62 ± 0,11                                |                                     |                                |
| 1,4-Dichlor-buten-(2) .            | 12               | 0,43 ± 0,01                                | —                                   |                                |
|                                    | 70—73            | 0,43 ± 0,01                                |                                     |                                |
| 1-Brom-propan . . .                | —30              | 2,70 ± 0,11                                | 0,5                                 | —30—48                         |
|                                    | 12—13            | 2,22 ± 0,03                                |                                     |                                |
|                                    | 47—49            | 2,14 ± 0,05                                |                                     |                                |
| 1-Brom-butan . . . .               | 14               | 1,72 ± 0,04                                | 0,2                                 | 14—70                          |
|                                    | 70               | 1,64 ± 0,11                                |                                     |                                |
| 1-Chlor-propan . . .               | 11—12,5          | 2,10 ± 0,09                                | 0,3                                 | 12—36                          |
|                                    | 36               | 2,00 ± 0,07                                |                                     |                                |
| 1-Chlor-butan . . . .              | 12               | 2,69 ± 0,16                                | 0,1                                 | 12—60                          |
|                                    | 60               | 2,61 ± 0,11                                |                                     |                                |

Verhältnisses  $I(551\text{ cm}^{-1}) : I(660\text{ cm}^{-1})$  festzustellen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zu finden. Entsprechende Untersuchungen wurden an länger-kettigen Mono- und Dihalogenkohlenwasserstoffen (59), (137), (138) gemacht. Tabelle 8 bringt die aus der Temperaturabhängigkeit bestimmten Umlagerungswärmen<sup>2</sup>.

Es zeigt sich, daß das Grenzgleichgewicht der Rotationsisomeren um so eher erreicht wird, je geringer der Radius der Halogensubstituenten bzw. je länger die Kette ist, was bereits durch einfache sterische Überlegungen gedeutet werden kann. Denn die Halogenatome werden sich bei einer innermolekularen Rotation um so leichter aneinander vorbeibewegen können, je kleiner sie sind bzw. je größer ihr Abstand voneinander ist (längere Molekülkette). Aus der Konstanz des Intensitätsverhältnisses  $I(654\text{ cm}^{-1}) : I(754\text{ cm}^{-1})$  beim 1,2-Dichlor-äthan innerhalb eines Temperaturintervalles von 293 bis 390° K ziehen GERDING und MEERMANN (37) den Schluß, daß das Grenzgleichgewicht der Rotationsisomeren bereits erreicht ist.

<sup>1</sup> Vgl. GERDING und MEERMANN (37).

<sup>2</sup> Es sei jedoch bemerkt, daß solche Rechnungen nur *qualitativen* Wert haben, da sie auf einer nur für ideale Gase gültigen Gleichung fußen, und daß die Abweichung vom idealen Zustand ganz erheblich ins Gewicht fallen kann. Immerhin besteht aber doch die Möglichkeit relativer Vergleiche.

Eine andere Rechenmethode (4), die der Produktenregel für Isotope nachgebildet ist (85), gestattet, aus dem Produktverhältnis  $\frac{\Pi_{\text{cis}}}{\Pi_{\text{trans}}}$  aller zu einer bestimmten Symmetrieklasse gehörigen cis- bzw. trans-Frequenzen Rückschlüsse auf die Struktur der Moleküle zu ziehen. Man nimmt dabei im Falle der Rotationsisomerie bei den 1,2-Dihalogenäthanen eine ebene cis- und ebene trans-Konfiguration an, bildet den Quotienten aus den berechneten Frequenzen z. B. der Symmetrieklasse  $A_g$  bzw.  $A_1$  und vergleicht mit dem aus dem beobachteten Spektrum gewonnenen Produktenverhältnis. Die Regel wurde an den 1,2-Dihalogenäthylenen, bei denen die Struktur der cis- und trans-Form bekanntlich gesichert ist, geprüft und eine Übereinstimmung der Rechnung mit der Beobachtung mit rund 5%iger Genauigkeit gefunden. Angewendet auf die Rotationsisomeren ergaben sich jedoch unter der obengenannten sterischen Voraussetzung Diskrepanzen von 62 und 45% bei 1,2-Dichloräthan bzw. 1,2-Dibromäthan. Daraus wird geschlossen, daß es sich bei der energiereicheren cis-Form nicht um ein ebenes Molekül handeln könne, wie einige Forscher annehmen (85), (108), sondern um irgendeine Zwischenstellung, die z. B. durch Herausdrehen der einen Molekülhälfte aus der Ebene der ebenen trans-Konfiguration um  $60^\circ$  entsteht. Da diese Schlüsse auf verschiedenen Modellrechnungen beruhen, steht eine endgültige Entscheidung dieser Frage noch aus.

#### 4. Spezielle organisch- und anorganisch-chemische Probleme.

a) *Rotationsisomerie.* Im voranstehenden Abschnitt sind Fragen behandelt worden, die bereits in organisch-chemische Problemstellungen hinübergreifen. So stellt die Rotationsisomerie für die organisch-chemische Strukturchemie ein sehr wichtiges Problem dar, und neben Elektronenbeugungs- und Dipolmessungen ist vor allem der RAMAN-Effekt heute zu einem sehr wertvollen Hilfsmittel für Strukturaufklärungen geworden.

Qualitativ wurde die Rotationsisomerie an einer Reihe weiterer Moleküle untersucht (41), (84). In neueren Untersuchungen geht man dabei von der Tatsache aus, daß wegen der energetischen Unterschiede rotationsisomerer Formen Temperatureffekte auftreten, die sich durch eine auffallende Verminderung der Linienzahl von RAMAN-Spektren bemerkbar machen, die bei tieferen Temperaturen aufgenommen werden. Rein qualitativ läßt sich dies dadurch erklären, daß die bei normaler Temperatur vorhandene Zahl der im Gleichgewicht stehenden Rotationsisomeren sich vermindert zugunsten der stabilsten Form (84). Ein Vergleich mit solchen Molekülen, bei denen wegen sterischer Hinderung keine Rotationsisomerie auftreten kann, wie z. B. bei den 2,2-Dihalogenpropanen (77) („starre“ Kette) bestätigt diese Deutung.

Besonders krasse Effekte treten beim Übergang flüssig-fest auf. Es liegen hierüber Untersuchungen vor an n-Butan (109), (146), (155), (164), n-Pentan, n-Hexan und n-Heptan (109), (146), (155), 2-Methyl-butan und 2,3-Dimethyl-butan (165), n-Octan bis n-Decan (109), n-Dodecan und n-Cetan (109), Acetylchlorid und Acetylbromid (9), n-Propylbromid (8), Äthylenchlorhydrin (8) sowie Acetonitril, Propionitril und Benzonitril (5). Ferner sind die Intensitäten aus RAMAN-Spektren des 1,2-Dibrom-äthans bei verschiedenen Temperaturen gemessen (6) und die Spektren des 1,1- und 1,2-Dichlor-äthans im festen Zustand aufgenommen worden (7). Alle diese Messungen zeigen, daß im allgemeinen bei solchen Molekülen, die Rotationsisomere erwarten lassen, die Festkörperspektren durchweg linienärmer sind. Für n-Butan und n-Pentan werden zwei verschiedene Rotationsisomere, für n-Hexan und möglicherweise auch n-Heptan deren drei angenommen. Im festen Zustand liegt bei diesen Verbindungen nur ein Rotationsisomeres — das mit der niedrigsten Energie — vor, und zwar schrieben SHEPPARD und SZASZ diesem eine ebene Zickzackform (trans) zu (155). Im Gegensatz dazu bleiben beim 2-Methyl-butan und 2,3-Dimethyl-butan in einem Temperaturgebiet zwischen 90 und 291° K alle Hauptlinien erhalten. Lediglich das 2-Methyl-butan zeigt eine schwache Änderung des Intensitätsverhältnisses  $I_{763}:I_{796}$  ( $1,30 \pm 0,05$  bei 310° K,  $1,02 \pm 0,04$  bei 130° K). Auch die Säurechloride zeigen zwischen 32° C und -170° C keine Änderung ihrer Spektren, die auf Rotationsisomerie schließen ließe, ebensowenig Äthylbromid (9). Beim n-Propylbromid und Äthylenchlorhydrin konnten dagegen wieder Rotationsisomere nachgewiesen werden. Das Intensitätsverhältnis der C-Cl-Valenzschwingungen  $I_{568}:I_{651}$  sinkt zwischen Zimmertemperatur und -80° C von 5:2 auf 3:2; bei -170° C tritt die RAMAN-Frequenz 568 cm<sup>-1</sup> nicht mehr auf.

BISHUI (6) schreibt die Linie 551 cm<sup>-1</sup> beim 1,2-Dibrom-äthan ebenfalls auf Grund der Temperaturabhängigkeit ihrer Intensität und Depolarisation einer Assoziation zu. MIZUSHIMA und MORINO (108) glauben jedoch auf Grund von Modellrechnungen, diese Verhältnisse auch ohne Annahme einer solchen erklären zu können. Bei Nitrilen (s. oben) werden ebenfalls Assoziationseffekte zur Deutung der Spektren herangezogen.

Wieweit sich die Rotationsisomerie auch präparativ auswirken kann, zeigen Überlegungen im Zusammenhang mit Ringschlußreaktionen von  $\alpha, \omega$ -Dihalogenverbindungen. Beim 1,4-Dibrom-butan wird beispielsweise nur dann ein Ringschluß durch Halogenabspaltung eintreten, wenn sich das Molekül in einer cis-analogen Stellung befindet.

b) *Charakteristische Frequenzen.* Für die Strukturforschung erwies sich die Entdeckung der schon erwähnten *charakteristischen Frequenzen* (84) als äußerst fruchtbar (vgl. S. 427). Dabei handelt es sich um solche Valenzschwingungen, die wegen der Größe ihrer Valenzkraftkonstanten gegenüber der benachbarten Valenz von dieser wesentlich

Tabelle 9. Charakteristische RAMAN-Frequenzen.

| cm <sup>-1</sup>   | Charakteristische Gruppe                                                            | Moleküle                                                                                  | Beispiele                                                                                                         |                                                       |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
|                    |                                                                                     |                                                                                           | Verbindung                                                                                                        | cm <sup>-1</sup>                                      |
| 800—1100           | C—C Kette                                                                           | n-Paraffine                                                                               | n-Hexan <sup>2</sup>                                                                                              | 820 (3, p)<br>869 (4, p)<br>892 (6, p)<br>1039 (5, p) |
|                    |                                                                                     |                                                                                           | n-Octan <sup>2</sup>                                                                                              | 812 (1)<br>860 (2)<br>893 (4, p)<br>1036 (4, p)       |
| 670—1100           | C—C Kette                                                                           | Verzweigte Paraffine                                                                      | 2,2-Dimethylbutan <sup>2</sup>                                                                                    | 715 (10, p)<br>1018 (4, dp)                           |
|                    |                                                                                     |                                                                                           | 3,3-Dimethylhexan <sup>2</sup>                                                                                    | 715 (8)<br>1020 (6, dp)                               |
| ~1642              | C=C                                                                                 | Olefine R·HC=CH <sub>2</sub>                                                              | n-Hepten-(1) <sup>2</sup><br>n-Nonen-(1) <sup>2</sup>                                                             | 1644 (10)<br>1642 (7)                                 |
| ~1658              | C=C                                                                                 | Olefine<br>R·HC=CH·R cis                                                                  | Buten-(2) cis <sup>3</sup><br>Penten-(2) cis <sup>2</sup>                                                         | 1669 (10)<br>1667 (10)                                |
| ~1674              | C=C                                                                                 | Olefine<br>R·HC=CH·R trans                                                                | Buten-(2) trans <sup>3</sup><br>Penten-(2) trans <sup>2</sup><br>Decen-(5) trans                                  | 1681 (10, p)<br>1680 (10)<br>1667 (8)                 |
| 1676               | C=C                                                                                 | Olefine R <sub>2</sub> C=CR <sub>2</sub>                                                  | 2,3-Dimethylbuten-(2)<br>2,3-Dimethylpenten-(2) <sup>2</sup>                                                      | 1672 (10)<br>1668 (5)                                 |
| ~2118              | C≡C                                                                                 | Acetylene<br>RC≡CH                                                                        | Pentin-(1) <sup>2</sup><br>Octin-(1) <sup>2</sup>                                                                 | 2118 (10)<br>2121 (8)                                 |
| ~2235 <sup>1</sup> | C≡C                                                                                 | Acetylene<br>RC≡CR                                                                        | Pentin-(2) <sup>2</sup><br>Octin-(2) <sup>2</sup>                                                                 | 2238 (5)<br>2304 (3)<br>2233 (10)<br>2304 (8)         |
| ~1710              | C=O                                                                                 | Aldehyde                                                                                  | Acetaldehyd<br>n-Butyraldehyd                                                                                     | 1720 (3b)<br>1718 (5b)                                |
|                    |                                                                                     | Methylketone<br>CH <sub>3</sub> COR<br>Fettsäureester<br>R <sub>1</sub> COOR <sub>2</sub> | Aceton <sup>4</sup><br>Methylisopropylketon <sup>4</sup><br>Essigsäure-n-butylester<br>Propionsäure-n-propylester | 1707 (5b)<br>1709 (4b)<br>1734 (8)<br>1732 (9)        |
| ~1000              |  | Monosubstituierte Aromaten mit einfachen Substituenten                                    | Toluol<br>Brombenzol                                                                                              | 1004 (10)<br>1000 (10)                                |
| ~1380              |  | Naphthalin und Derivate                                                                   | Naphthalin <sup>2</sup><br>α-Bromnaphthalin<br>β-Chlornaphthalin                                                  | 1377 (10)<br>1363 (10)<br>1386 (10)                   |

<sup>1</sup> Meist aufgespalten; <sup>2</sup> aus mehreren Spektren gemittelte Frequenzwerte, vgl. (96); <sup>3</sup> vgl. (95); <sup>4</sup> vgl. (84).

entkoppelt und damit praktisch unabhängig vom übrigen Molekülbau sind. Solche charakteristische Schwingungen beobachtet man beispielsweise bei den Bindungstypen  $C=C$ ,  $C\equiv C$ ,  $C=O$ ,  $C\equiv N$ ,  $C-X$  ( $X = \text{Halogen}$ ). Man ermittelt sie durch sog. Frequenzübergänge, d. h. man untersucht systematisch die Spektren solcher Moleküle, die z. B. alle eine  $C=C$ -Doppelbindung besitzen und verfolgt, ob die bei einem einfachen Olefin (Äthylen) der  $C=C$ -Valenzschwingung sicher zugeordnete Frequenz  $1621\text{ cm}^{-1}$  auch bei anderen Olefinen auftritt, und wieweit ihre Frequenzlage für gewisse Molekülstrukturen und Kettenlängen konstant ist.

Solche Untersuchungen sind in großem Umfange durchgeführt worden und haben zur Kenntnis zahlreicher charakteristischer Frequenzen geführt (84). Sie wurden ergänzt durch neuere Arbeiten über Paraffine (70), (153), Olefine und Diolefine (15), (16), (17), (19), (52), (53), (154), Acetylene und Diacetylene (14), (18), (106), (114), Benzolderivate (36), (64), (65), (66), (67), (68), (69), (91), (92), (93), (134) und Naphthaline (101). Ferner seien noch einige Publikationen zitiert, die den charakteristischen Frequenzen von  $C=N$  (Ketimine) (11),  $C=O$  (Ketone, Additionsverbindungen, Fettsäureester) (12), (74),  $-N_3$  (Acide) (78),  $C-X$  ( $X = \text{Halogen}$ ) (130) sowie denen von Isocyclen (9a), (111) und Cyclohexadien mit Derivaten (10), (112) gewidmet sind. Tabelle 9 bringt eine Zusammenstellung einiger charakteristischer Frequenzen.

Solche charakteristischen Frequenzen stellen, wie schon die kleine Auswahl in Tabelle 9 zeigt, ein äußerst wertvolles Hilfsmittel dar, sowohl für die unmittelbare Ausdeutung eines RAMAN-Spektrums wie auch für die Konstitutionsermittlung. Allerdings muß man beachten, daß beispielsweise eine in den Bereich von  $1650\text{ cm}^{-1}$  fallende RAMAN-Linie nicht unbedingt einer  $C=C$ -Schwingung zugeordnet werden muß, da auch  $N=O$ -Frequenzen,  $C=N$ -Schwingungen u. a. in diesem Spektralgebiet liegen können. Es empfiehlt sich daher gegebenenfalls die Kontrolle durch andere analytische Hilfsmittel.

Ein interessantes Beispiel, wie eine charakteristische Frequenz durch Bildung von Additionsverbindungen verändert werden und damit Anlaß zu Fehlschlüssen geben kann, bringen LECOMTE und Mitarbeiter (99). Sie zeigen, daß die  $C=O$ -Schwingung des Methyläthylketons ( $1720$  bis  $1730\text{ cm}^{-1}$ ) im Komplex mit Phenol auf  $1695$  bis  $1708\text{ cm}^{-1}$  absinkt. Wenn die  $C=O$ -Frequenz hier noch bezüglich ihrer Lage charakteristisch bleibt, so sind doch Fälle denkbar, in denen die Verschiebung zu Verwechslungen mit anderen charakteristischen Frequenzen Anlaß geben kann. Eine sorgfältige Kritik bei der Benutzung charakteristischer RAMAN-Frequenzen erscheint daher stets angebracht.

c) *Spannungsprobleme und Isomerisierung.* Die auf Grund der BAYERSchen Spannungstheorie zu erwartende Ringspannung bei den

niedergliedrigen Isocyclen (170) mit zwei, drei, vier und fünf Kohlenstoffatomen als Ringglieder findet auch in den RAMAN-Spektren dieser Substanzen eine glänzende Bestätigung. Faßt man das Äthylen hinsichtlich seiner C=C-Doppelbindung als hochgespannten Zweiering auf, so sinken die Pulsationsfrequenzen mit steigender Ringgliederzahl deutlich ab (Tabelle 10), d. h. auch die Federkräfte werden ihren Beträgen nach geringer, die Ringspannung wird schwächer. Umgekehrt: Erhöhte Ringspannung bedingt eine Abnahme der mechanischen Festigkeit.

Tabelle 10. Pulsationsfrequenzen ebener Isocyclen.

| Verbindung            | Ringgliederzahl | Pulsationsfrequenz<br>cm <sup>-1</sup> | Literatur          |
|-----------------------|-----------------|----------------------------------------|--------------------|
| Äthylen . . . . .     | 2               | 1623                                   | (95)               |
| Cyclopropan . . . . . | 3               | 1188                                   | (95)               |
| Cyclobutan . . . . .  | 4               | 1005                                   | (95), (137), (169) |
| Cyclopentan . . . . . | 5               | 886                                    | (95)               |

Für die sog. „Sesselform“-Struktur des Cyclohexans wurde ein erneuter Beweis erbracht (61). Daß nämlich unterhalb 1500 cm<sup>-1</sup> die drei polarisierten RAMAN-Linien 384, 802 und 1156 cm<sup>-1</sup> ( $\rho_n = 0,1; 0,1; 0,3$ ) auftreten, spricht eindeutig für diese Struktur mit der Symmetrie  $S_{6u} \equiv D_{3d}$ ; eine ebene Ringstruktur dagegen, wie sie bei den Ringen niedriger Ringgliederzahl besteht, würde die Symmetrie  $D_{6h}$  besitzen und nur zwei polarisierte RAMAN-Linien in diesem Frequenzbereich erwarten lassen, worauf schon KOHLRAUSCH (84) hinwies. Im Gegensatz zu KOHLRAUSCH gibt HARRAND (l. c.) jedoch die RAMAN-Linien 1343 cm<sup>-1</sup> nach seinen eigenen Messungen als „depolarisiert“ ( $\rho = 0,82 \pm 0,05$ ) an. Damit fehlt eine der vier gemäß der Symmetrie  $D_{3d}$  zu fordernden polarisierten Linien. HARRAND erklärt das damit, daß die vierte polarisierte Frequenz, die einer symmetrischen CH<sub>2</sub>-Schwingung zugehören muß, möglicherweise mit einer entarteten Schwingung dieser Gruppe zusammenfällt, und daß dadurch die Polarisation schwer nachweisbar wird.

Für die fünf isomeren Hexachlorcyclohexane haben die RAMAN-Spektren (103) eine sehr schöne Unterscheidungsmethode geliefert (Tabelle 11). „Koincidierende“ Linien sind in der Tabelle durch Kursivdruck kenntlich gemacht.

Es kann von Interesse sein, bei Additionsverbindungen die Stelle im Molekül zu kennen, die die Addition bewirkt. Handelt es sich dabei um eine Gruppe, die ramanspektroskopisch ausgezeichnet ist (z. B. durch ihre charakteristische Frequenz), so kann unter Umständen eine Klärung spektroskopisch herbeigeführt werden. Bei den Additionsverbindungen Antipyrin-Hydrochinon beispielsweise läßt die Verschiebung der C=O-Frequenz den Schluß zu, daß durch diese Gruppe (des

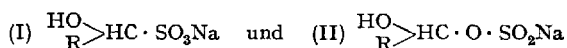
Tabelle 11. *Isomere des Hexachlorcyclohexans*<sup>1</sup> (Lösungsspektren im Benzol)<sup>2</sup>.

| I<br>α-Isomeres        | II<br>β-Isomeres      | III<br>γ-Isomeres      | IV<br>δ-Isomeres         | V<br>ε-Isomeres |
|------------------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|-----------------|
| 152 (1)                | 145 (1)               |                        | 144 (1)                  |                 |
| 228 (1)                | 230 (1)               | 229 (1)                | 226 (1)                  | 228 (1)         |
| 245 (1)                |                       | 253 (1)                | 255 (1)                  | 247 (1)         |
|                        | 266 (2)               |                        |                          |                 |
| 284 (4)                |                       | 287 (1)                |                          |                 |
| 308 (2)                | 305 (3)               | 326 (2)                | 302 (3)                  |                 |
|                        | 332 (1)               |                        |                          |                 |
| 340 (2)                | 357 (1)               | 344 (2)                | 358 (1)                  | 356 (1)         |
| 372 (1)                | 374 (2)               |                        |                          |                 |
| 398 (3)                | 392 (2)               | 392 (2)                |                          |                 |
| 415 (1)                |                       | 421 (1)                | 411 ( $\frac{1}{2}$ )    |                 |
|                        |                       | 442 ( $\frac{1}{2}$ )  | 431 ( $\frac{1}{2}$ )    | 431 (0)         |
| 438 (1)                |                       |                        |                          |                 |
| 454 (2)                | 458 ( $\frac{1}{2}$ ) | 484 (2)                | 474 (1)                  |                 |
| 480 (1)                |                       |                        |                          |                 |
| 526 (1) ?              |                       | 535 (1)                | 538 (1)                  | 524 (1)         |
|                        |                       | 558 (2)                | 557 (1)                  | 556 (3)         |
| 554 (3)                | 553 (2)               | 573 (1)                | 572 (1)                  |                 |
| 576 (1)                |                       |                        |                          |                 |
| 619 ( $\frac{1}{2}$ )  | 617 (1)               |                        | 629 ( $\frac{1}{2}$ )    |                 |
|                        |                       |                        |                          | 645 (0)         |
| 656 (3)                | 657 (1) ?             |                        |                          |                 |
| 675 (1)                | 670 (2)               | 676 (1)                |                          |                 |
|                        |                       | 689 (2)                |                          |                 |
| 708 (5)                |                       |                        | 714 (0) ?                | 714 (0)         |
|                        | 730 (1)               |                        |                          |                 |
| 760 (2)                | 755 (1)               |                        | 756 (2d)                 | 755 (1)         |
| 795 (3)                | 790 (2b)              | 786 (3)                | 792 (2)                  | 796 (2)         |
| 857 (2)                | 856 (2)               | 858 (1)                |                          |                 |
|                        | 908 ( $\frac{1}{2}$ ) | 887 (2)                |                          | 907 (0)         |
| 914 (1)                |                       | 919 (1)                | 922 ( $\frac{1}{2}$ )    |                 |
|                        |                       | 937 (2)                |                          |                 |
|                        |                       |                        |                          | 951 (0)         |
| 1039 ( $\frac{1}{2}$ ) | 1027 (2)              | 1031 (1)               | 1037 (1)                 |                 |
|                        |                       | 1099 (1)               | 1092 ( $\frac{1}{2}$ ) ? | 1084 (0)        |
|                        |                       |                        | 1215 (1)                 |                 |
|                        |                       | 1247 ( $\frac{1}{2}$ ) |                          |                 |
| 1263 (1)               |                       |                        |                          |                 |
|                        |                       | 1348 (1)               | 1295 ( $\frac{1}{2}$ )   |                 |
|                        |                       |                        | 1350 (1)                 |                 |
| 1371 (0) ?             |                       |                        |                          |                 |
|                        |                       | 2645 (0)               |                          |                 |
| 2867 (1)               |                       | 2692 (0)               |                          |                 |
| 2988 (0)               |                       |                        |                          |                 |

<sup>1</sup> Die Frequenzen entstammen einer privaten Mitteilung, für die Herrn Dozent Dr. H. LUTHER, Braunschweig, bestens gedankt sei.

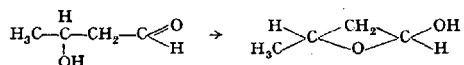
<sup>2</sup> Die Spektren sind im Gebiet der CH-Schwingungen unvollständig.

Antipyrins) die beiden Moleküle miteinander verknüpft werden (98). Ähnlich bei den bekannten zur Isolierung herangezogenen Aldehyd- und Keton-Bisulfitverbindungen. Zwischen den denkbaren zwei Möglichkeiten



hat der RAMAN-Effekt zugunsten der Formel (I) entschieden. Die Untersuchung der Bisulfitverbindungen von Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd und Butyraldehyd (12) ergab nämlich eine Frequenz bei  $770 \text{ cm}^{-1}$ , die einer C—S-Schwingung zuzuschreiben ist, was aber nur Struktur (I) erlaubt. Beim Bisulfit des Acetons verschwindet die C=O-Frequenz  $1720 \text{ cm}^{-1}$  vollkommen (12). Diese Untersuchungen zeigten außerdem, daß die CH-Schwingungen solcher Bisulfit-Additionsverbindungen gegenüber den einfachen Aldehyden eine Frequenzdepression erleiden.

Weiterhin wurde untersucht (149), wieweit der Übergang der leicht beweglichen, flüssigen Substanzen Acetaldol und Propionaldol, wie sie sofort nach der Destillation vorliegen, in eine zähe, dickflüssige Konsistenz eine Funktion ihrer CO-Gruppe ist, entsprechend folgendem Reaktionsmechanismus:



Das Fehlen der typischen C=O-Frequenz in den frischen destillierten Substanzen zeigt, daß eine Reaktion der CO-Gruppe in den Aldolen sofort einsetzt. Die spätere starke Erhöhung der Viscosität kann also nicht dieser CO-Funktion zugeschrieben werden. Beim Butyraldol liegen die Verhältnisse insofern anders, als in der frisch destillierten Substanz eine starke C=O-Frequenz bei  $1718 \text{ cm}^{-1}$  (7) gemessen wird, die jedoch nach zwei Wochen verschwindet.

Die spektroskopische Unterscheidung von Diastereomeren bei meso- und dl-disubstituierten Butanen (2,3-Dichlor-, Dibrom-, Dioxy- und Diacetoxybutan) gelang TAUFEN und MURRAY (166). Die Unterschiede in den Spektren der meso- und dl-Formen sind sehr deutlich, vor allem auch in bezug auf die Linienintensitäten. Abb. 8 gibt eine graphische Übersicht über die Ergebnisse dieser Untersuchung.

Bei der Pyrolyse von  $\alpha$ -Pinen entstehen allo-Ocimene [2,6-Dimethyloctatrien-(2,4,6)]. Das RAMAN-Spektrum weist aus, daß sich bei dieser Reaktion zwei der vier möglichen stereoisomeren allo-Ocimene bilden, und zwar eine trans-Form ( $1365 \text{ cm}^{-1}$ ) und eine cis-Form ( $1272 \text{ cm}^{-1}$ ) (75). Dies zeigt, daß RAMAN-Spektren auch bei der Untersuchung komplizierterer Naturstoffe verwendet werden können (vgl. auch S. 455 ff.).

d) *Spezielle anorganische Probleme.* In welchem Umfang der RAMAN-Effekt sich auch die ihm zugänglichen Gebiete der anorganischen

Strukturforschung erobert hat, geht aus zwei Übersichtsberichten hervor, die von GOUBEAU (49) und SIMON (157) kürzlich im Rahmen der Fiat-Berichte veröffentlicht wurden. Verbindungen der II. bis V. Gruppe des periodischen Systems behandelt GOUBEAU. Während in der II. Gruppe metallorganische Verbindungen wie Zinkdimethyl und Quecksilberdimethyl auf ihre räumliche Struktur hin untersucht und als gestreckte Moleküle erkannt wurden (60), interessieren aus der III. Gruppe vornehmlich die Anlagerungsbindungen des

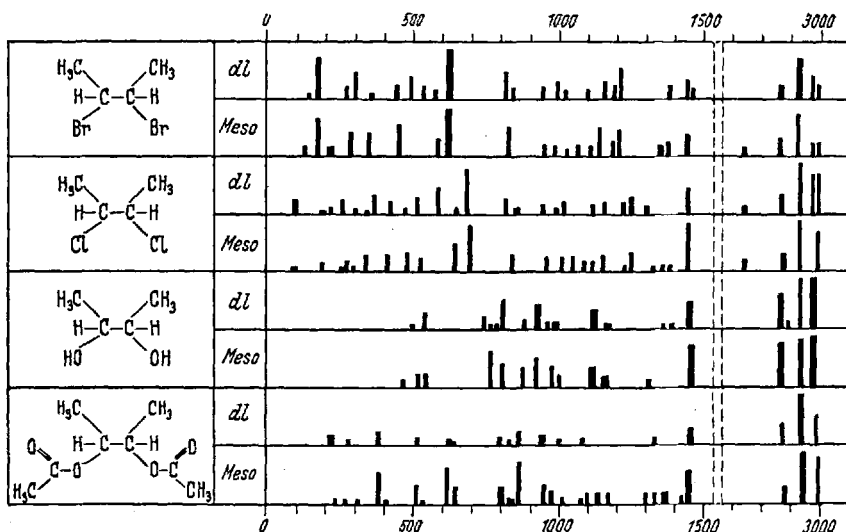


Abb. 8. Die RAMAN-Spektren von vier Paaren von Diastereomeren.

Bors, denen sich GOUBEAU und Mitarbeiter in zahlreichen Arbeiten gewidmet haben. Es zeigte sich unter anderem, daß sich drei- und vierbindiges Bor durch sehr verschiedene Werte der Kraftkonstanten auszeichnet, wobei Bor mit der Koordinationszahl 3 eine Konstante  $f_{B-Z} = 6,8 \cdot 10^5$  dyn/cm aufweist gegenüber einem Wert  $f_{B-Z} = 3,9$  bis  $5,1 \cdot 10^5$  dyn/cm des vierbindigen Bors; ein Unterschied, der sich gleichfalls in der Kraftkonstanten der Bor-Sauerstoff-Bindung widerspiegelt ( $f_{B-O} = 6,0 \cdot 10^5$  dyn/cm bei der Koordinationszahl 3,  $f_{B-O} = 3,0$  bis  $3,5 \cdot 10^5$  dyn/cm bei der Koordinationszahl 4). Diese relativ hohe Kraftkonstante des dreibindigen Bors wird durch Annahme einer  $1\frac{1}{3}$ -Bindung auf Grund einer Mesomerie gedeutet.

Das Silicium als Element der IV. Gruppe gewinnt durch die Siliconchemie (94) erneut an Bedeutung. Die von GOUBEAU (l. c.) mitgeteilten Ergebnisse werden durch neuere Veröffentlichungen ergänzt. So haben GOUBEAU und WARNCKE (58) die RAMAN-Spektren des Siliciumtetrachlorids  $SiCl_4$  und der ersten Glieder der bei der Hydrolyse von  $SiCl_4$

entstehenden Chlorsiloxane  $\text{Cl}_3\text{SiOH}$ ,  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  und  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10} + \text{Si}_5\text{O}_4\text{Cl}_{12}$  aufgenommen und diskutiert. Die bei homologen Reihen zu beobachtende Übereinstimmung der RAMAN-Spektren höherer Glieder, die in der n-Paraffin-Reihe bereits vom Hexan ab bemerkbar wird, tritt schon in den niedrigen Gliedern der Chlorsiloxane in Erscheinung. Die Durchführung des Frequenzüberganges  $\text{Cl}_3\text{SiH} \rightarrow \text{Cl}_3\text{SiD} \rightarrow \text{Cl}_3\text{SiCH}_3 \rightarrow \text{Cl}_3\text{SiOH} \rightarrow \text{Cl}_3\text{SiCl}$  dient der Zuordnung der gemessenen RAMAN-Frequenzen des Trichlorsilanols  $\text{Cl}_3\text{SiOH}$  zu den Normalschwingungen. Die Diskussion der Spektren ergibt, daß wegen der schwachen Aufspaltung der symmetrischen  $\text{Cl}_3\text{Si}$ -Schwingung ( $412 + 424 \text{ cm}^{-1}$ ) eine Spreizung des Si—O—Si-Winkels angenommen werden muß. Eine weitere

Tabelle 12. Bindungskraftkonstanten von Methylchlorsilanen (in  $10^5 \text{ dyn/cm}$ ).

| Verbindung                       | $f_{\text{SiCl}}$ | $f_{\text{SiC}}$ |
|----------------------------------|-------------------|------------------|
| $\text{SiCl}_4$ . . . .          | 3,7               |                  |
| $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ . .   | 3,8               | 2,7              |
| $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ . | 3,7               | 3,6              |
| $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ . . | 2,4               | 3,0              |
| $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ . .   |                   | 3,1              |

Stütze erfährt diese Annahme durch Vergleich mit dem Spektrum des  $\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{O}$ , bei dem ebenfalls die Symmetrie  $C_{3v}$  der  $\text{Cl}_3\text{Si}$ -Gruppe gestört wird (Aufspaltung entarteter Linien), was sich nur durch die angenommene Winkelspreizung zwanglos erklären läßt. Besonders bemerkenswert ist, daß die OH-Gruppe des Trichlorsilanols nicht die für die Alkoholgruppe typische, verschwommene Bande in der Gegend von  $3300 \text{ cm}^{-1}$  gibt. Es werden lediglich zwei scharfe RAMAN-Linien bei  $2935 (1)$  und  $2985 (1) \text{ cm}^{-1}$  gemessen, was möglicherweise auf Dimerisierung zurückzuführen ist.

Messungen und Modellrechnungen sind auch für Methyl-chlor-silane (26) durchgeführt worden. GOUBEAU und Mitarbeiter (57) weisen darauf hin, daß sich die von DUCHESNE (26) getroffene Zuordnung der Frequenzen des Trimethylchlorsilans  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  wegen einer im Vergleich mit den homologen Methyl-chlor-silanen zu hohen Kraftkonstanten  $f_{\text{SiCl}} = 5,0 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$  nicht mit ihren Ergebnissen deckt. Die für die Homologen errechneten Bindungskraftkonstanten sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Bemerkenswert ist der Gang dieser Konstanten, der einhergeht mit den Unregelmäßigkeiten der Kernabstände. Im übrigen wird für diese Moleküle Tetraederstruktur angenommen.

Beim Nickelcarbonyl hat das RAMAN-Spektrum auch zur Klärung der Struktur beigetragen (20). Das Auftreten von zwei polarisierten Linien läßt die einwandfreie Deutung als Tetraedermolekül zu.

Eine Arbeit von DELWAULLE (23) gibt ein interessantes Beispiel, wie in einem Reaktionsgemisch die chemische Zusammensetzung zweier bisher nicht isolierbarer Komponenten ermittelt werden kann. In einer Mischung von Phosphortrichlorid  $\text{PCl}_3$  und Phosphortribromid  $\text{PBr}_3$  werden RAMAN-Linien beobachtet, die keiner dieser beiden Verbindungen entsprechen. Ein Vergleich mit analog gebauten Molekülen erlaubt, sie

den Verbindungen  $\text{PCl}_2\text{Br}$  und  $\text{PClBr}_2$  zuzuschreiben, da die Frequenzen der Analoga  $\text{POCl}_2\text{Br}$  und  $\text{POClBr}_2$  denen der vorgenannten Verbindungen weitgehend entsprechen. Nachstehender Frequenzübergang möge dies veranschaulichen:

|                           |        |        |       |        |      |
|---------------------------|--------|--------|-------|--------|------|
| $\text{PCl}_3$            | 190 dp | 258 p  |       |        |      |
| $\text{POCl}_2\text{Br}$  | 161 dp | 172 p  | 242 p |        |      |
| $[\text{PCl}_2\text{Br}]$ | 149 dp | 167 p  | 230 p | ~400   | ~480 |
| $[\text{PClBr}_2]$        | 123 p  | 153 dp | 197 p | ~380   | ~400 |
| $\text{POClBr}_2$         | 130 p  | 157 dp | 210   |        | ~480 |
| $\text{PBr}_3$            | 116 dp | 162 p  | 380 p | 400 dp |      |

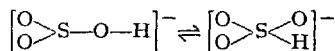
Diese Deutung wird noch bestätigt durch einen ganz entsprechenden Frequenzübergang (24)  $\text{PSCl}_3\text{--PSCl}_2\text{Br--PSClBr}_2\text{--PSBr}_3$ , wobei in diesem Fall die Verbindungen  $\text{PSCl}_2\text{Br}$  und  $\text{PSClBr}_2$  isoliert und getrennt aufgenommen werden konnten:

|                          |        |        |        |        |        |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\text{PSCl}_3$          | 172 dp | 247 dp | 430 p  | 538 dp | 753 p  |
| $\text{PSCl}_2\text{Br}$ | 150 dp | 206 p  | 230 dp | 371 p  | 493 p  |
| $\text{PSClBr}_2$        | 121 p  | 136 dp | 190 dp | 196 p  | 205    |
| $\text{PSBr}_3$          | 115 dp | 165 p  | 179 dp | 299 p  | 438 dp |

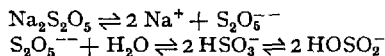
Eine gleiche Untersuchung wurde auch in der Reihe  $\text{PBr}_3\text{--PFBr}_2\text{--PF}_3\text{--POFBr}_2$  durchgeführt (22).

In dem von SIMON (157) veröffentlichten, Verbindungen der Elemente der VI. Gruppe behandelnden Referat wird versucht, die alkalische Zersetzlichkeit des Wasserstoffperoxyds zu untersuchen. Die RAMAN-Spektren des  $\text{H}_2\text{O}_2$  zeigen bei zunehmendem Verhältnis einer Mischung  $\text{KOH}:\text{H}_2\text{O}_2$  von 1:100 bis 4:1 eine Verschiebung der O—O-Frequenz  $876\text{ cm}^{-1}$ . Bis zu einem Mischungsverhältnis von 1:10 bleibt diese Frequenz konstant; steigt das Verhältnis auf 1:2 an, so tritt plötzlich eine dritte Frequenz bei  $844\text{ cm}^{-1}$  auf, die bei weiterer Alkalizugabe konstant bleibt, während  $872\text{ cm}^{-1}$ , die im Mischungsverhältnis 1:2 auf  $867\text{ cm}^{-1}$  abgesunken ist, ab 1:1 Alkali: $\text{H}_2\text{O}_2$  verschwindet. SIMON erklärt diese Erscheinung mit einer Schwächung der O—O-Bindung, die er, bezogen auf die mittlere rücktreibende Federkraft, mit rund 7% angibt.

Bei den Metabisulfiten tritt eine Frequenz bei  $2530\text{ cm}^{-1}$  auf (157), die einer S—H-Schwingung zugeordnet und als Beweis für das Vorliegen eines Tautomeriegleichgewichts



gedeutet wird. Im übrigen ließ sich bei den Pyrosulfiten ein Gleichgewicht



spektroskopisch nachweisen (157).

### III. Analytische Anwendungsmöglichkeiten des RAMAN-Effektes.

#### 1. *Methodisches.*

Für zahlreiche, vorwiegend jedoch organische Substanzgruppen stellt der RAMAN-Effekt ein ausgezeichnetes, mitunter sogar das einzige analytische Hilfsmittel dar.

Die Verwendung für analytische Probleme läßt sich ganz allgemein aus der Theorie dieses Effektes ableiten, was eingangs bereits ausgeführt wurde. Auch die Grenzen der analytischen Anwendbarkeit sind in der physikalischen Natur des RAMAN-Spektrums begründet.

Als allgemeine Gesichtspunkte lassen sich darum die folgenden herausstellen: Arbeiten im flüssigen Aggregatzustand wegen der stärkeren Störung durch das TYNDALL-Phänomen im Festkörper und der geringeren Intensität der RAMAN-Streuung in Gasen. Möglichste Unterdrückung des TYNDALL-Lichtes auch in Flüssigkeiten durch extreme Reinigung (z. B. völlige Wasserfreiheit!). Das gleiche gilt bei Fluoreszenz durch kleine Beimengungen, was häufig bei technischen Produkten zu beachten ist. Hier kann man gelegentlich durch Zugabe von Spuren weiterer Stoffe (z. B. Nitrobenzol) die Fluoreszenz unterdrücken, oder man versucht durch adsorptive Reinigungsmittel, etwa auf dem Wege geeigneter Chromatographie [H. LUTHER (102)], die Störung zu beseitigen. Gelegentlich kann man auch durch geeignete Wahl des Primärlichtes (z. B. Hg  $c = 5461 \text{ \AA}$ ) in einen Spektralbereich gehen, in dem die Fluoreszenz sich nicht mehr nennenswert bemerkbar macht. Diese letzte Methode ist bei gefärbten Substanzen überhaupt die einzige, die noch zu brauchbaren Aufnahmen führt.

Sind die Voraussetzungen für die Erlangung eines auswertbaren RAMAN-Spektrums gegeben, so richten sich die analytischen Möglichkeiten nach der jeweiligen speziellen Fragestellung. Alle hiermit zusammenhängenden Fragen hat GOUBEAU (44) bereits 1939 in einer ausführlichen Arbeit eingehend erörtert. Einem späteren Bericht (51), der hierzu, entsprechend dem erreichten Stand der RAMAN-Spektralanalyse, wesentliche Ergänzungen bot, sind folgende Gesichtspunkte entnommen.

#### 2. *Qualitative RAMAN-Spektralanalyse.*

a) *Allgemeine Gesichtspunkte.* Bei der qualitativen Analyse kann es sich darum handeln, einen Stoff auf seine Reinheit hin zu untersuchen, den Nachweis eines bestimmten Stoffes zu führen, der in einem Gemisch vorliegt, oder schließlich mehrere bzw. sämtliche Bestandteile eines Stoffgemisches zu bestimmen. Für Reinheitsprüfungen ist die Kenntnis des Spektrums der Reinsubstanz unerläßlich; sie kann jedoch mitunter an präparativen Schwierigkeiten scheitern (z. B. Isolierung eines isomeren Kohlenwasserstoffes). Eine weitere Grenze ist dadurch gesetzt, daß

sich die Isomeren homologer Reihen von bestimmten Gliedern an ramanspektroskopisch kaum mehr voneinander unterscheiden (bei den Paraffinen etwa vom Dodecan an, vgl. auch Tabelle 13). Ferner sind die Lichtstärke der Lampe, die des Spektrographen sowie die Streufähigkeit der Substanz für die Genauigkeit einer Analyse von wesentlicher Bedeutung. Die von diesen Begleitumständen und Eigenschaften abhängige qualitative Nachweisgrenze wird von GOUBEAU (l. c.) für sehr gut streuende Substanzen (z. B. eine Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe) mit 0,1% angegeben, kann aber auch nur 5% betragen. Im allgemeinen liegt sie zwischen 1 und 2%.

Ist das RAMAN-Spektrum eines Stoffes bekannt, und soll auf Grund dieses Spektrums eine Identifizierung erfolgen, so muß man sich zunächst über die Reproduzierbarkeit der gemessenen Frequenzwerte klar sein. Diese ist von der Linienbreite stark abhängig (gut arbeitende Meßmikroskope oder Komparatoren vorausgesetzt). Bei

starken, scharfen Linien wird sie im allgemeinen auf einige  $\text{cm}^{-1}$  genau sein (51), bei sehr breiten Linien kann sie um  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$  schwanken. Sucht man die Substanz in einem Stoffgemisch, so hängt die Schwankung der Genauigkeit bei der Frequenzbestimmung außerdem von den zwischenmolekularen Kräften ab. Sind die Wechselwirkungskräfte zwischen Lösungsmittel und zu untersuchendem gelösten Stoff von den Kräften zwischen den gelösten Molekeln untereinander merklich verschieden, so werden, je nach der Konzentration, ursprünglich scharfe Linien manchmal unscharf, was naturgemäß einen größeren Fehler der Frequenzermittlung bedingt. Unterscheiden sich die genannten zwischenmolekularen Kräfte nicht wesentlich, so kann mit einer Genauigkeit der Frequenzmessung von  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$  gerechnet werden.

<sup>1</sup> Es handelt sich um absolute Intensitäten, bezogen auf die Linie  $459 \text{ cm}^{-1}$  des Tetrachlorkohlenstoffs [vgl. (33)].

Tabelle 13. RAMAN-Spektren von *n*-Tetradecan und 7-Methyl-tridecan (33).

| <i>n</i> -Tetradecan<br>$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3$<br>$\text{cm}^{-1}$ | 7-Methyl-tridecan<br>$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$<br>$\text{cm}^{-1}$ |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 191 (0,020) <sup>1</sup>                                                                        | 188 (0,032)                                                                                                                      |
| 232 (0,017)                                                                                     | 235 (0,011)                                                                                                                      |
| 304 (0,010)                                                                                     |                                                                                                                                  |
|                                                                                                 | 314 (0,009)                                                                                                                      |
| 401 (0,010)                                                                                     | 409 (0,006)                                                                                                                      |
| 485 (0,011)                                                                                     |                                                                                                                                  |
| 602 (0,006)                                                                                     | 607 (0,012)                                                                                                                      |
|                                                                                                 | 747 (0,017)                                                                                                                      |
|                                                                                                 | 796 (0,028)                                                                                                                      |
| 841 (0,043)                                                                                     | 842 (0,048)                                                                                                                      |
| 879 (0,042)                                                                                     | 880 (0,048)                                                                                                                      |
| 921 (0,010)                                                                                     |                                                                                                                                  |
|                                                                                                 | 973 (0,025)                                                                                                                      |
| 1009 (0,025)                                                                                    |                                                                                                                                  |
|                                                                                                 | 1022 (0,032)                                                                                                                     |
| 1075 (0,069)                                                                                    | 1073 (0,065)                                                                                                                     |
| 1132 (0,029)                                                                                    | 1138 (0,037)                                                                                                                     |
|                                                                                                 | 1152 (0,032)                                                                                                                     |
| 1210 (0,013)                                                                                    | 1208 (0,022)                                                                                                                     |
| 1305 (0,120)                                                                                    | 1306 (0,101)                                                                                                                     |
| 1384 (0,038)                                                                                    |                                                                                                                                  |
| 1447 (0,204)                                                                                    | 1448 (0,201)                                                                                                                     |

Andere Fehlermöglichkeiten bei Messungen in Mischsystemen hängen mit dem relativ kleinen Frequenzbereich zusammen, in dem die RAMAN-Spektren liegen. Die für die Analyse in Frage kommenden RAMAN-Linien erstrecken sich in der Regel etwa von 200 bis  $1800\text{ cm}^{-1}$ , das entspricht einem Wellenlängenbereich von rund  $350\text{ Å}$ . Liegen nun noch andere Verbindungen vor, die ebenfalls RAMAN-Spektren geben, so sind zahlreiche Koincidenzmöglichkeiten gegeben. Diese wirken sich um so stärker aus, je geringer die Konzentration des gesuchten Stoffes ist. In solchen Fällen muß ein RAMAN-Spektrum vollkommen durchdiskutiert werden. Beträgt die Konzentration der gesuchten Substanz mehr als 20%, so wird in der Regel irgendeine Linie im Spektrum erscheinen, die dann für den Nachweis herangezogen werden kann.

Schließlich ist noch zu erörtern, wie weit die Zusammensetzung eines Gemisches auf Grund seines RAMAN-Spektrums ermittelt werden kann. Als Zahl der noch zu trennenden Komponenten wird 9 bis 10 angegeben (51). Wertvolle Dienste leisten bei einer solchen Analyse die charakteristischen Frequenzen, die eine gewisse Auswahl unter den bestehenden Möglichkeiten zu treffen gestatten. Daneben müssen dann andere Analysenmethoden und physikalische Daten mit zu Hilfe genommen werden, wenn eine Trennung z. B. durch fraktionierte Destillation nicht mehr möglich ist.

Ergänzend sei noch erwähnt, daß auch Angaben über den Polarisationsgrad (S. 421) der RAMAN-Linien oder ihre Intensitäten analytisch wertvoll sind. Polarisationsmessungen wurden allerdings bislang noch nicht in nennenswertem Umfang mit zur Analyse herangezogen. Oft ist das Intensitätsverhältnis der RAMAN-Linien zueinander von Bedeutung. Weist man beispielsweise eine Anzahl von RAMAN-Frequenzen in dem RAMAN-Spektrum eines Gemisches einer Verbindung mit bekanntem Spektrum zu, so müssen die Intensitätsverhältnisse der Linien im Spektrum des Gemisches annähernd denen im Spektrum der betreffenden Reinsubstanz entsprechen.

b). *Beispiele.* Nachstehend sollen einige Beispiele zeigen, in welchem Umfange heute das RAMAN-Spektrum zu einem wertvollen Hilfsmittel der qualitativen Analyse geworden ist.

In der *Chemie der Kohlenwasserstoffe* hat die Analyse von Isomeren gemischen, technischen Syntheseprodukten usw. bisher erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Mit Hilfe des RAMAN-Effektes gelingt heute in zahlreichen Fällen die Bestimmung der Komponenten verhältnismäßig leicht. So konnte LUTHER (102), (104) Mineralölgemische, wie sie in den Kogasin-Syntheseölen vorliegen, nach geeigneter Vorbehandlung analysieren. Systematische Untersuchungen lieferten eine Reihe von charakteristischen Frequenzen für 27 Kohlenwasserstoffgruppen, die eine derartige Analyse wesentlich vereinfachen und vor allem für technische Zwecke aussichtsreich machen.

Tabelle 14 zeigt das RAMAN-Spektrum eines Kogasin-Syntheseöls (I), dem das entsprechende Spektrum nach vollständiger Hydrierung gegenübergestellt wird (II). Durch diesen Kunstgriff erhält man alle gegen eine Hydrierung empfindlichen Frequenzen (III), und damit ist bereits eine teilweise Zuordnung innerhalb des sehr linienreichen Spektrums wesentlich erleichtert. Man vergleicht nun diese Linien mit den charakteristischen Frequenzen solcher ebenfalls hydrierbaren Kohlenwasserstoffe, die nach den Umständen, vielleicht auch auf Grund anderer mit physikalischen oder chemischen Methoden erhaltenen Ergebnissen als wahrscheinlichste in Frage kommen. Ganz analog verfährt man mit den gegen eine Hydrierung unempfindlichen RAMAN-Linien (Tabelle 14, II) und stellt diesen entsprechende gesättigte Kohlenwasserstoffe gegenüber. LUTHER (102) ermittelte auf diese Weise qualitativ die Zusammensetzung von *Kogasin-Syntheseöl*. a) Vor der Hydrierung: Alkylsubstituierte bzw. alkylverkettete 5- und 6-Ring-Naphthene, teilweise mit Naphthenen und Cycloolefinen verknüpfte unkondensierte Aromaten, einfach und mehrfach verzweigte Isoparaffine, an den Doppelbindungen verzweigte Olefine und Cycloolefine sowie wenig gradkettige Paraffine und Olefine. b) Nach der Hydrierung: Alkylsubstituierte bzw. alkylverkettete 5- und 6-Ring-Naphthene, einfach und mehrfach verzweigte Isoparaffine, wenig gradkettige Paraffine. Eine Photometrierung der Hauptfrequenzen dieses Öles läßt dazu noch gewisse halbquantitative Aussagen zu (S. 458).

Technisch von ähnlicher Bedeutung ist die Analyse von *Hexachlorcyclohexanen*, die in der Schädlingsbekämpfung Bedeutung erlangt haben. Da unter den Isomeren dieser Verbindung nur das  $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan insecticide Wirkung besitzt, ist die Isolierung oder Anreicherung dieses Isomeren aus dem bei der technischen Gewinnung anfallenden Produkt von äußerster Wichtigkeit. Wie S. 442 bereits erwähnt, können alle Isomeren ramanspektroskopisch einwandfrei unterschieden werden.

Schließlich sei noch auf die *Fettsynthese* hingewiesen. Die physiologisch wichtige Frage, ob die Fette verzweigte Fettsäuren enthalten, kann ebenfalls mittels RAMAN-Spektren entschieden werden (3).

Wie schon mehrfach hervorgehoben, sind gerade für die Lösung solcher technischen Probleme die charakteristischen RAMAN-Frequenzen äußerst wertvoll. In dieser Hinsicht gewinnen systematische Arbeiten über organisch-chemische Stoffklassen, wie sie für die Paraffine (70), (153), Olefine (52), Acetylene (14), Benzol- (36), (65), Naphthalin- (101) [s. auch (102) sowie Tabelle 9] und Halogenderivate vorgenommen wurden, auch für die praktische Anwendung des RAMAN-Effektes besonderen Wert.

Tabelle 14. RAMAN-Spektroskopische Analyse eines technischen Kogasin-

| I<br>Kogasin | III<br>hydrierbare<br>Frequenzen | p-Ditolyl | 1,2-Dialkyl-<br>Cyclohexane | 2,2-Alkyl-<br>äthylene |
|--------------|----------------------------------|-----------|-----------------------------|------------------------|
| 221 (2)      |                                  |           |                             |                        |
| 237 (3)      |                                  |           |                             |                        |
| 264 (3)      | 264 (3)                          |           |                             | 261 (2)                |
| 308 (2)      | 308 (2)                          |           | 293 (6)                     |                        |
| 374 (2)      | 374 (2)                          |           |                             | 384 (4)                |
| 405 (3)      |                                  |           |                             |                        |
| 443 (2)      |                                  |           |                             |                        |
| 502 (3)      | 502 (3)                          |           | 517 (6)                     |                        |
| 541 (3)      |                                  |           |                             |                        |
| 633 (3)      | 633 (3)                          | 634 (4)   |                             |                        |
| 657 (3)      | 657 (3)                          | 658 (5)   | 677 (10)                    |                        |
| 734 (3)      |                                  |           |                             |                        |
| 742 (2)      |                                  |           |                             |                        |
| 806 (7)      | 806 (7)                          |           |                             | 806 (10)               |
| 826 (2)      |                                  | 825 (5)   |                             |                        |
| 861 (3)      |                                  |           |                             |                        |
| 896 (5)      |                                  |           |                             |                        |
| 929 (7)      |                                  |           |                             |                        |
| 963 (7)      |                                  |           |                             |                        |
| 1011 (3)     | 1011 (3)                         | 1022 (2)  |                             | 1002 (2)               |
| 1044 (5)     |                                  |           |                             |                        |
| 1084 (5)     | 1084 (5)                         |           | 1087 (10)                   |                        |
| 1103 (3)     | 1103 (3)                         |           |                             | 1112 (2)               |
| 1129 (3)     | 1129 (3)                         |           |                             |                        |
| 1191 (8)     |                                  |           |                             |                        |
| 1275 (6)     | 1275 (6)                         | 1281 (8)  | 1274 (6)                    |                        |
| 1303 (10)    |                                  |           |                             |                        |
| 1346 (3)     |                                  |           |                             |                        |
| 1387 (3)     |                                  |           |                             |                        |
| 1409 (6)     | 1409 (6)                         | 1420 (2)  | 1423 (10)                   | 1414 (8)               |
| 1436 (10)    |                                  |           |                             |                        |
| 1460 (10)    |                                  |           |                             |                        |
| 1515 (6)     |                                  |           |                             |                        |
| 1550 (6)     | 1550 (6)                         | 1520 (5)  |                             |                        |
| 1573 (2)     | 1573 (2)                         |           |                             |                        |
| 1598 (1)     | 1598 (1)                         | 1613 (9)  |                             |                        |
| 1654 (6)     | 1654 (6)                         |           |                             | 1653 (12)              |
| 1690 (3)     | 1690 (3)                         |           | 1685 (12)                   |                        |

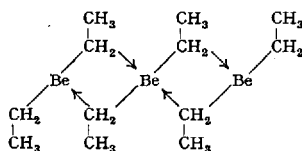
c) Anwendung in der präparativen Chemie. Weiterhin vermag das RAMAN-Spektrum in der anorganischen, vor allem aber in der organischen präparativen Chemie wertvolle Dienste zu leisten. GOUBEAU und RODEWALD (55) zogen bei der präparativen Darstellung des *Berylliumdiäthyls*  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  den RAMAN-Effekt zur Prüfung des Reaktionsproduktes

*Syntheseöls.* (Frequenzen in  $\text{cm}^{-1}$ , geschätzte Intensitäten in Klammern.)

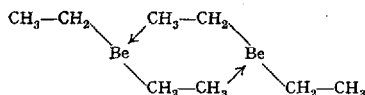
| II<br>Kogasin<br>(hydriert) | n-Paraffine | 2-Isoparaffine | 2,2-Iso-Paraffine | 1,2-Dialkylcyclohexane |
|-----------------------------|-------------|----------------|-------------------|------------------------|
| 226 (3)                     |             |                |                   |                        |
| 422 (2)                     | 402 (2)     | 409 (2)        | 487 (2)           |                        |
| 487 (2)                     |             |                |                   |                        |
| 542 (2)                     |             |                |                   |                        |
| 603 (1)                     |             |                |                   | 630 (7)                |
| 753 (2)                     |             | 760 (2)        | 746 (8)           | 760 (7)                |
| 830 (1)                     | 830 (4)     | 810 (6)        | 829 (4)           | 849 (5)                |
| 861 (1)                     | 865 (4)     |                |                   |                        |
| 894 (2)                     | 895 (4)     |                |                   |                        |
| 938 (2)                     |             | 902 (3)        | 930 (8)           | 936 (7)                |
| 1042 (2)                    | 1035 (3)    | 1036 (2)       | 1030 (3)          |                        |
| 1069 (2)                    | 1075 (5)    | 1080 (2)       |                   | 1057 (7)               |
| 1159 (5)                    | 1135 (3)    | 1145 (5)       |                   | 1165 (5)               |
| 1206 (2)                    |             |                | 1212 (6)          | 1213 (5)               |
| 1260 (2)                    |             |                | 1250 (5)          | 1244 (7) + 1262 (7)    |
| 1302 (7)                    | 1300 (8)    | 1307 (4)       | 1315 (2)          | 1325 (3)               |
| 1347 (3)                    |             | 1344 (5)       | 1350 (1)          | 1365 (7)               |
| 1361 (3)                    |             |                |                   |                        |
| 1378 (2)                    |             |                |                   |                        |
| 1440 (10)                   |             |                |                   |                        |
| 1463 (10)                   |             |                |                   |                        |

heran, das sie bei der Umsetzung einer ätherischen Beryllium-chlorid-lösung mit Äthylmagnesiumbromid unter einer Stickstoffatmosphäre erhielten. Sie konnten feststellen, daß das Beryllium-diäthyl nicht monomolekular, sondern als Assoziatkomplex vorliegt. Hierfür spricht die gegenüber der theoretischen Erwartung sehr viel höhere Linienzahl

seines RAMAN-Spektrums. Aus der großen Breite der CH-Frequenzen wird auf unpolare Wasserstoffbindung geschlossen. Dem assoziierten Beryllium-diäthyl werden nachstehende Formeln gegeben:



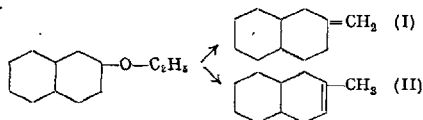
oder



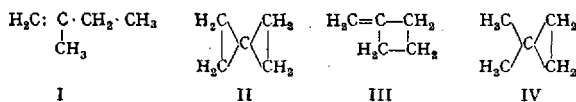
Auch bei der präparativen Darstellung der *Methylchlorsilane* (57) lassen sich Dimethyl-dichlorsilan  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  und Methyltrichlorsilan  $(\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$  nebeneinander nachweisen; Versuche, die günstigsten Reaktionsbedingungen für die Darstellung von Trimethyl-chlorsilan  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  aus Siliciumtetrachlorid  $\text{SiCl}_4$  und GRIGNARD-Verbindung zu erhalten, wurden mittels RAMAN-Spektren verfolgt.

Bei der *Kondensation von Äthylbenzol und Isobutylalkohol* unter Einwirkung von Schwefelsäure sowie von Äthylbenzol und Isobutylchlorid mit Eisen-III-chlorid (133) entsteht p-tert.-Butyl-äthylbenzol, das als solches durch Vergleich seines RAMAN-Spektrums mit dem eines durch Hydrierung von p-tert.-Butyl-acetophenon erhaltenen Präparats identifiziert werden konnte.

In dem Reaktionsgemisch, das bei der thermischen Zersetzung von  $\beta$ -Äthoxy-dekahydronaphthalin anfällt, ließen sich  $\beta$ -Methenyl-dekahydronaphthalin (I) und  $\beta$ -Methyl-1,4,5,6,7,8,9,10-octohydronaphthalin (II) vor allem durch die RAMAN-Frequenzen  $1654\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1672\text{ cm}^{-1}$  bestimmen (110).



Ein interessantes Beispiel bietet schließlich noch die Untersuchung der bei der Debromierung von *Tetrabrompentaerythrit* entstehenden Produkte (56). Die eingehende Diskussion der RAMAN-Spektren von drei verschiedenen siedenden Fraktionen führte zum Nachweis von 2-Methyl-buten-(1) (I), Spiropentan (II), Methenyl-cyclobutan (III) und 1,1-Dimethyl-cyclopropan (IV):



Die Spektren von Methenyl-cyclobutan, Cyclobutanon, Cyclobutan sowie die charakteristischen Frequenzen disubstituierter Äthylene wurden einander gegenübergestellt und zum Vergleich herangezogen.

Ähnlich verwendeten LUTHER und WÄCHTER (105) die RAMAN-Spektren zur Reinheitsprüfung verschiedener Tetralin-Fractionen sowie synthetisch dargestellter alkylierter Naphthaline. Sie benutzten die Frequenz  $760\text{ cm}^{-1}$ , die „totalsymmetrische Gerüstschwingung“, um  $\alpha$ -Substitutionsprodukte zu erkennen. Ihre Analysengenauigkeit betrug 1 bis 2%.

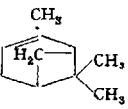
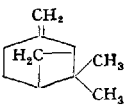
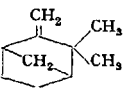
d) *Naturstoffe und physiologische Probleme.* Über spezifisch physiologische Fragen liegen bisher nur sehr wenige Versuche vor, die von GOUBEAU (51) bereits diskutiert worden sind und an Eiweißhydrolysaten mit einigem Erfolg vorgenommen wurden. Entscheidend ist, daß die zur Verfügung stehenden Substanzmengen meist nur in geringen Mengen vorliegen und sich daher dem Nachweis entziehen. In solchen Fällen jedoch, in denen man die zu untersuchenden Stoffe auf eine Konzentration von etwa 3 bis 5 % anreichern kann, bestehen auch hier analytische Anwendungsmöglichkeiten; vorausgesetzt ist freilich die einwandfreie optische Beschaffenheit der zu prüfenden Substanzen oder Lösungen. Bequemes Arbeiten erfordert etwa  $1\text{ bis }5\text{ cm}^3$  Substanz, doch kommt man unter bestimmten Voraussetzungen auch mit wesentlich geringeren Mengen aus, wie VACHER (167) kürzlich zeigen konnte (S. 469).

Bezüglich der Behandlung von Naturstoffproblemen liegt heute schon ein etwas größeres Versuchsmaterial vor. Zwei grundsätzliche Möglichkeiten zeichnen sich hierbei ab: 1. Die isolierten Naturstoffe werden unmittelbar geprüft, wobei mit Hilfe der charakteristischen Frequenzen das Vorhandensein und die Lage von Mehrfachbindungen, funktionellen Gruppen, bestimmten Ringen oder Ringsystemen bzw. Substituenten erforscht wird. 2. Der spektroskopischen Untersuchung geht ein chemischer Abbau voran. Die Konstitutionsaufklärung kompliziert gebauter Verbindungen allein mit Hilfe der Molekülspektren ist jedoch aus den bereits besprochenen Gründen unmöglich.

Die Untersuchung zahlreicher *Terpene*, um die sich besonders die französische Schule verdient gemacht hat [vgl. (28), (72)], bietet ein schönes Beispiel dafür, wie solche komplizierteren Stoffe durch ihre RAMAN-Spektren unterschieden werden können (96). Ferner hat z. B. LOMBARD (100) die RAMAN-Spektren von Cineol-1,8, Cineol-1,4 sowie verschiedenen Pinolpräparaten gemessen. Auch die Arbeit von HOPFIELD und Mitarbeitern (75) über cis- und trans-allo-Ocimen fällt in diesen Rahmen. Tabelle 15 zeigt als Beispiel die RAMAN-Spektren einiger isomerer Terpene  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , die sich lediglich durch die Lage der Doppelbindung und der Substituenten voneinander unterscheiden.

Die Spektren sind, wie aus der Tabelle deutlich ersichtlich, vor allem bezüglich einiger ihrer intensiven und intensivsten Linien sehr verschieden. Es sei auch auf die Empfindlichkeit der  $\text{C}=\text{C}$ -Frequenz um

Tabelle 15. Die RAMAN-Spektren einiger isomeren Terpene  $C_{10}H_{16}$  (96).

| $\alpha$ -Pinen                                                                   | $\beta$ -Pinen                                                                    | Camphen                                                                           |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |
| 134 (3)                                                                           |                                                                                   |                                                                                   |
| 207 (2)                                                                           |                                                                                   |                                                                                   |
| 260 (3)                                                                           |                                                                                   | 237 (3 Bd)                                                                        |
| 307 (2)                                                                           | 296 (2b)                                                                          | 287 (3)                                                                           |
| 334 (1)                                                                           | 327 (2b)                                                                          |                                                                                   |
| 389 (3)                                                                           | 388 (1)                                                                           |                                                                                   |
| 425 (2)                                                                           |                                                                                   | 437 (2)                                                                           |
| 465 (2)                                                                           | 462 (2b)                                                                          |                                                                                   |
| 485 (3)                                                                           | 480 (2)                                                                           |                                                                                   |
| 566 (4)                                                                           | 552 (3)                                                                           |                                                                                   |
| 622 (3)                                                                           |                                                                                   |                                                                                   |
| 668 (7)                                                                           | 643 (5)                                                                           | 643 (6)                                                                           |
|                                                                                   |                                                                                   | 672 (6)                                                                           |
| 774 (4)                                                                           | 713 (1)                                                                           |                                                                                   |
| 820 (2)                                                                           | 769 (2)                                                                           |                                                                                   |
| 845 (5)                                                                           | 814 (2)                                                                           | 825 (1)                                                                           |
| 888 (1)                                                                           | 849 (4)                                                                           |                                                                                   |
| 906 (3)                                                                           | 875 (4)                                                                           | 889 (6)                                                                           |
| 931 (2)                                                                           | 923 (2)                                                                           | 932 (7)                                                                           |
|                                                                                   | 946 (2)                                                                           |                                                                                   |
| 952 (5)                                                                           |                                                                                   | 966 (4)                                                                           |
| 996 (1)                                                                           |                                                                                   |                                                                                   |
| 1017 (1)                                                                          | 1010 (3)                                                                          |                                                                                   |
| 1045 (4)                                                                          | 1046 (2)                                                                          | 1053 (3b)                                                                         |
| 1070 (0)                                                                          |                                                                                   |                                                                                   |
| 1085 (5)                                                                          | 1094 (3)                                                                          |                                                                                   |
| 1129 (2)                                                                          | 1130 (5b)                                                                         | 1115 (3b)                                                                         |
| 1169 (4)                                                                          |                                                                                   |                                                                                   |
| 1184 (3)                                                                          | 1184 (5b)                                                                         |                                                                                   |
| 1207 (1)                                                                          |                                                                                   | 1210 (1b)                                                                         |
|                                                                                   | 1219 (5b)                                                                         |                                                                                   |
| 1223 (3)                                                                          |                                                                                   |                                                                                   |
|                                                                                   | 1253 (3)                                                                          |                                                                                   |
| 1269 (4)                                                                          | 1298 (2b)                                                                         |                                                                                   |
| 1306 (3)                                                                          |                                                                                   |                                                                                   |
| 1331 (3)                                                                          |                                                                                   |                                                                                   |
| 1377 (4)                                                                          |                                                                                   |                                                                                   |
|                                                                                   | 1411 (2b)                                                                         |                                                                                   |
| 1435 (5)                                                                          | 1431 (2b)                                                                         | 1430 } (8 Bd)                                                                     |
| 1445 (3)                                                                          |                                                                                   | 1467 }                                                                            |
| 1468 (2)d?                                                                        |                                                                                   |                                                                                   |
| 1660 (6)                                                                          | 1639 (5)                                                                          | 1672 (10)                                                                         |

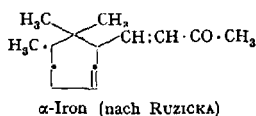
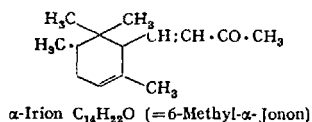
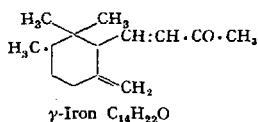
$1650\text{cm}^{-1}$  gegenüber Substitutionen hingewiesen, die sich bei einem Vergleich von  $\beta$ -Pinen mit Camphen ( $1639$  bzw.  $1672\text{cm}^{-1}$ ) deutlich zeigt.

EDSALL (31) untersuchte die RAMAN-Spektren einiger Aminosäuren und verglich sie mit ihren Hydrochloriden. Er stellte dabei folgende Regelmäßigkeiten fest: Verbindungen mit undissoziierten Carboxylgruppen machen sich in wäßrigen Lösungen durch Frequenzen bei  $1720$  bis  $1750\text{cm}^{-1}$  bemerkbar; in den reinen flüssigen Fettsäuren treten Frequenzen bei  $1660\text{cm}^{-1}$  auf. Die Ionisation der Carboxylgruppen kann durch das Erscheinen von RAMAN-Linien bei  $1400\text{cm}^{-1}$ , gelegentlich auch bei  $1330\text{cm}^{-1}$  erkannt werden. Außerdem wies er nach, daß bei  $2840$ ,  $2980$  und  $3040\text{cm}^{-1}$  (mitunter auch noch eine 4. Linie bei  $2925\text{cm}^{-1}$ ) charakteristische RAMAN-Linien existieren, die für solche Verbindungen typisch sind, die an einem positiv geladenen Stickstoffatom  $N^+$  eine oder mehrere  $\text{CH}_3$ -Gruppen gebunden enthalten. Dabei wächst das Intensitätsverhältnis  $I(3040):I(2980)$  mit der Zahl der an  $N^+$  gebundenen Methylgruppen. Im einzelnen wurden folgende Spektren aufgenommen: Sarcosin (I), Betain (II), Cholinchlorid (III), Dimethyl-phenylbetain (IV), Pyridin-Ion (V) sowie die

HCl-Salze von I, II, IV und Pyridin-betain, ferner Äthanolamin-Hydrochlorid und Äthylendiamin-2 HCl.

Für einige *Lactone* wurden gleichfalls Spektren aufgenommen (140) und einige charakteristische Linien gefunden.

Umfangreiche Messungen an *flüchtigen Pflanzenstoffen*, aus denen Irone, Jonone u. a. isoliert und im RAMAN-Effekt auf ihre Struktur hin untersucht wurden, gehen auf NAVES und Mitarbeiter [(115) bis (128)] zurück. Zum Teil fanden die Aufnahmen auch nach chemischen Umwandlungen solcher Naturstoffe statt. Als typisch hierfür erwähnen wir eine neuere Veröffentlichung dieser Forscher (123). Darin wird gezeigt, daß die  $\alpha$ -Irone, die sie aus Iris-Essenzen isolierten, auf Grund ihrer RAMAN-Spektren keine Cycloheptenstruktur besitzen, wie sie RUZICKA vorgeschlagen hat. Denn einmal zeigt das Hydrierungsprodukt Dihydro- $\alpha$ -irol die gleiche C=C-Frequenz wie Dihydro- $\alpha$ -ionol ( $1672\text{ cm}^{-1}$ ); zum anderen müßte bei cycloheptenischer Struktur eine C=C-Frequenz zwischen  $1642$  und  $1651\text{ cm}^{-1}$  auftreten, wie an einem Trimethyl-cyclohepten (122) gezeigt werden konnte. Ferner ergab sich, daß man  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Iron,  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Dihydro-irol sowie  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Dihydro-iron eindeutig zu unterscheiden vermag. Die Unterscheidung von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Iron wird



durch ihre Hydrierungsprodukte ermöglicht, bei denen die Doppelbindung in der Seitenkette fortfällt. Es bleiben dann lediglich die Doppelbindungen in den unterschiedlichen Gruppierungen  $>\text{C}=\text{CH}_2$  ( $\gamma$ ) bzw.  $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$  ( $\alpha$ ), die sich durch die charakteristische Frequenz sehr gut nebeneinander erkennen lassen.

Schließlich sei noch auf eine Arbeit von SPEDDING und STAMM (159) hingewiesen, die  $\alpha$ -d-Glucose und  $\beta$ -d-Glucose untersucht haben. Die an Krystallpulvern gewonnenen RAMAN-Spektren zeigen einen deutlichen Unterschied, indem eine ziemlich starke Frequenz bei  $842\text{ cm}^{-1}$  nur bei der  $\alpha$ -d-Glucose auftritt; die Gegend der OH-Schwingungen zeigt für die  $\alpha$ -d-Glucose nur eine Linie, für die  $\beta$ -d-Glucose eine Bande. In wäßriger Lösung ist das Gleichgewicht zwischen beiden Formen auch in den Spektren erkenntlich; die zu erwartenden OH-Banden treten auf. Eindeutige theoretische Schlüsse können aus diesen Ergebnissen allerdings noch nicht gezogen werden, bevor weitere Messungen, vor allem des Depolarisationsgrades vorliegen.

### 3. Quantitative RAMAN-Spektralanalyse.

a) *Allgemeines.* Für die quantitative RAMAN-Spektralanalyse gelten dieselben allgemeinen Voraussetzungen wie für die qualitative Analyse. Sie stellt jedoch noch größere Ansprüche an die experimentelle Technik und an die Sorgfalt der Auswertung.

Ausgehend von der Annahme, daß die Streuintensität einer Substanz in erster Näherung proportional ihrer Konzentration ist, werden allgemein die Linienschwärzungen zur Konzentrationsbestimmung herangezogen. Eine halb-quantitative Aussage läßt sich bereits aus den geschätzten Linienintensitäten gewinnen. Man wird etwa abschätzen können, ob gewisse Substanzen, deren RAMAN-Spektren natürlich bekannt sein müssen, als Haupt- oder Nebenbestandteil oder als Spur in einem Gemisch vorhanden sind.

Exaktere Angaben setzen eine möglichst genaue Bestimmung der Liniestärke voraus. Im allgemeinen arbeitet man mit der photographischen Platte (über eine photoelektrische Methode wird S. 475 f. berichtet). Aus der für die quantitative Emissions-Spektralanalyse gut durchgearbeiteten Methodik waren nun zunächst eine Reihe von Bedingungen bekannt, die von GOUBEAU und THALER (45) systematisch auf breiter experimenteller Grundlage nachgeprüft wurden. Dabei zeigte sich, daß die relativ bequeme Messung von Linienschwärzungen, die bei der Emissionsspektrographie zu recht guten Ergebnissen führt, bei der RAMAN-Analyse nur ungenaue Werte liefert. Als Störung erweist sich hier besonders der nie ganz zu vermeidende Untergrund, dessen Intensität sich durch sehr sorgfältige Reinigung der Substanzen und durch eine möglichst niedrige Betriebsspannung der Hg-Lampe allerdings verringern läßt, aber nicht reproduzierbar konstant ist. Als weitere Fehlerquelle kommt nämlich die Inkonzanz der Lichtquelle hinzu, deren Beseitigung einen sehr großen apparativen Aufwand notwendig macht (s. S. 476). Zudem ist es bei der RAMAN-Analyse, im Gegensatz zur Emissions-Spektralanalyse, nicht ohne weiteres möglich, stets ein Linienpaar zu finden, bei dem die Schwärzungen beider Linien im linearen Bereich der Schwärzungskurve liegen, eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Methode.

GOUBEAU und THALER fanden nun, daß das *Verhältnis der wahren Intensitäten* zweier Linien wesentlich bessere Resultate ergibt. Hierzu ist die Kenntnis der Schwärzungskurve der photographischen Platte nötig. Mißt man mit einem Photometer die Linienschwärzung sowie die Schwärzung des zugehörigen Untergrundes und entnimmt der Schwärzungskurve der Platte die zugehörigen Intensitäten, so erhält man aus der Differenz der Gesamtlinienintensität  $J_g$  und der Untergrundintensität  $J_u$  die wahre Intensität der RAMAN-Linie  $J_r$ :

$$J_g - J_u = J_r.$$

Das Verhältnis solcher wahren Intensitäten zweier RAMAN-Linien  $J'_r : J''_r$  erwies sich weiterhin als unabhängig vom Untergrund und auch in weiten Grenzen als unabhängig von der Belichtungszeit. Das Gesamtergebnis aller auf diese Weise vorgenommenen Untersuchungen an vier verschiedenen binären Gemischen zeigt Tabelle 16.

Tabelle 16. *Quantitative RAMAN-Spektralanalyse an verschiedenen binären Gemischen.*

| System <sup>1</sup> | Linienpaare |        |           |                     |                           | Analysen |        |           |
|---------------------|-------------|--------|-----------|---------------------|---------------------------|----------|--------|-----------|
|                     | Zahl        | Fehler |           | mittlere Abweichung | Abweichung vom Mittelwert | Zahl     | Fehler |           |
|                     |             | max.   | mittlere  |                     |                           |          | max.   | mittlere  |
| 1                   | 128         | 4,4    | $\pm 1,2$ | + 0,1               | $\pm 1,1$                 | 23       | 1,3    | $\pm 0,6$ |
| 2                   | 77          | 9,0    | $\pm 3,2$ | + 0,5               | $\pm 2,8$                 | 7        | 2,2    | $\pm 1,3$ |
| 3                   | 104         | 12,0   | $\pm 2,8$ | - 0,9               | $\pm 2,8$                 | 8        | 1,8    | $\pm 1,0$ |
| 4                   | 33          | 7,0    | $\pm 1,9$ | + 1,4               | $\pm 0,9$                 | 11       | 4,3    | $\pm 1,9$ |
| Gesamtmittel        | 342         |        | $\pm 2,2$ | + 0,3               | $\pm 1,6$                 | 49       |        | $\pm 1,1$ |

<sup>1</sup> System Nr. 1: Amylenhydrat—tert.-Butanol; System Nr. 2: Benzol—Toluol. System Nr. 3: Cyclohexan—Benzol; System Nr. 4: Cyclohexan—Methylcyclohexan.

Daß sich die Analysenfehler durch Mittelwertbildung über mehrere Messungen verringern lassen, zeigt, daß der Methode keine systematischen Fehler mehr anhaften. Zur guten Mittelwertbildung genügen bereits vier gut auswertbare Linienpaare. Man erhält so im allgemeinen eine mittlere Genauigkeit von etwa 1%, wobei einzelne Fehler selten 4% überschreiten werden. Einen größeren Aufwand an Zeit und Material erfordert allerdings die Anfertigung von entsprechenden Eichkurven.

Dagegen braucht man nicht für jede belichtete Photoplatte eine Schwärzungskurve aufzunehmen. Bei gleicher Plattensorte und -emulsion ändert sich die einmal festgelegte Schwärzungskurve nicht, wenn die Entwicklungszeiten und die Entwicklerbadtemperatur peinlich konstant gehalten werden (letzte auf 0,1°). Es empfiehlt sich weiterhin, die Belichtungsdauer so zu wählen, daß die Schwärzungen der zu photometrierenden Linien möglichst zwischen 0,2 und 1,8 liegen. Fehler können schließlich noch durch ungenaues Photometrieren (richtige Bestimmung der Untergrundintensität, Verhältnis der Linienbreite zur Spaltbreite der Photozelle) sowie durch unsaubere Spektren entstehen.

b) *Spezielle neuere Methoden.* Diese systematischen Untersuchungen wurden von OTTING (131) fortgeführt. Er erprobte verschiedene Analyseverfahren, die vor allem auf Vereinfachung der Eichkurvenbestimmung abzielten [vgl. auch (51)], an binären Gemischen von Methylcyclohexan-Toluol, Isooctan-Methylcyclohexan und Isooctan-Toluol sowie an ternären Gemischen von Isooctan-Methylcyclohexan-Toluol. Besonderes Augenmerk wurde auf die Abhängigkeit der Streufähigkeit einer Substanz vom Lösungspartner gerichtet, auf die schon GOUBEAU und THALER (l. c.) hingewiesen haben. OTTING konnte nun den Verlauf von Streufähigkeitskurven, die aus der Abhängigkeit des Intensitäts-

verhältnisses zweier, verschiedenen Substanzen zugehörigen RAMAN-Linien von dem jeweiligen Konzentrationsverhältnis resultieren, durch eine empirische Formel gut beschreiben. Da in diese Formel aber einige Konstanten eingehen, denen man bisher keine physikalische Bedeutung zumessen kann, ist sie noch nicht für die Vorausberechnung von Streufähigkeitskurven verwendbar. Eine zuverlässige Streufähigkeitsformel würde die Anfertigung von Eichkurven entbehrlich machen, die zeitraubend und manchmal gar nicht möglich ist, weil sich die betreffenden Stoffe nicht rein darstellen lassen. Im übrigen bestätigte OTTING die Ergebnisse von GOUBEAU und THALER. Die Analysengenauigkeit ergibt sich aus der Messung von 3348 Linienpaaren bei binären und von 1015 Linienpaaren bei ternären Gemischen zu rund 2%.

Eine wesentliche apparative Neuerung geht ebenfalls auf OTTING (l.c.) zurück, die sog. „Doppelröhrchenmethode“. Mit einer einzigen Lichtquelle wird durch zwei dicht übereinander angeordnete RAMAN-Röhrchen ein Doppelspektrum auf der Photoplatte erzeugt, wodurch die Belichtungsbedingungen für beide Flüssigkeiten genau gleich sind. Man kommt auf diese Weise bequem zu vergleichbaren Intensitäten zweier oder mehrerer Analysenlinien. Ungenauigkeiten im Strahlengang werden durch Vertauschen der Röhrchen mit einer zweiten Aufnahme eliminiert. Die Ableitung von Eichkurven ist dann verhältnismäßig einfach: Man nimmt gleichzeitig die Spektren der zwei in Frage kommenden Reinsubstanzen auf und mißt die Intensitäten von Vergleichslinien. Lineare Abhängigkeit der Linienintensität von der Konzentration vorausgesetzt, lassen sich in Gemischen dieser beiden Substanzen, die dann in einem einfachen Röhrchen untersucht werden, die relativen Konzentrationen bestimmen.

GERDING und VAN DER VET (38) verwenden gleichfalls das Verhältnis der wahren Intensitäten zweier Analysenlinien, um die Konzentration der Komponenten eines binären Gemisches von Penten-(1) und 2-Methylbuten-(1) bzw. eines ternären Gemisches von trans-Penten-(2), cis-Penten-(2) und 2-Methylbuten-(2) zu bestimmen. Da nicht alle sieben möglichen Isomeren des Pentens nebeneinander bestimmt werden können, empfehlen die Verfasser eine Destillation in vier Fraktionen. Aus dem binären Gemisch, dessen Zusammensetzung sie variierten [etwa 10 bis rund 70% Penten-(1)], berechneten sie die Streufähigkeitskurve, wobei die Abweichungen von der Linearität relativ gering waren. Die Genauigkeit bei der Analyse des ternären Gemisches betrug im Mittel aus acht Messungen (verschiedene Kombinationen von fünf Linienpaaren) 0,8 bis 1,6%. Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß die Zusammensetzung der analysierten Mischung — 27,4% trans-Penten-(2), 32,4% cis-Penten-(2) und 40,2% 2-Methylbuten-(2) — eine hohe Analysengenauigkeit besonders begünstigte.

Ähnliche Angaben über die Analysegenauigkeit machen STAMM (161) sowie ROSENBAUM und Mitarbeiter (147). STAMM nennt einen Fehler von 2% bei der Analyse der Gemische von drei isomeren Xylole allein oder mit Styrol nach Eichkurven. ROSENBAUM und Mitarbeiter verwendeten die Linienschwärzungen zur Untersuchung eines Analysengemisches der drei Xylole mit Äthylbenzol und erreichten eine Genauigkeit von 1% innerhalb eines — recht günstigen — Konzentrationsbereiches von 5 bis 85%.

DUYCKAERTS und MICHEL (29) untersuchten die Genauigkeit eines anderen Analysenverfahrens, der Messung der „Photometerbreite“ („largeur photométrique“), dessen Anwendung auf RAMAN-Spektren schon auf DEBEFVE (21) zurückgeht. Als maßgeblich für die Konzentration eines gesuchten Stoffes gilt die Breite einer photometrischen Analysenlinie *A*, die in der Höhe einer benachbarten, schwächeren Bezugslinie *B* einer anderen Mischungskomponente gemessen wird (s. Abb. 9). Ihre Ergebnisse sind die folgenden. 1. Untersuchungen über den Einfluß der Spaltbreite des Spektrographen: Gemessen wurde die Photometerbreite *l* der  $\text{CCl}_4$ -Linie 459 *e* in Höhe der Linie 790 *e*. Bei einer Variation der Spaltbreite von 50 bis 150  $\mu$  erwies sich die Photometerbreite innerhalb der Meßgenauigkeit des verwendeten Zeiß-Photometers ( $\pm 1,5 \mu$ ) als konstant. Erst von einer Spaltbreite von 200  $\mu$  an traten größere Fehler auf. 2. Abhängigkeit der Photometerbreite *l* von der Expositionsdauer: An verschiedenen Mischungen von  $\text{CCl}_4$  mit Cyclohexan ( $\sim 5$  bis 20 Mol-%  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) ergaben sich folgende mittlere Abweichungen bei Belichtungszeiten von 30 bzw. 60 sec: bei Mischungen von 5,08 Mol-% = 0%; 9,80 Mol-% = 1,8%; 14,94 Mol-% = 1,2% und 20,06 Mol-% = 1,3%. Gemessen wurden die Photometerbreiten der  $\text{CCl}_4$ -Linien 459 *e*, 313 *e* und 217 *e* in bezug auf die maximale Schwärzung der Cyclohexanlinie 2858  $\text{cm}^{-1}$ . Auch diese Meßresultate liegen im allgemeinen innerhalb der Meßgenauigkeit. 3. Die Untersuchung der Abhängigkeit von der optischen Justierung, der Lampenintensität und der Stärke des Untergrundes fiel zwar nicht so günstig aus, doch halten sich die Ergebnisse innerhalb einer mittleren Fehlergrenze von 4 bis 6%, bezogen auf die Konzentration.

Auch bei diesen Untersuchungen wurden solche Mischungen geprüft, deren Mischungsverhältnisse in einem für die quantitative RAMAN-Spektralanalyse sehr günstigen Konzentrationsbereich liegen. Die überraschend kleinen Analysenfehler werden im wesentlichen auf diesen Umstand zurückzuführen sein.

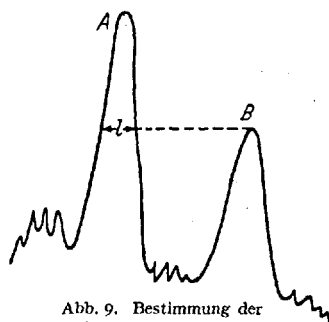


Abb. 9. Bestimmung der Photometerbreite *l*.

Alle bisher besprochenen Verfahren erlauben zwar, die *relativen* Konzentrationen zu bestimmen. Um jedoch die *absolute* Konzentration zu erhalten, ist die Kenntnis *sämtlicher* Komponenten des untersuchten Gemisches erforderlich. Wenn man dagegen die *absoluten Intensitäten* von Analysenlinien verwendet, lassen sich quantitative Analysen unabhängig von eventuell noch vorhandenen Gemischpartnern durchführen, vorausgesetzt daß die Linienintensitäten den Konzentrationen proportional sind.

Zwei Methoden zur Bestimmung der absoluten Intensitäten sind bisher erprobt worden. Die erste verwendet die auf S. 460 beschriebene Methode der Doppelröhrchen. WICKERT (168) zeigte nämlich, daß beim Füllen des einen Röhrchens mit dem Analysengemisch, des anderen mit dem reinen Stoff, dessen Konzentration in dem Gemisch ermittelt werden soll, brauchbare Intensitätsverhältnisse einer herausgegriffenen charakteristischen Linie im Gemisch und in der Reinkomponente dadurch erhalten werden können, daß durch Normierung der Intensität der Reinkomponente auf die Intensität der Komponente in der Mischung geschlossen werden kann. Es genügt nun, die so erhaltene Absolutintensität als der Konzentration im Gemisch proportional anzusetzen. Freilich zeigte sich bei den WICKERTschen Versuchen, daß gelegentlich Abweichungen — nach beiden Richtungen — von der Proportionalität auftreten, deren Größe noch von der Natur der übrigen Komponenten abhängt (s. S. 435 f); jedoch kann man hiervon bei der praktischen Durchführung von Analysen häufig absehen, da sie sich in bescheidenen Grenzen zu halten pflegen.

Die zweite Methode wurde in Amerika ausgearbeitet und verwendet eine mit erheblichen apparativen Mitteln konstant gehaltene Lichtquelle (33). D. H. RANK und Mitarbeiter beziehen die Intensitäten der Analysenlinien aller von ihnen untersuchten Stoffe (172 Kohlenwasserstoffe) auf die Linie  $459\text{ cm}^{-1}$  des Tetrachlorkohlenstoffs, die vor und nach jeder Analysenaufnahme unter reproduzierbaren Bedingungen mit aufgenommen wird. Als Empfänger benutzen sie keine Photoplatte, sondern eine photoelektrische Verstärkereinrichtung (S. 475) und automatische Registrierung. Alle der photographischen Platte anhaftenden Mängel werden dadurch vermieden. Tabelle 17 gibt zwei Beispiele für die erreichte Analysengenauigkeit.

Besonderen Wert gewinnt diese amerikanische Arbeit noch dadurch, daß für die Hauptlinien aller 172 untersuchten Kohlenwasserstoffe (76 Paraffine, 29 Olefine, 3 Diolefine, 30 Aromaten, 32 Naphthaline und 2 andere Kohlenwasserstoffe) die absoluten Intensitäten mitgeteilt sind, die sich unmittelbar für die quantitative Analyse verwerten lassen. In einer anderen Publikation gibt RANK (142) noch Umrechnungs-

Tabelle 17. *Quantitative RAMAN-Analyse von zwei Kohlenwasserstoffgemischen mit Hilfe eines selbstregistrierenden Gitterspektrographen (33).*

| Verbindungen                 | A<br>Theoretische Zusammensetzung<br>(Vol.-%) | B<br>Spektrographisch bestimmte Zusammensetzung<br>(Vol.-%) | Abweichungen<br>A—B |
|------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------|
| 1,3,5-Trimethyl-benzol . . . | 35,2                                          | 34,0                                                        | 1,2                 |
| n-Propyl-benzol . . . . .    | 15,6                                          | 15,6                                                        | 0,0                 |
| 1-Methyl-2-äthyl-benzol . .  | 17,2                                          | 16,2                                                        | 1,0                 |
| 1,2,4-Trimethyl-benzol . . . | 13,7                                          | 12,7                                                        | 1,0                 |
| tert.-Butyl-benzol . . . . . | 18,3                                          | 19,3                                                        | —1,0                |
|                              | 100,0                                         | 97,8                                                        |                     |
| 1,2-Dimethyl-benzol . . . .  | 13,3                                          | 13,8                                                        | —0,5                |
| Isopropyl-benzol . . . . .   | 16,7                                          | 16,1                                                        | 0,6                 |
| n-Propyl-benzol . . . . .    | 16,7                                          | 15,3                                                        | 1,4                 |
| 1-Methyl-3-äthyl-benzol . .  | 13,3                                          | 14,6                                                        | —1,3                |
| 1-Methyl-4-äthyl-benzol . .  | 3,3                                           | 4,2                                                         | —0,9                |
| 2-Cyclopentyl-butan . . . .  | 36,7                                          | 36,7                                                        | 0,0                 |
|                              | 100,0                                         | 100,7                                                       |                     |

faktoren an, die die Verwendung der in (33) mitgeteilten Zahlenwerte für andere Spektrographen wesentlich erleichtert.

Auf einen Schönheitsfehler muß jedoch aufmerksam gemacht werden: Der von RANK gebaute Spektrograph registriert auch die von den Hg *f*- und Hg *g*-Linien angeregten RAMAN-Frequenzen mit. Bei der Analyse muß man also auf solche RAMAN-Linien achten, um Fehler zu vermeiden.

Die Zeit, die für eine quantitative RAMAN-Spektralanalyse benötigt wird, richtet sich nach der Anzahl der Komponenten, die zu analysieren sind. Nach dem Verfahren von GOUBEAU und THALER (45) dauert die Analyse eines 2-Komponentensystems rund  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Std, das Trocknen der Photoplatten nicht mit eingerechnet. RANK und Mitarbeiter (33) benötigen für die Analyse eines Systems von 2 bis 3 Komponenten  $\frac{1}{2}$  bis 1 Std, von 5 Komponenten etwa 3 Std.

Auch bei der Methode von RANK steht und fällt die Genauigkeit der Analyse mit der sorgfältigen Vorbereitung der zu untersuchenden Proben. Denn gerade absolute Intensitätsmessungen sind außerordentlich empfindlich gegen Absorption, worauf GOUBEAU (51) besonders hinweist. Schwachgefärbte Analysengemische, wie sie vor allem bei technischen Produkten anfallen, müssen daher zunächst sorgfältig entfärbt werden. Arbeitet man dagegen mit den wahren Intensitätsverhältnissen, so fällt diese Störung weniger ins Gewicht, besonders wenn die Analysenlinien dicht beieinander liegen. Nach RANK und Mitarbeitern lassen sich mit ihrem Verfahren maximal neun Mischungskomponenten nebeneinander bestimmen. Liegt die Konzentration einer oder mehrerer Komponenten bei 1 bis 5%, so läßt sie sich wegen der relativen Unempfindlichkeit der RAMAN-Spektren nicht mehr sicher erfassen. Man ist in solchen Fällen auf Schätzungen angewiesen. Der Nachteil fällt weniger ins Gewicht, wenn es in erster Linie auf die Konzentration der Hauptbestandteile ankommt.

## IV. Neuerungen der Aufnahmetechnik.

### 1. Übersicht.

Bei der RAMAN-Streuung handelt es sich um einen schwachen Effekt. Jede gute apparative Anordnung wird speziell diesem Umstand Rechnung tragen müssen. Drei Faktoren bestimmen im wesentlichen die Zeit, die zur Erlangung eines gut durchbelichteten RAMAN-Spektrums erforderlich ist: a) Die Güte des Spektrographen, b) die Intensität des Erregerlichtes und c) der Aggregatzustand der Probe.

a) Der Spektrograph muß vor allem große Lichtstärke besitzen. Diese geht zwar stets auf Kosten des Auflösungsvermögens. Da aber etwa die Feinstruktur der Linien nur selten und auch dann ausschließlich wissenschaftliches Interesse hat, ist dies praktisch kaum von Belang. Die in Deutschland gebräuchlichen Spektrographen von Zeiß (FÖRSTERLINGScher Dreiprismensatz, Öffnung 1:1,9) und Steinheil (Dreiprismen-Glas-Spektrograph GH, Öffnung 1:2,8) sind für die Aufnahme von RAMAN-Spektren gut geeignet.

b) Als Erregerlicht kommt praktisch nur das Quecksilberdampfspektrum des sichtbaren Gebietes in Betracht [nur in sehr seltenen Fällen wird UV-Anregung benutzt, vgl. (159)]. Das Erregerlicht muß möglichst intensiv sein, und es muß monochromatisch sein. Die erste Bedingung wird durch Speziallampenkonstruktionen (s. S. 469 ff.) und durch Einsatz mehrerer Brenner, gewöhnlich in Kombination mit Spiegelanordnungen verwirklicht. Monochromasie verlangt bei Hg-Licht die Verwendung von Filtern, die ihrerseits wieder die Intensität schwächen.

c) Die zu untersuchende Substanz soll möglichst im flüssigen Aggregatzustand sein. Gasförmige Stoffe streuen sehr viel schlechter, und auch bei Krystallpulveraufnahmen sind besondere Vorkehrungen nötig, wenn man trotz des relativ schwachen Streueffektes und des störenden Untergrundes brauchbare Spektren erhalten will. In manchen Fällen, z. B. bei Naphthalinderivaten (101), kann man mittels sog. Heizröhrchen (s. S. 466) die Substanz in geschmolzenem Zustand aufnehmen, manchmal führen auch Lösungsspektren zum Ziel. Steht eine genügende Menge des Stoffes zur Verfügung, so läßt sich durch Vergrößerung des RAMAN-Rohres eine Abkürzung der Belichtungszeiten erzielen. FENSKE, RANK und Mitarbeiter verwenden beispielsweise ein Rohr von 35 cm<sup>3</sup> Inhalt (33).

Im übrigen wird die Aufnahmetechnik häufig je nach dem zu behandelnden Problem modifiziert. Dennoch lassen sich einige Grundtypen von besonders geeigneten Apparaturen unterscheiden. KOHLRAUSCH (80), (84) hat einige Anordnungen ausführlich besprochen, und auch bei HIBBEN (72) ist darüber einiges zu finden. Im folgenden werden einige apparative Neuerungen und vor allem die neuen amerikanischen Registrierspektrographen besprochen, wie sie bereits im Industriebetrieb verwendet werden.

### 2. Lichtquellen und Filter.

Als Lichtquelle wird, wie erwähnt, in der Regel das Quecksilberdampfspektrum verwendet. Versuche der indischen Schule mit Cadmium-, Helium-, Thallium- oder Indiumlicht wurden wegen der geringen erzielbaren Lichtintensitäten wieder aufgegeben.

Systematische Untersuchungen über die Untergrundverhältnisse bei verschiedenen Hg-Brennern haben RANK und MCCARTHEY (144) durchgeführt. Sie haben das Intensitätsverhältnis der Hg-Linie 4358 Å zum benachbarten Untergrund mittels eines photoelektrischen Spektrographen gemessen und eine größenordnungsmäßige Abhängigkeit der Untergrundintensität von den verschiedenen Dampfdrucken der Brenner festgestellt.

Im allgemeinen geben Niederdruck-Quecksilberlampen einen verhältnismäßig schwachen Untergrund. RANK und Mitarbeiter (145) verwendeten daher eine wassergekühlte Hg-Lampe mit niedrigem Druck (Abb. 10) zur Untersuchung der Linienfeinstruktur bei einfachen organischen Verbindungen mit isotopem Chlor. Außerdem benutzten sie ein „Dispersionsfilter“, das aus zwei einfachen, in Opposition arbeitenden Monochromatoren besteht und im Prinzip einer bereits von KOHLRAUSCH (87) mitgeteilten optischen Anordnung entspricht.

Auch SPEDDING und STAMM (159) arbeiteten mit einem gekühlten Hg-Brenner. Sie beschrieben im Zusammenhang mit ihren RAMAN-Aufnahmen an kristallinen Glucosen eine Anordnung, die besonders für schlecht streuende organische Krystallpulver vorteilhaft sein soll. Sie verwenden UV-Anregung und ein Komplementärfilter, das aus einer gesättigten, wäßrigen Lösung von Zuckersäure besteht und eine Schicht dicke von 4 mm hat.

Eine besondere Form eines Quecksilberbrenners ist bei HIBBEN (73) abgebildet. Der leuchtende Teil ist als dünne Glasröhre ausgeführt und umschließt in mehreren Windungen spiralenförmig das RAMAN-Rohr. FEHÉR (32) kommt durch Anordnung mehrerer sehr kleiner Quecksilberlampen des Typs Hg Q 500 (etwa 5 cm lang) auf sehr kurze Belichtungszeiten. In Deutschland sind neben dem schon älteren Gleichstrombrenner ( $\sim 3$  Amp., 70 V) vor allem die von Heraeus (Hanau) hergestellten Wechselstrombrenner „Uster“ S 500 und S 700 (letzter mit einer Leistung von 700 W) gebräuchlich geworden. Weiter stellt diese Firma auch Wechselstrom-Hg-Lampen mit noch höherer Leistung her.

Zur Erzielung monochromatischer Strahlung wird das Quecksilberlicht gefiltert. Je nach dem Anregungsbereich können hierzu verschiedene Lösungen dienen, die von KOHLRAUSCH (84) angegeben werden [vgl. auch (161)]. Gut bewährt hat sich zur Isolierung des blauen Quecksilbertripletts eine gesättigte wäßrige Natriumnitritlösung. Bequemer sind oft die Glasfilter von Schott, Jena (Violett-(k)-Filter,

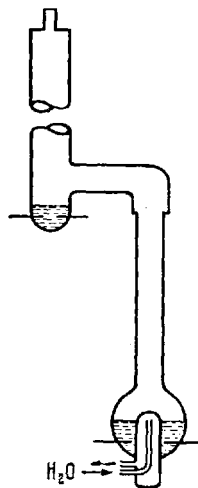


Abb. 10. Wassergekühlte Hg-Lampe.

Blau-(e)-Filter, Grün-(c)-Filter), die jedoch, da sie sich meist in unmittelbarer Nähe des Brenners befinden, durch eine Kühlkuvette ständig auf niedriger Temperatur gehalten werden müssen.

GLOCKLER und HASKIN (43) beschreiben einen „Filterlack“, mit dem die Oberfläche eines RAMAN-Rohres überzogen wird. Dieser Filterlack besteht aus einer lackartigen Grundsubstanz, der man Rhodamin ( $C_{20}H_{14}O_3N_2$ ) oder p-Nitro-toluol beimengt. Solcher Lack kann auch unmittelbar auf den Hg-Brenner aufgebracht werden.

### 3. RAMAN-Küvetten und einige spezielle Anordnungen.

Die RAMAN-Küvetten haben an dem Ende, das dem Spektrographenspalt zugewandt ist, ein Planglasfenster, während das andere Ende meist umgebogen und geschwärzt ist, um Streulicht von den Glaswandungen und der Flüssigkeitsoberfläche möglichst auszuschalten.

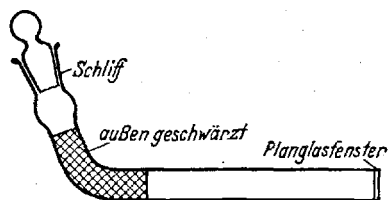


Abb. 11. RAMAN-Rohr.

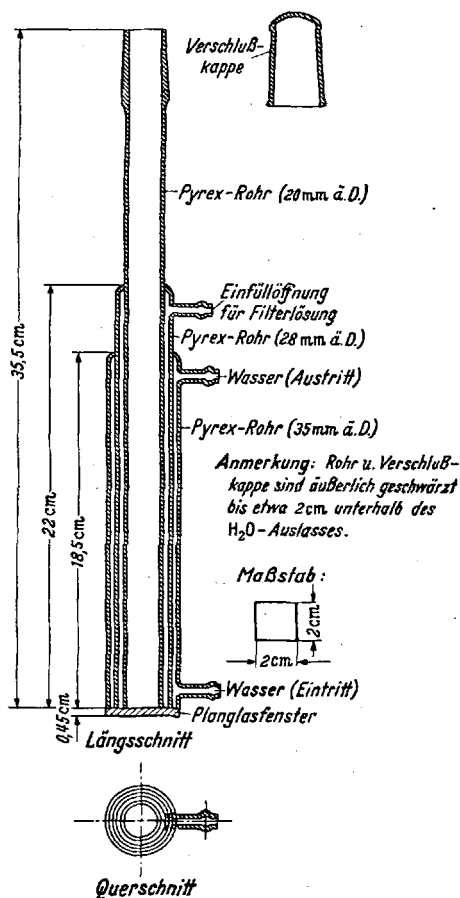


Abb. 12. RAMAN-Rohr mit Kühlwasser- und Filtermantel (33).

(Abb. 11). Die Größe und Form paßt sich im übrigen den jeweiligen Versuchsbedingungen an. Sehr brauchbar sind oft Rohre, die von einem Glasmantel mit Zu- und Abfluß umgeben sind, und der entweder an einen Thermostaten angeschlossen [vgl. z. B. (59)] oder mit einer Filterlösung durchströmt werden kann. Eine Kombination beider Möglichkeiten beschreiben RANK und Mitarbeiter (33) (Abb. 12).

Gelegentlich kann man auch ein RAMAN-Röhrchen mit einem Widerstandsdraht umwickeln und elektrisch aufheizen. Auf diese Art wurden von LUTHER (101) zahlreiche Naphthalinderivate in geschmolzenem

Zustand aufgenommen, wobei Temperaturen bis  $+250^\circ$  auf  $\pm 5^\circ$  konstant gehalten werden konnten.

Bei der Aufnahme von Cyclobutan erwies sich folgende, von PAJEN-KAMP (135) benutzte Apparatur als sehr praktisch (Abb. 13).

Mittels eines Kernschliffes *K* wird das Vorratsgefäß *G*, an welches das RAMAN-Rohr *R* angeschmolzen ist, unmittelbar an die Apparatur zur Darstellung des Cyclobutans angeschlossen. Das Cyclobutan (Kp:  $+12^\circ$ ) wird in *G* mit Kohlen-säureschnee-Methanol bei  $-80^\circ\text{C}$  kondensiert. Nach Verfestigung durch flüssige Luft kann über den Hahnaufsatz *H* evakuiert und dann nach *R* hinüberdestilliert werden. Nach nochmaliger Verfestigung in *G* und *R* wird bei *S* abgeschmolzen.

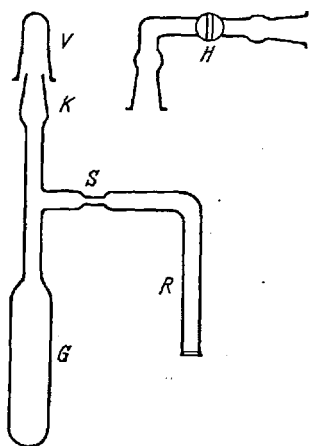


Abb. 13. RAMAN-Rohr zum Abschmelzen. *K* Kernschliff; *G* Vorratsgefäß; *R* RAMAN-Rohr; *S* Abschmelzstelle; *V* Verschlusskappe; *H* Hahn.

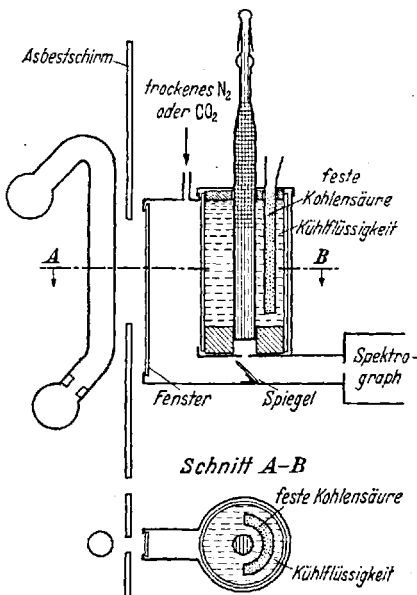


Abb. 14. Tieftühlapparatur.

Bei zersetzlichen Substanzen, z. B.  $\text{BF}_3$ -Anlagerungsverbindungen, schmilzt man nach Evakuierung kurz unterhalb *K* ab und kann dann die Füllung von *R* durch wiederholte Destillation aus *G* beliebig erneuern. Es sind auch „Umlauf“-Apparaturen entwickelt worden (86), die eine ständige Erneuerung der Untersuchungssubstanz während der Aufnahme durch kontinuierliche Destillation ermöglichen.

Auch für die Aufnahmen bei tiefen Temperaturen gibt es eine Reihe von Apparaten [s. z. B. (84)]. Eine relativ einfache Anordnung ist von GOUBEAU (50) beschrieben worden (Abb. 14).

Das RAMAN-Rohr steht senkrecht in einer Kühlflüssigkeit (Methanol), in die ein mit Kältemischung beschicktes Metallgefäß eintaucht, das gleichzeitig als Spiegel für das Erregerlicht wirkt. Das Streulicht wird durch einen Spiegel auf den Spektrographenspalt abgelenkt, ein Beschlagen durch einen kontinuierlichen Strom von trockenem  $\text{CO}_2$  oder  $\text{N}_2$  verhindert.

RANK und Mitarbeiter (146) untersuchten eine Reihe von Substanzen bei sehr niedriger Temperatur im festen Zustand (s. S. 439). Als

RAMAN-Rohr benutzten sie nicht die trichterförmige Ausführung der Grazer Schule (84), sondern ein gewöhnliches zylindrisches Gefäß analog den für Flüssigkeiten gebräuchlichen Ausführungen. Dieses steckte in einem DEWAR-Gefäß, das seitlich zwei Lichtfenster zur Beleuchtung und am Boden ein Austrittsfenster für die Streustrahlung hatte. Beleuchtet wurde mit zwei wassergekühlten Hg-Lampen oben beschriebener Art (s. Abb. 12); die Strahlung wurde durch Flüssigkeitsfilter monochromatisch gemacht.

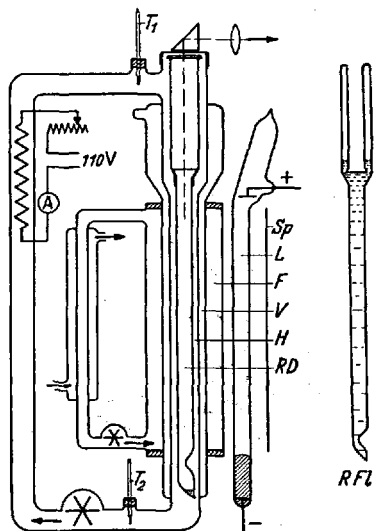


Abb. 15. RAMAN-Anordnung mit Luftbadtemperierung (129). RD RAMAN-Rohr für Gase; RFL RAMAN-Rohr für Flüssigkeiten.

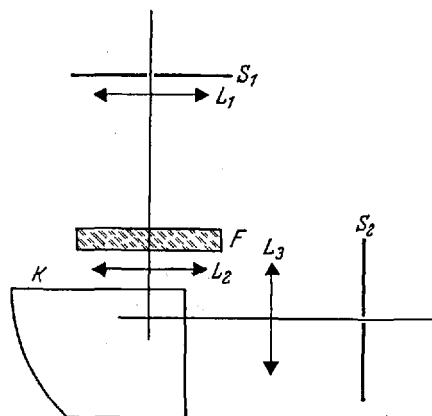


Abb. 16. Anordnung mit einer Mikroküvette.  $S_1$  Spalt an der Lichtquelle;  $S_2$  Spektrographenspalt;  $L_1-L_3$  Linsen; F Filterküvette; K Mikro-RAMAN-Küvette.

Mit Luftbad arbeitet eine von NIELSEN und WARD (129) angegebene Apparatur (s. Abb. 15), die zur Aufnahme gasförmiger wie flüssiger Substanzen geeignet ist.

Das RAMAN-Rohr hat eine Länge von 18 cm; für Flüssigkeiten ist es etwas kürzer und so gebaut, daß das Austrittsfenster innen stets vollkommen mit der Flüssigkeit in Berührung steht, um Streulicht durch Luftblasen sicher zu vermeiden. Die im RAMAN-Rohr befindliche Substanz wird von oben her mit strömender Warmluft geheizt, um Kondenswasser zu entfernen. Zwischen dem Heizraum H und der umspülenden Filterlösung F befindet sich eine auf  $10^{-4}$  mm Hg evakuierte Wärmeisulationszone V. Das obere Ende des Heizrohres, in dem das RAMAN-Rohr RD (für Gase) steckt, ist durch ein Planglasfenster abgeschlossen, das mit einer gut sitzenden Messingkappe gehalten wird. Ein total reflektierendes Prisma lenkt die oben austretende Streustrahlung auf den Spektrographenspalt. Aus der Eintritts- ( $T_1$ ) und Austrittstemperatur ( $T_2$ ) läßt sich die Temperatur im RAMAN-Rohr berechnen. Als Filterlösung diente eine Lösung von 100 g p-Nitro-toluol + 0,10 g Rhodamin in 1 Liter Äthanol. Diese Lösung läßt bei einer Schichtdicke von 5 mm etwa 70% der Intensität von  $Hg e = 4358 \text{ \AA}$  durch neben Spuren von  $Hg k = 4047 \text{ \AA}$ . Sie muß wegen Zersetzung nach 15 bis 20 Std Belichtung erneuert werden. Bestrahlt wurde mit sechs symmetrisch angeordneten Hg-Brennern (L),

hinter denen noch ein Reflektor  $Sp$  mit sechs Sektoren angebracht war. Die Belichtungszeit beträgt mit dieser Apparatur für Gase und Dämpfe 12 bis 36 Std, für Flüssigkeiten 5 bis 30 min.

Schließlich sei noch eine von VACHER (167) vorgeschlagene Apparatur erwähnt, die mit *geringsten Substanzmengen* zu arbeiten gestattet und daher besonders für biochemische Probleme geeignet sein soll.

Als RAMAN-Rohr wird eine Capillare von einigen Zehntel Millimeter innerem Durchmesser verwendet (analog Thermometercapillaren). Das ursprünglich zylindrische Capillarrohr wird optisch auf drei plane, rechtwinklige Flächen bearbeitet, die parallel zur ursprünglichen Zylinderachse verlaufen (s. Abb. 16) und von denen zwei weniger als 2 mm von dieser Achse entfernt sind. Die Anordnung im einzelnen ist aus Abb. 16 zu ersehen. Das Erregerlicht einer Quecksilberlampe wird durch den Spalt  $S_1$  ausgeblendet und durch  $L_1$  auf  $L_2$  abgebildet, von hier in die Flüssigkeit der RAMAN-Küvette  $K$  projiziert. Das UV-Licht hält ein mit gesättigter wäßriger  $NaNO_3$ -Lösung gefüllter Glastrog  $F$  (Schichtdicke der Flüssigkeit 1 cm) zurück. Schädliches Streulicht wurde durch Schwärzung, von der nur ein Eintritts- und ein Austrittsfenster ausgenommen wurde, vermieden.  $L_3$  dient der Abbildung auf den Spektrographenspalt  $S_2$ . Die genauen Daten einer brauchbaren Anordnung sind nach Angaben von VACHER die folgenden: Brennweite der beiden Linsen  $L_2$  und  $L_3 = 4,5$  cm; Durchmesser der RAMAN-Küvette 0,5 mm.  $L_2$  (mit einer Vergrößerung von  $1/30$ ) leuchtet nur einen Abschnitt parallel zur Flüssigkeitssäule in  $K$  aus, der klein genug ist, störende Reflexionen an der zylindrischen Innenfläche fernzuhalten. Die Höhe der Flüssigkeitssäule betrug 0,20 mm, das Volumen  $0,04 \text{ mm}^3$  entsprechend einer Flüssigkeitsmenge von  $\sim 40 \gamma$ . Die Spalthöhe von  $S_1$  war 6 mm. Gut photometrierbare RAMAN-Spektren von Vitamin A, Limonen u. a. wurden in 10 Std erhalten. Der Spektrograph hatte zwei  $60^\circ$ -Prismen und ein Kameraobjektiv mit der Öffnung 1:4,5.

#### 4. RAMAN-Lampen.

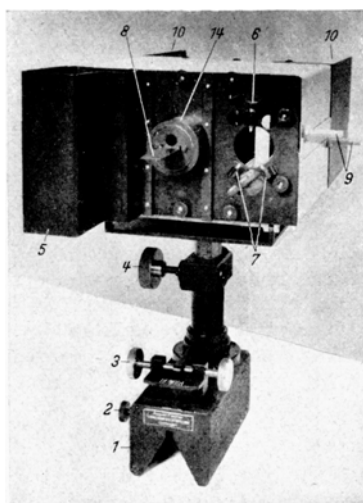
Zwei Typen von RAMAN-Lampen wurden bisher in Deutschland serienmäßig hergestellt. Sie sind so konstruiert, daß Brenner und RAMAN-Rohr parallel und horizontal liegen und gemeinsam von einem elliptischen Spiegel umgeben werden. RAMAN-Rohr und Brenner liegen je in einer Brennnlinie des Spiegels. Es sind Vorrichtungen angebracht, Glasfilter einzuschieben, die von wasserdurchflossenen Kühlküvetten geschützt werden. Die Kühlküvetten haben gleichzeitig die Aufgabe, die UV-Strahlung zu schwächen. Die eine Lampe von Zeiß hat als Lichtquelle einen Gleichstrombrenner ( $\sim 200 \text{ W}$ ) [vgl. auch (84)], die andere (Steinheil) enthält den S. 465 beschriebenen Wechselstrombrenner „Uster“ S 700 (700 W).

Von dem Steinheil-Typ ausgehend entwickelten GOUBEAU und Mitarbeiter kürzlich ein neues Modell mit zwei Brennern „Uster“ S 700.

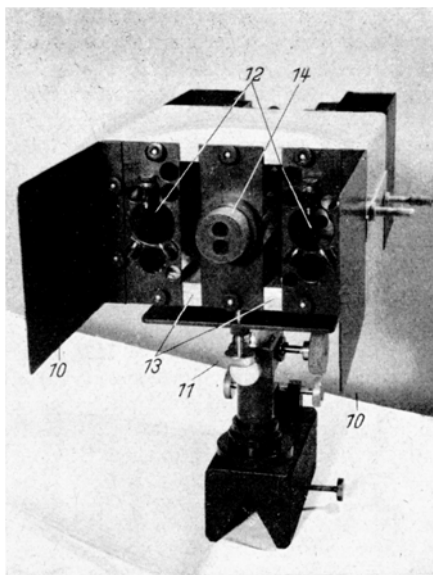
Abb. 17 zeigt die Vorder- (a) und Rückansicht (b) dieser neuen Lampe<sup>1</sup>. In dieser Form ist sie für Doppelröhrchen eingerichtet, wie bei (14) zu erkennen ist. Dort ist auch die bis an den Spektrographenspalt vorreichende Zunge (8) zu sehen, die

<sup>1</sup> Die Aufnahmen wurden freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. J. GOUBEAU zur Verfügung gestellt, wofür herzlich gedankt sei.

das obere Röhrchen vom unteren trennt. Der Fuß (1) ist fixierbar (2). Die Lampe kann horizontal (3) und vertikal (4) sowie innerhalb der Senkrechten (11) justiert werden. Die beiden Brenner, die hier nicht eingesetzt sind, befinden sich in den Öffnungen (12) und werden durch zwei fixierte Stifte (7) und einen federnden Stift (6) gehalten. Lichtblenden (5 und 10) schirmen die Strahlung nach außen hin ab. In (a) ist der zu (5) entsprechende Blendschutz zur besseren Ansicht abgenommen. Die Nippel (9) dienen der Zuführung und Abführung von Kühlwasser für das Lampengehäuse. In (13) werden Kühlküvetten eingeschoben, die auch mit Filterlösungen beschickt werden können. Die Haltervorrichtungen (14) für die RAMAN-Rohre sind auswechselbar und können auch durch solche mit einfacher Bohrung ersetzt werden.



a



b

Abb. 17a u. b. RAMAN-Lampe mit zwei 700-W-Hg-Brennern. a Vorderansicht; b Rückansicht.

Diese Lampe hat sich bereits sehr gut bewährt. Gegenüber dem Ausgangsmodell ist die Belichtungszeit auf die Hälfte bis ein Drittel verkürzt. Die starken Benzollinien sind schon mit dem Auge erkennbar.

FEHÉR (32) hat durch Anbringen von zwei bis sechs seiner kleinen Hg-Brenner (Hg Q 500) die Belichtungszeiten bei Schwefelwasserstoffverbindungen auf einige Sekunden herabsetzen können und damit erreicht, daß eine Zersetzung der Untersuchungssubstanz während der Aufnahme nicht merklich in Erscheinung tritt.

RANK und Mitarbeiter (32), (141) arbeiteten mit zwei Brennern von je 400 W gleichzeitig in senkrechter Anordnung und fokussierten die Strahlung durch Zylinderlinsen auf das RAMAN-Rohr. GLOCKLER (41) ordnet acht Brenner sternförmig an (Abb. 18) und kühlt das RAMAN-Rohr durch einen Luftstrom, so daß die Temperatur in diesem auf 30 bis 40° C

gehalten wird. Auch bei dieser Lampenkonstruktion ist die Intensität so stark, daß die starken Benzollinien sichtbar sind. STAMM (161) hat

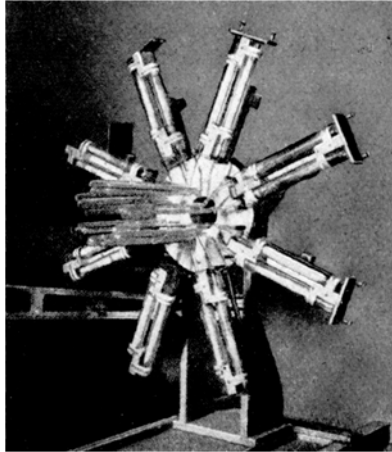


Abb. 18. RAMAN-Lampe mit acht Hg-Brennern und Luftkühlung (41).

zwölf Quecksilberbrenner von je 250 W Leistung zylindrisch um das RAMAN-Rohr und verstärkt die Strahlung durch einen Aluminium-

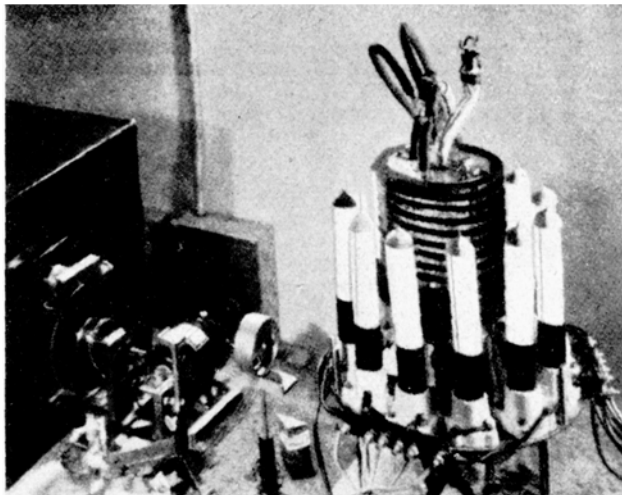


Abb. 19. Lampenanordnung mit zwölf Brennern zu je 250W (161).

spiegel (Abb. 19). Bei RANK wie bei STAMM wird die Streustrahlung durch einen Spiegel unterhalb des senkrecht stehenden RAMAN-Rohres auf den Spektrographenspalt geworfen.

### 5. Verfahren zur Messung des Polarisationsgrades.

Da die Ermittlung des Depolarisationsgrades nach dessen Definition (s. S. 421) Intensitätsmessungen erfordert, so ist diese allen Fehlerquellen derartiger Messungen unterworfen. Abb. 20 zeigt das Schema einer geeigneten Meßanordnung.

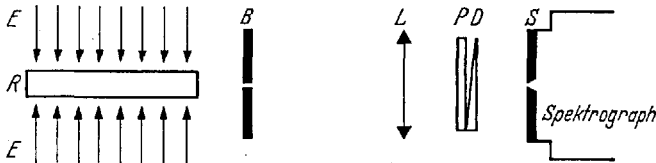


Abb. 20. Schematische Anordnung zur Messung des Depolarisationsgrades. *E* parallele Erregerstrahlung; *R* RAMAN-Rohr; *B* Blende; *L* Linse; *PD* Kalkspatkombination mit einem Doppelbrecher (*P*); *S* Spektrographenspalt.

Durch Blenden parallel gerichtetes Erregerlicht *E* (von zwei Hg-Lampen) beleuchtet die Substanz im RAMAN-Rohr; aus der Streustrahlung wird durch *B* ein Teil herausgeblendet, und durch *L* ein Bild der Blende auf den Spektrographenspalt *S* entworfen. Die Kalkspatkombination *PD* teilt den Lichtweg in zwei übereinander verlaufende Strahlen, die senkrecht zueinander polarisiert sind. Das Spektrum wird dadurch in eine obere und untere Hälfte gespalten. Die Intensitäten der RAMAN-Linie gleicher Frequenz entsprechen damit gleich den Werten  $I(\sigma)$  und  $I(\pi)$ .

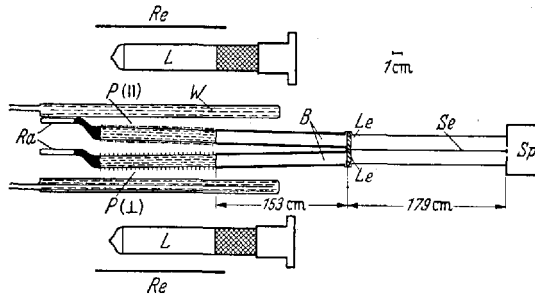


Abb. 21. Depolarisationsgradmessung mit Doppelröhrchen (42). *Re* Spiegel; *L* Lampen; *W* Wasserkühlung; *Ra* RAMAN-Rohr; *P*(//), *P*(⊥) Polarisationsfilme; *B* Messingrohre; *Le* Sammellinsen; *Se* schwarzes Blendblech; *Sp* Spektrograph.

GLOCKLER und TUNG (42) beschreiben eine Anordnung, bei der nicht der Strahlengang aus einem RAMAN-Rohr geteilt wird, sondern zwei RAMAN-Röhre so übereinander angebracht sind, wie es im Prinzip bereits bei der Doppelröhrchenmethode gezeigt wurde.

Die beiden Röhrchen werden von Messinghülsen gehalten. Der Teil, der der Bestrahlung durch zwölf Quecksilberbrenner ausgesetzt ist, ist mit einem lichtdurchlässigen Film überzogen. Der Film des einen Rohres polarisiert das einstrahlende Licht derart, daß der elektrische Vektor in Richtung der Achse des RAMAN-Rohres schwingt, der andere Film, senkrecht dazu. Der Spektrographenspalt trägt eine Blende mit zwei Schlitzen. Das Doppelspektrum wird ausphotometriert. Abb. 21 zeigt schematisch die Anwendung der Apparatur, Abb. 22 das Mikrophotogramm für Tetrachlorkohlenstoff. Die Aufnahme wurde in 4 Std gemacht.

Das qualitative Ergebnis genügt bereits, um die depolarisierte Linie zu kennen. Schwankungen der Lampenintensität wirken sich auf beide Komponenten des polarisierten Lichtes in gleicher Weise aus und stören daher nicht. Dies ist ein besonderer Vorteil der geschilderten Apparatur.

RANK (143) verwendet für die Intensitätsmessungen einen photoelektrischen Gitterspektrographen (S. 475). Da er für die Erregerlichtquelle definierte Bedingungen einhalten kann, kann er die Messung der zwei Intensitätskomponenten  $I(\sigma)$  und  $I(\pi)$  nacheinander ausführen und braucht nicht mit geteiltem Lichtweg zu arbeiten. Vor allem diskutiert er eingehend die Fehlerquellen bei Intensitätsmessungen, z. B. variierende Durchlässigkeit verschiedener Spektrographen für polarisiertes und depolarisiertes Licht, ferner unterschiedliche natürliche Breite der RAMAN-Linien. RANK korrigiert die Durchlässigkeitsabhängigkeit seines Spektrographen für verschieden polarisiertes Licht mittels einer experimentell bestimmten Kurve, die die Durchlässigkeit  $T = (J_{\parallel} : J_{\perp})$  innerhalb eines Wellenlängenbereiches von 4400 bis 5000 Å abzulesen gestattet.  $T$  variiert innerhalb dieses Gebietes von 0,76 bis 0,66. Er mißt die Depolarisationsfaktoren für die RAMAN-Linien von Tetra-chlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die Depolarisationsfaktoren für natürliches, unpolarisiertes Licht ( $\varrho_n$ ) (vgl. die Definition auf S. 421) stimmen mit denen anderer Forscher gut überein.

Die Schwingungsrichtung des polarisierten Primärlichtes wird normalerweise senkrecht zur Richtung des RAMAN-Strahles gewählt (vgl. S. 420). Nimmt man jedoch linear polarisiertes Primärlicht, das in Richtung des RAMAN-Strahls polarisiert ist, so erhält man nach RANK  $\varrho_p^*$ -Werte, die, wie auch Tabelle 18 zeigt, sehr empfindlich gegen Symmetrieänderungen hochsymmetrischer Schwingungen sind; denn  $\varrho_p = 0,026$  entspricht ein  $\varrho_p^* \approx 7$ , und  $\varrho_p > 0,3$  ein  $\varrho_p^* \approx 1$ , was der theoretischen Erwartung gleichkommt.

Eine teilweise Ausschaltung der Konvergenzfehler, die sich gerade bei kleinen Depolarisationsgraden störend bemerkbar machen, gelingt DOUGLAS und RANK (25) bereits dadurch, daß sie sich in diesen Fällen auf die Ermittlung von  $\varrho_p$  beschränken und  $\varrho_n$  daraus nach Gl. (1a) berechnen. Sie finden mit der photoelektrischen Messung auf diesem

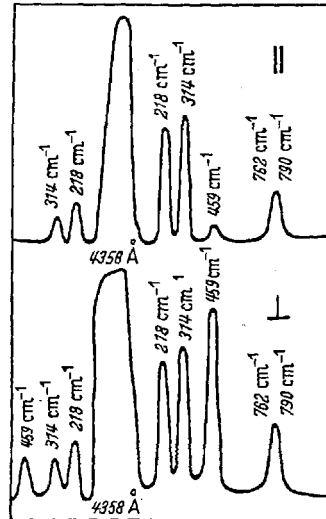


Abb. 22. Mikrophotogramm des  $\text{CCl}_4$ -Spektrums.

Wege  $q_n$ -Werte, die gemäß Tabelle 19 etwas tiefer liegen als die früher von anderen Autoren beobachteten.

Tabelle 18. *Depolarisationsfaktoren für natürliches ( $q_n$ ), senkrecht ( $q_p$ ) und parallel ( $q_p^*$ ) polarisiertes Licht auf Grund photoelektrischer Intensitätsmessungen (143).*

| Stoff und Frequenzen<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |                  | $q_n$ | $q_p$ | $q_p^*$ | $q_n$<br>[Kohlrausch (84)] |
|----------------------------------------------|------------------|-------|-------|---------|----------------------------|
| $\text{CCl}_4$                               | 218              | 0,89  | 0,70  | 0,98    | 0,83                       |
|                                              | 314              | 0,88  | 0,71  | 1,02    | 0,83                       |
|                                              | 459              | 0,064 | 0,026 | 7,2     | 0,04                       |
|                                              | 762              | 0,86  | 0,76  | 1,06    | 0,86                       |
|                                              | 790 } 775        | 0,86  | 0,76  | 1,06    |                            |
| $\text{CHCl}_3$                              | 262              | 0,86  | 0,75  | 1,00    | 0,83                       |
|                                              | 366              | 0,19  | 0,10  | 1,33    | 0,20                       |
|                                              | 668              | 0,082 | 0,035 | 2,07    | 0,07                       |
|                                              | 761              | 0,93  | 0,75  | 1,13    | 0,79                       |
|                                              | 1215             | 0,83  | 0,67  | 1,30    | 0,79                       |
|                                              | 3018             | 0,24  | 0,12  | 1,05    | 0,28                       |
| $\text{C}_6\text{H}_6$                       | 606              | 0,87  | 0,74  | 1,07    | 0,84                       |
|                                              | 850              | 1,00  | 1,00  | 0,92    | 0,88                       |
|                                              | 992              | 0,087 | 0,042 | 1,67    | 0,06                       |
|                                              | 1176             | 0,83  | 0,73  | 0,95    | 0,81                       |
|                                              | 1584             | 0,86  | 0,80  | 0,94    | } 0,81                     |
|                                              | 1605             | 0,86  | 0,82  | 1,08    |                            |
|                                              | 3047             | dp    | dp    | 1,07    |                            |
|                                              | 3063             | 0,27  | 0,15  | 1,09    | 0,32                       |
| $\text{CS}_2$                                | 650 <sup>1</sup> | 0,28  | 0,14  | 1,15    | } p <sup>2</sup>           |
|                                              | 800              | 0,22  | 0,11  | 1,00    |                            |

<sup>1</sup> Unaufgelöstes Dublett. <sup>2</sup> Vgl. (95).

Tabelle 19. *Depolarisationsfaktoren  $q_n$  stark polarisierter RAMAN-Linien einiger Verbindungen nach  $q_n = 2q_p/(1+q_p)$ .*

| Verbindung                  | $\Delta \nu$<br>$\text{cm}^{-1}$ | $q_n$ | $q_n$<br>(frühere Werte) |
|-----------------------------|----------------------------------|-------|--------------------------|
| Tetrachlorkohlenstoff . . . | 459                              | 0,013 | 0,045 <sup>1</sup>       |
| Benzol . . . . .            | 992                              | 0,038 | 0,060 <sup>1</sup>       |
| 1,3,5-Trimethylbenzol . .   | 570                              | 0,057 |                          |
| Cyclohexan . . . . .        | 802                              | 0,063 |                          |
| Chloroform . . . . .        | 366                              | 0,13  | 0,18 <sup>2</sup>        |
| Chloroform . . . . .        | 668                              | 0,026 | 0,06 <sup>2</sup>        |

<sup>1</sup> KOHLRAUSCH, K. W. F.: (84) S. 153, 359.

<sup>2</sup> BHAGAVANTAM, S.: Scattering of light and the Raman effect. Chemical Publishing Comp., Brooklyn, New York 1942.

### 6. Registrier-Spektrographen.

Schließlich interessiert die Frage, inwieweit sich die Anfertigung von RAMAN-Spektren „mechanisieren“ läßt, so daß sie in ähnlicher Weise im Betrieb zur ständigen Überwachung von Destillationsvorgängen,

Ausbeutekontrollen, Anreicherungsverfahren usw. verwendet werden kann, wie die Ultrarotspektroskopie. Diesem Zweck dient der wiederholt erwähnte photoelektrische Spektrograph von RANK und WIEGAND (141).

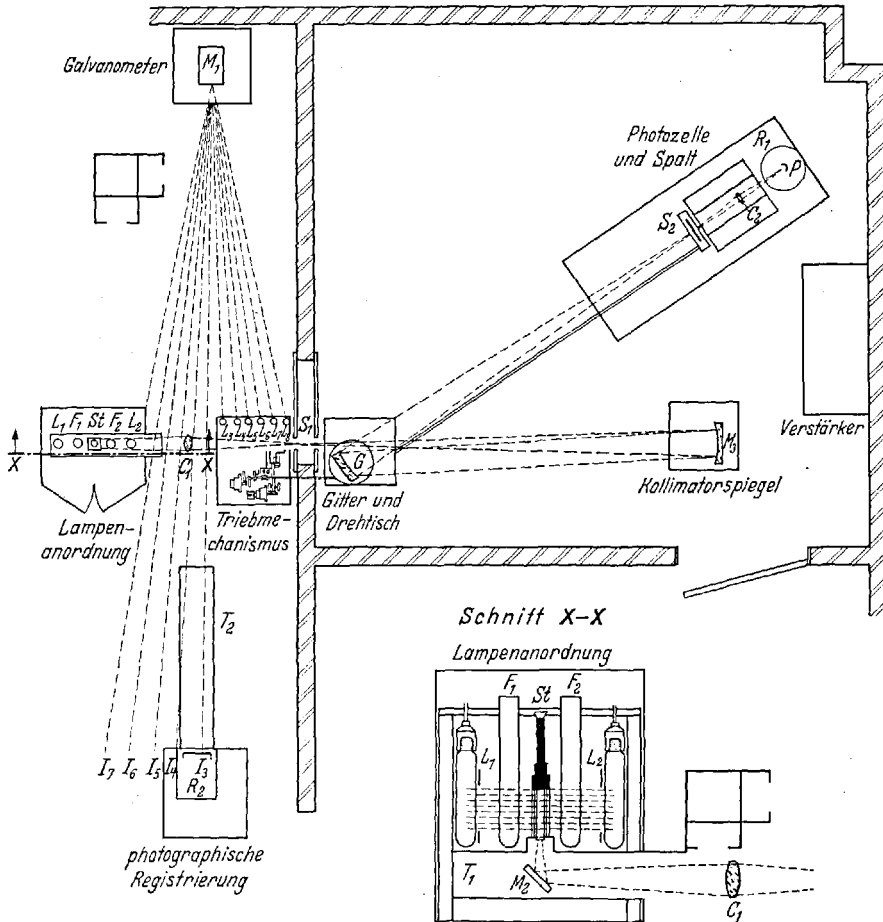


Abb. 23. Schematischer Grundriß eines Registerspektrographen (141).

| Zeichen                          | Beschreibung                 | Zeichen                          | Beschreibung                     |
|----------------------------------|------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| C <sub>1</sub>                   | Sammellinse                  | M <sub>2</sub>                   | Planspiegel                      |
| C <sub>2</sub>                   | Sammellinse                  | M <sub>3</sub>                   | Parabolspiegel                   |
| F <sub>1</sub> u. F <sub>2</sub> | Zylindrische Filterröhren    | P                                | Photozelle                       |
| G                                | Konkavgitter                 | R <sub>1</sub>                   | Kühlvorrichtung für P            |
| I <sub>3</sub> —I <sub>7</sub>   | Lichtmarken                  | R <sub>2</sub>                   | Photographisches Registriergerät |
| L <sub>1</sub> u. L <sub>2</sub> | Hg-Lampen                    | St                               | RAMAN-Rohr                       |
| L <sub>3</sub> —L <sub>4</sub>   | Lichtmarkenlampen            | S <sub>1</sub> u. S <sub>2</sub> | Spalte                           |
| M <sub>1</sub>                   | Hohlspiegel vom Galvanometer | T <sub>1</sub> u. T <sub>2</sub> | Lichtkanäle                      |

Einen schematischen Grundriß zeigt Abb. 23. An Stelle eines Prismas wird ein Konkavgitter verwendet, das drehbar montiert ist und durch ein automatisches Triebwerk bewegt wird. Das aus dem RAMAN-Rohr kommende Streulicht tritt

durch den Spalt  $S_1$  in den Spektrographen ein und wird durch einen parabolischen Teleskopspiegel parallel auf das Gitter projiziert. In der Brennebene des Gitters liegt ein zweiter Spalt  $S_2$ , auf dem das Spektrum zweiter Ordnung abgebildet wird. Etwa 40% der Energie der Strahlung ist in  $\lambda = 4358 \text{ \AA}$  konzentriert. Von Spalt  $S_2$  wird durch eine Linse  $C_2$  auf die Photozelle  $P$  ein scharfes Bild entworfen. Über einen Verstärker werden die Ströme auf ein Galvanometer mit Konkavspiegel  $M_1$  übertragen. Eine Reihe von Fadenlampen  $L_3 - L_8$  liefert ein Bündel von Lichtzeigern, die der photographischen Registrierung in  $R_2$  dienen. Mit dem Trieb für das Gitter ist außerdem ein Zählwerk verbunden, das seinerseits mit einer Lichtquelle gekoppelt ist und alle  $5 \text{ \AA}$  eine schwache, alle  $25 \text{ \AA}$  eine stärkere Marke auf das Registrierpapier gibt. Das Spektrum wird mit einer Geschwindigkeit von  $11 \text{ \AA}$  je Minute durch das Wellenlängengebiet von  $4000$  bis  $5000 \text{ \AA}$  gedreht und anschließend das Gitter automatisch auf die Ausgangsstellung zurückgestellt. Beim Verstärker („multiplier“) handelt es sich um Gleichspannungsverstärkung mit Hilfe von Photokathoden. Als Erregerlichtquelle dienen zwei  $400\text{-W}$ -Quecksilberlampen, deren Betrieb mittels einer Stabilisiereinrichtung konstant gehalten wird.

Die Konstanthaltung der Temperatur im RAMAN-Rohr wird durch einen Wassermantel garantiert. Sie ist wichtig, da sich mit der Temperatur auch die Molekülzahl je Volumeneinheit ändert, was sich bei der Intensitätsmessung bemerkbar macht.

Auch STAMM (161) hat einen lichtstarken Gitterspektrographen für industrielle Zwecke konstruiert. Mit einer sehr lichtstarken RAMAN-Lampe (S. 474) kann er RAMAN-Spektren gut streuender Kohlenwasserstoffe in wenigen Minuten aufnehmen. Er benutzt noch die Photoplatte, plant aber ebenfalls, eine photoelektrische Registriereinrichtung zu entwickeln.

Es ist auch daran zu denken, über einen Kathodenstrahloszillographen zu registrieren, indem man das gesamte RAMAN-Spektrum  $25$ mal je Sekunde durch eine Photozelle „abtastet“ und mit entsprechender Frequenz registriert oder einen mit bestimmter Frequenz rotierenden Spiegel mit einem Elektronenvervielfacher kombiniert. Man würde somit auf der BRAUNschen Röhre ein stehendes Bild des Spektrums erzeugen können. Möglichkeiten in dieser Richtung werden zur Zeit in Braunschweig erwogen<sup>1</sup>.

In den USA. werden bereits komplette, selbstregistrierende RAMAN-Spektrographen für industrielle Zwecke serienmäßig hergestellt. So bietet die Lane-Wells-Company in Kalifornien laut Prospekt ein Gerät an unter der Bezeichnung „New Pen-Recording Raman Equipment“.

## V. Schluß.

Wir haben versucht zu zeigen, welche Möglichkeiten der RAMAN-Effekt heute für die wissenschaftliche Forschung und die Praxis bietet. Die außerordentlich umfangreiche Literatur sowie die Vielzahl von behandelten Problemen machte es notwendig, eine Auswahl zu treffen. Die Literaturzusammenstellung kann daher keine Vollständigkeit beanspruchen. Vor allem war es wegen der gegebenen Umstände nicht möglich, die russischen Arbeiten zu berücksichtigen.

<sup>1</sup> Privatmitteilung Dr. LUTHER, Braunschweig.

## Literatur.

- 1a. ANDRYCHUK, D.: Raman spectrum of fluorine. *J. chem. Physics* **18**, 233 (1950).
1. BADGER, R. M.: Relation between internuclear distances and bond force constants. *J. chem. Physics* **2**, 128 (1934).
2. — The relation between the internuclear distances and force constants of molecules and its application to polyatomic molecules. *J. chem. Physics* **3**, 710 (1935).
3. BERGE, H.: Nachweis verzweigter Fettsäuren neben n-Fettsäuren. Dipl.-Arb. Braunschweig 1949.
4. BERNSTEIN, H. J.: Internal rotation I. A product rule for cis- and trans-isomers. *J. chem. Physics* **17**, 256 (1949).
5. BISHUI, B. M.: On the Raman-spectra of a few nitriles at low temperature. *Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci.* **22**, 167 (1948).
6. — Polarisation of Raman lines of ethylene dibromide in solution and intensities at different temperatures. *Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci.* **22**, 253 (1948).
7. — The Raman spectra of 1,2- and 1,1-dichloro-ethanes in the solid state. *Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci.* **22**, 319 (1948).
8. — On the Raman-spectra of n-propyl bromide and ethylene chlorhydrin in different states. *Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci.* **22**, 333 (1948).
9. — The Raman spectra of acetylchloride, acetylbromide and ethylbromide at low temperatures. *Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci.* **22**, 447 (1948).
- 9a. CANALS, E., M. MOUSSERON et P. PEYROT: Les spectres Raman de quelques dérivés cyclohexaniques et cyclohexéniques. *Bull. Soc. chim. France, Mém.* [5] **10**, 48 (1943).
10. — — et F. WINTERNITZ: Constantes physiques de quelques cyclohexadiènes substitués. *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **219**, 210 (1944).
11. CANTAREL, M. R.: Etudes sur le spectre Raman des cétimines substituées et sur l'isomérisation de ces bases. *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **210**, 480 (1940).
12. CAUGHLAN, C. N., and H. V. TARTAR: Raman Spectra of aldehyde and ketone bisulfites. *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 1265 (1941).
13. CHIEN, J. Y., and P. BENDER: Photoelectric intensity measurements of Raman spectra. *J. chem. Physics* **15**, 376 (1947).
14. CLEVELAND, F. F., M. J. MURRAY and H. J. TAUFEN: Raman spectra of acetylenes. *J. chem. Physics* **10**, 172 (1942).
15. — Raman spectra of hydrocarbons I: 1-Octene, cis + trans 2-octene, trans-3-octene, trans-4-octene, 4-octyne, and 1-octyne. *J. chem. Physics* **11**, 1 (1943).
16. — Raman spectra of hydrocarbons II. 2-Methyl-1-heptene and 6-methyl-1-heptene. *J. chem. Physics* **11**, 227 (1943).
17. — Raman spectra of hydrocarbons. III. Diisobutylene, cyclohexane, and dipentene. *J. chem. Physics* **11**, 301 (1943).
18. —, and M. J. MURRAY: Raman spectra of acetylenes VII. Symmetrical-top acetylenes. *J. chem. Physics* **11**, 450 (1943).
19. — Raman spectra of hydrocarbons IV. 2,5-Dimethyl-1,5-hexadiene and 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene. *J. chem. Physics* **12**, 53 (1944).
20. CRAWFORD, B. L. jr., and W. HORWITZ: Raman spectrum and structure of nickel-carbonyl. *J. chem. Physics* **16**, 147 (1948).

21. DEBEFVE, M.: Diss. Brüssel 1942.
22. DELWAULLE, M. L.: Spectre Raman de fluorodibromure de phosphore. Relation de ce spectre avec ceux du tribromure, du trifluorure et de l'oxyfluorodibromure de phosphore. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **222**, 1391 (1946).
23. — Contribution à l'étude au moyen de l'effet Raman des mélanges de  $\text{PCl}_3$  et de  $\text{PBr}_3$ . Mise en évidence des deux chlorobromures  $\text{PCl}_2\text{Br}$  et  $\text{PClBr}_2$ . C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **224**, 389 (1947).
24. —, et F. FRANÇOIS: Contribution à l'étude des chlorure, bromure et chlorobromures des thiophosphoryle. Préparation et spectre Raman. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **224**, 1422 (1947).
25. DOUGLAS, A. E., and D. H. RANK: Determination of the depolarization factors of highly polarized Raman lines. J. opt. Soc. America **38**, 281 (1948).
26. DUCHESNE, J.: Raman spectrum of trimethyl silicon chloride. J. chem. Physics **16**, 1006 (1948).
27. — Raman spectrum of tetraethyl orthosilicate. J. chem. Physics **16**, 1009 (1948).
28. DUPONT, G., R. DULOU et V. DESREUX: Etude spectrographique et chimique de quelques terpènes aliphatiques. V. Carbures dérivés des alcools aliphatiques. Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **6**, 83 (1939).
29. DUYCKAERTS, G., et G. MICHEL: L'analyse quantitative par la spectrographie Raman. Analyt. Chim. Acta **2**, 750 (1948).
30. EDGELL, W. T.: Thesis. University of Iowa (1941); vgl. auch GLOCKLER (41), S. 130.
31. EDSALL, J. T.: Raman spectra of amino acids and related compounds VI. Sarcosine, ethanolamine, choline, betaine and betaine derivatives. J. Amer. chem. Soc. **65**, 1767 (1943).
32. FEHÉR, F.: Ramanspektroskopische Untersuchungen an Polyschwefelwasserstoffen. Angew. Chem. **61**, 334 (1949).
33. FENSKE, M. R., W. G. BRAUN, R. V. WIEGAND, DOROTHY QUIGGLE, R. H. McCORMICK and D. H. RANK: Raman spectra of hydrocarbons. Analyt. Chemistry **19**, 700 (1947).
34. FOX, J. J., and A. E. MARTIN: The relation between the force constant, internuclear distance, and the heat of rupture of a linkage. J. chem. Soc. [London] **1938**, 2106.
35. — — Relations between internuclear distance, force constant, and energy of dissociation for carbon-to-carbon linkages. J. chem. Soc. [London] **1939**, 884.
36. FROMHERZ, H., L. THALER u. H. BUEREN: Über die RAMAN-Spektren einiger alkyl-substituierter Benzole. Angew. Chem. [A] **59**, 142 (1947).
37. GERDING, H., and P. G. MEERMANN: The Raman spectra of 1,2-dichloro- and 1,2-dibromoethane at different temperatures. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **61**, 523 (1942).
38. —, and A. P. VAN DER VET: Raman spectra of the seven isomeric pentenes and quantitative analysis of two mixtures by means of the Raman-effect. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **64**, 257 (1946).
39. GLOCKLER, G., and C. MORRELL: Raman effect in diiodoacetylene. J. chem. Physics **2**, 349 (1934). — Raman effect of acetylenes. II. Diiodoacetylene, liquid acetylene, and deuterioacetylene. J. chem. Physics **4**, 15 (1936).
40. —, and G. E. EVANS: Force constants and internuclear distance. J. chem. Physics **10**, 606 (1942).
41. — The Raman effect. Rev. mod. Physics **15**, 111 (1943).
42. —, and J. Y. TUNG: Polarization of Raman lines. J. chem. Physics **15**, 112 (1947).
43. —, and J. F. HASKIN: Raman tube filters. J. chem. Physics **15**, 759 (1947).

44. GOUBEAU, J.: RAMAN-Spektralanalyse. Physikalische Methoden der analytischen Chemie (herausgeg. von W. Böttger) Bd. III, S. 263ff. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1939.
45. —, u. L. THALER: Versuche zur quantitativen RAMAN-Spektralanalyse. Angew. Chem. [A] 1941, Beih. Nr. 41.
46. — RAMAN-Effekt und Konstitution organischer Moleküle. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 49, 442 (1943).
47. — RAMAN- und Ultrarotspektren. Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946 (Fiat-Review of German Science) Bd. 30, Teil IV. Wiesbaden: Dietrich.
48. — Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946 (Fiat-Review of German Science) Bd. 30, Teil IV. S. 27. Wiesbaden: Dietrich.
49. — Beurteilung der Konstitution anorganischer Stoffe auf Grund physikalischer Messungen. RAMAN-Effekt. Verbindungen der II. bis V. Gruppe. Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939 bis 1946, Bd. 26. Anorganische Chemie Teil IV, S. 111. Wiesbaden: Dietrich.
50. — Die RAMAN-Spektren von Äthyl- und n-Propyl-Fluorid. Chem. Ber. 81, 287 (1948).
51. — RAMAN-Spektren als analytisches Hilfsmittel. Z. angew. Phys. 1, 146 (1948).
52. — Die RAMAN-Spektren von Olefinen. Angew. Chem. [A] 1948, Beih. Nr. 56.
53. —, u. H. SEIFERT: Über die physikalischen Eigenschaften und RAMAN-Spektren von Olefinen in der  $C_6$ - bis  $C_{11}$ -Reihe. Mh. Chem. 79, 469 (1948).
54. —, u. I. FROMME: Beiträge zur Kenntnis der Stickstoff-Sauerstoff-Bindung. I. N—O-Bindungen ohne Mesomerie. Z. anorg. Chem. 258, 18 (1949).
55. —, u. B. RODEWALD: Über das Berylliumdiäthyl. Z. anorg. Chem. 258, 162 (1949).
56. —, u. I. SANDER: Ramanspektralanalytische Untersuchung der beim Dehydrieren von Tetrabrompentaerythrit entstehenden Kohlenwasserstoffe. Chem. Ber. 82, 176 (1949).
57. — H. SIEBERT u. M. WINTERWERB: Die RAMAN-Spektren der Methylchlorosilane. Z. anorg. Chem. 259, 240 (1949).
58. —, u. R. WARNCKE: Die RAMAN-Spektren kettenförmiger Chlorsiloxane. Z. anorg. Chem. 259, 233 (1949).
59. —, u. H. PAJENKAMP: Rotationsisomerie bei einigen Halogen-Kohlenwasserstoffen. Acta physica Austriaca 3, 283 (1949).
60. Vgl. auch GUTOWSKY, H. G.: The infra-red and Raman spectra of dimethyl mercury and dimethyl zinc. J. chem. Physics 17, 128 (1949).
61. HARRAND, M.: Sur la structure du cyclohexane. C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 224, 462 (1947).
62. HEERDT, R.: Untersuchung der inter- und intramolekularen Kräfte der CO-Gruppe in Aceton mit Hilfe des RAMAN-Effektes. Diss. Göttingen 1947.
63. HERZ, E., L. KAHOVEC u. K. W. F. KOHLRAUSCH: Studien zum RAMAN-Effekt. 142. Mitt. Stickstoffkörper XXVI: Pyridin und Homologe. Z. physik. Chem. Abt. B 53, 124 (1943).
64. —, u. H. WITTEK: Studien zum RAMAN-Effekt. 144. Mitt. Benzolderivate XX (Kernsubstituierte Benzoesäuren). Mh. Chem. 74, 271 (1943).
65. — Studien zum RAMAN-Effekt. 151. Mitt. Benzolderivate XXIII. Mh. Chem. 76, 1 (1946).
66. —, u. J. WAGNER: Studien zum RAMAN-Effekt. 159. Mitt. Benzolderivate XXIV. (Typus  $Ar-HN \cdot CO \cdot X$ ). Mh. Chem. 76, 32 (1946).
67. — Studien zum RAMAN-Effekt. 165. Mitt. Benzolderivate XXV. Modellmäßige Berechnung der Kettenspektren von  $C_6X_6$ ,  $p-C_6X_2$  und symm.  $C_6X_3$ . Mh. Chem. 76, 93 (1946).

68. HERZ, E., K. W. F. KOHLRAUSCH u. H. SEEWANN-ALBERT: Studien zum RAMAN-Effekt. 167. Mitt. Benzolderivate XXVI (Typus  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Y$ ). Mh. Chem. **76**, 112 (1946).
69. — u. R. VOGEL: Studien zum RAMAN-Effekt. 170. Mitt. Benzolderivate XXVII (Paraderivate, Ergänzung). Mh. Chem. **76**, 200 (1946).
70. — L. KAHOVEC u. J. WAGNER: Studien zum RAMAN-Effekt. 166. Mitt. Paraffine I. Mh. Chem. **76**, 100 (1946).
71. HERZBERG, G.: Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules. New York: D. van Nostrand Comp., Inc. 1945.
72. HIBBEN, J. H.: The Raman effect and its chemical application. New York: Reinhold Publ. Corp. 1939.
73. — The Raman effekt and its chemical application, S. 26. New York: Reinhold Publ. Corp. 1939.
74. HÖGLER, R., u. L. KAHOVEC: Studien zum RAMAN-Effekt. 155. Mitt. Verschiedene Säure-Ester. Mh. Chem. **76**, 27 (1946).
75. HOPFIELD, J. J., S. A. HALL and L. A. GOLDBLATT: Raman spectra of two forms of allo-ocimene. J. Amer. chem. Soc. **66**, 115 (1944).
76. HÜCKEL, W.: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 5. Aufl., Bd. II, S. 362ff. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1948.
- 76a. JONES, E. A., T. F. PARKINSON and T. G. BURKE: The infra-red and Raman spectra of chlorine monofluoride. J. chem. Physics **18**, 235 (1950).
77. KAHOVEC, L., u. J. WAGNER: Rotationsisomerie IX: Alkylpolyhaloide. Z. physik. Chem. Abt. B **47**, 48 (1940).
78. —, u. K. W. F. KOHLRAUSCH: Studien zum RAMAN-Effekt. 164. Mitt. Stickstoffkörper XXXII (Acide). Mh. Chem. **77**, 180 (1947).
79. KOHLRAUSCH, K. W. F.: RAMAN-Effekt und freie Drehbarkeit. Z. physik. Chem. Abt. B **18**, 61 (1932).
80. — Der SMEKAL-RAMAN-Effekt. (Struktur der Materie XII.) Berlin: Springer 1931.
81. — Der SMEKAL-RAMAN-Effekt. Erg.-Bd. 1931 bis 1937, S. 2ff. (Struktur der Materie XIX.) Berlin: Springer 1938.
82. — Erg.-Bd. 1931—1937, S. 43ff. Berlin: Springer 1938.
83. — Erg.-Bd. 1931—1937, S. 62ff. Berlin: Springer 1938.
84. — RAMAN-Spektren. Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 9/VI. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1943.
85. — Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 9/VI, S. 20. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1943.
86. — Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 9/VI, S. 39. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1943.
87. — Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 9/VI, S. 49. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1943.
88. — Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 9/VI, S. 82ff. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1943.
89. — Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 9/VI, S. 130. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1943.
90. — Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 9/VI, S. 138. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1943.
91. — Studien zum RAMAN-Effekt. 171. Mitt. Benzolderivate XXXVIII (Trisubstitution). Mh. Chem. **76**, 215 (1946).
92. — Studien zum RAMAN-Effekt. 172. Mitt. Benzolderivate XXIX. Die CH-Deformationsfrequenzen. Mh. Chem. **76**, 231 (1946).
93. — Studien zum RAMAN-Effekt. 173. Mitt. Benzolderivate XXX. Interpolierte RAMAN-Spektren. Mh. Chem. **76**, 249 (1946).

94. KOHLSCHÜTTER, H. W.: Über die Chemie der Silicone. *Fortsch. chem. Forsch.* **1**, 1 (1949).
95. LANDOLT-BÖRNSTEIN: Physikalische, chemische und technische Zahlenwerte, 6. Aufl., Bd. I/2. Tabelle MECKE-KERCKHOFF. (Im Druck.) Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer.
96. — Physikalische, chemische und technische Zahlenwerte. 6. Aufl., Bd. I/2. Tabelle PAJENKAMP. (Im Druck.) Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer.
97. LAUDE, G., et J. WIEMANN: Réduction d'un mélange de deux cétones  $R_1COR_2$  et  $R_3COR_4$  par le sodium; préparation du glycol mixte  $R_1R_2C(OH)-C(OH)R_3R_4$ . *Bull. Soc. chim. France, Mém.* [5] **13**, 256 (1946).
98. LECOMTE, J., F. J. TABOURY et E. GRAY: Etude comparée, par spectrographie Raman et infrarouge, des combinaisons d'addition de l'antipyrine et de l'hydroquinone. *C. R. hebdomadaire. Séances Acad. Sci.* **223**, 138 (1946).
99. — — — Remarques sur le spectre de vibration de cétones et de composés d'addition céto-phénoliques, principalement relativement aux fréquences de vibration caractéristiques de groupement carbonyle dans ces composés. *C. R. hebdomadaire. Séances Acad. Sci.* **224**, 907 (1947).
- 99a. LISTER, M. W., u. L. E. SUTTON: Elektronenbeugungsuntersuchungen von Trimethylaminoxid und Dimethylsulfon und ihr Verhalten bezüglich der Längen von Koordinationsbindungen. *Trans. Faraday Soc.* **35**, 495 (1939).
100. LOMBARD, R.: Sur l'autoxypolymerisation du pinène. *Bull. Soc. chim. France, Mém.* [5] **14**, 251, 256, 525 (1947).
101. LUTHER, H.: Die RAMAN-Spektren von Monoalkylnaphthalinen. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **52**, 210 (1948).
102. — Die Analyse von Mineralölen mit physikalisch-chemischen insonderheit spektroskopischen Methoden. *Erdöl u. Kohle.* **2**, 179 (1949).
103. —, H. KOELBEL, E. RUSCHENBURG u. F. LAMPE: Die alkalische Zersetzung der Hexachlorcyclohexane. *Z. Naturforsch.* **4b**, 133 (1949).
104. —, u. E. LELL: Anwendbarkeit der RAMAN-Analyse auf die Mineralöluntersuchung. *Angew. Chem.* **61**, 63 (1949).
105. —, u. G. WÄCHTER: Darstellung und physikalische Meßwerte alkyl-substituierter Naphthaline. *Chem. Ber.* **82**, 161 (1949).
106. MEISTER, A. G., and F. F. CLEVELAND: Raman spectra of some disubstituted diacetylenes. *J. chem. Physics* **12**, 393 (1944).
107. — — — Vibrational Spectrum of diiodoacetylene. *J. chem. Physics* **17**, 212 (1949).
108. MIZUSHIMA, S. I., and Y. MORINO: Raman spectra and molecule structure of solid ethylenedihalides. *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A* **8**, 315 (1938).
109. —, and T. SIMANOUTI: Raman frequencies of n-paraffin molecules. *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 1320 (1949).
110. MOUSSERON, M., et R. GRANGER: Transposition moléculaires en série hydro-naphthaléniques. *C. R. hebdomadaire. Séances Acad. Sci.* **217**, 483 (1943).
111. — R. RICHAUD et R. GRANGER: Recherches en série alicyclique. Etude des cyclènes (2e mémoire). *Bull. Soc. chim. France, Mém.* [5] **13**, 222 (1946).
112. —, et F. WINTERNITZ: Recherches en série alicyclique (3e mémoire). Etude de quelques cyclohexadiènes. *Bull. Soc. chim. France, Mém.* [5] **13**, 232 (1946).
113. MURRAY, M. J., F. F. CLEVELAND, and R. H. SAUNDERS: Raman spectra of some aromatic carbonyl and nitro compounds. *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 1181 (1942).
114. — — — Raman spectra of acetylenic bromides, iodides, and ketones and of some cyclic compounds. *J. chem. Physics* **12**, 156, 320 (1944).

115. NAVES, Y. R.: Etudes sur les matières végétales volatiles. XLIV. Présence de nérolidole dans les huiles essentielles de papilionacées. *Helv. chim. Acta* **30**, 278 (1947).
116. — Etudes sur les matières végétales volatiles. LXXII. Sur un p-menthanol-4 fondant à 53°. *Helv. chim. Acta* **31**, 1937 (1948).
117. —, et P. BACHMANN: Contribution à la connaissance de la réaction d'extension de cycles selon Demjanow. *Helv. chim. Acta* **26**, 1334 (1943).
118. — — Etudes sur les matières végétales volatiles. XXVIII. Absorption dans l'ultra-violet et spectre Raman d'ionones et de substances voisines. *Helv. chim. Acta* **27**, 97 (1944).
119. — — Etudes sur les matières végétales volatiles. XXIX. Isolement d'un isomère tricyclique des ionones. *Helv. chim. Acta* **27**, 645 (1944).
120. — — Etudes sur les matières végétales volatiles. XXXV. Sur la constitution du soi-disant „linaloloxyle“ (époxylinol). *Helv. chim. Acta* **28**, 1227 (1945).
121. — — Etudes sur les matières végétales volatiles. XXXVIII. Contribution à la connaissance de la carvone. *Helv. chim. Acta* **29**, 61 (1946).
122. — — Etudes sur les matières végétales volatiles. LIV. Absorption spectrale et spectre Raman de l'irone, du dihydro-irone et de substances voisines. *Helv. chim. Acta* **30**, 2233 (1947).
123. — — Etudes sur les matières végétales volatiles LXXIX. Spectres Raman et structures des irones et leurs dérivés. *Helv. chim. Acta* **32**, 394 (1949).
124. — A. V. GRAMPOLOFF et P. BACHMANN: Etudes sur les matières végétales volatiles. L. Etudes dans les séries des méthyl-3-linalols, des méthyl-3-citral et des méthyl-6-ionones. *Helv. chim. Acta* **30**, 1599 (1947).
125. —, et G. PAPAZIAN: Etudes sur les matières végétales volatiles. XVII. Sur la synthèse du d,l- $\Delta^4$ -carène à partir de la pipériténone. *Helv. chim. Acta* **25**, 984 (1942).
126. — — Etudes sur les matières végétales volatiles. XIX. Parachors caractères, refractométriques et effet Raman de la pipériténone et de cétones voisines. *Helv. chim. Acta* **25**, 1046 (1942).
127. — — et E. PERROTTET: Etudes sur les matières végétales volatiles. XXII. Sur la composition du cédrène „naturel“ et la constitution de cédrène „artificiel“. *Helv. chim. Acta* **26**, 302 (1943).
128. —, et E. PERROTTET: Etudes sur les matières végétales volatiles. XII. Contribution à la connaissance de la structure de l'aromadendrène. *Helv. chim. Acta* **23**, 912 (1940).
129. NIELSEN, I. R., and N. E. WARD: Raman spectra of compounds in the gaseous and liquid states. *J. chem. Physics* **10**, 81 (1942).
130. NORDHEIM, G., and H. SPONER: Determination of chlorine vibrations in dichlorobenzenes from intensities and polarizations of their Raman lines. *J. chem. Physics* **11**, 253 (1943).
131. OTTING, W.: Versuche zur quantitativen RAMAN-Spektralanalyse. Diss. Göttingen 1947.
132. PACE, E. L.: Force constants for  $CF_4$  and  $C_2F_6$ . *J. chem. Physics* **16**, 74 (1948).
133. PAJAU, R.: Détermination d'isomères. — Spectres Raman. — I. Paratertio-butylethylbenzène. — II. Paraméthylacétophénone. *Bull. Soc. chim. France, Mém.* [5] **13**, 544 (1946).
134. —, et J. LECOMTE: Spectres d'absorption infrarouges de quelques dérivés benzéniques chlorés et bromés. *C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci.* **222**, 76 (1946).

135. PAJENKAMP, H.: Über die Herstellung und das RAMAN-Spektrum des Cyclobutans. Dipl.-Arb. Freiburg-Göttingen 1945.
136. — Über die Herstellung und das RAMAN-Spektrum des Cyclobutans. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **52**, 104 (1948).
137. — Die Rotationsisomerie einiger Mono- und Dihalogenkohlenwasserstoffe. Ein Beitrag zum Studium der gehemmten Drehbarkeit mit Hilfe des RAMAN-Effektes. Diss. Göttingen 1948.
138. — Ramanspektroskopische Untersuchungen der Rotationsisomerie einiger Mono- und Dihalogenkohlenwasserstoffe. *Angew. Chem. [A]* **60**, 217 (1948).
139. RAMAN, C. V.: A new radiation. *Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci.* **2**, 387 (1928).
140. RAMBAUD, R., et M. FRITZ: Obtention de lactones alcoxylées. *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **222**, 744 (1946).
141. RANK, D. H., and R. V. WIEGAND: A photoelectric Raman spectrograph for quantitative analysis. *J. opt. Soc. America* **36**, 325 (1946).
142. — Correlation of intensity measurements in Raman spectra obtained with different instruments. *Analyt. Chemistry* **19**, 766 (1947).
143. — Polarization and intensity measurement in Raman spectra by the photoelectric method. *J. opt. Soc. America* **37**, 798 (1947).
144. —, and J. S. McCARTNEY: Some spectral characteristics of mercury arcs for use in study of the Raman effect. *J. opt. Soc. America* **38**, 279 (1948).
145. — N. SHEPPARD, and G. J. SZASZ: Fine structure of Raman lines due to chlorine isotopes. *J. chem. Physics* **16**, 698 (1948).
146. — — Raman spectra of polycrystalline hydrocarbons at low temperatures. Rotational isomerism II. *J. chem. Physics* **17**, 83 (1949).
147. ROSENBAUM, E. J., C. C. MARTIN, and J. L. LAUER: Quantitative analysis of hydrocarbon mixtures by means of Raman spectra. *J. Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed.* **18**, 731 (1946).
148. SAUNDERS, R. H., M. J. MURRAY, and F. F. CLEVELAND: Raman spectra evidence for hindrance of resonance by ortho substitution. *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 3121 (1941).
149. — — and V. I. KOMAREWSKY: The aldol condensation. I. Detection of carbonyl groups in aldols by use of Raman spectra. *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 1309 (1943).
150. SCHÄFER, K.: Die Normalschwingungen und die Konfiguration des Hydrazins. I. Gruppentheoretische Berechnung. *Z. physik. Chem. Abt. B* **43**, 409 (1939).
151. — Zur Berechnung der Kraftkonstanten und der Schwingungskonfiguration von Molekeln. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl.* **1944**, 121.
152. —, u. E. WICKE: RAMAN-Spektrum, Molekelgestalt und thermodynamische Eigenschaften des Chlortrifluorids. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **52**, 205 (1948).
153. SHEPPARD, N.: Some characteristic frequencies in the Raman spectra of saturated aliphatic hydrocarbons. *J. chem. Physics* **16**, 690 (1948).
154. —, and G. B. B. M. SUTHERLAND: Vibration spectra of hydrocarbon molecules. I. Frequencies due to deformation vibrations of hydrogen atoms attached to a double bond. *Proc. Roy. Soc. [London] A* **196**, 195 (1949).
155. —, and G. J. SZASZ: Spectroscopic studies of rotational isomerism. III. The normal paraffin in the liquid and solid states. *J. chem. Physics* **17**, 86 (1949).
156. SIMANQUTI, T.: The normal vibrations of polyatomic molecules as treated by Urey-Bradley field. *J. chem. Physics* **17**, 245 (1949).

157. SIMON, A.: Beurteilung der Konstitution anorganischer Stoffe auf Grund physikalischer Messungen. RAMAN-Effekt. Verbindungen der VI. Gruppe. Naturforschung<sup>6</sup> und Medizin in Deutschland 1939—1946 (Fiat-Review of German Science), Bd. 26. Anorg. Chem. Teil IV, S. 117. Wiesbaden: Dietrich.
158. SMEKAL, A.: Zur Quantentheorie der Dispersion. Naturwiss. **11**, 873 (1923).
159. SPEDDING, F. H., and R. F. STAMM: The Raman spectra of the sugars in the solid state and in solution. J. chem. Physics **10**, 176 (1942).
160. SPONER, H.: Molekülspektren, Bd. II, S. 281 ff. Struktur und Eigenschaften der Materie XVI. Berlin: Springer 1936.
161. STAMM, R. F.: A fast grating spectrograph. Accessories and techniques for studying the Raman effect. J. Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **17**, 318 (1945).
162. —, F. HALVERSON and J. J. WHELEN: Fundamental vibrational frequencies and thermodynamic functions for vinylacetylene, revised thermodynamic functions for hydrogen cyanide, and thermodynamics of two reactions involved in the synthesis of acrylonitrile. J. chem. Physics **17**, 104 (1949).
163. STUART, H. A., u. H. G. TRIESCHMANN: Lichtstreuung. Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 8/II. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1936.
164. SZASZ, G. J., N. SHEPPARD, and D. H. RANK: Spectroscopic studies of rotational isomerism. I. Liquid n-butane and the assignment of the normal modes of vibration. J. chem. Physics **16**, 704 (1948).
165. — — Spectroscopic studies of rotational isomerism. IV. 2-Methyl butane and 2,3-dimethyl butane. J. chem. Physics **17**, 93 (1949).
166. TAUFEN, J. H., H. J. MURRAY, and F. F. CLEVELAND: Raman spectra of four pairs of meso and dl disubstituted butanes. J. Amer. chem. Soc. **65**, 1130 (1943).
167. VACHER, M.: Résultats préliminaires et perspectives de quelques recherches tendant à accroître la sensibilité des microdosages spectrophotométriques en biochimie. Analyt.-Chim. Acta **2**, 664 (1948).
168. WICKERT, H.: Versuche zur absoluten Gehaltsbestimmung von Kohlenwasserstoffgemischen mit Hilfe des RAMAN-Effektes. Dipl.-Arb. Göttingen 1948.
169. WILSON, T. P.: Infra-red and Raman spectra of polyatomic molecules. XX. Cyclobutane. J. chem. Physics **11**, 369 (1943).
170. WITTIG, G.: Stereochemie, S. 140 ff. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1930.
171. WU, T. A., and A. T. KIANG: The potential function of acetylene. J. chem. Physics **7**, 178 (1939).
172. ZEISE, H.: Spektralphysik und Thermodynamik. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **48**, 425 (1942).

(Abgeschlossen im November 1949.)

Dr. HORST PAJENKAMP, (20b) Göttingen,  
 Agrikulturchemisches und bodenkundliches Institut der Universität  
 (Direktor: Prof. Dr. F. SCHEFFER).

## Die Metallbombe als Hilfsmittel in der Elementaranalyse.

Von

BERNHARD WURZSCHMITT und WILHELM ZIMMERMANN.

Mit 16 Textabbildungen.

| Inhaltsübersicht.                                                                                            | Seite |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1. Einleitung . . . . .                                                                                      | 486   |
| 2. Makro- oder Mikrobombe . . . . .                                                                          | 487   |
| 3. Das Bombenmaterial . . . . .                                                                              | 487   |
| 4. Die Abmessungen der Bomben . . . . .                                                                      | 488   |
| a) Makrobombe . . . . .                                                                                      | 488   |
| b) Mikrobombe . . . . .                                                                                      | 489   |
| 5. Die Halterungen . . . . .                                                                                 | 490   |
| a) Makrobombe . . . . .                                                                                      | 490   |
| Metallblock . . . . .                                                                                        | 490   |
| Steckschlüssel . . . . .                                                                                     | 490   |
| b) Mikrobombe . . . . .                                                                                      | 490   |
| 6. Das Erhitzen der Bomben . . . . .                                                                         | 492   |
| a) Makrobombe . . . . .                                                                                      | 492   |
| b) Mikrobombe . . . . .                                                                                      | 493   |
| 7. Schutzkasten . . . . .                                                                                    | 493   |
| 8. Die Oxydationsmischung . . . . .                                                                          | 494   |
| a) Für die Makroanalyse . . . . .                                                                            | 494   |
| b) Für die Halbmikro- und Mikroanalyse . . . . .                                                             | 494   |
| c) Die Maßlöffel für die Reagentien . . . . .                                                                | 495   |
| 9. Das Einfüllen der Oxydationsmischung in die Bomben . . . . .                                              | 495   |
| 10. Das Einfüllen der Analysensubstanzeinwaage . . . . .                                                     | 496   |
| a) Pulverförmige Substanzen . . . . .                                                                        | 496   |
| b) Feste nicht pulverisierbare Körper (Folien, Kunststoffe usw.) . . . . .                                   | 496   |
| c) Flüssigkeiten . . . . .                                                                                   | 496   |
| d) Qualität des Ampullenglases für flüssige Substanzen . . . . .                                             | 497   |
| e) Pastenförmige Substanzen . . . . .                                                                        | 497   |
| 11. Allgemeine Vorschriften für die Weiterverarbeitung nach dem Aufschluß . . . . .                          | 498   |
| 12. Ausgewählte Makro-, Halbmikro- und Mikroanalysenmethoden zur Bestimmung verschiedener Elemente . . . . . | 499   |
| a) Schwefel . . . . .                                                                                        | 499   |
| b) Chlor, Brom und Jod . . . . .                                                                             | 500   |
| $\alpha$ ) Chlor . . . . .                                                                                   | 500   |
| $\beta$ ) Brom . . . . .                                                                                     | 500   |
| $\gamma$ ) Chlor und Brom gemeinsam . . . . .                                                                | 501   |
| $\delta$ ) Jod . . . . .                                                                                     | 501   |
| c) Fluor . . . . .                                                                                           | 502   |
| d) Phosphor . . . . .                                                                                        | 503   |
| e) Selen . . . . .                                                                                           | 504   |
| f) Silicium in silico-organischen Verbindungen . . . . .                                                     | 505   |
| 13. Schlußbemerkung . . . . .                                                                                | 506   |
| Literatur . . . . .                                                                                          | 506   |

### 1. Einleitung.

Die Aufgabe, bei der Analyse organischer Substanzen neben den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff auch andere Elemente, z. B. Schwefel, Halogene, Phosphor, Selen oder Silicium zu bestimmen, wird seltener unter Benutzung reduktiver, häufiger dagegen unter Benutzung oxydativer Aufschlußmethoden gelöst. Die oxydativen Aufschlußmethoden bieten die sicherste Gewähr für vollständige Zerstörung der organischen Substanz. Außerdem führen sie die zu bestimmenden Elemente in diejenigen anorganischen Verbindungen über, die für die quantitative (gravimetrische oder maßanalytische) Aufarbeitung notwendig sind.

Allgemein bekannte und viel angewandte Oxydationsmittel sind z. B. gasförmiger Sauerstoff und Luft bei den Lampen- und Flaschenmethoden (7a), (14), (20), (24), (27), (11), bei der Mikromethode von PREGL (16) und bei der bekannten Methode von GROTE und KREKELER (9), (12a), (21), (21a), (26), rauchende Salpetersäure bei der Methode nach CARIUS (4), Bichromat-Schwefelsäure bei der Methode von BAUBIGNY-CHAVANNE (2), Soda-Salpeter- oder Soda-Chloratschmelze und Natriumperoxyd bei der Aufschlußmethode von PRINGSHEIM (17), (18).

Manche dieser Methoden sind zwar einfach und schnell durchzuführen, haben aber leider den Nachteil, nicht universell anwendbar zu sein und bei gewissen Substanzgruppen zu versagen. Dies gilt z. B. für den Aufschluß leicht flüchtiger Substanzen mittels Natriumperoxyd nach PRINGSHEIM, oder für die Oxydation organisch-anorganischer Substanzgemische in einem Sauerstoffstrom. Im ersten Fall ist mit dem sicheren Verlust von wechselnden Mengen Substanz schon vor dem Aufschluß, spätestens aber während des Aufschlusses zu rechnen. Im letztgenannten Fall macht die quantitative Aufarbeitung des anorganischen Rückstandes oft erhebliche Schwierigkeiten.

Nun bietet aber vom arbeitstechnischen Standpunkt aus gesehen die Aufschlußmethode nach PRINGSHEIM wegen ihrer Schnelligkeit große Vorteile: In einem Eisentiegel wird die Substanz mit etwa der 16–18-fachen Menge Natriumperoxyd gemischt. Auf den Tiegel wird ein mit einem Loch und einem Überfallrand versehener Eisendeckel lose aufgesetzt. Durch das Loch wird ein an der Spitze glühend gemachter Eisenstift eingeführt und auf diese Weise die Reaktion zwischen Analysesubstanz und Natriumperoxyd eingeleitet, die in wenigen Sekunden beendet ist.

Zur Vermeidung der mit diesem Verfahren zwangsläufig verbundenen Substanzverluste wurden sehr bald, hauptsächlich von amerikanischen Forschern, fest mit dem Deckel (ohne Loch) verschraubbare Tiegel vorgeschlagen. Die Einleitung der Reaktion geschah dabei durch Erhitzen

des Tiegelbodens<sup>1</sup> (1), (6), (13), (15). Weitere Arbeiten, in denen die Metallbombe genannt wird, siehe (3), (7), (8), (10), (12), (19), (23), (25), (28).

Verschraubbare Metallbomben, die in USA. so bekanntgeworden sind, daß sie für viele Analysenmethoden der ASTM-Vorschriften (5) verbindlich angewandt werden müssen, haben noch nicht in allen Laboratorien den verdienten Eingang gefunden<sup>2</sup>. Es ist deshalb gerechtfertigt, auch diese Entwicklung einer allgemein wichtigen experimentellen Methode im Rahmen der Berichte über Fortschritte chemischer Forschung zu berücksichtigen. Wir stützen uns dabei auf die Erfahrungen, die wir selbst seit mehr als einem Jahrzehnt mit dieser Aufschlußmethode gemacht haben und beschreiben im folgenden die von uns abgewandelten und verbesserten Bombenmodelle. Zusätzlich geben wir genaue Arbeitsvorschriften für die Bestimmung verschiedener Elemente an. Wir treffen dabei eine Auswahl derart, daß ein allgemeiner Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten der Metallbombe gewonnen werden kann. Die Beispiele werden sich in der Praxis jedes Analytikers vermehren. Wenn auch das Bedürfnis, oxydative Aufschlüsse in der Metallbombe auszuführen, zuerst bei der Analyse organischer Substanzen entstanden ist, so wird doch diese Methode nicht auf die Analyse organischer Substanzen beschränkt bleiben. Die analytischen Probleme, die in der Chemie silico-organischer Stoffsysteme, insbesondere in der Chemie der Silicone und der ihnen zugrunde liegenden Organo-silicium-halogenide auftreten, haben bereits gezeigt, daß für die Anwendung der Metallbombe eine Unterscheidung zwischen der Analyse anorganischer und organischer Substanzen in vielen Fällen nicht maßgebend ist (12).

## 2. Makro- und Mikrobombe.

Der Aufschluß in der Metallbombe kann mit Makro-, Halbmikro- oder Mikrosubstanzmengen ausgeführt werden. Es sind dafür nur zwei Bombengrößen notwendig: Makrobomben und Mikrobomben<sup>3</sup>.

Der Aufschluß einer Halbmikroeinwaage (30 mg) kann ohne Schwierigkeit noch in einer Mikrobombe durchgeführt werden.

## 3. Das Bombenmaterial.

Von besonderer Wichtigkeit hat sich das zur Herstellung der Bomben verwendete Material erwiesen. PARR (15) hat seine Modelle aus einem zähen Edelstahlmaterial hergestellt, wohl aus dem Gedanken heraus, die während der Reaktion auftretenden hohen Drucke sicher abzufangen.

<sup>1</sup> Beziehungsweise (15) durch einen Tropfen flüssigen Eisens oder Nickels.

<sup>2</sup> Zum Beispiel findet man in HANS MAYER, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen (1938) zwar die Originalmethode von PRINGSHEIM noch eingehend beschrieben, aber die Arbeiten über die Bombe nur zitiert.

<sup>3</sup> Die Herstellung der Bomben hat auf unsere Veranlassung hin die Firma Janke und Kunkel, Staufen i. Breisgau übernommen.

Nach vielen Versuchen empfehlen wir heute dieses Material nicht mehr, weil wir, in Übereinstimmung mit A. ELEK und D. W. HILL (6) feststellen konnten, daß nach kurzer Zeit die polierte Oberfläche des Edelstahles durch die aggressive Peroxydmischung korrodiert wird, wodurch nach jedem weiteren Aufschluß steigende Mengen von Eisen und anderen Komponenten des Stahles in die Aufschlußmasse gelangen. Zu einer Plattierung des Bombeninnern mit Platin, wie sie von ELEK und HILL vorgeschlagen wurde, konnten wir uns einmal des Preises wegen und dann aber deswegen nicht entschließen, weil bekanntlich auch Platin durch erhitztes Natriumperoxyd stark korrodiert wird<sup>1</sup>.

Wir haben dann gefunden, daß die Verwendung von *Rein-Nickel*, wie es von E. F. BAEMISH (1) nur für die Mikrobombe vorgeschlagen wurde, für alle Größen anwendbar ist, weil der bei der Reaktion auftretende hohe Druck (die Reaktionsgase, in der Hauptsache Kohlendioxyd und Wasser, werden von dem wasserfreien alkalischen Aufschlußmittel schnell absorbiert) nur so kurze Zeit dauert, daß eher die Dichtung zwischen Bombe und Bombendeckel undicht wird, als daß die Bombe selbst aufreißt. Bei unserem über 10 Jahre ausgedehnten täglichen Gebrauch vieler solcher Nickelbomben sind bis jetzt nur zwei Bomben während des Aufschlusses aufgerissen worden.

Nickelpulver aus Nickelcarbonyl hergestellt, von den Vereinigten Nickelwerken Schwerte i. Westf. zu Stangen gepreßt, hat sich in bezug auf Haltbarkeit als das geeignetste Material erwiesen. In den Zeiten des Materialmangels haben wir auch Bomben aus Elektrolytnickel hergestellt und verwendet. Während Bomben aus Carbonylnickel eine fast unbegrenzte Haltbarkeit besitzen, bleiben solche aus Elektrolytnickel nicht immer homogen, weil kleine Verunreinigungen im Laufe der Zeit durch Natriumperoxyd herausgelöst werden. Diese Bomben sehen äußerlich noch vollkommen intakt aus, sind aber porös und deshalb für eine quantitative Arbeit unbrauchbar geworden.

Ganz allgemein kann gesagt werden, daß die Haltbarkeit der Bomben durch nur mäßiges Erhitzen während des Aufschlusses wesentlich verlängert werden kann, worauf später bei der Beschreibung des Aufschlusses nochmals eingegangen werden soll.

#### 4. Die Abmessungen der Bomben.

Die *Makrobombe* hat eine lichte Höhe von 40 mm und einen Durchmesser von 25 mm. Der Inhalt beträgt etwa 18 cm<sup>3</sup>, das Gewicht mit Deckel 185 g, ohne Deckel 120 g, so daß auf einer normalen Analysenwaage die Substanz gelegentlich auch unmittelbar in die Bombe eingewogen werden kann.

<sup>1</sup> ELEK u. HILL empfehlen statt Platinplattierung auch Bomben aus Illium (Legierung aus 60 Ni, 21 Cr, 6 Cu, 5 Mo, 2 W, 1 Mn, 1 Si, 1 Al und 1 Fe).

Die *Mikrobombe* hat eine lichte Höhe von 25,5 mm und einen Durchmesser von 14 mm. Der Inhalt beträgt etwa 3,5 cm<sup>3</sup>, das Gewicht mit

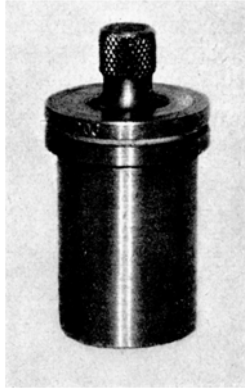


Abb. 1.

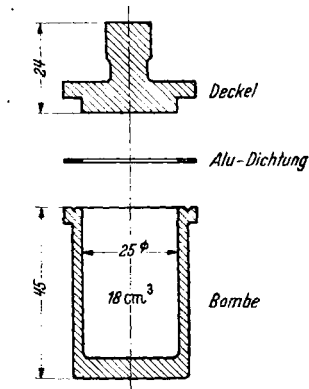


Abb. 2.

Abb. 1 u. 2. Lichtbild und Skizze einer Makrobombe.



Abb. 3.

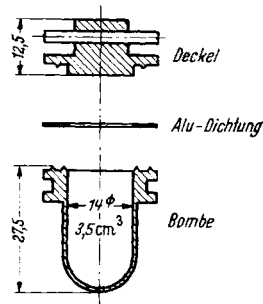


Abb. 4.

Abb. 3 u. 4. Lichtbild und Skizze einer Mikrobombe.



Abb. 5.

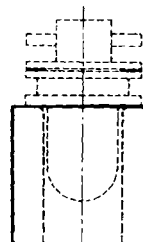


Abb. 6.

Abb. 5 u. 6. Aluminiumring zum Einsetzen der Mikrobombe während des Füllens.

Deckel 50 g, ohne Deckel 30 g. Da die Mikrobombe einen Rundboden hat, muß sie zum Füllen in einen Aluminiumring eingesetzt werden.

### 5. Die Halterungen.

Während des Aufschlusses wird der Bombendeckel durch eine Halterung auf die Bombe gepreßt. Als Dichtung wird ein Aluminiumring verwendet, der sich wesentlich besser als die ursprünglich benutzten Bleidichtungen bewährt hat. Die Dichtungsflächen der Bombe und des Deckels sind gerillt. Dadurch wird die Dichtungswirkung erhöht.

Für die Makrobombe werden Aluminiumdichtungsringe von 1,2 mm Stärke, für die Mikrobombe solche von 0,25 mm Stärke verwendet. Die Dichtungsringe sind mehrmals verwendbar.

Die *Halterung für die Makrobombe* besteht aus einem doppelten Stahlmantel mit *Schraubengewinde*, dessen äußerer Teil die Bombe hält



Abb. 7.

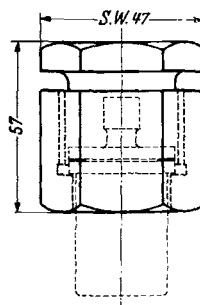


Abb. 8.

Abb. 7 u. 8. Halterung für Makrobombe.

und dessen innerer Teil den Deckel auf die Bombe drückt. Innerer und äußerer Gewindeteil sind sechskantig. Zum Festschrauben des Bombendeckels und zum Öffnen wird die Halterung in einen Metallblock mit Sechskant-Aussparung gestellt. Der Metallblock ist mit Schrauben auf dem Arbeitstisch (am besten Steintisch) befestigt. Mit Hilfe eines Sechskantschlüssels, der durch ein Rohr auf eine Zuglänge von etwa 50 cm vergrößert ist, wird die Halterung kräftig angezogen.

Das Öffnen geschieht in derselben Weise mit Sechskantschlüssel. Es kommt oft vor, daß nach dem Öffnen der Halterung der Deckel mit der Hand nicht abgenommen werden kann. In diesem Falle wird die Halterung durch einen kurzen Ruck mit dem Schlüssel nur angehoben. Dann setzt man einen *Steckschlüssel* auf den Deckelknopf und lockert den Deckel durch Hin- und Herbewegen des Steckschlüssels.

Die *Halterung für die Mikrobombe* besteht aus gewöhnlichem Eisen, das zum Schutz gegen Korrosion vernickelt ist.

Der Mikrobombendeckel wird während der Reaktion mit Hilfe einer an der Drehspindel befestigten Metallhaube gleichmäßig auf die Bombe gepreßt. An dieser Haube ist eine bajonettartige Aussparung angebracht, in die sich beim Öffnen ein Metallstift des Bombendeckels

automatisch einschiebt. Dadurch wird beim Aufdrehen der Deckel angehoben. Lediglich beim Schließen muß darauf geachtet werden, daß der Deckelstift in die Bajonettaussparung zu stehen kommt, da er andernfalls von der Metallhaube beim Pressen abgebogen würde.

Die Halterung für die Mikrobombe wird mit Hand kräftig angezogen.

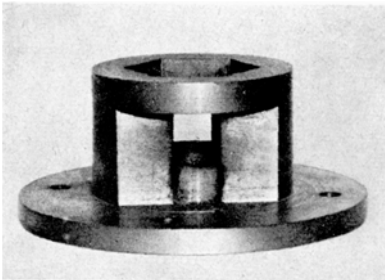


Abb. 9. Metallblock zum Einsetzen der Makrohalterung während des Festschraubens und Öffnens.

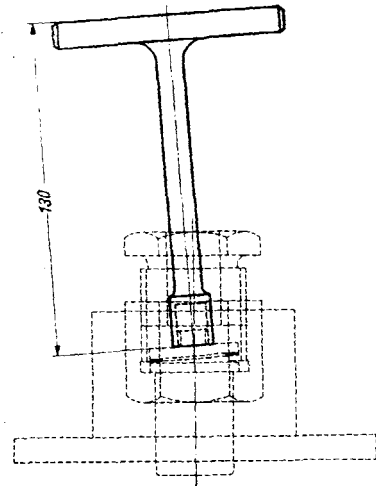


Abb. 10. Steckschlüssel zum Öffnen der Makrobombe.

Zur Verstärkung des Druckes kann (insbesondere bei Verwendung eines neuen Aluminium-Dichtungsringes, der sich zuerst genügend in die

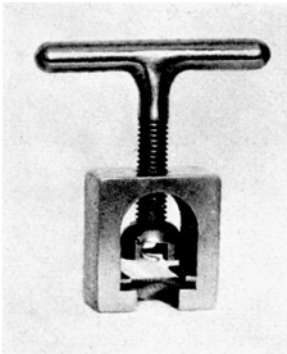


Abb. 11.

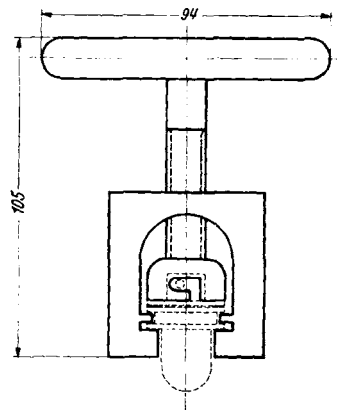


Abb. 12.

Abb. 11 u. 12. Halterung für Mikrobombe.

Dichtungsrillen von Bombe und Deckel einformen muß) zum Schluß noch ein kurzer, aber kräftiger Schlag auf den T-förmigen Handgriff der Halterung, z. B. mit einem kleinen Hammer, gegeben werden.

Auch nach dem Aufschluß kann es notwendig sein, das Öffnen durch einen kurzen Schlag einzuleiten, um dann erst mit Hand den Deckel

hochzuschrauben. Das Hochschrauben muß sorgfältig geschehen, da gelegentlich Reaktionsprodukte aus der Bombe an das Deckelinnere hochgeschleudert werden, die der Weiterverarbeitung nicht verlorengehen dürfen.

#### 6. Das Erhitzen der Bombe.

Die geschlossene *Makrobombe* wird auf eine starke Asbestschieferplatte gestellt, die auf einem normalen Dreifuß aufgelegt ist. In der

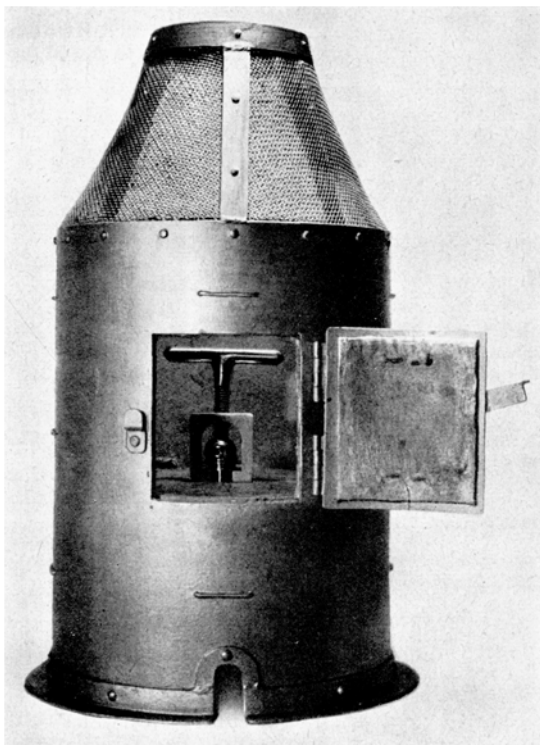


Abb. 13. Schutzkasten. Türe geöffnet, mit eingesetzter Mikrobombe.

Asbestplatte ist eine runde Öffnung so ausgeschnitten, daß der Durchmesser dieser Öffnung etwa 2 mm *kleiner* als der äußere Durchmesser der Bombe ist. Dadurch wird erreicht, daß der Boden der Bombe durch einen darunter gestellten Bunsenbrenner kräftig erhitzt werden kann, ohne daß die Wände der Bombe direkt von der Flamme getroffen und so unnötig überhitzt werden. Die Erhitzungsdauer bei der Makrobombe beträgt genau 20 min. Es empfiehlt sich die Verwendung eines Signalweckers.

Nach dem Aufschluß wird die Makrobombe mit einer Zange von der Asbestplatte abgenommen und sofort, d. h. noch in heißem Zustand,

in ein Gefäß mit kaltem, destilliertem Wasser kurz eingetaucht und bis zur endgültigen Abkühlung an einem sauberen Platz abgestellt.

Die geschlossene *Mikrobombe* wird ebenfalls auf eine Asbestplatte gestellt, die auf einem etwas niedrigeren Dreifuß aufliegt. In dieser Asbestplatte ist eine runde Öffnung so ausgeschnitten, daß der Durchmesser dieser Öffnung etwa 2 mm größer als der äußere Durchmesser der Mikrobombe ist. Dadurch wird erreicht, daß der Rundboden der Bombe unter der Asbestplatte frei herausragt und durch einen Mikrobunsenbrenner kräftig erhitzt werden kann, ohne daß die übrigen Bombenteile übermäßig erhitzt werden. Die Erhitzungsdauer bei der Mikrobombe beträgt 7 min (Signalwecker). Für den Aufschluß in der Mikrobombe ist bemerkenswert, daß immer nach etwa 2–5 min Erhitzungsdauer ein metallisches Klicken zu hören ist, das die Reaktion zwischen Analysensubstanz und Natriumperoxyd sicher anzeigt. Auf dieses Geräusch sollte bei jedem Aufschluß geachtet werden.

Nach beendetem Aufschluß wird auch die Mikrobombe mit einer Zange abgehoben, in destilliertem Wasser durch einmaliges kurzzeitiges Eintauchen abgekühlt und auf den Abstellring gesetzt.

#### 7. Der Schutzkasten.

Sowohl beim Arbeiten mit einer Makrobombe, als auch beim Arbeiten mit einer Mikrobombe können Verpuffungen auftreten, die, wie schon erwähnt, zu einem explosionsartigen Austritt von Oxydationsmischung durch die Aluminiumdichtung zwischen Deckel und Bombe führen können. Trotz unserer gegenteiligen Erfahrung muß ferner grundsätzlich mit dem Aufreißen einer Bombe gerechnet werden. In beiden Fällen würde die erhitzte Natriumperoxydmischung weit in die Umgebung

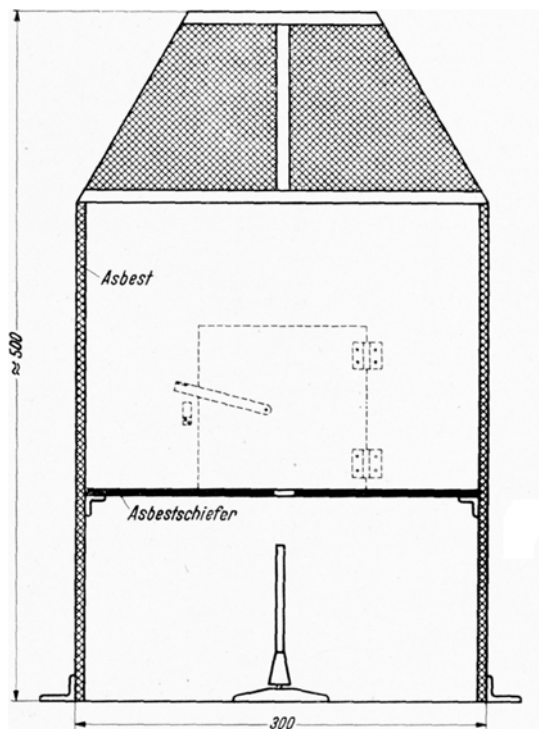


Abb. 14. Schutzkasten (Maßskizze).

verstäubt werden. Um dies zu verhindern, wird während der gesamten Erhitzungsdauer ein runder Schutzkasten aus Eisenblech verwendet, in welchem sich die Bombe und die Asbestplatte mit Bunsenbrenner befinden. Um der Wärme einen Abzug zu ermöglichen, ist die obere Öffnung des Schutzkastens mit einem dachförmigen Drahtgeflecht überdeckt. Um den Schutzkasten nicht jedesmal abheben zu müssen, ist an der Vorderseite eine Türe mit Scharnier und Riegel angebracht.

### 8. Die Oxydationsmischung.

Für eine *Makroanalyse* (max. 0,5 g Substanz) verwenden wir ein Aufschlußgemisch von

|                                                     |                              |
|-----------------------------------------------------|------------------------------|
| etwa 15 g $\text{Na}_2\text{O}_2$ pro analysi pulv. | } <b>Aufschlußmischung A</b> |
| etwa 2,5 g $\text{KNO}_3$ pro analysi pulv.         |                              |
| etwa 0,5 g Rohrzucker pulv.                         |                              |

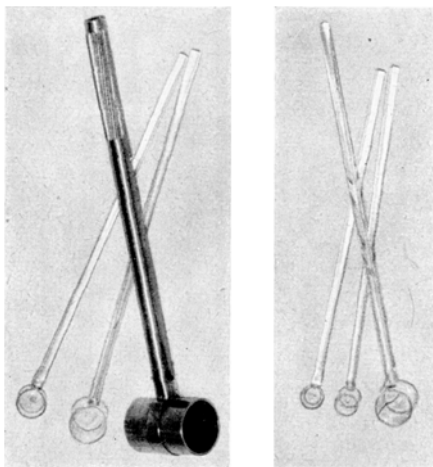


Abb. 15 a u. b. Maßlöffel für a Aufschlußmischung A; b Aufschlußmischung B.

Für eine *Halbmikro-* (30 mg Substanz) oder *Mikroanalyse* (5 mg Substanz) wird normalerweise das Aufschlußgemisch

|                                                      |                              |
|------------------------------------------------------|------------------------------|
| etwa 2,5 g $\text{Na}_2\text{O}_2$ pro analysi pulv. | } <b>Aufschlußmischung B</b> |
| etwa 0,5 g $\text{KNO}_3$ pro analysi pulv.          |                              |
| etwa 0,1 g Rohrzucker pulv.                          |                              |

angewandt.

Die Bezeichnung „pro analysi“ braucht dabei nur so verstanden zu werden, daß das jeweilig zu bestimmende Element in nicht größeren Konzentrationen in den einzelnen Bestandteilen des Oxydationsgemisches vorhanden sein darf, als bei der gewünschten Fehlergrenze der Methode noch zulässig ist. Gegebenenfalls muß ein Blindwert ermittelt und in Rechnung gestellt werden.

Für die Analyse normal aufschließbarer Substanzen (dies ist die überwiegende Mehrzahl) werden immer dieselben Mengen der Oxydationsmischung angewandt. Um hierbei schnell arbeiten zu können, werden die benötigten Mengen mit Maßlöffelchen bestimmten Inhalts dem Vorratsgefäß entnommen.

Für Aufschlußmischung A verwendet man Löffel mit Löffelinhalt

|                                       |                     |
|---------------------------------------|---------------------|
| für $\text{Na}_2\text{O}_2$ . . . . . | 9,0 cm <sup>3</sup> |
| für $\text{KNO}_3$ . . . . .          | 1,9 cm <sup>3</sup> |
| für Rohrzucker . . . . .              | 0,9 cm <sup>3</sup> |

Für Aufschlußmischung B verwendet man Löffel mit Löffelinhalt

|                                       |                     |
|---------------------------------------|---------------------|
| für $\text{Na}_2\text{O}_2$ . . . . . | 1,2 cm <sup>3</sup> |
| für $\text{KNO}_3$ . . . . .          | 0,4 cm <sup>3</sup> |
| für Rohrzucker . . . . .              | 0,2 cm <sup>3</sup> |

Die Löffel sollen bei der Entnahme jeweils gestrichen voll sein.

Nach unseren Erfahrungen stellt die Aufschlußmischung A für den Makroaufschluß eine „Standard“-Mischung dar, die nie verändert werden muß. Aufschlüsse im Halbmikro- oder Mikromaßstab mit der Aufschlußmischung B führen nicht immer zum Ziel, weil sie mit einzelnen Substanzen gelegentlich zu heftig oder auch gar nicht reagieren. In solchen Fällen muß diesem Umstand durch Veränderung der Kaliumnitratmenge in der Mischung Rechnung getragen werden: Mehr Kaliumnitrat erhöht, weniger Kaliumnitrat vermindert die Brisanz der Mischung. Aber auch die Beheizung durch den Mikrobrenner beeinflusst die Heftigkeit der Reaktion: Eine größere Flamme wirkt stärker als eine kleinere<sup>1</sup>.

### 9. Das Einfüllen der Oxydationsmischung in die Bombe.

In einem trockenen Wägegglas passender Größe werden die mit Löffeln abgemessenen Reagentien zunächst durch kräftiges Schütteln zur vollständigen Mischung gebracht. Um hierbei in jedem Fall eine vorzeitige Reaktion zu vermeiden, müssen Kaliumnitrat und Rohrzucker getrocknet sein.

Da man von hier ab bis zum Verschuß der Bombe mit einem explosiven Gemisch arbeitet, empfiehlt sich in diesem Zeitraum das Tragen einer gut schließenden Schutzbrille. Es ist immer zu bedenken, daß eine Oxydationsmischung dieser Art schon durch ein kleines Wassertropfchen zur heftigen Reaktion gebracht werden kann.

Vor Beginn eines Aufschlusses werden zunächst zwei Drittel des Oxydationsgemisches in die Bombe gegeben.

<sup>1</sup> Rohrzucker ist teuer und manchmal schwer zu beschaffen. Eigene Versuche während der Drucklegung haben ergeben, daß an seiner Stelle feinst gepulverter rein weißer kristallisierter Rübenzucker mit demselben guten Erfolg verwendet werden kann.

### 10. Das Einfüllen der Analysensubstanzinwaage.

Zur Analyse können Pulver, nicht pulverisierbare feste Körper, Flüssigkeiten und Pasten vorliegen. Danach richtet sich die Arbeitsweise.

**Pulver** werden in einem Wägegläschen gewogen. Dann schüttet man das Wägegut in die schon mit zwei Dritteln des Oxydationsgemisches beschickte Bombe. Durch Zurückwiegen des Wägegläschens wird das Gewicht der angewandten Substanzmenge festgestellt.

Dann wird mit einem längeren Magnesiastäbchen ( $MgO$ ) die Substanz mit den in der Bombe schon vorliegenden zwei Dritteln der Aufschlußmischung etwas vermischt. Der Teil des Magnesiastäbchens, der dabei mit der Substanzmischung in Berührung gekommen ist, wird mit einer Pinzette abgebrochen und bleibt in der Mischung liegen.

Nun wird das letzte Drittel Aufschlußmischung gleichmäßig darüber geschichtet.

Bei *Makroanalysen* ist die Bombe jetzt zum Verschließen fertig. Bei Aufschlüssen in der *Halbmikro-* und *Mikrobombe* kann noch etwas reines Natriumperoxyd darüber geschichtet werden. Die notwendige Menge Natriumperoxyd richtet sich nach der Flüchtigkeit der zu analysierenden Substanzen; so wird man z. B. für die Analyse von Chloräthyl die Mikrobombe bis zum Deckel mit reinem Natriumperoxyd auffüllen (s. weiter unten bei Flüssigkeiten!).

**Feste, nicht pulverisierbare Körper** (Folien, Kunststoffe usw.) werden mit einer Schere fein zerschnitten, oder (wenn möglich) geraspelt und dann wie Pulver behandelt.

**Flüssigkeiten** werden in dünnwandige Glasampullen eingewogen. Die Abmessungen der Ampullen müssen sich nach dem Inhalt der Bomben richten. Es ist zu empfehlen, die Ampullen in Kugelform mit einem ganz kurzen Kapillalhals zu verwenden, damit sie nicht während des Aufschlusses teilweise aus der Oxydationsmischung herausragen.

Die Füllung der Ampulle wird in bekannter Weise vorgenommen: Die Ampulle wird leer gewogen und über einem Mikrobrenner erwärmt. Während des Abkühlens wird durch die Kapillare die notwendige Flüssigkeitsmenge eingesaugt. Zum Einsaugen von Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck verwendet man vorteilhaft einen Kühlteller nach ZIMMERMANN (29).

Nachdem die Analysenflüssigkeit eingesaugt ist, wird der Kapillalhals zugeschmolzen und die äußere Wandung der verschlossenen Ampulle zunächst mit Methanol oder einem anderen, leicht verdunstenden Lösungsmittel, durch welches Spuren von Analysensubstanz auf der Wandung entfernt werden sollen, abgespritzt. Dann wird die Ampulle an der Luft trocknen gelassen und gewogen.

Das Einlegen der Ampulle in die Aufschlußmischung muß so vorgenommen werden, daß die Glaswandung der Ampulle die Metallwandung der Bombe nicht berührt, um sicher zu verhindern, daß beim Erhitzen des Bombenbodens die Ampulle zerbricht, bevor die Reaktionstemperatur in der gesamten Oxydationsmischung erreicht ist.

Bei sehr leicht flüchtigen Flüssigkeiten (z. B. Chloräthyl) ist es empfehlenswert, das Aufschlußgemisch zusätzlich mit einer Schicht Natriumperoxyd abzudecken (s. oben).

*Qualität des Ampullenglases.* Ganz allgemein kann gesagt werden, daß für viele Analysensubstanzen gewöhnliches Biegeglas oder Reagentengläser zur Herstellung der Ampullen verwendbar sind. Es muß lediglich darauf geachtet werden, daß die Wandung der Ampulle so dünn wie möglich ausfällt.

Für viele Analysen ist jedoch die Verwendung eines Silicat-haltigen Glases unerwünscht, weil während des Aufschlusses nicht nur die Substanz, sondern auch das Ampullenglas durch

das Aufschlußgemisch aufgeschlossen wird. Bei gravimetrischen Analysen kann dies zu unangenehmen Störungen durch die Anwesenheit von Kieselsäure führen. Aus diesem Grunde verwenden wir seit vielen Jahren ein sog. Phosphatglas<sup>1</sup>, das frei von Kieselsäure und natürlich nicht für Phosphorbestimmungen brauchbar ist. Phosphatglas schmilzt bei niedrigerer Temperatur als Silicatglas; es ist auch weniger widerstandsfest gegen Reagentien aller Art.

**Pastenförmige Substanzen** werden in einem dünnwandigen Glasnäpfchen gewogen. Die Näpfchen müssen etwa doppelt so groß sein wie das Volumen der Analysensubstanz. Über der eingewogenen Substanz wird bis zum Rande des Näpfchens feinst pulverisierte, getrocknete Soda geschichtet. Dadurch wird sicher vermieden, daß vorzeitig Substanz mit Aufschlußmischung in Reaktion tritt. Das Näpfchen wird unter Beachtung der Vorsichtsmaßnahmen bei einer Glasampulle in aufrechter Stellung in die Bombe eingesetzt.

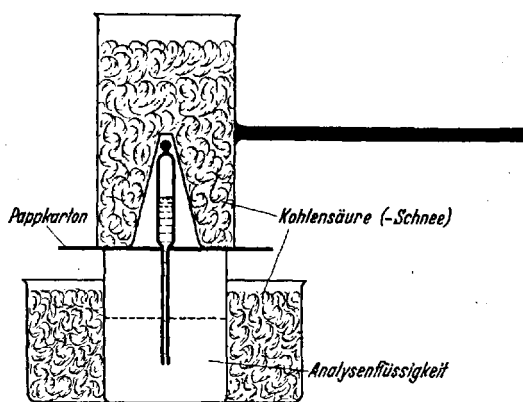


Abb. 16. Kühltrommel.

<sup>1</sup> BASF., Ludwigshafen/Rh.

Sehr hygroskopische feste Substanzen werden wie Pasten behandelt und ebenfalls mit Soda abgedeckt.

*Anmerkung.* Es ist verschiedentlich vorgeschlagen worden, die Mischung von Substanz und Oxydationsmittel erst in der bereits geschlossenen Bombe durch Schütteln vorzunehmen. Wir haben aber gefunden, daß dies sehr leicht zu Verlusten führt, weil bei dieser Mischungsart Substanz an den Deckel gelangen und sich damit der Reaktion entziehen kann.

#### *11. Allgemeine Vorschriften für die Weiterverarbeitung nach dem Aufschluß.*

Nach der Abkühlung der Bombe wird der Deckel angehoben (Schutzbrille, s. S. 495). Der Inhalt der Bombe muß, wenn die Reaktion richtig vor sich gegangen war, mehr oder weniger verschmolzen sein. Auch das Deckelinnere kann mit hochgespritztem Reaktionsprodukt verunreinigt sein, worauf besonders geachtet werden soll. Ebenso kann sich auf der Aluminiumdichtung Reaktionsprodukt befinden und sich sogar zwischen sie und ihre Auflageflächen verkrochen haben.

Das Aussehen des Bombeninnern zeigt den vorschriftsmäßigen Verlauf der Reaktion an.

Ungenügendes Erhitzen der Bombe kann zu einem Ausbleiben der Reaktion führen. Die Masse liegt dann noch unverändert in der Bombe, insbesondere fehlen dann Spritzer am Deckelinnern der Bombe. Die Reaktionsmasse eines solchen nicht abgelaufenen Aufschlusses darf nicht in der weiter unten beschriebenen Weise mit wenig Wasser gelöst werden, da die Auflösung dann explosionsartig verlaufen kann. Es empfiehlt sich in solchen Fällen, die Bombe ein zweites Mal zu verschließen und sie dann kräftiger zu erhitzen, oder aber die nicht aufgeschlossene Aufschlußmischung mit einem Spatel vorsichtig aus der Bombe zu entfernen und sie durch Aufstreuen auf eine größere Wassermenge zu vernichten.

Der richtig aufgeschlossene Inhalt der Bombe wird in Wasser gelöst. Zu diesem Zweck legt man nach vorherigem Entfernen der Aluminiumdichtung mittels Pinzette (dabei mit destilliertem Wasser abspritzen!) die Bombe und den Bombendeckel in ein Becherglas passender Größe oder in eine Porzellankasserole, bedeckt das Gefäß mit einem Uhrglas und gibt mit der Spritzflasche so viel destilliertes Wasser zu, daß die umgelegte Bombe zur Hälfte in Wasser liegt. Zur Einleitung des Lösungsvorganges wird schwach erwärmt. Wenn die Reaktion zwischen Wasser und Natriumperoxyd beginnt, unterbricht man das Erwärmen und läßt bis zum Ende der Reaktion ohne Erwärmung stehen. Dann nimmt man mit einer Pinzette Deckel und Bombe aus dem Gefäß heraus und spült sie gründlich von allen Seiten mit destilliertem Wasser ab.

Gelegentlich sieht man in der jetzt stark alkalischen Lösung wenige Kohleteilchen herumschwimmen. Ein solcher Aufschluß ist trotzdem quantitativ verlaufen. Bei maßanalytischen Arbeiten kann auf eine Abfiltration der Kohleteilchen verzichtet werden; bei gravimetrisch durchzuführenden Analysen wird, zweckmäßig erst nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung, filtriert.

Liegt dagegen eine braungefärbte alkalische Lösung vor, so ist der Aufschluß nicht quantitativ verlaufen; er muß mittels einer brisanteren Mischung wiederholt werden.

## 12. Ausgewählte Analysenmethoden zur Bestimmung verschiedener Elemente.

**Bestimmung von Schwefel. Makroanalytisch.** Etwa 0,3 bis 0,5 g Substanz werden in der Makrobombe aufgeschlossen. Aufschlußmischung A. Der Aufschluß wird in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglas mit Wasser gelöst. Um die Hauptmenge Wasserstoffperoxyd zu vertreiben, wird die alkalische Lösung 10 min lang kräftig gekocht. Dann wird die Lösung abgekühlt und mit verdünnter Salzsäure stark angesäuert. Die salzsaure Lösung wird zur Trockene eingedampft und auf  $130^{\circ}$  erhitzt, um etwa vorhandene Kieselsäure unlöslich abzuscheiden. Der eingedampfte Rückstand wird mit 3 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure angefeuchtet, anschließend mit 100 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser versetzt und von einem etwa vorhandenen Kieselsäureniederschlag abfiltriert. (Natriumperoxyd enthält oft SiO<sub>2</sub>, auch kann beim Lösen in Glasgefäßen SiO<sub>2</sub> in die Analyse gelangen.) Das Filtrat wird erhitzt und das Sulfat in bekannter Weise mit BaCl<sub>2</sub> als BaSO<sub>4</sub> gefällt.

**Halbmikroanalytisch.** Etwa 30 mg Substanz werden in der Mikrobombe aufgeschlossen. Aufschlußmischung B. Wasserstoffperoxyd und Kieselsäure werden in derselben Weise wie bei der Makroanalyse entfernt. Zum Befeuchten des eingedampften Rückstandes werden hier aber nur 10 Tropfen konzentrierte Salzsäure und etwa 20 cm<sup>3</sup> Wasser genommen. Nach Filtration der Kieselsäure wird das Filtrat zum Sieden erhitzt; mit einer 5%igen BaCl<sub>2</sub>-Lösung, die aus einer Pipette *sehr langsam* zutropft, wird das Sulfat als BaSO<sub>4</sub> gefällt. Der BaSO<sub>4</sub>-Niederschlag muß noch 15 min lang gekocht werden. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte (bei geringen Schwefelgehalten über Nacht) wird der Niederschlag abfiltriert.

**Mikroanalytisch.** Infolge der Anwesenheit der im Verhältnis zur kleinen Substanzeinwaage großen Alkalimengen ist bei mikroanalytischer Arbeitsweise der erhaltene BaSO<sub>4</sub>-Niederschlag nie rein zu erhalten. Von der Anwendung der Methode muß deshalb abgeraten werden.

**Anmerkung.** Bei der Analyse von Flüssigkeiten und Pasten sollte zur Schwefelbestimmung Phosphatglas zur Herstellung der Ampullen

und Näpfchen verwendet werden, um die Menge Kieselsäure auf die in den Reagentien üblicherweise vorhandenen Mengen zu beschränken.

**Bestimmung von Chlor, Brom und Jod.** *Allgemeine Vorbemerkung.* Nach dem Aufschluß in der Bombe liegen Chlor und Brom als Chloride bzw. Bromide vor; Jod dagegen ist zu Jodat oxydiert worden. Auf diese Tatsache wird besonders hingewiesen, weil sich danach die Bestimmungsmethode für die Halogene richtet.

Die Bestimmung der drei Halogene wird heute wohl allgemein nur noch maßanalytisch durchgeführt. Wir geben im folgenden deshalb nur die maßanalytische Methode bekannt. Selbstverständlich kann nach dem Aufschluß auch gravimetrisch in bekannter Weise weitergearbeitet werden. Es darf dann allerdings nicht vergessen werden, daß die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung vor der Fällung der Silberhalogenide filtriert wird, um Spuren von Kohleteilchen und sonstigen unlöslichen Bestandteilen zu entfernen.

**Bestimmung von Chlor.** *Makroanalytisch.* Etwa 0,3 bis 0,5 g Substanz werden in der Makrobombe aufgeschlossen. Aufschlußmischung A. Nach dem Lösen in Wasser wird die Lösung gekühlt und im bedeckten Becherglas mit verdünnter Salpetersäure angesäuert (Lackmus). Die Titration erfolgt mit  $n/10\text{-AgNO}_3$ -Lösung in bekannter Weise; wir empfehlen potentiometrische Indikation.

*Halbmikroanalytisch.* Etwa 30 mg Substanz werden in der Mikrobombe aufgeschlossen. Aufschlußmischung B. Der Bombeninhalt wird *in möglichst wenig Wasser* gelöst, die alkalische Lösung abgekühlt und mit verdünnter Salpetersäure angesäuert (Lackmus). Zur Titration empfehlen wir  $n/50\text{-AgNO}_3$ -Lösung und potentiometrische Indikation.

*Mikroanalytisch.* Die Arbeitsweise für den Aufschluß ist dieselbe wie bei der Halbmikromethode. Die Titration ist allerdings ungenau; es muß deshalb gravimetrisch nach PREGL (16) gearbeitet werden (Vorfiltration, s. allgemeine Vorbemerkung unter „Bestimmung von Chlor, Brom und Jod“).

**Bestimmung von Brom.** *Makroanalytisch.* Arbeitsweise wie bei Chlor. Nur ist zu berücksichtigen, daß beim Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure Bromid zu Bromat oxydiert werden kann. Das Ansäuern muß deshalb *sehr langsam* in eisgekühlter Lösung vorgenommen werden. Besser arbeitet man nach folgender Vorschrift: Die alkalische Lösung des Aufschlusses wird 10 min lang kräftig gekocht bis das Wasserstoffperoxyd vertrieben ist. In die noch heiße Lösung gibt man 3 cm<sup>3</sup> einer 10%igen Natriumsulfatlösung; dann wird unter Schütteln abgekühlt. Jetzt kann mit verdünnter Salpetersäure ohne Eiskühlung angesäuert werden (Lackmus). Bei der maßanalytischen potentiometrischen Bestimmung stört der geringe Gehalt an SO<sub>2</sub> nicht.

*Halbmikroanalytisch.* Arbeitsweise wie bei Chlor. Vor dem Ansäuern genügt ein Zusatz von nur 0,5 cm<sup>3</sup> 10%iger Natriumsulfatlösung.

*Mikroanalytisch.* Siehe die mikroanalytische Bestimmung von Chlor.

**Bestimmung von Chlor und Brom gemeinsam.** In bekannter Weise entweder gravimetrisch durch indirekte Analyse oder besser durch potentiometrische Titration (makro- und halbmikroanalytisch möglich).

Aufschluß, Lösen und Ansäuern des Reaktionsgemisches erfolgt wie bei der Brombestimmung. (Reduktion mit Natriumsulfit).

**Bestimmung von Jod.** *Allgemeine Vorbemerkung.* Da das Jod nach dem Aufschluß immer als Jodat vorliegt, ist die jodometrische maßanalytische Methode die gegebene. Die Anwesenheit von Chlor oder Brom stört dabei nicht (7).

*Makroanalytisch.* Etwa 0,2 g Substanz werden in der Makrobombe aufgeschlossen. Aufschlußmischung A. Der Bombeninhalt wird in wenig Wasser gelöst. Zum Vertreiben des Wasserstoffperoxyds wird 20 min lang kräftig gekocht. In die noch heiße Lösung wird zum Ansäuern konzentrierte Essigsäure langsam eintropfen gelassen. Indicator: 5 Tropfen einer 0,1%igen wäßrigen Bromkresolpurpurlösung (ein Überschuß an Indicator stört nicht, da er später durch Brom zerstört wird). Nach der Neutralisation wird noch ein Überschuß von 10 cm<sup>3</sup> Essigsäure zugegeben. Die essigsäure Lösung wird eine Stunde lang kräftig gekocht. Dann wird abgekühlt und eine wäßrige Bromlösung zugegeben, bis eine 10 min lang stehenbleibende Gelbfärbung erreicht ist.

Dann wird der Bromüberschuß durch Zugabe von konzentrierter Ameisensäure entfernt. Wenn die Bromfarbe in der Lösung verschwunden ist, werden nochmals mehrere Kubikzentimeter Ameisensäure im Überschuß zugegeben. Diese Lösung bleibt 10 min lang in einem verschlossenen Schliff-ERLENMEYER-Kolben stehen.

Danach werden Kaliumjodid (fest) und 50 cm<sup>3</sup> verdünnte Schwefelsäure 1:1 zugegeben. Nach 10 min Stehen wird das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat zurücktitriert. 1 cm<sup>3</sup> n/10 Thiosulfatlösung entspricht 0,002116 g Jod.

*Halbmikroanalytisch und mikroanalytisch.* Etwa 30 mg bzw. 5 mg Substanz werden in der Mikrobombe aufgeschlossen. Aufschlußmischung B. Der Bombeninhalt wird in wenig Wasser gelöst und die alkalische Lösung 5 min lang kräftig gekocht (Uhrglas). Ohne abzukühlen, wird mit konzentrierter Essigsäure angesäuert; es sind dazu etwa 6 cm<sup>3</sup> Essigsäure nötig.

Indicator: 2–3 Tropfen 0,1%ige wäßrige Bromkresolpurpurlösung. Nach der Neutralisation werden noch 4 cm<sup>3</sup> konzentrierte Essigsäure im Überschuß zugegeben. Die saure Lösung wird nochmals 5 min lang gekocht. Dann wird abgekühlt und die Lösung in einen 100-cm<sup>3</sup>-ERLENMEYER-Kolben (mit Schliffstopfen) gegossen.

Die Flüssigkeit wird nun mit soviel Bromwasser versetzt, bis 5 min lang eine Gelbfärbung bestehen bleibt.

Der Überschuß an Brom wird durch tropfenweise Zugabe von konzentrierter Ameisensäure weggenommen. Wenn die Bromfarbe verschwunden ist, gibt man zur Sicherheit nochmals 60 Tropfen Ameisensäure im Überschuß zu.

Nach weiteren 5 min werden festes Kaliumjodid und 20 cm<sup>3</sup> verdünnte Schwefelsäure (1:1) zugegeben. Vor der Titration des ausgeschiedenen Jods wird der verschlossene ERLÉNMEYER-Kolben nochmals 5 min lang stehen gelassen. 1 cm<sup>3</sup> n/50-Thiosulfatlösung entspricht 0,4231 mg Jod.

**Bestimmung von Fluor.** *Allgemeine Vorbemerkung.* Wegen der Schwierigkeiten, die eine exakte maßanalytische Bestimmung des Fluors heute noch bietet, geben wir hier nur eine makroanalytische gravimetrische Methode bekannt. Versuche, die in der Literatur schon beschriebenen maßanalytischen Bestimmungsmethoden auf den Aufschluß in der Bombe abzustimmen, sind im Gang.

*Makroanalytisch.* Angewandt werden 0,5 g Substanz. Aufschlußmischung A. Man löst den Bombeninhalte in einer Porzellankasserole mit etwa 300 cm<sup>3</sup> Wasser. Die so erhaltene alkalische Lösung läßt man 20 min stark kochen, kühlt ab, spült in einen 500-cm<sup>3</sup>-Meßkolben, füllt zur Marke auf und filtriert durch ein trockenes, doppeltes Faltenfilter genau 450 cm<sup>3</sup> ab. Diesen aliquoten Teil gibt man wiederum in einen Meßkolben (von 600 oder 750 cm<sup>3</sup> Größe), setzt 1 g Natriumbicarbonat hinzu und läßt, um die Alkalihydroxyde abzustumpfen, langsam verdünnte Salzsäure (1:3) hinzufließen, bis zur beginnenden CO<sub>2</sub>-Entwicklung. Dann gibt man 5 g festes Ammoniumcarbonat hinzu, erwärmt gelinde unter Umschütteln auf etwa 50°C und läßt über Nacht stehen. Hierdurch wird die Hauptmenge der Kieselsäure ausgeschieden. Nach dem Stehen füllt man zur Marke auf, filtriert wieder durch Faltenfilter einen möglichst großen aliquoten Teil ab, gibt diesen in ein Becherglas (1 Liter) und verkocht bis auf etwa 70 cm<sup>3</sup>.

Nun erfolgt die Abtrennung der restlichen Kieselsäure mittels Zinkoxyd-Ammoniak nach BERZELIUS (22). Zu diesem Zweck muß man die Neutralisation mit verdünnter Salzsäure (wenn möglich in Platinschale) sehr vorsichtig ausführen, denn hiervon und von der nachfolgenden Fällung der Kieselsäure mit Zinkoxyd-Ammoniak hängt die richtige quantitative Bestimmung des Fluors ab.

Als Indicator verwendet man p-Nitrophenol, fügt unter stetem Umrühren *langsam* Salzsäure hinzu, bis der Indicator (Gelbfärbung) *fast* farblos wird, deckt dann mit Uhrglas ab und verkocht die freigewordene Kohlensäure. Schon beim Erwärmen tritt die Gelbfärbung wieder auf. Man läßt einige Minuten kochen, kühlt dann ab und wiederholt dieses

Zusetzen von Salzsäure und Verkochen der Kohlensäure so oft, bis auf neuen Zusatz von nur 1–1,5 cm<sup>3</sup> 2/n-Salzsäure ein Umschlag nach farblos erfolgt. Sofort setzt man einige Kubikzentimeter frisch bereitete ammoniakalische Zinkoxydlösung hinzu, kocht einige Minuten auf, kühlt ab und läßt mehrere Stunden stehen. Dann filtriert man den so erhaltenen Niederschlag durch doppeltes Weißbandfilter und wäscht mit Wasser aus. In das Filtrat gibt man nochmals 1 cm<sup>3</sup> ammoniakalische Zinkoxydlösung und kocht dann, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Ein eventuell entstehender Niederschlag wird wieder abfiltriert. Jetzt kann die Fällung des Fluors mittels Calciumchlorid erfolgen, indem man einige Tropfen Essigsäure zusetzt, gerade zum Sieden erhitzt und einen Überschuß (etwa 2 g) Calciumchlorid, gelöst in Wasser, zugibt. Nun setzt man etwas Filterbrei hinzu und läßt über Nacht stehen. Am anderen Tag filtriert man durch ein doppeltes, mit etwas Filterbrei versetztes Weißbandfilter und wäscht mit Calciumfluorid-gesättigtem Wasser aus. Nach dem Vortrocknen und Veraschen des Filters mit dem Niederschlag zieht man das erhaltene Calciumfluorid nochmals mit etwas essigsaurem Wasser aus, filtriert wieder, verascht und bringt nun das Calciumfluorid zur Wägung. Nach dem Wägen des Calciumfluorids raucht man dieses mit konzentrierter Schwefelsäure ab, wägt wieder und errechnet zur Kontrolle nochmals aus dem erhaltenen Calciumsulfat das Fluor.

**Bestimmung von Phosphor.** *Makroanalytisch.* Angewandt werden 0,1–0,3 g Substanz. Aufschlußmischung A. Die Reaktionsmasse wird in Wasser gelöst und die Hauptmenge des sich bildenden Wasserstoffperoxyds durch 10 min langes Kochen vertrieben. Die alkalische Lösung wird jetzt abgekühlt und mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) kräftig angesäuert.

Zur Entfernung eventuell vorhandener Kieselsäure und noch vorhandenen Wasserstoffperoxyds wird zur Trockene eingedampft; diese Trockenmasse wird nochmals mit 5 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (1,4) angefeuchtet, ein zweites Mal eingetrocknet und 1 Std lang auf 130° C erhitzt.

Die Trockenmasse wird mit 10 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (1:1) angefeuchtet und nach kurzem Erwärmen mit 100 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser versetzt. Nach der Lösung der Masse wird die ausgeschiedene Kieselsäure abfiltriert.

Das Filtrat wird nach Zusatz von 10 g Ammoniumnitrat auf 90° C erwärmt (Thermometer!) und mit Ammoniummolybdatlösung gefällt.

Herstellung der Ammoniummolybdatlösung: 70 g krystallisiertes Ammoniummolybdat werden in etwa 500 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser gelöst; dann werden nacheinander zuerst 70 g Ammoniumnitrat und 120 cm<sup>3</sup> *konzentrierte* Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) unter Schütteln zugegeben und nach dem Abkühlen auf 1000 cm<sup>3</sup> mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Mit 50 cm<sup>3</sup> dieser Lösung werden etwa 45 mg Phosphor gefällt,

In die auf 90° C erwärmte Analysenlösung wird unter Schütteln die nicht erwärmte Ammoniummolybdatlösung in einem Guß zugegeben. Nach der Fällung soll die Temperatur der Lösung noch 70° C betragen und das Schütteln noch 2 min lang fortgesetzt werden. Bei größeren Phosphormengen kann der Niederschlag schon nach einer Stunde abfiltriert werden. Geringere Mengen müssen über Nacht stehen bleiben.

Der Niederschlag wird durch einen Porzellan-GOOCH-Tiegel, der mit vier runden, gut passenden Filterplättchen (Weißband) beschickt ist, filtriert und mit 1%iger Kaliumnitratlösung säurefrei gewaschen. Auch das zur Fällung benutzte Becherglas wird säurefrei gewaschen, ohne daß dabei die letzten Spuren Niederschlag aus dem Becherglas entfernt werden müssen.

Die Filterplättchen mit Niederschlag werden nun quantitativ in das Becherglas zurückgegeben. Der Niederschlag wird mit einer aus einer Bürette genau gemessenen überschüssigen Menge  $n/1$ -Natronlauge gelöst. Der Überschuß an Natronlauge wird mit  $n/1$ -Salzsäure gegen Phenolphthalein zurücktitriert. 1 cm<sup>3</sup>  $n/1$  Natronlauge entspricht 0,001349 g Phosphor.

Selbstverständlich kann auch eine gravimetrische Bestimmung durchgeführt werden.

*Halbmikroanalytisch.* Angewandt werden etwa 30 mg Substanz. Aufschlußmischung B. Die weitere Arbeitsweise ist bis zum Erhitzen der Trockenmasse auf 130° C dieselbe wie bei der Makroanalyse.

Die Trockenmasse wird mit 4 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (1:1) angefeuchtet und nach kurzem Erwärmen mit 25 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser gelöst und filtriert.

Das Filtrat wird nach Zusatz von 5 g Ammoniumnitrat auf 80° C erwärmt (Thermometer!); mit der oben beschriebenen Ammoniummolybdatlösung wird der Phosphor gefällt. Diese Lösung mit der Fällung wird noch 2 min lang geschüttelt.

Die weitere Arbeitsweise ist dieselbe wie bei der Makroanalyse. Titriert wird mit  $n/10$ -Lösungen.

*Mikroanalytisch.* Angewandt werden etwa 5 mg Substanz. Aufschlußmischung B. Das Lösen und Trocknen erfolgt wie bei der voranstehenden halbmikroanalytischen Methode, weil sowohl Wasserstoffperoxyd, als auch geringe Kieselsäuremengen, die immer in den Reagentien sein, oder durch das Lösen im Becherglas in die Analyse gelangen können, entfernt werden müssen.

Die mikroanalytische Bestimmung erfolgt am besten gravimetrisch (Mikro-LORENZ) nach H. LIEB in PREGL-ROTH (16).

**Bestimmung von Selen.** *Makroanalytisch.* Angewandt werden 0,2–0,5 g Substanz. Aufschlußmischung A.

Die Reaktionsmasse wird in einer Platinschale mit Wasser gelöst. Die alkalische Lösung wird 20 min lang gekocht, dann abgekühlt und neutralisiert. Die neutrale Lösung wird in ein Becherglas umgeschüttet. Jetzt werden 60 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salzsäure zugesetzt; es wird 20 min lang zum Kochen erhitzt, aber dabei nicht eingedampft. Die wieder abgekühlte Lösung wird durch ein doppeltes Blauband-Filter filtriert; das Filter wird mit Salzsäure-haltigem Wasser gewaschen.

Zur Fällung des Selen werden 10 g Hydrazinsulfat in Wasser gelöst; wenn nötig wird filtriert.

In die kalte Analysenlösung wird die ebenfalls kalte Hydrazinsulfatlösung gegeben; darauf wird zum Kochen erhitzt. Der Niederschlag bleibt über Nacht warm stehen. Das ausgeschiedene Selen wird durch einen Porzellanfiltertiegel filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen.

*Halbmikroanalytisch.* Angewandt werden etwa 30 mg Substanz. Aufschlußmischung B. Die Arbeitsweise entspricht derjenigen der Makromethode mit entsprechend weniger Reagentien.

*Mikroanalytisch.* Diese Methode ist nicht empfehlenswert. Sie ist zu ungenau.

*Anmerkung.* Bei der Analyse von Flüssigkeiten und Pasten sollte zur Selenbestimmung Phosphatglas zur Herstellung der Ampullen und Nöpfchen verwendet werden, um das Mitfällen von Kieselsäure sicher auszuschneiden. In Ermangelung von Phosphatglas kann auch mit Silicatglas gearbeitet werden. Dann muß aber nach dem Wiegen des eventuell noch mit Kieselsäure verunreinigten Selenniederschlags das Selen aus dem Filtertiegel durch Erhitzen auf schwache Rotglut entfernt werden. Dann wird wiederum gewogen. Die Differenz beider Wägungen gibt die Menge Selen an.

**Bestimmung von Silicium in silico-organischen Verbindungen.**  
*Makroanalytisch.* Angewandt werden etwa 0,5 g Substanz. Aufschlußmischung A. Die Reaktionsmasse wird in einer Platinschale in Wasser gelöst und die alkalische Lösung 20 min lang gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit Salzsäure neutralisiert und die neutrale Lösung in eine Porzellanschale gespült. Dann wird mit Salzsäure angesäuert, zur Trockene eingedampft, auf 130° C erhitzt und die Kieselsäure in bekannter Weise bestimmt.

*Anmerkung.* Es ist zu empfehlen, die verwendeten Reagentien in einem Blindversuch, der wie eine Analyse durchgeführt wird, auf Reinheit zu prüfen.

Bei der Analyse von Flüssigkeiten und Pasten muß zur Siliciumbestimmung Phosphatglas zur Herstellung der Ampullen und Nöpfchen verwendet werden, um das Mitfällen von Kieselsäure aus Silicat-haltigem Glas sicher auszuschneiden.

### 13. Schlußbemerkung.

Die Beschreibung der Konstruktion und der einfachen Handhabung der Metallbombe, sowie ihrer Anwendung bei der Bestimmung einiger Elemente durch oxydative Aufschlüsse flüssiger, fester und pastenartiger Substanzen zeigt, daß die Metallbombe ein außerordentlich wertvolles Gerät für zahlreiche analytische Aufgaben darstellt. Dieses Gerät hat bereits großen Einfluß auf die Arbeitsweise analytischer Laboratorien ausgeübt und wird ihn in zunehmendem Maße ausüben. Es ermöglicht den sicheren Aufschluß vieler Substanzen in derselben Zeit, die früher zur sachgemäßen Herrichtung eines Einschmelzrohres nach CARIUS benötigt wurde.

### Literatur.

1. BAEMISH, F. E.: Determination of organic halogens. *Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed.* **6**, 352 (1934).
2. BAUBIGNY, H., et G. CHAVANNE: Sur un nouveau procédé pour le dosage des corps halogènes dans les composés organiques. *C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci.* **136**, 1197 (1903).
3. BURKHARD, C. A., E. G. ROCHOW, H. S. BOOTH and J. HARTT: Present status of organo-silicon Chemistry. *Chem. Reviews* **41**, 97 (1947).
4. CARIUS, L.: Bestimmung von Schwefel, Chlor, Phosphor usw. in organischen Substanzen. *Liebigs Ann. Chem.* **136**, 129 (1865).
5. Department Bulletin Nr 1390 v. April 1926 S. 18 (Government Printing Office Washington).
6. ELEK, A., and D. W. HILL: The micro estimation of halogens in organic compounds. *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 2550, 3479 (1933).
7. —, and R. A. HARTE: Volumetric determination of Iodine using ELEK-HILL Microbomb. *Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed.* **9**, 502 (1937).
- 7a. FIELD, E., and H. F. DEMPSTER: A Modification of the ASTM-Lamp Sulfur Method for Refined Kerosenes. *Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed.* **9**, 547 (1937).
8. GILLIAM, W. F., H. A. LIEBHAFSKY and A. F. WINSLOW: Dimethyl Silicon Dichloride and Methyl Silicon Trichloride. *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 801 (1941).
9. GROTE, W., u. H. KREKELER: Die quantitative Bestimmung von Schwefel und Halogenen in verbrennlichen Stoffen. *Angew. Chem.* **46**, 106 (1933).
10. MCHARD, J. A., P. C. SERVAIS and H. A. CLARK: Determination of Silicon in Organosilicon Compounds. *Analyt. Chem.* **20**, 325 (1948).
11. HEMPEL, W., u. E. GRAEFE: Zur Bestimmung des Schwefels und der Halogene in organischen Körpern. *Z. analyt. Chem.* **50**, 387 (1911).
12. KOHLSCHÜTTER, H. W.: Über die Chemie der Silicone. *Fortschr. chem. Forsch.* **1**, 1 (1949).
- 12a. KREKELER, H.: Über die quantitative Bestimmung von Schwefel und Chlor in verbrennlichen Stoffen. *Angew. Chem.* **50**, 337 (1937).
13. LEMP, J. F., and H. J. BRODERSON: A method for the determination of halogens in organic compounds. *J. Amer. chem. Soc.* **39**, 2069 (1917).
14. LUCAS, R., u. F. GRASSNER: Mikroanalyse und chemisch-technische Untersuchungsmethodik. *Mikrochemie* **6**, 116 (1928).
15. PARR, S. W.: Sodium peroxide in certain quantitative processes. *J. Amer. chem. Soc.* **30**, 764 (1908).
16. PREGL-ROTH: Quantitative organische Mikroanalyse. Wien: Springer 1947.

17. PRINGSHEIM, H.: Über ein Schnellverfahren zur quantitativen Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen mit Natrium-superoxyd. Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 4244 (1903).
  - Über den Gebrauch des Natrium-superoxyds zur quantitativen Analyse organischer Verbindungen. Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 4267 (1908).
  - The analysis of organic substances with the help of sodium peroxide. Amer. chem. J. **31**, 386 (1904).
  - Zum Gebrauch des Natrium-superoxyds in der Analyse. Z. angew. Chem. **17**, 1454 (1904).
18. —, u. J. A. GIBSON: Über den Gebrauch des Natrium-superoxyds zur quantitativen Analyse organischer Verbindungen. Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 2459 (1905).
19. ROCHOW, E. G.: An Introduction to the Chemistry of the Silicones. New York: John Wiley and Sons 1946. London: Chapman and Hall 1947.
20. Schimmels Berichte, Miltitz bei Leipzig, April 1921, S. 56: Methode zur Bestimmung des Chlorgehaltes in Benzaldehyd.
21. SCHÖBERL, A.: Über die quantitative Makro- und Mikrobestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen. Angew. Chem. **50**, 334 (1937).
- 21a. SENF, H., u. A. SCHÖBERL: Über die Bestimmung von Schwefel in Sulfiden, Sulfaten, Schwefelkiesen und deren Röstprodukten. Angew. Chem. **50**, 338 (1937).
22. TREADWELL: Lehrbuch der analytischen Chemie, S. 403 (1917); vgl. Pogg. Ann. I, S. 169.
23. TSENG, CHAO-LUN, u. F. WEI: Die Bestimmung des organisch gebundenen Phosphors nach der PARR-Bombenmethode. Sci. Quart. nat. Univ. Peking **2**, 15 (1937). Zit. nach C. **1937 II**, 2041.
24. VOIGT, J.: Die quantitative Bestimmung von Chlor in Benzaldehyd. Z. angew. Chem. **35**, 654 (1922).
25. WHITMORE, F. C., u. Mitarb.: Organosilicon Compounds. J. Amer. chem. Soc. **68**, 475 (1946).
26. WURZSCHMITT, B., u. W. ZIMMERMANN: Analytische Anwendungsmöglichkeiten der von GROTE und KREKELER und der in DRP 642166 der I.G. Farbenindustrie beschriebenen Apparaturen in der chemischen Technik, insbesondere zur Bestimmung von Halogenen, Schwefel und anderen flüchtigen Elementen. Z. analyt. Chem. **114**, 321 (1938). (In dieser Arbeit findet sich eine kritische Übersicht über die bis dahin bekannten Analysenmethoden.)
27. ZAHN, V.: Determination of small proportions of sulfur. Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. **9**, 543 (1937).
28. ZIMMERMANN, W.: Die automatische Mikroelementaranalyse. Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946. Präparative Organ. Chem. II, Bd. 37 XIV.
29. — Die automatische mikroanalytische Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs im Industrielaboratorium. Mikrochemie **31**, 188 (1943).

(Abgeschlossen im Oktober 1949.)

Dipl.-Chem. Dr. B. WURZSCHMITT, (22b) Ludwigshafen/Rh.,  
Untersuchungslaboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

# Organische Peroxyde.

Von

RUDOLF CRIEGEE.

|                                                                   | Inhaltsübersicht. | Seite |
|-------------------------------------------------------------------|-------------------|-------|
| Vorwort. . . . .                                                  |                   | 509   |
| I. Zur Konstitution von Peroxyden . . . . .                       |                   | 509   |
| II. Darstellung von Peroxyden . . . . .                           |                   | 513   |
| a) Darstellung von Peroxyden durch Autoxydation . . . . .         |                   | 513   |
| 1. Autoxydation der Kohlenwasserstoffe. . . . .                   |                   | 515   |
| Mono-olefine. — 1,3-Diene. — 1,4- und 1,5-Diene. — Aromatische    |                   |       |
| Kohlenwasserstoffe mit gesättigten Seitenketten. — Aromatische    |                   |       |
| Kohlenwasserstoffe mit ungesättigter Seitenkette. — Paraffine     |                   |       |
| und Cycloparaffine. — Anthracen und seine Derivate.               |                   |       |
| 2. Autoxydation von Äthern . . . . .                              |                   | 523   |
| 3. Autoxydation von Furan und seinen Derivaten . . . . .          |                   | 524   |
| 4. Autoxydation von Phenolen . . . . .                            |                   | 525   |
| 5. Autoxydation von Aldehyden und Ketonen . . . . .               |                   | 527   |
| b) Darstellung von Peroxyden mittels Ozon . . . . .               |                   | 527   |
| c) Darstellung von Peroxyden mittels Wasserstoffperoxyd . . . . . |                   | 530   |
| 1. Einwirkung auf Alkohole . . . . .                              |                   | 530   |
| 2. Einwirkung auf Halogenide . . . . .                            |                   | 531   |
| 3. Einwirkung auf Ketone . . . . .                                |                   | 531   |
| 4. Einwirkung auf Säuren und Säurederivate . . . . .              |                   | 534   |
| III. Allgemeines Verhalten und Analyse . . . . .                  |                   | 535   |
| a) Physikalische Eigenschaften . . . . .                          |                   | 535   |
| b) Gefährlichkeit der Peroxyde . . . . .                          |                   | 536   |
| c) Prüfung auf Peroxyde . . . . .                                 |                   | 536   |
| d) Beseitigung von Peroxyden . . . . .                            |                   | 537   |
| e) Analyse von Peroxyden . . . . .                                |                   | 537   |
| IV. Chemisches Verhalten der Peroxyde . . . . .                   |                   | 538   |
| a) Hydroperoxyde . . . . .                                        |                   | 538   |
| 1. Verhalten gegen Alkalien und Säuren . . . . .                  |                   | 538   |
| 2. Oxydation und Reduktion . . . . .                              |                   | 539   |
| 3. Verätherung und Veresterung . . . . .                          |                   | 541   |
| 4. Acetalbildung . . . . .                                        |                   | 542   |
| 5. Thermische Zersetzung . . . . .                                |                   | 543   |
| b) Dialkyl-peroxyde . . . . .                                     |                   | 544   |
| c) Oxalkyl- und Dioxy-dialkyl-peroxyde . . . . .                  |                   | 547   |
| d) Persäuren . . . . .                                            |                   | 549   |
| e) Carbonsäureester von Hydroperoxyden . . . . .                  |                   | 551   |
| f) Diacyl-peroxyde . . . . .                                      |                   | 553   |
| Schlußwort . . . . .                                              |                   | 555   |
| Literatur . . . . .                                               |                   | 555   |

### Vorwort.

Der vorliegende Bericht ist vom Standpunkt des präparativ arbeitenden organischen Chemikers aus entstanden und beschäftigt sich daher überwiegend mit den gut definierten und isolierbaren Peroxyden. Ihre *Struktur*, ihre *Entstehung* und ihre wichtigsten *Umsetzungen* bilden den Hauptinhalt der Schrift. Die vielseitigen technischen Anwendungen, die die Peroxyde gefunden haben, wurden bewußt höchstens gestreift.

Das ausländische Schrifttum der vergangenen Jahre stand im Original nur lückenhaft zur Verfügung. Daher bin ich besonders Herrn Prof. DUFRAISSE, Paris, dafür dankbar, daß er mir einen Korekturabzug einer Zusammenstellung der Arbeiten über Photooxyde von ETIENNE aus GRIGNARDS „*Traité de chimie organique*“ zur Verfügung stellte. Ebenso wertvoll war mir das Manuskript „*Reaktionen mit molekularem Sauerstoff*“ für die FIAT-Reviews, das mir Prof. G. O. SCHENK freundlicherweise überließ; es enthält vor allem manche unpublizierten deutschen Arbeiten aus den Jahren 1939–46. Auch Herrn Dr. EGGERSGLÜSS muß ich für die Erlaubnis danken, seine noch nicht im Druck erschienenen Ergebnisse zu verwerten. Schließlich gilt mein Dank allen Fachkollegen des In- und Auslandes, die mir die Arbeit durch Überlassung von Sonderdrucken erleichtert haben.

Karlsruhe, Oktober 1949.

### I. Zur Konstitution von Peroxyden.

Es hat sich im Lauf der letzten 10 bis 15 Jahre herausgestellt, daß eine Reihe von peroxydischen Verbindungen eine andere Konstitution besitzen, als man sie ihnen vordem zuschrieb. Einige dieser Fälle werden im Verlauf dieses Fortschrittsberichtes an passender Stelle behandelt werden. Nur zwei Gruppen von solchen Verbindungen müssen schon gleich zu Beginn ihre Besprechung finden, weil es sich um die Frage der Existenz oder Nichtexistenz ganzer Körperklassen handelt.

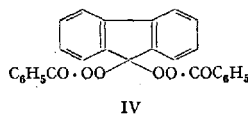
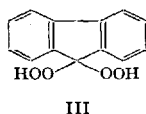
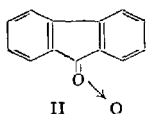
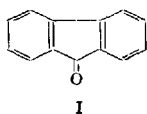
#### *Die sog. „Ox-oxyde“.*

Bekanntlich hat man lange Zeit für das Wasserstoffperoxyd zwei Konstitutionsformeln diskutiert: Außer der üblichen Formel  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$  eine solche mit „vierwertigem“ Sauerstoff oder, nach der Ausdrucksweise der Elektronentheorie, mit einer semipolaren  $\text{O}-\text{O}$ -Bindung:  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}$ . Von beiden Formeln könnten sich durch Ersatz der H-Atome durch organische Reste organische Derivate ableiten. Die Derivate der zweiten Form, im einfachsten Fall etwa  $(\text{CH}_3)_2\text{O} \rightarrow \text{O}$ , müßten nach RIECHE (5) als „Oxooxyde“ bezeichnet werden. Sie stünden zu den Äthern in demselben Verhältnis wie die Aminooxyde zu den tertiären

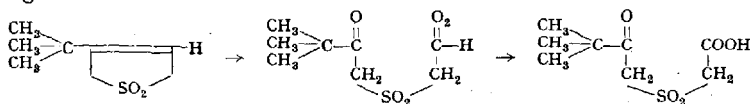
Aminen oder die Sulfoxyde zu den Thioäthern. Ihre Existenz kann von vornherein nicht als unmöglich angesehen werden.

Einen Vertreter der Klasse der Oxoxyde glaubte WITTIG (209) 1940 in dem „Fluorenon-oxoxyd“ gefunden zu haben. Diese Verbindung erhielt er aus Fluorenon I unter der Einwirkung von ätherischem Wasserstoffperoxyd und Phosphorperoxyd in gelben, bei 108° schmelzenden Krystallen. Sie zeigte die für die Formel II stimmenden Analysenwerte und besaß einfaches Molekulargewicht; die gelbe Farbe deutete darauf hin, daß das chromophore System des Fluorenons noch vorhanden war.

Eine Nachprüfung (41) ergab jedoch, daß trotz dieser scheinbar überzeugenden Argumente in dem Stoff vom Schmp. 108° *kein Oxoxyd* vorliegt. Der Nachweis von aktivem Wasserstoff, die Höhe des Gehalts an aktivem Sauerstoff und vor allem der Verlauf der Benzoylierung (bei der ein Dibenzoat IV entstand) zeigten eindeutig, daß es sich um eine *Molekülverbindung aus dem Bishydroperoxyd III mit zwei Molekülen Fluorenon* handelt. Die Analysendaten beider Formulierungen ( $C_{13}H_8O_2$  und  $C_{39}H_{26}O_6$ ) stimmen innerhalb der Fehlergrenze überein, auch das einfache Molekulargewicht (die Molekülverbindung dissoziiert in Lösung in drei Bestandteile!) und die gelbe Farbe sind mit der neuen Formel in Einklang.



Somit scheidet der einzige Fall aus, in dem die Existenz eines monomeren Ketonperoxyds und gleichzeitig eines Oxoxyds erwiesen schien. Fraglich ist dagegen noch die Konstitution eines von BACKER (12) beschriebenen monomeren Aldehydperoxyds, das bei der Ozonisierung eines Butadien-sulfons entstand und sich leicht in eine Carbonsäure umlagerte:



BACKER selbst gibt keine ins einzelne gehende Formulierung der von ihm als „Isosäure“ bezeichneten Verbindung; daß hier ein Oxoxyd vorliegt, erscheint aber fraglich. *Auf jeden Fall liegt für die Existenzmöglichkeit von Oxoxyden noch kein Beweis vor.*

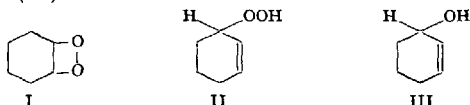
#### Die sog. „Moloxyside“.

Nach ENGLER bezeichnet man als „Moloxyside“ Autoxydationsprodukte ungesättigter organischer Verbindungen, in denen sich der Sauerstoff als ganzes Molekül an eine ungesättigte Stelle des Substrats

angelagert hat. Hier soll der Begriff etwas enger gefaßt werden und unter Moloxyden nur die Verbindungen verstanden sein, bei denen sich der Sauerstoff an eine einzelne C—C-Doppelbindung addiert hat, die also die Konstitution  $\begin{array}{c} \text{—C—C—} \\ | \quad | \\ \text{O—O} \end{array}$  besitzen.

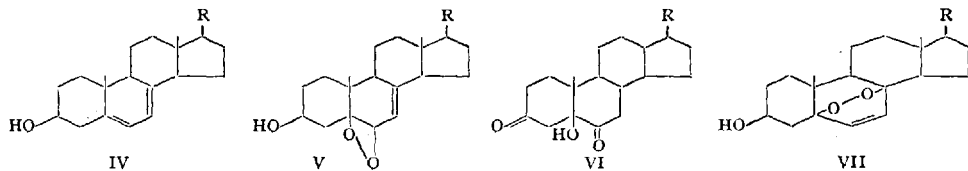
Es hat sich herausgestellt, daß derartige Verbindungen in monomolekularer Form nicht existieren. Offenbar ist die Kombination einer labilen Peroxydbrücke mit einem energiereichen Vierring nicht möglich. Jedenfalls mußte in allen Fällen, in denen eine solche Struktur angenommen worden war, bei der Nachprüfung eine Revision erfolgen.

Das war vor allem der Fall bei den einfachen *Olefinperoxyden*, wie sie durch Autoxydation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe entstehen. So hat Cyclohexen-peroxyd nicht die ihm früher zugeschriebene Konstitution I, sondern es handelt sich bei ihm um ein ungesättigtes Hydroperoxyd II (32), (33):



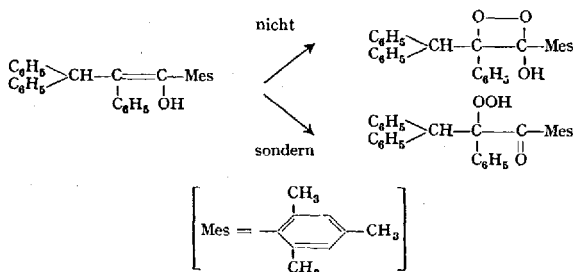
Beweisend dafür ist gleichermaßen der Nachweis der Doppelbindung wie der des aktiven H-Atoms, ferner die glatt erfolgende Reduktion zum ungesättigten Alkohol III.

Auch bei einer Verbindung mit zwei konjugierten Doppelbindungen, nämlich dem *Ergosterin* (IV), hatte man (146) dem Autoxydationsprodukt eine Konstitution mit einem peroxydischen Vierring (V) zugeschrieben. Der Grund dazu lag in dem Verlauf der Hydrierung und der Oxydation des Hydrierungsproduktes, die zu dem schon bekannten Diketoalkohol VI führte. W. BERGMANN (15), vgl. (205), wies aber darauf hin, daß die Entstehung dieser Substanz auch unter der Annahme einer 1,4-Addition des Sauerstoffs an das ungesättigte System zu deuten ist, wenn man eine Allylverschiebung bei der Chromsäure-Oxydation als möglich in Betracht zieht. Somit ordnet sich Ergosterin nunmehr zwanglos in die Reihe der übrigen cyclischen Diene ein, bei denen durchweg eine solche 1,4-Addition des Sauerstoffs stattfindet (s. S. 517). Sein Peroxyd ist also nach VII zu formulieren.



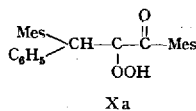
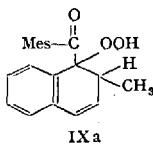
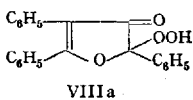
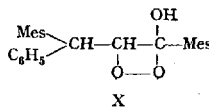
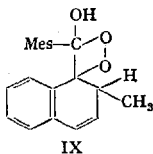
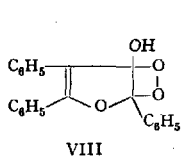
Auch die sog. KOHLERSchen Peroxyde (128), die sich aus gewissen aromatisch substituierten Enolen durch Autoxydation bilden, sind keine

„Moloxylde“, sondern haben sich nach einer Arbeit von RIGAUDY (161) als Keto-hydroperoxyde erwiesen. Hier waren unter anderem Absorptionsmessungen im UV-Licht entscheidend, die einwandfrei das Vorhandensein einer C=O-Gruppe bewiesen:

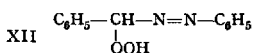
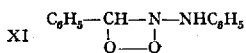


Das Fehlen des sauren Charakters, das mit zur Formulierung von KOHLER geführt hatte, ist nicht weiter verwunderlich, da auch andere Hydroperoxyde, wie Trityl-hydroperoxyd und Dekalyl-hydroperoxyd keine Salze zu bilden vermögen (s. S. 538).

Auch für das Peroxyd (VIII) von KOHLER (127), sowie für diejenigen von FUSON (IX, X) (87), (88), dürften die Formulierungen entsprechend in VIIIa, IXa und Xa zu ändern sein.



Peroxydische Vierringe wurden schließlich noch in den Autoxydationsprodukten von Phenylhydrazonen von BUSCH (27) angenommen. Ihre Formulierung (XI) ist aber noch unwahrscheinlicher als die der bisher besprochenen Moloxyde, da als drittes labiles Element hier eine N—O-Bindung hinzutritt. Eine in Gang befindliche Untersuchung deutet darauf hin, daß auch hier Hydroperoxyde entsprechend Formel XII vorliegen. Auch die tiefgelbe Farbe der Peroxyde ist mit dieser Formel leichter verständlich.



## II. Darstellung von Peroxyden.

Die O—O-Bindung, die für die organischen Peroxyde charakteristisch ist, kann prinzipiell vier Quellen entstammen: 1. Dem elementaren Sauerstoff (bei der Autoxydation), 2. seiner allotropen Modifikation, dem Ozon (im Verlaufe von Ozonisierungen), 3. dem Wasserstoffperoxyd (bei Substitutions- und Additionsreaktionen) und 4. der Zusammenlagerung zweier Radikale mit (formal) einwertigem Sauerstoff. Über die vierte Bildungsweise ist in den letzten Jahren nichts Neues bekannt geworden, es sei denn, daß man die auf S. 538 erwähnte Oxydation von Bishydroperoxyden mit Bleitetraacetat mit der Zusammenlagerung radikalischer O-Atome deuten will.

### a) Bildung von Peroxyden durch Autoxydation.

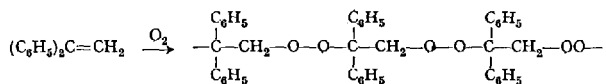
Die Autoxydation ist ein besonders wichtiger Vorgang, weil alle Stoffe dauernd der Einwirkung von Sauerstoff unterliegen und dabei in sehr vielen Fällen Veränderungen erleiden, die nur selten erwünscht sind, vielmehr fast immer zu Schädigungen oder Zerstörungen Anlaß geben. Die ersten Autoxydationsprodukte sind nun, von wenigen Ausnahmen abgesehen, die Peroxyde. Im letzten Jahrzehnt ist nicht nur die Zahl der als autoxydabel erkannten Verbindungen und Verbindungsklassen gestiegen; wichtiger ist, daß man in vielen Fällen erstmals zu gut definierten Reaktionsprodukten und auch zu einem besseren Verständnis des Mechanismus der Autoxydation gelangt ist.

Wenn man von einigen Sonderfällen absieht, kann sich die Einwirkung des Sauerstoffs grundsätzlich in zweierlei Weise abspielen. Entweder handelt es sich um eine reine Addition des Sauerstoffmoleküls an die (notwendigerweise ungesättigte) organische Verbindung, ohne daß in dieser eine Verschiebung von Wasserstoffatomen stattfindet. Oder aber es addiert sich die organische Verbindung (gleichgültig ob gesättigt oder ungesättigt) als R—H (d. h. unter Trennung einer C—H-Bindung) an die O=O-Doppelbindung.

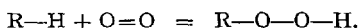
Im erstgenannten Fall kann es zur Bildung von *ringförmigen* Peroxyden kommen; *Vierringe* scheinen nach dem auf S. 511 Gesagten dabei, wenigstens als stabile Gebilde, niemals zu entstehen; vielmehr bildet sich, formal nach Art einer Diensynthese, durch Addition von Sauerstoff in 1,4-Stellung eines Diolefins oder eines geeigneten aromatischen Systems stets ein peroxydischer *Sechsring*. Belichtung scheint für diese Reaktionsart entscheidend zu sein.

Die Addition von Sauerstoff kann aber auch zu einer Art von *Mischpolymerisation* führen, wobei hochmolekulare Peroxyde entstehen. Hierzu sind nicht nur Diene, sondern auch Mono-Olefine befähigt. Ein

altbekanntes Beispiel für diese Reaktionsweise ist die Autoxydation des asymmetrischen Diphenyläthylens [STAUDINGER (187)]:



Die Autoxydation nach dem R—H-Schema verläuft wie folgt:



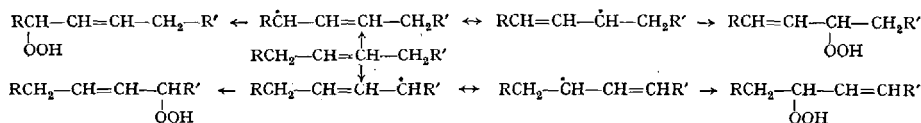
Die Ansicht, daß es sich hierbei nicht um eine einfache Reaktion zwischen zwei Molekülen handelt, daß vielmehr eine Kettenreaktion mit Radikalen als Kettenträgern vorliegt, hat sich allgemein durchgesetzt. Ihr Verlauf ist, wenn man von Einzelheiten beim Kettenstart und Kettenabbruch absieht, durch folgende Formeln zu veranschaulichen:

- a)  $\text{R}-\text{H} \rightarrow \text{R}^{\cdot}$  Kettenstart,  
 b)  $\text{R}^{\cdot} + \text{O}=\text{O} \rightarrow \text{R}-\text{O}-\text{O}^{\cdot}$   
 c)  $\text{R}-\text{O}-\text{O}^{\cdot} + \text{R}-\text{H} \rightarrow \text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{H} + \text{R}^{\cdot}$  } Kettenreaktion,  
 d) Kettenabbruch; Verschwinden der Radikale durch Nebenreaktionen.

Der Kettenstart kann thermisch, photolytisch oder durch Katalysatoren erfolgen. Zur Isolierung von Peroxyden ist aber die Verwendung von Katalysatoren bei der Autoxydation häufig ungünstig, da diese meist auch die Zerstörung der Peroxyde katalysieren.

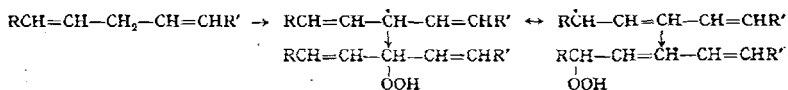
Für die Auffassung dieser Art der Autoxydation als Radikalkettenreaktion lassen sich eine Reihe neuer Argumente anführen.

1. Schöbe sich das Sauerstoffmolekül entsprechend dem R—H-Schema einfach in eine C—H-Bindung ein, so sollte die entstehende OOH-Gruppe an derselben Stelle stehen, wie vordem das H-Atom. Das ist aber nicht immer der Fall. Aus *Ölsäureester*, der neben der Doppelbindung zwei angreifbare  $\text{CH}_2$ -Gruppen enthält und daher zwei Hydroperoxyde liefern sollte, entsteht in Wirklichkeit ein Gemisch von vier Peroxyden (166). Die Ursache dafür liegt darin, daß die zunächst entstehenden Radikale  $\alpha, \beta$ - ungesättigt sind und daher die Möglichkeit der Mesomerie besitzen. Das folgende vereinfachte Schema gibt ein Bild von den Verhältnissen:



Eine ähnliche Verschiebung einer Doppelbindung im Verlauf der Autoxydation beobachtete FARMER (78) beim *Linolsäureester*. Hier sind die beiden Doppelbindungen zunächst durch eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe getrennt; diese verliert ein H-Atom. Das mesomere Radikal kann zwei Peroxyde bilden; in einem müssen die Doppelbindungen konjugiert liegen. Die

Bildung dieser konjugierten Bindungen ließ sich spektroskopisch nachweisen:



Ganz allgemein wird man bei ungesättigten Verbindungen damit rechnen müssen, daß die Doppelbindung im Verlauf der Autoxydation wandert und die OOH-Gruppe in eine „anomale“ Stellung tritt.

2. Daß Kohlenstoffradikale mit Sauerstoff unter Bildung von  $\text{R-OO}\cdot$ -Radikalen reagieren, weiß man schon seit längerer Zeit [ZIEGLER (214)]. Diese Peroxydradikale geben *entweder* ihren Sauerstoff an geeignete Substrate wieder ab und wirken daher als Kettenträger bei deren Oxydation. Oder sie reagieren mit irgendwelchen Wasserstoffdonatoren (z. B. Pyrogallol) und gehen in Hydroperoxyde  $\text{ROOH}$  über. Der Zusammenhang dieser Hydroperoxydbildung mit derjenigen bei der Autoxydation einer Verbindung  $\text{R-H}$  ist klar: Im ersten Fall stammt in  $\text{R-OO-H}$  R und H aus zwei verschiedenen Molekülsorten, nämlich dem Radikal und dem Donator; bei der normalen Autoxydation dagegen ist  $\text{R-H}$  selber Donator: R und H stammen zwar nicht aus einem einzelnen Molekül, aber doch aus Molekülen völlig gleicher Art.

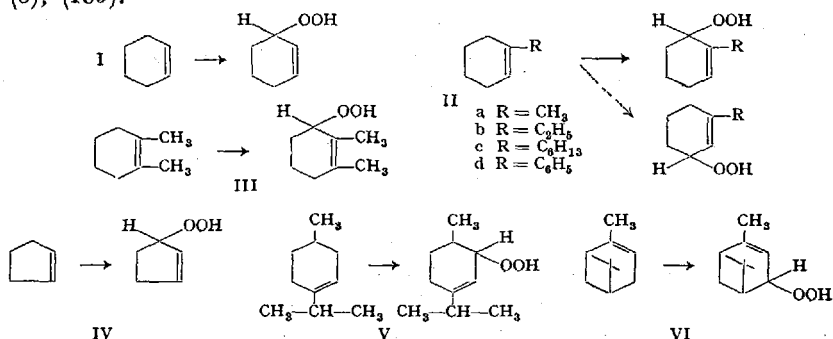
3. WITTIG (210), (211), (212), (213), (213a) hat sich in eingehenden Versuchen mit der inhibierenden Wirkung von gewissen ungesättigten Verbindungen auf die Autoxydation des Benzaldehyds befaßt. Solche Stoffe können die Sauerstoffaufnahme des Benzaldehyds fast ganz unterdrücken, wobei sie selber, obwohl unter diesen Bedingungen für sich allein nicht autoxydabel, in verschiedener Weise oxydiert werden.

Zur Erklärung dieser Erscheinung ist die Hypothese von dem intermediären Auftreten von Peroxydradikalen bei der Autoxydation besonders geeignet (213), (213a). Diese lagern sich an die Inhibitormoleküle an, oxydieren sie, meist unter Spaltung der  $\text{C=C}$ -Doppelbindung, und scheiden dadurch selber als weitere Kettenträger aus. Bezüglich der Einzelheiten dieser sehr interessanten Vorstellungen muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden.

Das Ergebnis der präparativ durchgeführten Autoxydation soll nun bei den wichtigsten autoxydablen Körperklassen besprochen werden.

**1. Autoxydation der Kohlenwasserstoffe. Mono-olefine.** Die meisten Olefine unterliegen schon bei Raumtemperatur einer mehr oder weniger schnellen Autoxydation, die durch Licht begünstigt wird. Zur Gewinnung der Peroxyde sind Temperaturen von  $30\text{--}40^\circ$ , möglichst kurze Reaktionszeiten und völlige Abwesenheit von metallischen Katalysatoren die besten Bedingungen. Die Reaktionsprodukte können durch Destillation im Vakuum oder besser Hochvakuum leicht, aber häufig

nicht ganz rein isoliert werden. Am besten untersucht sind die *cyclischen* Olefine (HOCK, CRIEGEE, FARMER u. a.); sie liefern durchweg die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Hydroperoxyde. Beispiele dafür sind: Cyclohexen (I) (33), (72), (99), (100), 1-Methyl-, 1-Äthyl-, 1-Hexyl- und 1-Phenyl-cyclohexen (IIa–II d) (33), (72), (108), 1,2-Dimethyl-cyclohexen (III) (72), (79), Cyclopenten (IV) (33), Menthen-3 (V) (103) und Pinen (VI) (8), (189).

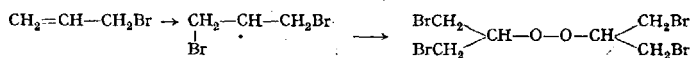


Daß mitunter bei der Autoxydation die Doppelbindung wandern kann, wurde schon auf S. 514 auseinandergesetzt. Bei einfachen Olefinen sind zwei derartige Fälle beschrieben. Nach FARMER (79) entsteht aus dem Dimethyl-cyclohexen (III) neben dem oben formulierten Peroxyd das Isomere VII und nach SCHENCK (176) aus Methyl-cyclohexen (IIa) bei der photosensibilisierten Oxydation das Peroxyd VIII.



Im Gegensatz zu diesen cyclischen Olefinen erfolgt bei ihren *aliphatischen* Verwandten, vor allem solchen mit endständiger Doppelbindung, die Sauerstoffeinwirkung wesentlich langsamer, wenn auch in prinzipiell gleicher Weise (101).

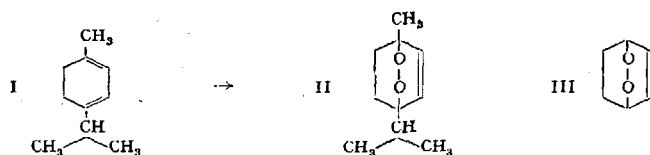
*Halogenhaltige* Olefine, wie Allylbromid, die an sich nicht autoxydabel sind, nehmen nach BOCKEMÜLLER (16) bei der Bromierung Sauerstoff auf und gehen in Peroxyde über. Es ist das ein Beweis dafür, daß bei der Bromanlagerung an Doppelbindungen Radikale eine Rolle spielen können; diese Radikale vermögen unter bestimmten Bedingungen schneller mit Sauerstoff als mit Brom weiter zu reagieren. Die Reaktion spielt sich folgendermaßen ab:



Daß hier kein *Hydroperoxyd* entsteht, dürfte an dem Fehlen eines Wasserstoffdonators liegen. Allylbromid selber kann offenbar nicht als solcher wirken.

Einfach ungesättigte *Fettsäuren* verhalten sich wie Olefine. Außer der Ölsäure (S. 514) ist auch Elaidinsäure untersucht worden (188).

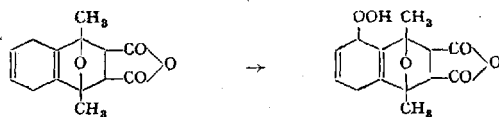
**1,3-Diene.** Während nach BODENDORF (17) Diene unter normalen Bedingungen nur polymere Peroxyde bilden und auch nach KERN (122) Chloropren sich gleichartig verhält (Typ der Mischpolymerisation!), konnten SCHENCK und ZIEGLER (173) durch Anwendung des *Verdünnungsprinzips* bei gleichzeitiger Belichtung und Anwesenheit von Chlorophyll als Sensibilisator monomere cyclische Peroxyde erhalten. So gelang es z. B., die in gewissen Pflanzen sich abspielende Bildung von Ascaridol (II) aus  $\alpha$ -Terpinen (I) nachzuahmen:



Diese Reaktion wird bereits technisch verwertet. Phellandren, 1,3-Cyclohexadien und andere 1,3-Diene verhalten sich gleichartig. Das zuletzt Genannte liefert Nor-ascaridol (III) vom Schmp.  $84^{\circ}$  (8). Es besteht zweifellos eine nahe Beziehung dieser Reaktion zu der auf S. 522 zu schildernden Bildung der Photooxyde aus Anthracenderivaten.

Ein Peroxyd eines Dimethyl-pentadiens hat JACQUEMAIN (115) isoliert. Es erscheint aber fraglich, ob es sich um eine monomere Verbindung handelt.

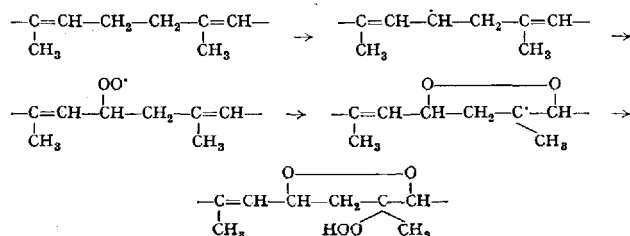
**1,4- und 1,5-Diene.** Die Untersuchung von 1,4-Dienen  $R-CH=CH-CH_2-CH=CH-R$  auf ihr Verhalten bei der Autoxydation wäre besonders wichtig in Hinblick auf ihre Ähnlichkeit mit den in den trocknenden Ölen vorhandenen Fettsäuren. Leider sind nur wenige derartige Kohlenwasserstoffe bekannt, auch sind diese schwer zugänglich. Die einzige untersuchte Modellsubstanz ist ein Säureanhydrid; dies liefert ein krystallisiertes Peroxyd, dessen Bau allerdings noch nicht sicher feststeht [SCHENCK (8)]:



Bei den trocknenden Ölen sowie den Estern der Linol- und Linolensäure scheinen die Verhältnisse sehr kompliziert zu liegen, auch mögen die experimentellen Bedingungen von starkem Einfluß auf den Verlauf der Sauerstoffaufnahme sein. Definierte Peroxyde waren nicht zu fassen. Über den ersten Angriffspunkt des Sauerstoffmoleküls auf das ungesättigte System konnte noch keine einhellige Auffassung gewonnen werden. Während TREIBS (193), (194) (und frühere Arbeiten) und

FRANKE (85) ihre experimentellen Ergebnisse so deuten, daß der Sauerstoff sich zunächst an eine Doppelbindung anlagert, tritt FARMER (76), (78) der Ansicht von RIECHE bei, nach welcher die reaktive  $\text{CH}_2$ -Gruppe die Stelle der Primärreaktion ist. Der Nachweis der Wanderung einer Doppelbindung in eine konjugierte Lage (S. 514) ist eine starke Stütze seiner Hypothese.

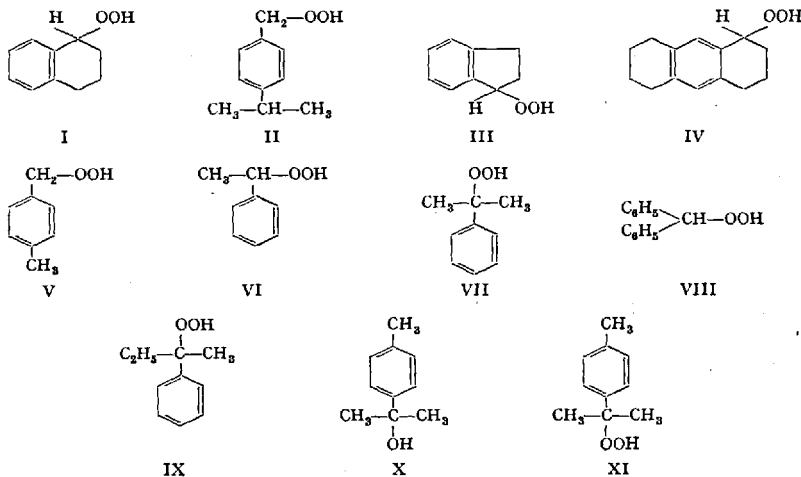
Bei den *1,5-Dienen*, in welchen die Doppelbindungen durch zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen getrennt sind — zu dieser wichtigen Gruppe von Verbindungen gehören viele Terpene und der Kautschuk — soll nach FARMER (73), (77) ebenfalls eine einer Doppelbindung benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppe die bevorzugte Angriffsstelle sein. Doch beschränkt sich die Reaktion vielfach nicht auf die einfache Bildung eines Hydroperoxyds. So entsteht nach BOLLAND (22), (22a) aus *Squalen* ein Peroxyd unter Mitwirkung von *zwei* Molekülen Sauerstoff; die Reaktion wird folgendermaßen gedeutet:



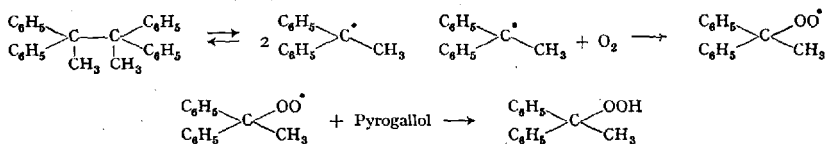
Eine Wanderung von Doppelbindungen in eine konjugierte Lage erfolgt bei diesen Poly-isoprenen *nicht*. Dagegen kann als Folgereaktion ein Angriff des peroxydischen Sauerstoffs auf eine Doppelbindung stattfinden und zur oxydativen Spaltung der Kohlenstoffkette führen [vgl. auch (74)].

*Aromatische Kohlenwasserstoffe mit gesättigten Seitenketten.* Während bei den Olefinen die Doppelbindung die Rolle der aktivierenden Gruppe spielt, übt hier ein Benzolring diese Funktion aus. Da seine Wirkung auf eine Nachbargruppe geringer ist, muß im allgemeinen eine höhere Autoxydationstemperatur (etwa  $70^\circ$ ) angewendet werden. Seit dem überraschenden Befund von HOCK (98), vgl. (163), das Tetralin ein krystallisiertes Hydroperoxyd (I) liefert, sind zahlreiche ähnliche Verbindungen teils in krystallisierter Form, teils als destillierbare Flüssigkeiten erhalten worden. Als Beispiele seien die Peroxyde von Cymol (II) [HELBERGER (93)], Hydrinden (III), Oktahydroanthracen (IV), p-Xylol (V), Äthylbenzol (VI), Isopropylbenzol (VII), Diphenylmethan (VIII) [HOCK (102), (105), (106), (107)] und Isobutyl-benzol (IX), [IVANOV (114) vgl. (91a)] erwähnt. In allen Fällen tritt die  $\text{OOH}$ -Gruppe an das dem aromatischen Kern benachbarte C-Atom. Dabei scheint eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe schneller zu reagieren als eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe. Ob im Cymol die  $\text{CH}_3$ -Gruppe

bevorzugt vor dem tertiär gebundenen Wasserstoffatom der Isopropylgruppe reagiert, scheint nicht ganz sicher. Zwar enthält das HELBERGERsche Peroxyd die OOH-Gruppe als Substituent im Methyl; im Gegensatz dazu entsteht nach einem neueren Patent durch Behandlung des rohen Cymolperoxyds mit Natronlauge das 8-Oxy-cymol (X), also ein Umwandlungsprodukt des in reinem Zustand noch nicht isolierten Peroxyds XI (94):

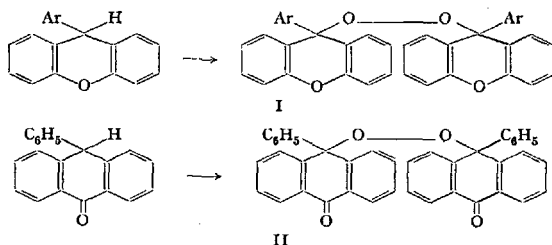


Peroxyde mit *tertiär* gebundener OOH-Gruppe können sich aber nach ZIEGLER (215), (216) auch bilden, wenn man bestimmte hexa-substituierte Äthane bei Gegenwart von Wasserstoffdonatoren mit Sauerstoff behandelt. Nicht nur Hexaphenyläthan liefert dabei (über das Triphenylmethyl hinweg) Triphenylmethylhydroperoxyd (214), sondern auch Äthane mit nur vier aromatischen Substituenten, bei denen die Tendenz zur Radikaldissoziation ungleich geringer ist, verhalten sich gleichartig, wenn man ihre sehr verdünnten Chlorbenzollösungen bei Gegenwart von Pyrogallol mit Sauerstoff schüttelt. Die Hydroperoxyde bilden sich dabei in Ausbeuten bis zu 75%:

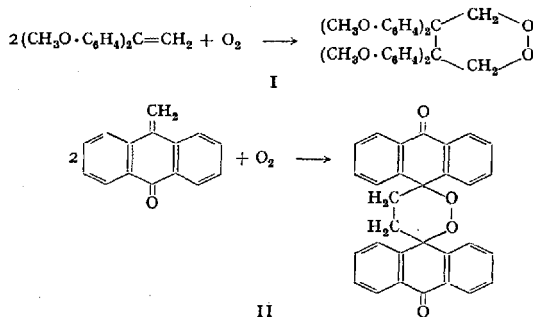


Unter der Einwirkung von starkem Sonnenlicht sind auch einige *Triaryl-methane* autoxydabel [SCHÖNBERG (178), (179)]. Es entstehen aber aus ihnen nicht etwa Hydroperoxyde; vielmehr scheint zunächst eine Dehydrierung zu den entsprechenden Radikalen einzutreten, worauf

diese sich in üblicher Weise in Peroxyde verwandeln<sup>1</sup>. Triphenylmethan selber reagiert allerdings nicht, auch nicht 9-Phenylfluoren, wohl aber eine Reihe von 9-aryl-substituierten Xanthenen (I) und Thio-xanthenen sowie 9-Phenylanthron (II) (vgl. auch S. 531):



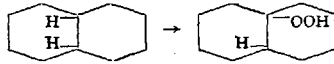
*Aromatische Verbindungen mit ungesättigter Seitenkette.* Während symmetrisch durch aromatische Reste substituiertes Äthylen, z. B. Stilben, wenig zur Autoxydation neigt, und asymmetrische Diphenyläthylen wie erwähnt ein polymeres Peroxyd liefert, bilden sich in bestimmten Fällen unter gleichzeitigem Entstehen einer neuen C—C-Bindung dimere Peroxyde. Beispiele dafür sind Di-p-anisyl-äthylen (I) (210) und Methylen-anthron (II) (147); im zuletzt genannten Fall ist Belichtung erforderlich.



*Paraffine und Cycloparaffine.* Von der Autoxydierbarkeit der Paraffine macht man schon seit längerer Zeit technisch Gebrauch zur Herstellung der Seifenfettsäuren. Ein definiertes Peroxyd eines gesättigten Kohlenwasserstoffs wurde aber erstmals 1944 beim *Dekalin* aufgefunden [CRIGEE (34)]. Zur Autoxydation ist eine Arbeitstemperatur von 110° notwendig, da ja hier jede aktivierende Gruppe fehlt. *cis*-Dekalin wird wesentlich schneller angegriffen als *trans*-Dekalin, so daß im technischen Dekalingemisch die *cis*-Form bevorzugt reagiert. Das als Hauptprodukt entstehende krystallisierte Dekalinperoxyd vom

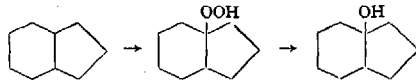
<sup>1</sup> Daß hier nicht, wie bei Tetralin, *Hydroperoxyde* gebildet werden, liegt wohl an der größeren Lebensdauer der Radikale, die dadurch eine höhere Konzentration erlangen können.

Schmp. 95–96°, ist ein trans-9-Dekalyl-hydroperoxyd. Daraus geht hervor, daß erstens im Dekalin tertiär gebundene H-Atome zuerst angegriffen werden und daß zweitens die Reaktion des Sauerstoffs mindestens unter teilweiser Waldenscher Umkehrung vor sich geht.

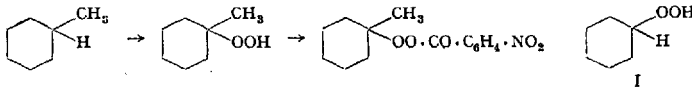


In der Mutterlauge findet sich aber noch ein Gemisch von anderen, ebenfalls gesättigten Hydroperoxyden.

Ähnlich verhält sich *Perhydroinden*; dessen Hydroperoxyd ist flüssig, gibt aber bei der Reduktion kristallisiertes 8-Hydrindanol (42):

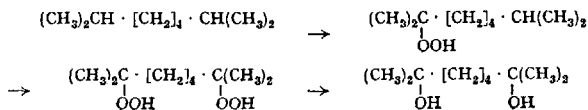


Ebenso bildet *Methyl-cyclohexan* ein flüssiges 1-Hydroperoxy-1-methyl-cyclohexan (36), (112), das als p-Nitrobenzoat charakterisiert werden konnte.



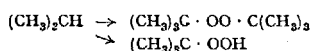
Das einfachste gesättigte Hydroperoxyd, das bisher gewonnen wurde, ist Cyclohexyl-hydroperoxyd (I). Es entsteht in allerdings sehr langsamer Reaktion aus Cyclohexan beim Kochen unter einem Sauerstoffdruck von 2 Atm. (42). Im Gegensatz zu den vorher genannten gesättigten Peroxyden ist die OOH-Gruppe *sekundär* gebunden; infolgedessen ist seine Stabilität weniger groß als bei den tertiären Verbindungen.

In der *aliphatischen* Reihe setzt bei den Paraffinen die Autoxydation ebenfalls bei etwa 110° ein, doch ist der Verlauf hier wegen der geringeren Symmetrie komplizierter. Bei einem n-Paraffin unterliegen mindestens alle CH<sub>3</sub>-Gruppen in fast gleicher Weise der Einwirkung des Sauerstoffs. Tertiäre CH-Gruppen scheinen schneller zu reagieren; liegen zwei solche Gruppen entfernt genug voneinander im selben Molekül, so kann an beiden Stellen Oxydation erfolgen. So kann aus 2,7-Dimethyl-octan neben einem *Mono*-hydroperoxyd (36), (113) aus dessen Destillationsrückstand durch Hydrierung das reine 2,7-Dimethyl-octandiol-2,7 gewonnen werden, das nur aus dem *Bis*-hydroperoxyd entstanden sein kann (36):



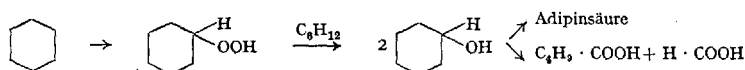
Während in allen genannten Beispielen die Kohlenwasserstoffe in *flüssiger* Phase oxydiert wurden, können auch bei Oxydationen in der *Gasphase*, vor allem in Gegenwart gewisser Zusatzstoffe, Peroxyde

entstehen. VAUGHAN (182), (169a), (14a) machte die wichtige Entdeckung, daß *Bromwasserstoff* die Autoxydation von Isobutan und anderen Paraffinen mit tertiärem C-Atom bei 150–160° induziert. Es dürfte sich um einen Kettenstart durch Bromatome handeln, ähnlich wie bei den Versuchen von BOCKEMÜLLER (S. 516); dort erzeugten die Bromatome Radikale durch *Addition an ein Olefin*, hier tun sie das gleiche durch *Dehydrierung eines Paraffins*. Reaktionsprodukte sind dabei mit recht guten Ausbeuten *Di-tert.-butyl-peroxyd* (das auf diese Weise technisch gewonnen wird) oder (bei Anwendung anderer Mengenverhältnisse) *tert.-Butylhydroperoxyd*.

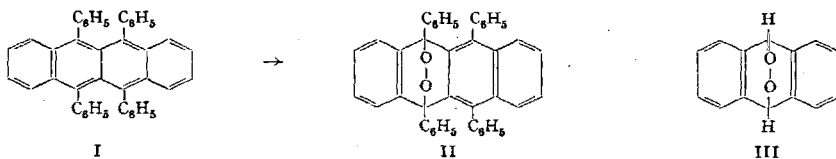


Bei Anwendung der Reaktion auf unverzweigte Paraffine entstehen nicht primäre oder sekundäre Hydroperoxyde, sondern aus diesen unter Wasserabspaltung Aldehyde oder Ketone.

Es ist nicht ohne Interesse, daß auch bei der *bakteriellen* Oxydation von gesättigten Kohlenwasserstoffen Peroxyde als erste Reaktionsprodukte nachzuweisen sind. So verwandelt *Pseudomonas aeruginosa* Cyclohexan zunächst in ein Peroxyd, dessen Konzentration bis zum fünften Tage zunimmt; die endgültigen Reaktionsprodukte sind Adipinsäure, Valeriansäure und Ameisensäure. IMELIK (110) nimmt folgendes Reaktionsschema an:



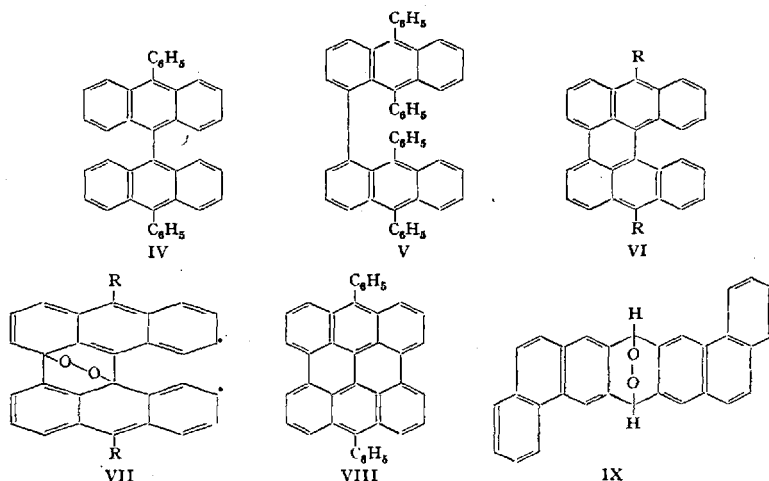
*Anthracen und seine Derivate.* Die Entdeckung von MOUREU und DUFRAISSE (1926), daß *Rubren* (Tetraphenyl-naphthacen, I) beim Belichten seiner Lösungen an der Luft ein farbloses „Photooxyd“, nämlich das transannulare Peroxyd II liefert, das beim Erhitzen im Dunkeln seinen Sauerstoff größtenteils wieder in elementarer Form abspaltet, hat DUFRAISSE mit seiner Schule in den folgenden Jahrzehnten in großzügiger Weise ausgebaut. Eine Zusammenfassung der Arbeiten bis 1939 findet sich unter (2a), ein vollständiger Bericht bis 1949 bei ETIENNE (3).



Nachdem gefunden worden war, daß auch *Anthracen* selbst ein Photooxyd (III) gibt (49), wurden zahlreiche Anthracenderivate mit Substituenten in den Mesostellungen (52), (53), (56), (62), (71), (63) oder

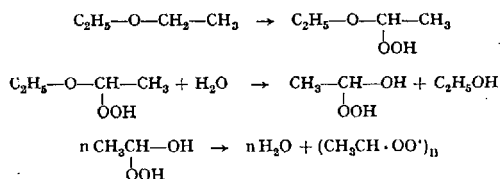
(und) in den Seitenkernen (51), (54), (55), (57), (58), (59), mit angegliederten aromatischen (11), (65), (115) oder hydrierten (195) Ringen sowie mit Heteroatomen (70) der Photooxydation unterworfen. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, bildeten sich in allen Fällen analoge Peroxyde; die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme wechselt allerdings von Fall zu Fall, ebenso wie die Stabilität der Photooxyde (vgl. S. 546).

Interessant ist das Verhalten von Kohlenwasserstoffen, die zwei Anthracensysteme enthalten. Während 10,10'-Diphenyl-dianthra-nyl-(9,9') (IV) nicht mit Sauerstoff reagiert, bildet das (1,1') Analoge (V) ein Bis-Photooxyd (61). Helianthren [BROCKMANN (26)] (VI) und seine Substitutionsprodukte (26), (61) liefern *gelbe* Photooxyde, für die die (ziemlich unwahrscheinliche) Konstitution VII diskutiert wird. Mesonaphtho-dianthren (VIII) schließlich, bei dem die Anthracensysteme durch *drei* Bindungen verknüpft sind, ist wieder gegen Sauerstoff stabil.

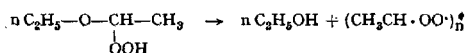


Aus einem Dibenzo-pentacen konnte ein Photooxyd IX, allerdings nicht in ganz reiner Form, erhalten werden [CLAR (30)].

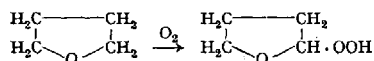
2. **Autoxydation von Äthern.** Im Gegensatz zu den Alkoholen neigen die Äther schon bei gewöhnlicher Temperatur stark zur Autoxydation. Der Mechanismus der zu den hochexplosiven Ätherperoxyden führenden Reaktion wurde von RIECHE (159) für den Fall des Diäthyläthers folgendermaßen angenommen:



Dabei verlaufen vielleicht die beiden letzten Stufen ohne Beteiligung von Wasser:

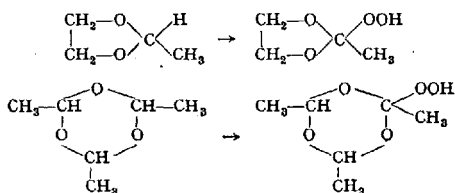


Für die Annahmen von RIECHE lassen sich mehrere experimentelle Befunde anführen. Erstens gelang es im Falle des *Tetrahydrofurans*, das primäre Autoxydationsprodukt zu isolieren und seinen Bau als den eines Hydroperoxyds aufzuklären (36), (165).



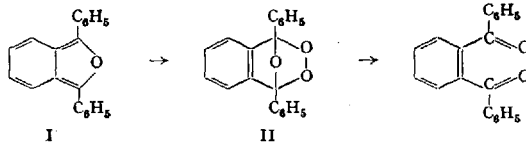
Zweitens konnte RIECHE (156) beim Äthyläther das hypothetische Zwischenprodukt auf anderem Wege herstellen. Beim Erhitzen auf 75° verwandelte sich der als solcher harmlose Körper in einen hochexplosiven Stoff, der alle Eigenschaften des Ätherperoxyds zeigte. Schließlich ließ sich aus dem besonders autoxydablen *Di-isopropyläther* trimeres Acetonperoxyd isolieren, dessen Konstitution  $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OO}\cdot)_3$  (s. auch S. 533) derjenigen des vermutlichen Ätherperoxyds nahe verwandt ist (9), (159).

Noch leichter als Äther sind *Acetale* autoxydierbar, doch hat man bei ihnen noch kaum Reaktionsprodukte gefaßt (36), (29). Nur bei Glykolacetal und bei Paraldehyd waren instabile Peroxyde zu gewinnen, denen wohl die folgenden, aber noch nicht bewiesenen Konstitutionsformeln zukommen dürften

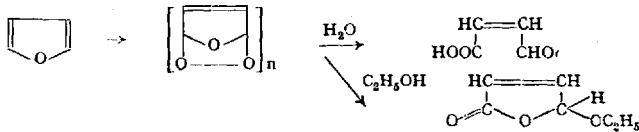


**3. Autoxydation von Furan und seinen Derivaten.** Im Anschluß an die Äther sei das Verhalten der *Furane* besprochen. Eine erschöpfende Zusammenstellung darüber hat G. O. SCHENCK (8) gegeben. Allerdings sind hier bisher nur wenige definierte Peroxyde bekannt geworden; meist führt die Oxydation über die Peroxyde hinweg zu Aldehyden, Ketonen oder Säuren. Es scheint ein großer Unterschied im Verhalten dieser Stoffe bei der einfachen Autoxydation (die merkwürdigerweise durch Calciumchlorid beschleunigt wird) und bei der (vielfach durch Eosin sensibilisierten) Photooxydation zu bestehen. Im zweiten Fall reagieren die Furane als Diene unter Addition in 1,4-Stellung. Das klarste Beispiel hierfür liegt vor in der Photooxydation des Diphenylisobenzofurans (I) [DUFRAISSE (60)]. Es bildet äußerst schnell ein krystallisiertes Photooxyd, das sehr unbeständig ist und schon bei 18°

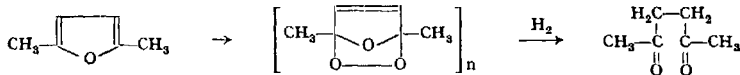
explodiert. Da es beim Stehen in Lösungsmitteln *o*-Dibenzoyl-benzol liefert, kann ihm wohl nur die ozonidähnliche Struktur II zukommen:



Bei *Furan* selber ist das Photooxyd nur als Polymeres faßbar [SCHENCK (172), (174)]. Es zersetzt sich mit Wasser in Malein-aldehydsäure, mit Alkohol in deren Pseudoester:

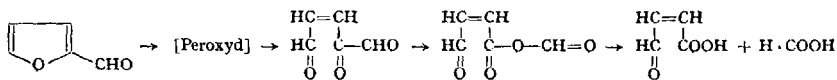


Das ebenfalls polymere Photooxyd des *2,5-Dimethylfurans* geht bei der Hydrierung in Acetonyl-aceton über (174):



Andere Peroxyde entstehen aus Furan bei der *nicht* photo-sensibilisierten Autoxydation. Je nach den Bedingungen erhält man zwei verschiedene Peroxyde mit den Summenformeln  $C_8H_8O_4$  und  $C_{12}H_{12}O_7$ , die beide nicht die ersten Einwirkungsprodukte des Sauerstoffs sein können. Obwohl beide bei der Hydrierung Succin-dialdehyd liefern, sind noch keine sicheren Strukturformeln aufzustellen; auch ist wohl die Einheitlichkeit der Stoffe fraglich. Das gleiche gilt von einem öligen Peroxyd des *2,5-Dimethyl-furans*, das allerdings nur in geringer Menge neben Diacetyl-äthylen als Hauptpunkt isolierbar war. Es besitzt die Summenformel  $(C_6H_8O_2)_2$ .

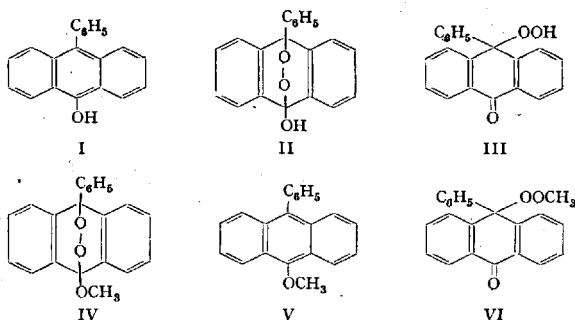
Auch *Furfurol* erwies sich als leicht photooxydabel. Peroxyde wurden hier nicht gefaßt; vielmehr entstand in Ausbeuten von 90% Malein-aldehydsäure und Ameisensäure. SCHENCK (8), vgl. auch (64), stellt folgenden Reaktionsweg zur Diskussion:



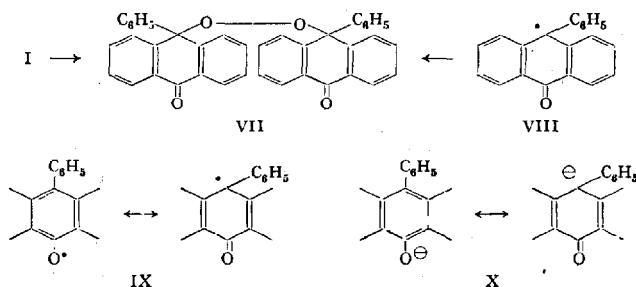
Die vorletzte Stufe erinnert an die Oxydation von Diketonen mit Persäuren zu Säureanhydriden (s. S. 551). Zur Theorie der Photosensibilisierung s. SCHENCK (175).

**4. Autoxydation von Phenolen.** Phenole werden durch Sauerstoff im allgemeinen *dehydriert*. In manchen Fällen können aber doch als

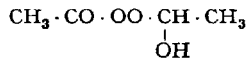
Reaktionsprodukte Peroxyde gewonnen werden, bei denen eine Sauerstoffmolekel in das Phenol eingetreten ist. JULIAN (117), (118), (119) isolierte ein solches Peroxyd aus Meso-phenyl-anthranol (I). Er nahm an, daß die Reaktion wie beim Meso-diphenyl-anthracen oder beim Rubren zur Bildung eines transannularen Peroxyds II geführt habe. DUFRAISSE (63) konnte aber zeigen, daß diese Vermutung unrichtig war. Es handelt sich bei dem Peroxyd von JULIAN um ein Hydroperoxyd des Meso-phenyl-anthrone (III). Beweisend dafür waren das Vorhandensein einer C=O-Bande im UV-Spektrum, die Synthese des Peroxyds aus Chlor-phenylanthon (s. S. 531) und die Tatsache, daß die Autoxydation auch ohne Belichtung stattfindet; unter diesen Umständen bilden sich aber niemals Peroxyde vom Typ II. Schließlich konnte eine Substanz der Konstitution IV durch Photooxydation von Phenylanthranol-methyläther (V) gewonnen werden; sie erwies sich als völlig verschieden von dem Methylierungsprodukt VI des JULIANSchen Peroxyds.



Bei der Autoxydation von Phenyl-anthranol entsteht noch ein zweites Peroxyd [RIGAUDY (160)], das die Struktur VII besitzt; die gleiche Verbindung konnte nämlich durch Einwirkung von Sauerstoff auf das Radikal VIII gewonnen werden. Um den Verlauf der Autoxydation von I zu deuten, wird in neutraler Lösung das elektromere Radikal IX, in alkalischer Lösung das elektromere Anion X als Zwischenprodukt angenommen.



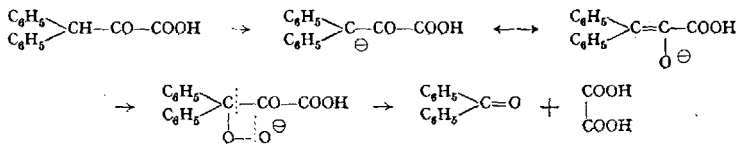
**5. Autoxydation von Aldehyden und Ketonen.** Daß die Autoxydation der *Aldehyde* über die Persäuren hinweg verläuft, ist lange bekannt. Ob außer diesen und Peroxyd-Radikalen (vgl. S. 514) noch andere peroxydische Zwischenprodukte auftreten, ist fraglich. Bei der Autoxydation des Acetaldehyds hat man bei tiefen Temperaturen eine kristallisierte Verbindung der angeblichen Zusammensetzung



isolieren können (133), (130). Die Tatsache, daß dieser Stoff in Wasser und Essigsäureanhydrid zerfällt, steht aber mit der Struktur als Halbacetal des Acetaldehyds nicht recht in Einklang.

Über die Rolle von Katalysatoren bei der Aldehydoxydation muß hier hinweggegangen werden. Es sei nur kurz auf Arbeiten über die Wirkung der Schwermetalle (116), über den Einfluß kleiner Mengen Ozon [BRINER (2)] und über den von Inhibitoren (s. S. 515) hingewiesen.

Autoxydationsprodukte von *Ketonen* liegen in der aromatischen Reihe in den schon erwähnten „Enolperoxyden“ von KOHLER und FUSON vor (s. S. 512). Sie entstehen vermutlich aus den Enolformen über elektromere Radikale oder Ionen in der gleichen Weise wie bei den Phenolen. Bei anderen enolisierbaren Ketonen lassen sich Peroxyde als Zwischenprodukte nur vermuten, so bei der alkalischen Autoxydation der Benzhydryl-glyoxylsäure [RIGAUDY (162)]:



Gesättigte cyclische Ketone, z. B. Cyclohexanon und  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tetralon sind von ROBERTSON (164) auf ihr Verhalten gegen Sauerstoff untersucht worden. Sie werden bei 100° (also ähnlich schwer wie Paraffine!) angegriffen; man kann Peroxyde nachweisen, aber nicht isolieren; vielmehr entstehen unter Spaltung einer C—C-Bindung Dicarbonsäuren oder Oxy-carbonsäuren. Vermutlich treten  $\alpha$ -Hydroperoxy-ketone als Zwischenprodukte auf.

#### b) Darstellung von Peroxyden mittels Ozon.

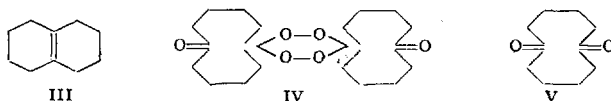
Die Ozonide in der Formulierung von STAUDINGER (I) gehören zu den Peroxyden, da sie eine Äther- und eine Peroxydgruppe in einem Molekül vereinen. Allerdings sind bis heute nur wenige Ozonide als wohldefinierte Verbindungen bekannt. Auch die schönen und sehr sorgfältigen Untersuchungen von BRINER (2), (25) über den Verlauf der Ozonisierung haben in *dieser* Richtung kaum Erfolge gebracht. Es

erscheint höchst merkwürdig, daß bei der großen konstitutiven Ähnlichkeit von dimeren Ketonperoxyden (II) und Ozoniden nur diese letzteren so unbeständig sein sollen und so wenig zur Krystallisation neigen.

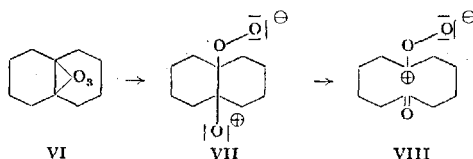


Eine der wenigen Ausnahmen stellte das von HÜCKEL (109) dargestellte Ozonid des  $\Delta^9,10$ -Oktalins (III) dar. Es ist schön krystallisiert und gegen hydrolytische Einflüsse sehr beständig. Man erhält es leicht aus dem ungesättigten Kohlenwasserstoff durch Einwirkung von Ozon in Petrolätherlösung.

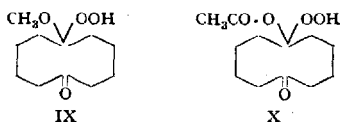
Eine Nachprüfung seiner Konstitution [CRIEGEE (40)] ergab, daß die Verbindung erstens dimer ist und daß von den vorhandenen 6 Sauerstoffatomen zwei als Ketogruppen vorliegen, da in Pyridinlösung ein Dioxim entsteht. Da bei der katalytischen Hydrierung Cyclodecandion-(1,6) (V) gebildet wird, kommt nur die Formel eines dimeren Ketonperoxyds IV dieses Diketons in Frage:



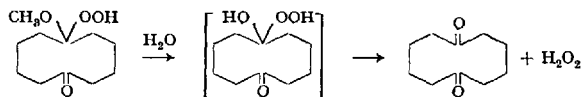
Für die Bildung dieser Verbindung wurde folgende Hypothese aufgestellt: Ein Primärozonid (VI) des Oktalins erleidet eine Heterolyse innerhalb der  $O_3$ -Kette; das dabei entstehende Zwitterion VII mit kationischem Sauerstoff stabilisiert sich unter Bildung eines neuen Zwitterions VIII mit kationischem Kohlenstoff; durch Zusammenlagerung zweier solcher Gebilde schließt sich der Ring des dimeren Peroxyds:



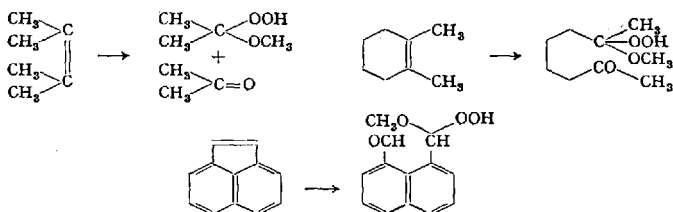
Eine Stütze dieser Hypothese bildet der Verlauf der Ozonisierung des Oktalins in Methylalkohol als Lösungsmittel oder in Eisessig enthaltendem Aceton. In diesen Fällen tritt nämlich das Lösungsmittel mit in Reaktion, und zwar so, daß es sich an das als Zwischenprodukt geforderte Zwitterion VIII als  $H-OCH_3$  bzw.  $H-OCOCH_3$  anlagert. Die dabei entstehenden Stoffe sind Hydroperoxyde der Konstitution IX und X:



Während die Methoxylverbindung ein stabiler Stoff vom Schmp. 94–95° ist, verpufft das Acetat schon bei Zimmertemperatur. Beide tauschen den Methoxyl- bzw. den Acetoxyl-rest bei Berührung mit Wasser gegen eine Hydroxylgruppe aus; das dabei zu erwartende Oxyhydroperoxyd ist aber nicht beständig, sondern zerfällt in Wasserstoffperoxyd und Cyclodecandion:

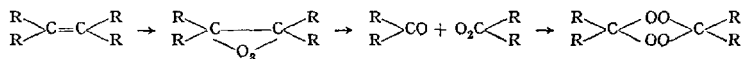


Man könnte zunächst vermuten, daß dieser neuartige Verlauf der Ozonisierung von den besonderen Raumverhältnissen beim Oktalin herrühre. Tatsächlich ist ein „normales“ Ozonid dieses Kohlenwasserstoffs am Modell nicht zu konstruieren. Aber auch bei anderen Olefinen, deren Ozonide keine wesentliche Spannung aufweisen würden, konnte ein ähnlicher Verlauf der Ozonisierung festgestellt werden. Als Beispiele seien die Ozonisierungen von Tetramethyl-äthylen, von Dimethylcyclohexen und von Acenaphthylen angeführt, die in Methanollösung folgenden Verlauf nehmen (42):

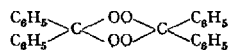


Ozonisiert man Tetramethyl-äthylen in einem indifferenten Lösungsmittel, so kann man (mit mäßiger Ausbeute) in völliger Analogie zum Oktalin dimeres Acetonperoxyd gewinnen.

Ähnliche Beobachtungen machte übrigens schon MARVEL (134), (135). Er spricht die Ansicht aus, daß bei vielen Ozonisierungen durch Spontanzerfall der Ozonide wenigstens in geringer Menge dimere Ketonperoxyde gebildet werden:



So konnte er aus geeigneten Olefinen das dimere Benzophenon-peroxyd und eine Reihe seiner Homologen, allerdings nur in Ausbeuten von



wenigen Prozenten gewinnen. Diese Verbindungen ließen sich übrigens nicht auf dem üblichen Wege, d. h. aus den Ketonen mit Caroscher Säure darstellen.

*Nach den geschilderten Befunden bedarf jedenfalls die Frage nach der Existenz oder wenigstens nach dem Existenzbereich von Ozoniden einer genauen Nachprüfung.*

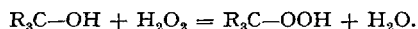
*c) Darstellung von Peroxyden mittels Wasserstoffperoxyd.*

Da organische Peroxyde definitionsgemäß Derivate des Wasserstoffperoxyds sind, so ist ihre Darstellung aus diesem die nächstliegende und daher auch älteste Methode. Man kann hierzu entweder *Substitutionen* der Wasserstoffatome des anorganischen Stammkörpers ausführen oder ihn an C=O-Doppelbindungen *addieren* oder schließlich *Kondensationen* mit Carbonylverbindungen unter Wasserabspaltung durchführen; diese letzteren dürften aber stets auf dem Wege über Additionen verlaufen. Prinzipiell wäre auch die Darstellung von Peroxyden durch Addition von  $\text{H}_2\text{O}_2$  an C=C-Doppelbindungen denkbar, doch liegen für solch eine Reaktion bisher keine Beispiele vor.

Im Laboratorium eignet sich für manche der genannten Reaktionen ein *hochprozentiges* Wasserstoffperoxyd. In den USA. wird ein 90%-Produkt technisch hergestellt. Über seine Handhabung und Verwendung liegen ausführliche Publikationen vor (181), (179a). Die Haltbarkeit ist erstaunlich gut; bei geeigneter Lagerung soll die jährliche Gehaltsabnahme nicht mehr als 1% betragen.

Bei der Verwendung des für sich allein durchaus harmlosen Produktes ist *äußerste Vorsicht* am Platz. Gemische mit irgendwelchen organischen Verbindungen sind hochbrisante Sprengstoffe, die Nitroglycerin mindestens ebenbürtig sind, aber in Gegensatz zu diesem ohne ersichtlichen Grund detonieren können. Man vermeide daher die Verwendung eines mehr als 85%-Produktes und verwende für einen Ansatz nicht mehr als  $5\text{ cm}^3$  und 1 g Substanz, wobei aber auch dann noch alle üblichen Sicherheitsvorkehrungen zu treffen sind<sup>1</sup>.

**1. Einwirkung auf Alkohole.** Während sich primäre und sekundäre Alkohole nicht merklich mit Wasserstoffperoxyd umsetzen, reagieren *tertiäre* Alkohole sehr schnell nach der umkehrbaren Gleichung:



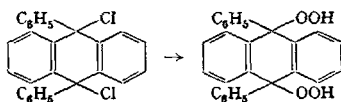
Das Gleichgewicht scheint weit auf der rechten Seite zu liegen; Säuren beschleunigen seine Einstellung. Im Kleinen eignet sich für die Reaktion das hochprozentige  $\text{H}_2\text{O}_2$  insbesondere dann, wenn die entstehenden Hydroperoxyde krystallisiert sind; sie scheiden sich dann meist nach kurzem Verrühren bei 0° aus dem Reaktionsmedium in reiner Form ab

<sup>1</sup> *Anmerkung bei der Korrektur:* Eine neuerdings eingetretene, äußerst heftige Explosion bei einem solchen Versuch läßt es ratsam erscheinen, auf die Verwendung von überschüssigem, hochprozentigen Wasserstoffperoxyd auch beim Arbeiten in diesem kleinen Maßstab ganz zu verzichten.

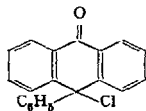
(38). Wegen des großen molaren Überschusses an  $\text{H}_2\text{O}_2$  entstehen nur die *Hydro*-peroxyde. Für größere Ansätze ist das Verfahren von MILAS (137), (140), (143) besser, die Umsetzung mit 30% Perhydrol unter Anwendung von 70% Schwefelsäure durchzuführen und das Wasser durch Magnesium- oder Natriumsulfat zu binden. Vom überschüssigen Wasserstoffperoxyd kann man durch Aufnahmen in Petroläther, vom gleichzeitig mitentstandenen Dialkylperoxyd durch Destillation trennen.

Auf diesem Wege sind eine größere Anzahl tertiärer Hydroperoxyde leicht zugängliche Verbindungen geworden. Auch *ditertiäre* Alkohole lassen sich in gleicher Weise umsetzen. Ihre Grenze findet die Methode einstweilen bei tertiären Alkoholen mit mehr als etwa 10 Kohlenstoffatomen, wohl weil deren Löslichkeit in  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu gering wird. Vielleicht hilft hier ein Lösungsmittel weiter, das wie Äther oder Essigester beide Komponenten löst.

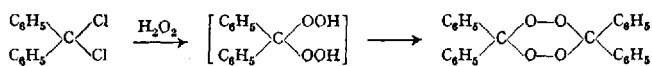
**2. Einwirkung auf Halogenide.** Auch tertiäre Halogenide, besonders solche mit aromatischen Resten, setzen sich mit Wasserstoffperoxyd um. Nachdem so schon früher H. WIELAND (201) das Triphenylmethylhydroperoxyd gewonnen hatte, wandte neuerdings PINAZZI (153) die Reaktion auf das 9,10-Diphenyl-anthracen-dichlorid an. Als Lösungsmittel diente Dioxan; zur Bindung der abgespaltenen Salzsäure wurde die berechnete Menge Pyridin verwendet. Das Bishydroperoxyd entstand in 70% Ausbeute:



Erwartungsgemäß bildete sich die Verbindung in zwei stereoisomeren Formen. Genau auf gleiche Weise läßt sich *ms*-Chlor-*ms*-phenyl-anthron in das Hydroperoxyd verwandeln (63).



Nach MARVEL (134) reagiert auch Benzophenonchlorid mit Wasserstoffperoxyd. Er erhielt aber nicht das Bishydroperoxyd, das man als Reaktionsprodukt erwarten könnte, sondern das dimere Benzophenonperoxyd, das vielleicht aus diesem durch Kondensation mit einem weiteren Mol des Dichlorides entstanden ist:



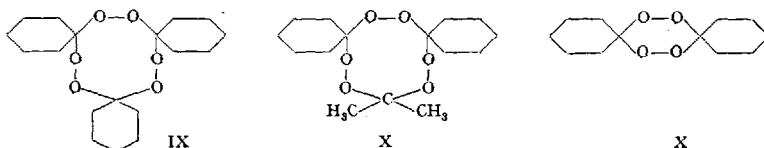
**3. Einwirkung auf Ketone.** Während im letzten Jahrzehnt kaum über die Reaktion von Aldehyden mit Wasserstoffperoxyd gearbeitet



Peroxyd vom Schmp. 82°. Es erwies sich als ein *Bishydroperoxyd* der Formel VII; bei der Benzoylierung lieferte es das Dibenzoat VIII.

VII konnte auch direkt aus Cyclohexanon mit 2–3 Mol ätherischem Wasserstoffperoxyd gewonnen werden.

Setzt man Cyclohexanon mit Perhydrol bei Gegenwart von etwas konzentrierter *Salzsäure* um, so erhält man einen Syrup, aus dem allmählich das *trimere Cyclohexanonperoxyd* vom Schmp. 92° (IX) auskristallisiert. Es verdankt seine Entstehung einer Kondensation des Bishydroperoxyds VII mit einem dritten Mol Cyclohexanon, denn es kann auch aus diesen Verbindungen unter der Wirkung von wasserfreiem Kupfersulfat als wasserabspaltendem Mittel gewonnen werden. Ersetzt man bei dieser Reaktion das cyclische Keton durch Aceton, so entsteht das gemischte trimere Peroxyd X.



Schließlich steht das *dimere Cyclohexanonperoxyd* (XI), das schon früher von STOLL (184) gewonnen wurde, mit dem Peroxyd V in genetischem Zusammenhang. Es entsteht aus ihm in allerdings geringer Ausbeute bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid; die Reaktion bedeutet eine einfache intramolekulare Wasserabspaltung. Aber auch in dem rohen trimeren Peroxyd IX sind immer kleine Mengen des Dimeren enthalten.

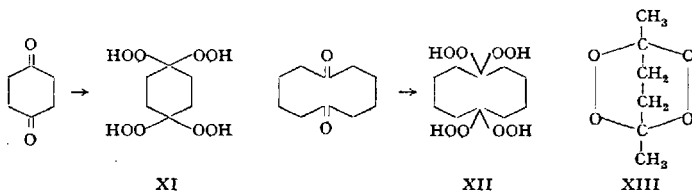
Mit wesentlich besserer Ausbeute (45%) entsteht das dimere Cyclohexanonperoxyd nach DILTEY (48) aus Cyclohexanon mit einem Gemisch von Wasserstoffperoxyd, Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure. Diese Bildungsweise ist der des dimeren Acetonperoxyds nach BAEYER mittels Caroscher Säure verwandt.

Diese Ergebnisse, die man jedenfalls weitgehend auf andere Ketone wird übertragen dürfen, haben nicht nur Bedeutung für den Bildungsweg der trimeren Ketonperoxyde, sondern auch für ihre *Konstitution*. Auf Grund von zum Teil recht verschiedenen Eigenschaften von di- und trimeren Peroxyden dieser Art (s. S. 537) tauchten zeitweise Zweifel an der 9-Ring-Struktur der letzteren auf. Durch die übersichtliche Bildung aus dem Bishydroperoxyd VII sowie durch die Darstellung von gemischten Ketonperoxyden wie X steht aber nunmehr ihr Bau einwandfrei fest. Die Unterschiede im Verhalten müssen auf die besonderen sterischen Verhältnisse zurückgeführt werden.

Während bisher beim Cyclohexanon weder das einfache Oxyhydroperoxyd I noch das Bishydroperoxyd IV gewonnen werden konnten —

offenbar besitzen nur die den Dicyclohexyl-peroxyd-Rest enthaltenden Verbindungen II, V und VII ein genügendes Krystallisationsvermögen — existiert das Bishydroperoxyd des *Fluorenon*s (s. S. 510) wenigstens als Molekülverbindung mit 2 Mol Fluorenon. Bei der thermischen Zersetzung geht es in ein Bishydroperoxy-peroxyd von gleichem Bau wie VII über. Über den Übergang dieser Verbindung in dimeres Fluorenon-peroxyd s. S. 540.

Stoffe vom Typ II mit zwei OOH-Gruppen am selben C-Atom sind bei einigen *Diketonen* isoliert worden. So krystallisieren beim Verrühren von Cyclohexan-dion-(1,4) und von Cyclodecan-dion-(1,6) mit hochprozentigem Wasserstoffperoxyd die entsprechenden Tetrakis-hydroperoxyde XI und XII aus. Sie konnten in Form ihrer höchst reibungsempfindlichen Tetraacetate charakterisiert werden [CRIEGEE (38), (42)].



Ob das Peroxyd des Acetonyl-acetons entsprechend der Vermutung von RUDOFF (167) als bicyclische Verbindung (XIII) zu formulieren ist oder aber polymeren Bau besitzt, ist noch nicht entschieden.

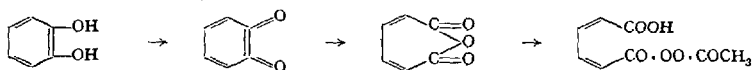
**4. Einwirkung auf Säuren und deren Derivate.** Die Herstellung von *Persäuren* (9) aus Carbonsäuren, ihren Anhydriden oder Chloriden ist lange bekannt. *Perameisensäure* ist (in Lösung) besonders leicht herzustellen, da sich das Gleichgewicht



hier sehr schnell einstellt [SWERN (190)]. Mischungen von Perhydrol mit Ameisensäure wirken daher wie Perameisensäure. Mischungen von Ameisensäure mit 90% Wasserstoffperoxyd verdienen oft den Vorzug, da sie die zu oxydierenden organischen Verbindungen, besonders Olefine, besser lösen (91), (69). Da in diesem Fall die organische Komponente in großem Überschuß vorhanden ist, ist die Mischung ohne Gefahr zu handhaben. Ihre Beständigkeit bei 80° ist allerdings nur mäßig, bei Zimmertemperatur aber ausreichend. Neu hergestellt wurde die Diperoxalsäure (141).

Da die *Diacyl-peroxyde*,  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{OO} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$  für viele chemische Umsetzungen steigende Bedeutung gewinnen, sind zahlreiche neue Vertreter dieser Körperklasse beschrieben worden (23), (139), (125), (81), (82), (83). Sie werden durchweg aus den Säurechloriden mit Natriumperoxyd oder mit Wasserstoffperoxyd und Natronlauge dargestellt.

Ein gemischtes Diacyl-peroxyd, nämlich das Muconyl-acetyl-peroxyd,  $\text{HOOC} \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , erhielt kürzlich WACEK (197) durch Einwirkung von Peressigsäure auf Brenzcatechin. Es dürfte auf folgendem Wege entstanden sein:



Der letzte, entscheidende Schritt hierbei wäre die Aufspaltung eines Anhydridringes unter Anlagerung der Bestandteile der Persäure. Ob allgemein Persäuren auf Säureanhydride in dieser Weise wirken, ist noch nicht untersucht, erscheint aber durchaus möglich.

### III. Allgemeines Verhalten und Analyse.

#### a) Physikalische Eigenschaften.

Über die physikalischen Eigenschaften der Peroxyde liegen nur wenige neue systematische Untersuchungen vor; doch läßt das gewaltig angeschwollene Material an Einzeltatsachen manche Schlüsse zu. So liegen die *Siedepunkte* der Peroxyde meist etwas höher als die der entsprechenden Verbindungen mit *einem* Sauerstoffatom; nur die niederen Persäuren siedend tiefer als die zugehörigen Carbonsäuren. In manchen Fällen können azeotrope Gemische zur Isolierung flüchtiger Peroxyde herangezogen werden (168). Die *Schmelzpunkte* zeigen erwartungsgemäß weniger Regelmäßigkeiten, doch ist das vorzügliche Krystallisationsvermögen vieler Peroxyde hervorzuheben.

Über die *Molekularrefraktion* liegt eine Arbeit von MILAS (144) vor. Er kommt mit einem Wert von 2,19 für die Atomrefraktion des aktiven O-Atoms aus, beobachtet aber Exaltationen, wenn eine OOH-Gruppe in Konjugation zu einer Doppelbindung oder einem Benzolkern steht; besonders stark ist die Exaltation bei den Perestern.

Während die Hydroperoxyde und die Persäuren in den niederen Gliedern eine gewisse *Wasserlöslichkeit* besitzen (die OOH-Gruppe scheint aber weniger hydrophil als eine OH-Gruppe zu sein!), sind Dialkylperoxyde kaum wasserlöslich. Über die *Verteilungskoeffizienten* von Peroxyden in Wasser/Äther und Wasser/Petroläther hat EGGERS-GLÜSS (67) [vgl. auch (129a)] gearbeitet. Tabelle 1 gibt einen Auszug aus seinem Material.

Tabelle 1.

| Peroxyd                            | Wasser/Äther | Wasser/Petroläther |
|------------------------------------|--------------|--------------------|
| Wasserstoffperoxyd . . . . .       | 15           | ∞                  |
| Peressigsäure . . . . .            | 1,45         | 88                 |
| Äthyl-hydroperoxyd . . . . .       | 0,5          | 4,5                |
| tert. Butyl-hydroperoxyd . . . . . | 0,125        | 5,7                |
| Diäthyl-peroxyd . . . . .          | 0,03         | 0,38               |

Man sieht, daß mit Hilfe der Verteilung Trennungen der organischen Peroxyde vom Wasserstoffperoxyd wie auch untereinander möglich sind.

Eine weitere Trennungsmöglichkeit liegt in der Anwendung der *Chromatographie* [EGGERSGLÜSS (68)]. Als Adsorbentien kommen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  und Milchzucker in Frage, als Lösungsmittel Petroläther, Äther, Alkohol und Wasser. Untersucht wurde das Verhalten von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Oxalkyl-hydroperoxyden, Dioxalkyl-peroxyden, Persäuren, Alkyl-hydroperoxyden, Oxalkyl-peroxyden und Dialkyl-peroxyden. In allen drei Reihen nimmt die Adsorbierbarkeit von links nach rechts ab; damit ergeben sich viele Trennungswege.

Präparativ hat FARMER (75) die Chromatographie zur Reindarstellung eines Methyloleat-peroxyds benutzt.

#### b) Gefährlichkeit der Peroxyde.

Immer wieder muß auf die große Gefährlichkeit der Peroxyde hingewiesen werden. Scheinbar harmlose Vertreter können schon bei Zimmertemperatur ohne ersichtlichen Grund explodieren. Ein schwerer Unglücksfall beim Umgehen mit wenigen Gramm Diacetylperoxyd wurde kürzlich beschrieben (131). Auch andere Peroxyde mit niederen Alkyl- oder Acylresten (180) sowie die di-, tri- und polymeren Aldehyd- und Ketonperoxyde, wie sie vermutlich in der „Ätherperoxyden“ vorliegen (10), (123), (157), (159), sind nur mit äußerster Vorsicht zu handhaben. Die höheren Hydroperoxyde sind dagegen verhältnismäßig harmlos, wenigstens beim Umgang mit kleinen Mengen.

Einige Peroxyde explodieren in reinem krystallisierten Zustand mit Regelmäßigkeit schon bei tiefsten Temperaturen. Den Rekord hält wohl das Ozonid des Maleinsäureanhydrids [BRINER (24)] mit einer Explosionstemperatur von  $-40^\circ$ . Bei dem ozonidähnlichen Peroxyd des Diphenyl-isobenzofurans (S. 524) liegt sie bei  $18^\circ$  (60); das Acetoxhydroperoxyd X (S. 528) verpufft, sobald man es aus einer Kältemischung auf ein Uhrglas bringt (40), und ähnlich verhält sich der Di-tert.-butylester der Peroxalsäure (VAUGHAN, Privatmitteilung). Andere Peroxyde zeichnen sich durch große Reibungsempfindlichkeit aus; ein extremer Fall in dieser Hinsicht ist das Tetraacetat des Tetrakis-hydroperoxyds aus Cyclohexandion-(1,4) (S. 534) (42).

#### c) Prüfung auf Peroxyde.

Die Prüfung auf einen Peroxydgehalt in Lösungsmitteln geschieht meist mit angesäuerter Kaliumjodidlösung oder mit Titansulfat (132). Beide Reagentien eignen sich gut für den Nachweis von *Hydroperoxyden*, die wohl stets die Primärprodukte der Autoxydation der Lösungsmittel sind. Die wesentlich gefährlicheren Sekundärprodukte, wie das trimere Acetonperoxyd im Isopropylalkohol, reagieren aber in verdünnter

Lösung mit Titanschwefelsäure nur langsam, mit Kaliumjodid in der Kälte überhaupt nicht. Es wird sich daher empfehlen, bei Lösungsmitteln, die länger gelagert haben, eine Probe einzudampfen und den Rückstand auf sein thermisches Verhalten zu prüfen.

*d) Beseitigung von Peroxyden.*

Zur Entfernung von Peroxyden aus Lösungsmitteln wurde die Behandlung mit festem Kaliumhydroxyd (132), mit Kupfer/Zink (80) und mit Bleidioxyd (84) neu vorgeschlagen. Äther, der über Bleidioxyd aufbewahrt wird, soll kein neues Peroxyd bilden. Das ist verständlich, da Bleidioxyd ebenso wie Bleitetraacetat (33) auf Hydroperoxyde zerstörend wirkt.

Am einfachsten erscheint eine *chromatographische* Reinigung durch Filtrieren des Lösungsmittels durch eine Schicht von aktiviertem Aluminiumoxyd (45). Hierbei werden die *Hydroperoxyde* restlos entfernt. Trimeres Acetonperoxyd und wahrscheinlich auch andere reaktionsträge Peroxyde lassen sich aber auf diesem Wege aus Äther nicht beseitigen (42).

*e) Analyse der Peroxyde.*

Während die Mikro-Elementaranalyse selbst explosiver Peroxyde keine Schwierigkeit bereitet, gibt es keine allgemein anwendbare Methode zur Bestimmung des *aktiven Sauerstoffs*. Das beruht darauf, daß die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der die verschiedenen Peroxyde mit den verwendeten Reagentien sich umsetzen, außerordentlich stark von der Konstitution des Peroxyds abhängt. Am besten geeignet ist noch immer die jodometrische Methode. Eine Messung der Umsetzungsgeschwindigkeit mit Natriumjodid in Eisessig bei 20° (41) ergab folgende Reihenfolge mit stark abnehmender Geschwindigkeit: Persäuren > Hydroperoxyde > Perester > Dialkylperoxyde und dimere Ketonperoxyde > trimere Ketonperoxyde und Di-tert.-butylperoxyd. Persäuren reagieren *momentan*, die zuletzt genannten Körperklassen dagegen unter den Reaktionsbedingungen *überhaupt nicht*. Hier ist sicher teilweise sterische Hinderung die Ursache, zumal diese Verbindungen sich auch nicht katalytisch hydrieren lassen.

Bei der Reaktion mit Jodid ist das *Lösungsmittel* von großem Einfluß; ein Wassergehalt wirkt stark verzögernd. Außer Eisessig wurden Isopropylalkohol (129), (46), (198), Essigsäureanhydrid (150), sowie Gemische von Eisessig und Aceton (142) vorgeschlagen. Nach eigenen Erfahrungen bewährt sich in den meisten Fällen wasserfreier Eisessig (in dem Natriumjodid genügend löslich ist), bei 20°, wobei nur auf die verschiedene Geschwindigkeit Rücksicht zu nehmen ist. Persäuren können als einzige Peroxyd-Klasse leicht in wäßriger Lösung bestimmt

werden. Für Di-tert.-butylperoxyd ist Erhitzen mit einem Gemisch von 56% Jodwasserstoffsäure und Eisessig auf 60° erforderlich (47).

Bestimmungen mit *Titantrichlorid* z. B. (122) können mitunter zu Fehlschlüssen führen, da die Reaktion manchmal nicht in einer einfachen reduktiven Aufspaltung der O—O-Bindung besteht. So zerfallen Ascaridol und sein gesättigtes Dihydroprodukt unter der Einwirkung des Reagens zu 33 bzw. 90% unter Abspaltung von Propan (151). Auch *Zinnchlorür* führt nicht immer zu exakten Werten (33). Dagegen ist eine kolorimetrische Bestimmung mit Eisen-(2)-rhodanid, wenigstens für Hydroperoxyde, brauchbar (199), (200).

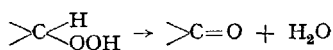
#### IV. Chemisches Verhalten der Peroxyde.

Da die verschiedenen Klassen der Peroxyde zum Teil sehr verschiedene Reaktionen geben, ist es zweckmäßig, die Besprechung der chemischen Eigenschaften nach Stoffgruppen getrennt vorzunehmen.

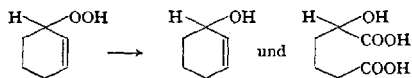
##### a) Hydroperoxyde.

1. Verhalten gegen Alkalien und Säuren. Die meisten Hydroperoxyde zeigen sauren Charakter und bilden kristallisierte Natrium- und Bariumsalze. *Nicht* zur Salzbildung befähigt sind: Tripropyl-, Triphenyl- und Diphenyl-methyl-methylhydroperoxyd (38), (201), (216) sowie Dekalinperoxyd (34), also tertiäre Hydroperoxyde mit verhältnismäßig großen Resten am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom. Aber auch das sekundäre Menthylperoxyd (103) zeigt keinen sauren Charakter. Außerdem sind die Peroxyde von KOHLER (127), (128), die in  $\alpha$ -Stellung zur OOH-Gruppe eine Ketogruppe tragen, neutral, eine Eigenschaft, die seinerzeit mit zu ihrer falschen Formulierung führte (s. S. 512). Nur sehr schwach sauer ist auch das (sekundäre) Oktahydroanthracen-peroxyd; es bildet zwar beim Behandeln mit 25% Natronlauge in Benzinlösung ein Natriumsalz, doch läßt sich einer Ätherlösung das Peroxyd mit Lauge nur teilweise entziehen (106); das gleiche gilt vom Peroxyd des 2-Phenyl-butans (91b). Alle übrigen bisher dargestellten Hydroperoxyde dürften sich aber in bezug auf ihre Säurestärke dem Wasserstoffperoxyd nähern. Messungen von Dissoziationskonstanten wären dringend erwünscht, doch stehen dem die meist nur geringe Wasserlöslichkeit und die Gefahr der Hydrolyse und anderer unerwünschter Reaktionen im Wege. Bei Cumolhydroperoxyd maß KOLTHOFF (129a) eine Dissoziationskonstante von  $2,5 \cdot 10^{-13}$ .

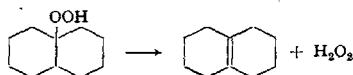
Während tertiäre Hydroperoxyde (außer eventuell eintretender Salzbildung) gegen Alkalien weitgehend beständig sind, tritt bei den sekundären und primären, besonders in der Wärme, leicht Wasserabspaltung unter Bildung von Ketonen oder Aldehyden ein [Hock (98)]:



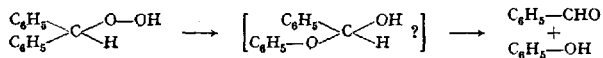
Ist ein solches Peroxyd, wie etwa Cyclohexen-peroxyd, noch dazu ungesättigt, so können sich tiefer greifende Umsetzungen vollziehen. In dem genannten Fall bildet sich durch Oxydoreduktion Cyclohexenol und ein Gemisch von Säuren, in welchem  $\alpha$ -Oxy-adipinsäure vorherrscht (100), (72):



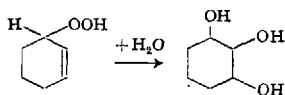
Über das Verhalten von Peroxyden gegen Säuren ist nur wenig bekannt. Im einfachsten Fall tritt eine hydrolytische Spaltung in Carbinol und  $\text{H}_2\text{O}_2$  ein, wie es bei dem *Diphenyl-äthylhydroperoxyd* der Fall ist (216). *Dekalinperoxyd* liefert beim Kochen mit Säuren neben Harzen und wenig Ketonen als Hauptprodukt  $\Delta^9,10$ -Oktalin (42):



*Diphenyl-methylhydroperoxyd* zerfällt beim Kochen mit 10% Schwefelsäure in Phenol und Benzaldehyd (107). Ob es sich hier um einen direkten Zerfall handelt oder ob zunächst eine Umlagerung eintritt, ist nicht entschieden; beide Reaktionswege erscheinen möglich:

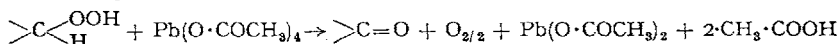


Ein ähnlicher Zerfall erfolgt beim Peroxyd des 2-Phenylbutans (91b). Wiederum anders verläuft die Reaktion von *Cyclohexenperoxyd* mit Säuren (99), (100), (72). Sie besteht hier in einer Wechselwirkung der Hydroperoxy-Gruppe mit der Doppelbindung. Man gewinnt das Gemisch der Cyclohexantrirole mit 50% Ausbeute:

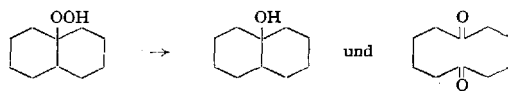


**2. Oxydation und Reduktion.** Hydroperoxyde sind gegen bestimmte Oxydationsmittel sehr empfindlich. *Bleitetraacetat* in Eisessig- oder Benzollösung greift diese Stoffe schon in der Kälte stürmisch an, wobei sich in stark exothermer Reaktion elementarer Sauerstoff entwickelt. Dialkylperoxyde sind gegenüber diesem Reagens ohne jede Einwirkung, ebenso di- und trimere Ketonperoxyde, ebenso aber (trotz ihrer OOH-Gruppe!) die Persäuren. Man hat also in Bleitetraacetat ein spezifisches Reagens auf Alkylhydroperoxyde [CRIEGEE (33)]. Versuche, die Hydroperoxyde durch Messung der Menge des entwickelten Sauerstoffs auch quantitativ zu bestimmen [DAMKÖHLER (43)] hatten kein voll befriedigendes Ergebnis. Das war auch nicht zu erwarten, da der

Reaktionsverlauf mitunter kompliziert ist. Bei Tetralin- (33) und Indanperoxyd (102) erhält man zwar mit 90% Ausbeute nach folgender Gleichung die zugehörigen Ketone

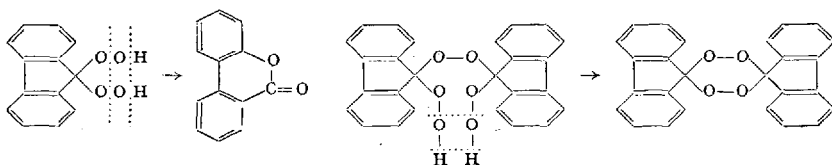


Das Oxydationsmittel dehydriert also das Hydroperoxyd; dessen Rest zerfällt dabei in das Keton und ein halbes Mol Sauerstoff. In Wirklichkeit wird aber wesentlich weniger als ein Mol Bleitetraacetat (nur etwa 60–70%) verbraucht und gleichzeitig weniger Sauerstoff entwickelt, als obiger Gleichung entspricht. Daß diese Gleichung nicht allgemeingültig ist, wird dadurch illustriert, daß auch *tertiäre* Hydroperoxyde oxydiert werden. Aus Dekalin-peroxyd bilden sich dabei 9-Dekalol, Cyclodecandion-(1,6) und höhersiedende, noch unbekannte Produkte (42):



Wahrscheinlich wird die Reaktion in allen Fällen durch eine Dehydrierung des OOH-Wasserstoffatoms eingeleitet; es bildet sich ein ROO·-Radikal, das in verschiedener Weise weiterreagieren kann, vielleicht in Form einer Kettenreaktion.

Verhältnismäßig einfach und übersichtlich verläuft die Oxydation mit Bleitetraacetat merkwürdigerweise bei manchen *Bis-hydroperoxyden* (41). Stehen die beiden OOH-Gruppen an einem C-Atom, so entstehen unter Sauerstoffentwicklung und Umlagerung Lactone. Bei 1,4-ständigen Peroxydgruppen dagegen erfolgt Ringschluß zu einem dimeren Ketonperoxyd:



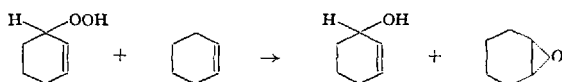
Eine nähere Untersuchung dieser Reaktion ist aber noch erforderlich.

Die *Reduktion* der Hydroperoxyde führt meist glatt zu den entsprechenden Alkoholen. Neutrales Sulfit eignet sich besser zur Reduktion als Bisulfit [Hock (104)]. Aber auch die katalytische Hydrierung bei Gegenwart von Platin oder besser Palladium hat sich vielfach bewährt (34), (36), (42). Ist das Hydroperoxyd ungesättigt, und soll nur die Peroxydgruppe, nicht aber die Doppelbindung hydriert werden, so eignet sich auch Aluminiumamalgam (75).

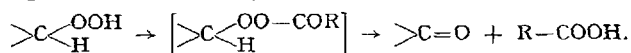
Bei diesen Umsetzungen wirken die Hydroperoxyde als Oxydationsmittel. Im übrigen ist aber ihre oxydierende Wirkung, vor allem auf organische Stoffe, kaum ausgenutzt worden, da sie ihren Sauerstoff im

Gegensatz zu den Persäuren erst in der Hitze abgeben. Lediglich die Reaktion von *Tetralinperoxyd* mit Mg-Phthalocyanin wurde näher untersucht [HELBERGER (12)]. Man kam auf diese Reaktion durch die Beobachtung [COOK (31) und HELBERGER (92)], daß manche Kohlenwasserstoffe (Tetralin, Cymol, Dekalin, schwach auch Toluol und Xylol, negativ Benzol und Chlorbenzol) beim Kochen mit dem blauen Farbstoff eine *prachtvoll rote Luminiszenz* zeigen. Sie verdankt ihre Entstehung dem Vorhandensein oder der Bildung von Peroxyden der betreffenden Kohlenwasserstoffe. Bei der Reaktion wird der Farbstoff von diesen Peroxyden oxydativ und hydrolytisch zu Phthalimid und Ammoniak zersetzt. Theoretisch sind 9 Mol des Peroxyds nötig, von denen 1 Mol den Sauerstoff, die übrigen 8 Mol (unter Zerfall des Peroxyds in Keton und  $H_2O$ ) das Wasser liefern:  $C_{32}H_{16}N_8Mg + O + 8 H_2O = 4 C_8H_5O_2N + 4 NH_3 + MgO$ . In Wirklichkeit werden etwa 14 Mol Peroxyd durch 1 Mol Phthalocyanin zerstört.

*Cyclohexenperoxyd* kann an Cyclohexen ein Sauerstoffatom abgeben, wobei Cyclohexenoxyd entsteht. Die Reaktion verläuft hier ähnlich, aber viel weniger glatt als mit einer Persäure (72):



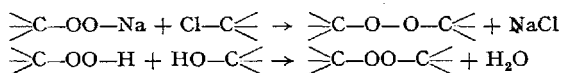
**3. Verätherung und Veresterung.** Ester von Hydroperoxyden waren früher nur spärlich bekannt; lediglich einige Ester der Terephthalsäure waren beschrieben. Ein größeres Versuchsmaterial hat nun ergeben, daß Ester von *primären* und *sekundären* Hydroperoxyden meist überhaupt nicht erhältlich sind. An ihrer Stelle entstehen gewöhnlich unter Abspaltung von Säure Aldehyde oder Ketone:



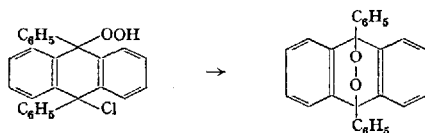
Dagegen sind die Ester *tertiärer* Hydroperoxyde meist beständig und vielfach gut krystallisiert, so daß sie zu deren Charakterisierung benutzt werden können. Es ist bemerkenswert, daß sich die Reaktionsträgheit *tertiärer Alkohole* gegenüber Veresterung bei den entsprechenden Hydroperoxyden *nicht* findet. Am besten eignet sich bei diesen die Umsetzung mit Säurechlorid in Pyridin als Lösungsmittel bei niedriger Temperatur (34), (37), (38). Ester der Benzoe- und der p-Nitrobenzoesäure spielen die Hauptrolle, doch sind, besonders von tert.-Butylhydroperoxyd, Ester zahlreicher anderer Säuren bekannt (142). Auch *Keten* dürfte als Acylierungsmittel in Frage kommen (149). Ester von *Sulfonsäuren* sind nicht bekanntgeworden und dürften auch kaum beständig sein. Auch *Salpetrigsäureester* waren nicht erhältlich (39); an ihrer Stelle bildete sich unter Umlagerung ein Salpetersäureester des zugehörigen Alkohols.

Unter den *Hydroperoxyd-äthern* sind die Methyl- und Äthyläther schon länger bekannt [vgl. auch (16)]. Bei der Verwendung von Dimethyl- und Diäthylsulfat als Verätherungsmittel arbeitet man nach HOCK (103) wegen der Empfindlichkeit primärer und sekundärer Hydroperoxyde gegen Alkali zweckmäßig bei einem  $p_H$  von 8–9. Bei Peroxyden mit tertiär gebundener OOH-Gruppe ist diese Vorsicht nicht notwendig und auch nicht zweckmäßig, weil sie sich höchstens in starkem Alkali lösen (153). *Diazomethan* ist als Methylierungsmittel ungeeignet (103).

Besonders leicht erfolgt die Verätherung mit *tertiären* Alkoholen. Hierzu kann man entweder das tertiäre Chlorid auf das Natriumsalz des Hydroperoxyds einwirken lassen oder direkt den tertiären Alkohol bei Gegenwart von 65% Schwefelsäure mit dem Peroxyd zusammenbringen (145), (47), (183), (14a):

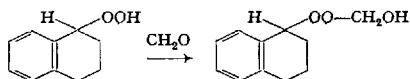


Eine *intramolekulare* Veresterung dieser Art spielt sich unter der Einwirkung von Alkalien an folgendem Anthracenderivat ab (153):

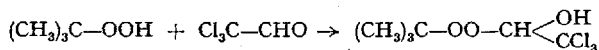


Das Reaktionsprodukt ist das bekannte Photooxyd des Diphenylanthracens.

**4. Acetalbildung.** So wie eine OOH-Gruppe bei Veresterungen und Verätherungen einer alkoholischen Hydroxylgruppe ähnelt, so ist das auch bei der Reaktion mit Aldehyden und Ketonen der Fall. Es bilden sich dabei acetal- oder halbacetalartige Verbindungen. So läßt sich nach IVANOW (111) Tetralinperoxyd mit Formaldehyd in die Oxymethylverbindung vom Schmp. 46,5° überführen:

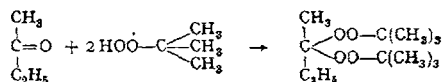


Eine ähnliche Verbindung entsteht aus tert.-Butylhydroperoxyd und Chloral (46); sie schmilzt bei 50–51:

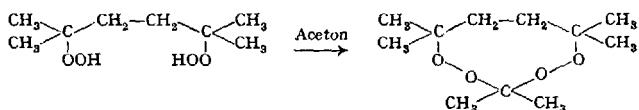


Bei Gegenwart von Salzsäure als Kondensationsmittel bilden sich aus dem gleichen Peroxyd mit Ketonen zahlreiche Acetale (46), (47), von denen besonders dasjenige des Methyl-äthylketons (Schmp. –0,8°)

Bedeutung gewonnen hat; zur Bindung des Wassers wird hierbei Borsäure-anhydrid verwendet:



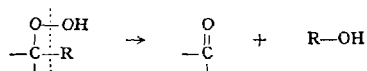
Daß auch *Bis-hydroperoxyde* mit Ketonen unter Acetalbildung reagieren können, wurde bereits bei der Entstehung der trimeren Ketonperoxyde auf S. 533 erwähnt. Ein weiteres Beispiel ist folgendes (41):



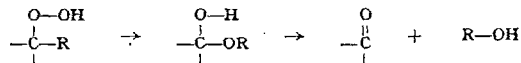
Kondensationsmittel war hier wasserfreies Kupfersulfat.

**5. Thermische Zersetzung.** Während tertiäre Hydroperoxyde großenteils thermisch recht beständig sind — Dekalinperoxyd läßt sich beispielsweise mit Wasserdampf unzersetzt destillieren —, tritt in anderen Fällen leichter Zersetzung ein. Der Verlauf ist im einzelnen meist noch wenig bekannt und wahrscheinlich auch stark von den Bedingungen abhängig. Man hat solche Zersetzungen in Wasser, in indifferenten Lösungsmitteln und im Gaszustand durchgeführt.

Als Hauptreaktion scheint eine Abspaltung der OH-Gruppe des Peroxyds mit einem Substituenten am Kohlenstoffatom (meist, aber nicht immer einem H-Atom) vorzuherrschen:



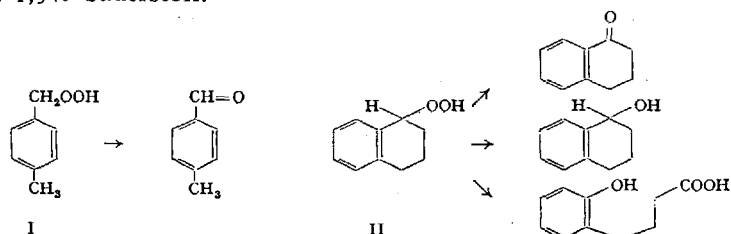
Ob es sich dabei um einfache Abspaltung nach diesem Schema handelt, oder ob zunächst nur ein OH-Radikal freigesetzt wird, oder ob schließlich eine Umlagerung unter Verschiebung eines Sauerstoffatoms der Spaltung vorausgeht,



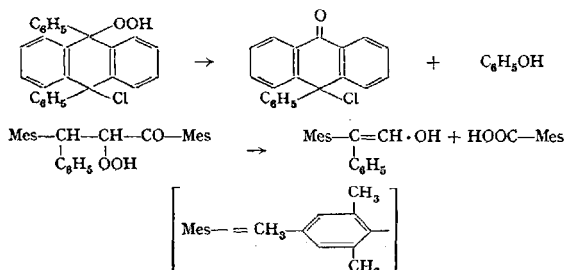
läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Das Auftreten zahlreicher Nebenprodukte mag für die intermediäre Bildung freier Radikale sprechen.

Im einzelnen ist folgendes bekannt: *Cymolperoxyd* (I) gibt beim Kochen mit Wasser Cuminaldehyd (93). Cyclohexenperoxyd liefert (durch Oxydoreduktion?) Cyclohexenol, Cyclohexenoxyd und andere Oxydationsprodukte (72). Äthyl- und Propyl-hydroperoxyd gaben außer den erwarteten Aldehyden und Alkoholen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  und Formaldehyd (91a). Näher untersucht wurde die Zersetzung von

Tetralinperoxyd (II) durch Erhitzen der Lösung in Tetralin oder Chlorbenzol (164). Die Reaktionsprodukte waren 48% Ketone ( $\alpha$ -Tetralon), 30% Alkohole (Tetralol), 7,5% Säuren, 5% Verseifbares, 55% Wasser und 1,5% Sauerstoff.



Eine glatte Spaltung nach obigem Schema erleiden folgende beiden Peroxyde (152), (88):



Der Zerfall der Peroxyde kann *katalytisch* beschleunigt werden. Dabei spielen Eisen(2)-salze als Katalysatoren die Hauptrolle. Der Verlauf ist ähnlich dem der rein thermischen Zersetzung. Die Bildung der Aldehyde und Ketone aus primären und sekundären Hydroperoxyden verläuft besonders glatt (102), (165). Bei tertiären entstehen ebenfalls Ketone, aber unter Sprengung der C—C-Kette. So bilden Peroxyde mit der Gruppierung  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$  unter diesen Umständen Aceton (113). Ein sehr wirksamer Katalysator scheint auch *Kobaltnaphthenat* zu sein; Tetralinperoxyd wird davon schon bei 20° zersetzt. Auch organische *Osiiumverbindungen* sind brauchbar; sie bilden aus Dekalinperoxyd unter anderem 9-Dekalol und Cyclodecandion-1,6 (vgl. S. 540). Auf eine wäßrige Lösung von tert.-Butyl-hydroperoxyd wirkt metallisches *Palladium* nur sehr langsam, *Peroxydase* und *Katalase* gar nicht ein (137).

Trotz zahlreicher Einzelbefunde läßt sich also noch kein einheitliches Bild über diese Seite des chemischen Verhaltens der Hydroperoxyde gewinnen.

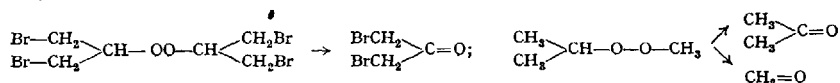
#### b) Dialkylperoxyde.

Den Dialkylperoxyden  $\text{R}-\text{OO}-\text{R}$  fehlt mit dem aktiven Wasserstoffatom die vielfältige Reaktionsmöglichkeit der Hydroperoxyde. Auch die O—O-Bindung selbst ist viel träger als in diesen. Eine reduktive

Spaltung ist zwar möglich, z. B. mit NaJ/Eisessig, mit  $H_2/Pd$  (s. S. 537), mit einer Kalium-Natrium-Legierung in Äther oder mit einem Gemisch von Zink und Zinkchlorid (8), doch ist die Reduktionsgeschwindigkeit meist nur recht gering. Ganz besonders gilt diese Reaktionsträgheit für die Dialkylperoxyde mit zwei *tertiär* gebundenen Alkylresten, vor allem für das gut untersuchte Di-*tert.*-butyl-peroxyd [MILAS, VAUGHAN (140), (143), (47)].

Diese Verbindung wird in der Kälte weder von Titan(3)-chlorid, noch von rauchender Jodwasserstoffsäure, noch von Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium angegriffen. Mit Raney-Nickel kann sie erst bei 126° und einem Druck von 600 Atm. Wasserstoff zu *tert.*-Butanol hydriert werden; ebenso wirkt Natrium in siedendem Xylol. Dagegen reagiert Bromwasserstoff schon bei 0° in stark exothermer Reaktion (145a).

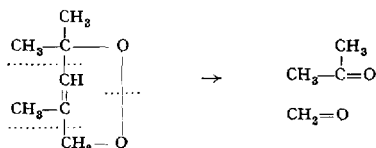
Der *thermische Zerfall* der Dialkylperoxyde verläuft durchweg so, daß die O—O-Bindung unter Bildung von zwei  $R-O^{\bullet}$ -Radikalen zerbricht; diese können dann in verschiedener Weise weiterreagieren. Enthält der Rest R am  $\alpha$ -C-Atom mindestens ein Wasserstoffatom, so tritt häufig eine Disproportionierung zu Aldehyd oder Keton und Alkohol ein. So liefert Dipropylperoxyd nach HARRIS (91a) bei Temperaturen von 146—175° Propionaldehyd und Propylalkohol, daneben allerdings auch Formaldehyd, Ameisensäure, Butan, Kohlenoxyd und Äthan. BOCKEMÜLLER (16) fand bei der Zersetzung des symm. Tetrabromdiisopropylperoxyds Dibromaceton, bei der des Methyl-isopropylperoxyds Aceton und Formaldehyd, aber nicht die zugehörigen Alkohole:



Der Zerfall des Di-*tert.*-butylperoxyds ist nach VAUGHAN (154), (155) eine monomolekulare Reaktion und erfolgt bei 140° in Lösung (Cumol, *tert.*-Butylbenzol oder Tributylamin) ebensoschnell wie in der Gasphase (Aktivierungsenergie 39000 kcal). Er ist also eine Reaktion der Einzelmolekel und unabhängig von deren Umgebung. Die *tert.*-Butoxy-Radikale  $[(CH_3)_3C-O^{\bullet}]$  zerfallen weiter in Aceton und Methyl-Radikale. Diese können sich zu Äthan dimerisieren (140), (169), (154) oder andere Molekeln unter Bildung von Methan dehydrieren oder sie auch methylieren (169); vor allem aber sind sie in der Lage, *Polymerisationsketten zu starten*, worauf die große Bedeutung dieser Peroxyde als Katalysatoren bei Polymerisationsprozessen beruht (140), (204). In andern Fällen können die Butoxy-Radikale auch selber dehydrierend wirken und dabei Dehydrierungsprodukte des Lösungsmittels, oft komplizierter Art, bilden (154), (169). Über die CO-Abspaltung aus  $\beta$ -Phenylisovaleraldehyd unter der Einwirkung von Di-*tert.*-butylperoxyd siehe

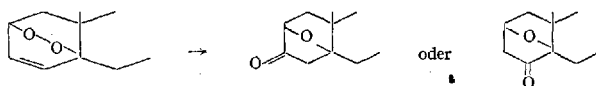
(206). Die Zersetzung anderer ditertiärer Peroxyde hat MILAS (143), (145) bearbeitet; sie verläuft im Prinzip gleichartig.

*Ringförmige Peroxyde* können sich in dreierlei Weise zersetzen. *Erstens* kann der Zerfall ähnlich wie bei den offenkettigen an der O—O-Bindung erfolgen, wobei in diesem Fall ein Diradikal zu erwarten wäre. Dieser Weg scheint beim Peroxyd des 2,4-Dimethyl-pentadiens beschritten zu werden, das Aceton, Formaldehyd und Ameisensäure liefert (115):

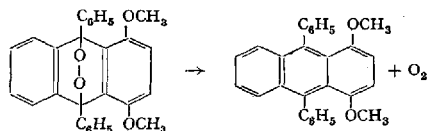


Als weiteres Spaltstück wäre eigentlich Methylacetylen zu erwarten. Vergleichbar hiermit ist der Zerfall des Photooxyds des Anthracens (Formel III S. 522), der (ohne Sauerstoffentwicklung) zu Anthrachinon führt [DUFRAISSE (49)].

Eine *zweite* Reaktionsweise ist bei gewissen Steroidperoxyden zu beobachten; sie ist bei Ascaridol schon länger bekannt. Sie besteht in einer Sauerstoffverschiebung von der Peroxyd-Brücke an die Doppelbindung, wobei im Fall des Ascaridols ein Äthylenoxyd, bei den Sterinen Ketone entstehen (15):

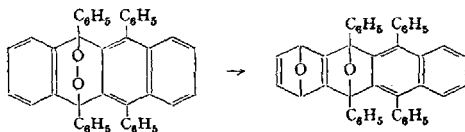


Die *dritte* Reaktionsmöglichkeit ist die Abgabe von elementarem Sauerstoff. Sie tritt bei den meisten Photooxyden ein, weil hierdurch eine Rückbildung des energiearmen aromatischen Systems erfolgt. Voraussetzung ist allerdings, daß die *ms*-Kohlenstoffatome Substituenten tragen. Ein schönes Beispiel aus neuerer Zeit ist das Photooxyd des 1,4-Dimethoxy-9,10-diphenyl-anthracens, das schon bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln in 40 Tagen 78%, bei 80° in einer Stunde 98% seines Sauerstoffs in elementarer Form abgibt [DUFRAISSE (50)]:

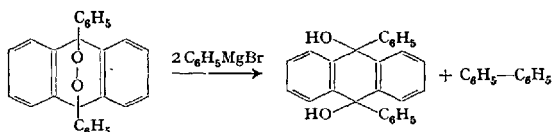


Eine Verschiebung eines Sauerstoffatoms entsprechend der zweiten Reaktionsweise tritt bei manchen Photooxyden auch unter dem Einfluß von GRIGNARDSchem Reagens bzw. von Magnesiumhalogeniden ein.

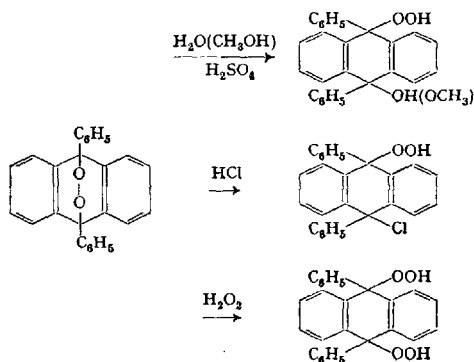
Das hierbei aus dem Photooxyd des Rubrens entstehende „Isooxyd“ soll nach GILLET (89) folgende Konstitution haben:



Im Gegensatz hierzu wirkt nach MUSTAFA (148) Phenylmagnesiumbromid auf das Photooxyd des 9,10-Diphenylanthracens nicht isomerisierend, sondern reduzierend. Die Reaktion verläuft fast quantitativ. Als zweites Produkt bildet sich Diphenyl:

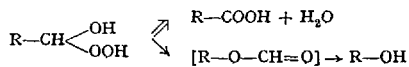


Während hier die Peroxydbrücke an der O—O-Bindung aufgespalten wird, erfolgt durch manche Reagentien vom Typ H—X eine Heterolyse an einer O—C-Bindung, wobei Hydroperoxyde entstehen, die am andern ms-C-Atom eine OH-, OCH<sub>3</sub>-, Cl- oder OOH-Gruppe tragen [PINAZZI (152), (153)]:



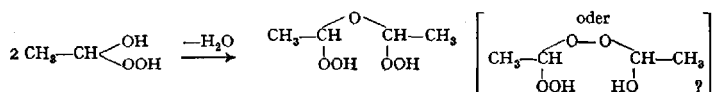
### c) Oxyalkyl- und Dioxydialkyl-peroxyde.

Über diese Verbindungen, die durch Addition von Wasserstoffperoxyd an Aldehyde entstehen, ist nur wenig Neues bekanntgeworden. Nach SPÄTH (186) geben sie bei der thermischen Zersetzung neben 50% der den Aldehyden entsprechenden Säuren auch 3—9% der nächst niederen Alkohole; dabei kommen vielleicht Ameisensäureester als Zwischenstufen in Frage

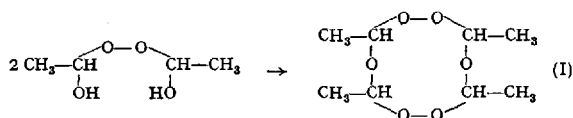


Das Einschieben eines O-Atoms zwischen eine benachbarte C—C-Bindung, das man in diesem Fall annehmen müßte, gleicht der bei manchen Perestern beobachteten Reaktion (s. unten).

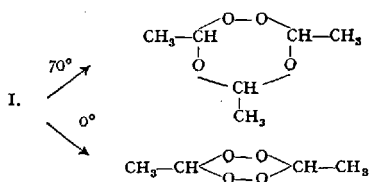
RIECHE (157) untersuchte die Wasserabspaltung aus Oxäthyl- und Dioxy-diäthylperoxyd mittels Phosphorperoxyd. Im ersten Fall erhielt er ein Öl, dem er nach der Analyse die Konstitution eines Bis-hydroperoxy-äthers zuschrieb. In Frage kommt aber auch wohl die isomere Konstitution eines Oxy-hydroperoxy-peroxyds, wie solche ja bei Ketonen leicht entstehen (s. S. 532):



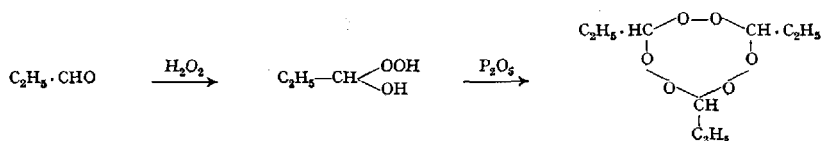
Das Reaktionsprodukt aus *zwei* Mol Acetaldehyd mit einem Mol Wasserstoffperoxyd lieferte einen Stoff, den RIECHE als identisch mit dem „dimeren Butylen-ozonid“ ansieht. Die Reaktion wäre dann folgendermaßen verlaufen:



Die entstandene Verbindung ließ sich im Vakuum leicht thermisch spalten. Bei 70° entstand hauptsächlich Monoperparaldehyd, während bei 80° das hochexplosive dimere Äthylidenperoxyd (Schmp. 63°) abdestillierte:



Auch die Reaktion von *Propionaldehyd* mit Wasserstoffperoxyd wurde von RIECHE (158) untersucht. Das zunächst entstehende Oxyhydroperoxyd setzte sich bei der Behandlung seiner Ätherlösung mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  in ein Öl um, das nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Struktur eines Tri-propylden-triperoxyds besitzen mußte. Die Verbindung wäre isomer dem trimeren Acetonperoxyd und würde das erste Beispiel eines trimeren Aldehydperoxyds darstellen.

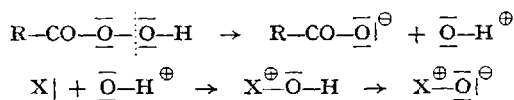


d) Persäuren<sup>1</sup>.

Von den organischen Persäuren,  $R \cdot CO \cdot OOH$ , werden vor allem Perameisensäure (28), (69), (190), (191), Peressigsäure (20), (21), (28), (91), (186), (208), Perpropionsäure (44), Perbenzoesäure (28), (66), (203), (207) und Perphthalsäure (120), (121) verwendet. Ihre Bedeutung liegt in ihrem starken Oxydationsvermögen. Sie setzen, wie erwähnt, aus wäßriger Kaliumjodidlösung momentan Jod in Freiheit, geben aber an geeignete organische Verbindungen in spezifischer Weise ein Atom Sauerstoff ab. Neue Beispiele für diese meist längst bekannten Reaktionen sind in folgender (keineswegs vollständigen!) Übersicht zusammengefaßt:

- Olefine  $\rightarrow$  Olefinoxyde (19), (21),
- Olefine  $\rightarrow$   $\alpha, \beta$ -ungesättigte Alkohole (28), (97),
- Olefine  $\rightarrow$   $\alpha$ -Diöle (69), (190), (191),
- Ketone  $\rightarrow$  Lactone oder Ester (120), (203), (171), (95), (85a), (26a),
- $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone  $\rightarrow$  Enolester (18),
- $\alpha$ -Diketone  $\rightarrow$  Säureanhydride oder Säuren (119a), (120), (121),
- Aldehyde  $\rightarrow$  Säuren (44),
- Aromatische Aldehyde  $\rightarrow$  Phenole (20), (196),
- Oxydation carcinogener Kohlenwasserstoffe (66),
- Oxydation von Indolderivaten (207), (208).

Die Tatsache, daß unter allen Typen von Peroxyden nur die Persäuren, also die Mono-acyl-hydroperoxyde, starke Oxydationsmittel sind, läßt sich am besten mit einer in ihnen stattfindenden Polarisierung der O—O-Bindung erklären [CRIGEE (37)]. Aus der Tendenz zur Bildung eines  $R \cdot CO \cdot O^-$ -Anions heraus bildet sich ein  $OH^+$ -Kation, das sich mit seiner Oktettlücke an ein einsames Elektronenpaar des Substrats anlagert; unter Abgabe eines Protons entsteht dann das Substrat-oxyd [vgl. auch (192)]:

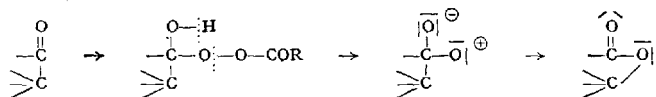


Die Polarisierung der O—O-Bindung muß mit der Stabilität des Anions und daher mit der Stärke der Säure  $R \cdot COOH$  zunehmen. Damit steht ein älterer Befund von MEDWEDEW (136) im Einklang, wonach die Oxydationsgeschwindigkeit von Olefinen durch Persäuren in derselben Richtung zunimmt, wie die Säurestärke der Carbonsäuren. Ferner ist nach dieser Anschauung die Nichtexistenz von Persulfonsäuren verständlich: Diese müßten so starke Oxydationsmittel sein, daß eine intramolekulare Oxydation des organischen Restes eintreten und zur Zerstörung der Verbindungen führen würde. In Wirklichkeit werden

<sup>1</sup> Eine vollständige Übersicht über die gesamte Literatur der Persäuren findet sich bei SWERN (9).



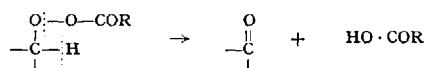
Die Oxydation der verschiedenen Arten von Carbonylverbindungen (einfache und cyclische Ketone, ungesättigte Ketone,  $\alpha$ -Diketone und aromatische Aldehyde) verläuft insofern stets gleichartig, als überall ein Einschleiben eines Sauerstoffatoms zwischen die Carbonylgruppe und ein benachbartes C-Atom stattfindet. Die einfachste Erklärung für diesen Reaktionsverlauf ist die Annahme, daß sich die Persäure zunächst als  $\text{H}-\text{OOCOR}$  an die  $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung anlagert. Durch eine Heterolyse, ähnlich wie bei den Persäuren selbst oder den nachher zu besprechenden Estern, entsteht neben einem Säureanion ein Zwitterion mit einem kationischen Sauerstoffatom, dessen Bestreben, sein Sextett zu einem Oktett zu ergänzen, den Anlaß zu der schließlich erfolgenden Umlagerung gibt [CRIGEE (37); s. auch (120), (86)]:



e) Carbonsäureester von Hydroperoxyden (Persäure-ester).

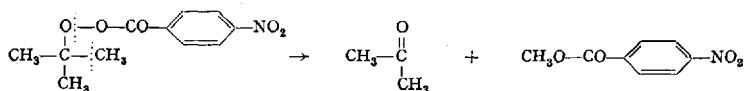
Die Verbindungen der Formel  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{OO} \cdot \text{R}'$  sind ihrer Entstehung und ihren Eigenschaften nach weniger alkylierte Persäuren als acylierte Hydroperoxyde. Der häufig gebrauchte Name „Persäureester“ ist also für solche Stoffe wenig geeignet. Es sind vielfach schön krystallisierte Verbindungen, die bei der Verseifung in Carbonsäure und Hydroperoxyd zerfallen. Die hydrolytische Spaltung erfolgt also zwischen der  $\text{CO}$ - und  $\text{OO}$ -Gruppe. Bei anderen Reaktionen wird allerdings die  $\text{O}-\text{O}$ -Bindung gelöst; auch hier ist infolge ungleichartiger Substitution an der Peroxydbrücke mit einer mehr oder weniger starken Polarisierung zu rechnen; das Elektronenpaar wird mehr nach der Seite des Säureesters verschoben sein, so daß im Grenzfall wieder ein Carbonsäure-Anion und  $\text{R}'\text{O}^+$ -Kation entsteht. Daß daneben oder statt dessen in bestimmten Fällen, besonders bei der rein thermischen Zersetzung, auch ein Zerfall in *Radikale* eintritt, ist nicht von der Hand zu weisen. Im einzelnen ist über die Reaktionsweise dieser Ester das folgende zu sagen:

1. Die Ester primärer und sekundärer Hydroperoxyde zerfallen, soweit sie überhaupt existenzfähig sind, nach folgendem Schema in Aldehyde oder Ketone und Säuren:

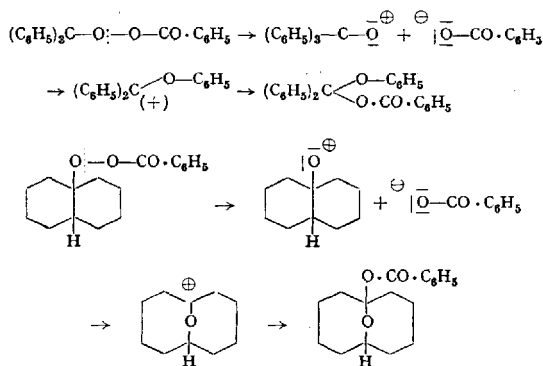


2. Eine Reihe von Estern tertiärer Hydroperoxyde, vor allem solcher mit aliphatischen Resten, erleiden beim Erwärmen in Substanz oder

in Lösung einen ähnlichen Zerfall, nur daß hier eine C—C-Bindung gelöst werden muß, und statt der freien Säuren deren Alkylester entstehen (42):



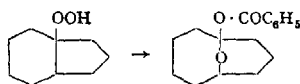
3. Bei anderen tertiären Peroxydestern erfolgt statt einer Spaltung als Hauptreaktion eine *Umlagerung*, die in dem schon mehrfach erwähnten Zwischenschieben eines Sauerstoffatoms in eine benachbarte C—C-Bindung besteht. Charakteristische Beispiele hierfür sind die Umlagerungen der Benzoate des Triphenylmethylhydroperoxyds (201) und des Dekalinperoxyds (35), (37):



Daß die Umlagerungen entsprechend obiger Formulierung wirklich ionogen oder richtiger als „Kryptoionenreaktionen“ (denn *freie* Ionen treten dabei nicht auf) verlaufen, läßt sich durch eine Reihe von experimentellen Tatsachen belegen. So hängt beim Dekalinperoxyd die Leichtigkeit der Umlagerung einmal von der *Stärke der Säure* ab, mit der das Peroxyd verestert ist. Acetat und Hexahydro-benzoat sind weitgehend beständige Verbindungen; das Benzoat lagert sich beim Erwärmen mit Lösungsmitteln leicht um; das p-Nitrobenzoat ist nur unter ganz besonders milden Bedingungen überhaupt herzustellen, und das Trichlor-acetat auch dann nicht: Man erhält nur noch den umgelagerten Ester.

Beim Dekalinperoxyd-benzoat ließ sich die Umlagerungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom *Lösungsmittel* messen; sie steigt in folgender Reihe an: Cyclohexan < Benzol < Aceton < Chloroform < Nitromethan < Methanol < Eisessig. Schließlich ließ sich eine Umlagerung nur bei solchen Hydroperoxyden beobachten, die keinen sauren Charakter besitzen, deren organischer Rest also in gewisser Weise „basisch“ wirkt. Es sind das außer den beiden genannten Fällen noch das Peroxyd

des Hydrindans, das beim Versuch der Veresterung nur die Ester der umgelagerten Form bildet (42):



Die drei Umstände, die eine Umlagerung der Peroxydester begünstigen — möglichst starke Säure, möglichst wenig saures Hydroperoxyd und möglichst polares Lösungsmittel — wirken alle gleichsinnig auf die Verschiebung des die beiden O-Atome bindenden Elektronenpaares in Richtung auf den Säurerest. Das dadurch positiv werdende Sauerstoffatom am Alkylrest gibt dann den Anstoß zur Umlagerung.

#### f) Diacyl-peroxyde.

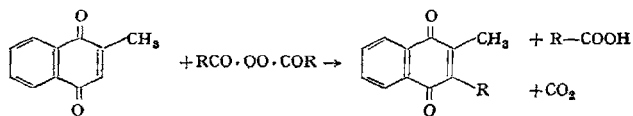
In den Diacylperoxyden, von denen das Dibenzoyl-peroxyd der hervorragendste Vertreter ist, ist das Elektronenpaar der O—O-Bindung symmetrisch gebunden. Daher herrscht hier die homolytische vor der heterolytischen Spaltung vor. Sie zerfallen also, wie man schon lange weiß, nicht in Ionen, sondern in *Radikale*. Eine neuere Untersuchung (13), (14) zeigte, daß die Zerfallsreaktion nur bei unendlicher Verdünnung rein nach erster Ordnung verläuft. In den verschiedenen Lösungsmitteln verhalten sich die Geschwindigkeiten wie 1:20.

Die nach der Gleichung



entstehenden Radikale können entweder als solche z. B. mit dem Lösungsmittel in Reaktion treten, oder sie zerfallen in  $CO_2$  und Alkyl- oder Arylradikale, die ihrerseits die verschiedensten Reaktionen eingehen können. Mit den Diacylperoxyden lassen sich daher zahlreiche neue präparative Wege eröffnen.

1. Nach FIESER (81), (82), (83) lassen sich in Naphthochinon und seine Derivate mit Hilfe der aliphatischen Diacylperoxyde fast beliebige Alkylgruppen als Substituenten mit Ausbeuten von 60% einführen, wenn man die Komponenten in Eisessiglösung bei 90° aufeinander einwirken läßt:

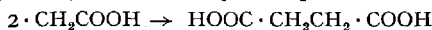
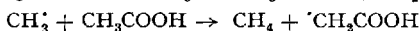
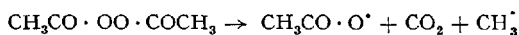


In Naphthochinon selber können zwei Methylgruppen, aber nur jeweils ein größerer Rest als Substituenten eintreten. Auch 2-Oxy-naphthochinon (nicht aber die Methoxyverbindung) ist der Reaktion zugänglich.

Hier wurden als Nebenprodukte durch Reaktion der Radikale untereinander oder mit dem Lösungsmittel folgende Stoffe erhalten:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{R} \cdot \text{COOH}$ ,  $\text{R}-\text{H}$ ,  $\text{R}-\text{R}$ ,  $\text{R}-\text{OCOCH}_3$ ,  $\text{R}-\text{OH}$  und  $\text{R}-\text{OCOR}$ .

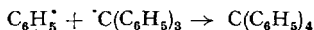
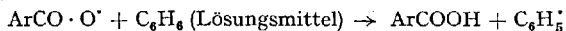
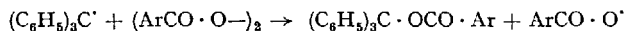
2. Auch Benzol, Pyridin, Chinolin und Benzoesäure lassen sich nach HEY (96) alkylieren. Daß die Alkylgruppen als Radikale eintreten, folgt daraus, daß die bekannten Substitutionsregeln, die sich ja nur auf die kationische Substitution beziehen, versagen.

3. Nach Arbeiten von KHARASCH (124), (125) kann Diacetylperoxyd als *Dehydrierungsmittel* wirken. Bei 95–100° läßt sich Essigsäure in Bernsteinsäure, Chloressigsäure in Dichlor-bernsteinsäure und Isobuttersäure in Tetramethyl-bernsteinsäure verwandeln:



Die nach dieser Gleichung berechnete Ausbeute ist durchweg gut. Soweit die Dimeren in stereoisomeren Formen auftreten können, entstehen Meso- und Racemform in vergleichbaren Mengen. Merkwürdigerweise läßt sich Diacetylperoxyd nicht durch Di-lauryl- oder Di-benzoylperoxyd ersetzen.

4. *Freie Radikale* wirken nach WIELAND (202) auf Diacylperoxyde schon in der Kälte ein. Dabei spielen sich folgende Reaktionen ab:



Mit anderen Lösungsmitteln, z. B. Chlorbenzol oder Toluol, entstehen die entsprechenden unsymmetrischen Tetra-aryl-methane wie  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  oder  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ .

5. Schließlich können Diacylperoxyde ähnlich wie die Dialkylperoxyde alle jene Reaktionen beschleunigen oder starten, die als *Radikalkettenreaktionen* verlaufen. Hierher gehören in erster Linie zahlreiche Polymerisationen, besonders von Vinylverbindungen. Als Beispiel für viele sei die Polymerisation des Indens (23) erwähnt. Auf die wichtige sog. „Redox-Polymerisation“ mit Hilfe von Peroxyden sei hier nur verwiesen (122a).

Aber auch Halogensubstitution in der Seitenkette aromatischer Kohlenwasserstoffe, Bromierungen mit Brom-succinimid (177), Anlagerungen von Polyhalogenmethanen an Olefine (126) und zahlreiche andere Reaktionen, die früher thermisch oder photochemisch ausgeführt wurden, verlaufen besser unter dem Einfluß von (zerfallenden) Diacylperoxyden. Dabei scheint häufig ein Unterschied gegenüber der Wirkung von Di-*alkyl*-peroxyden (die ja beim Zerfall ebenfalls freie Radikale

liefern) zu bestehen. Vielleicht ist dies zum Teil durch die verschiedene Temperatur bedingt, bei der der Zerfall einsetzt (204).

6. Auch der von KHARASCH entdeckte sog. „Peroxydeffekt“, nach welchem die Addition von Bromwasserstoff an unsymmetrische Doppelbindungen in ihrer Richtung durch Peroxyde beeinflusst wird, zeigt sich in gleicher Weise bei Diacyl- wie bei Dialkylperoxyden. Eine Zusammenfassung darüber findet sich unter 4 und 7.

Wie aus dieser kurzen Übersicht hervorgeht, hat man in den Diacylperoxyden einerseits Alkylierungs- oder Arylierungsmittel, die Alkyl- oder Arylgruppen in früher nicht gekannter Weise in viele Stoffe als Substituenten einzuführen gestatten, zweitens spezifisch wirkende Dehydrierungsmittel, und schließlich katalytisch oder wenigstens scheinbar katalytisch wirkende Stoffe für eine Reihe von Substitutionen, Additionen und Polymerisationen. Sie sind daher in den letzten Jahren zu unentbehrlichen Reagentien im organischen Laboratorium geworden.

### Schlußwort.

Unsere Kenntnisse von den organischen Peroxyden haben sich, wie der Bericht wohl erkennen läßt, im letzten Jahrzehnt erstaunlich erweitert. Die Entwicklung ist auch jetzt noch in vollem Fluß, wozu theoretische Überlegungen wie praktische Bedürfnisse in gleicher Weise den Ansporn geben. Von vielen Seiten sind neue Beiträge zu erwarten. Systematische Untersuchungen an Peroxyden seitens der physikalischen Chemie fehlen noch weitgehend. Auch die Technik hat sich die große Mannigfaltigkeit dieser Körperklasse anscheinend noch nicht überall zunutze gemacht. Über die biologische Bedeutung sind nur ganz spärliche Kenntnisse vorhanden. Vor allem aber dem organischen Chemiker bieten sich noch viele dankbare Aufgaben. Die Beschäftigung mit so reaktionsfreudigen Stoffen, wie sie die Peroxyde, vielfach an der Grenze der Existenzmöglichkeit stehend, darstellen, wird auf ihn auch weiterhin seinen großen Reiz ausüben.

### Literatur<sup>1</sup>.

#### *I. Zusammenfassende Arbeiten.*

1. BERGMANN, W., and M. J. McLEAN: Transannular peroxides. *Chem. Reviews* **28**, 367 (1941).
2. BRINER, E.: Recherches sur l'ozone. *Bull. Soc. chim. France* (5), **15**, 1 (1948).
- 2a. DUFRAISSE, CH.: Die labile Bindung von Sauerstoff an Kohlenstoff. *Bull. Soc. chim. France* (5) **6**, 422 (1939).
3. ETIENNE, A.: Photo-oxydes d'acènes. Union labile de l'oxygène au carbone. *Traité de chimie organique de V. GRIGNARD*, Bd. XVII. 1949.

<sup>1</sup> Soweit ausländische Arbeiten nicht im Original vorlagen, sind ihre Titel in deutscher Übersetzung angeführt.

4. MAJO, F. R., and C. WALLING: Der Peroxydeffekt bei der Addition von Reagentien an ungesättigte Verbindungen. *Chem. Reviews* **27**, 351 (1940).
5. RIECHE, A.: Alkylperoxyde und Ozonide. Dresden: Theodor Steinkopff 1931.
6. — Die Bedeutung der organischen Peroxyde für die chemische Wissenschaft und Technik. Stuttgart: Ferdinand Enke 1936.
7. — Peroxyde als Katalysatoren. In *Handbuch der Katalyse*, Bd. VII/I, S. 136 von G. M. SCHWAB. Berlin: Springer 1943.
8. SCHENCK, O. P.: Reaktionen mit molekularem Sauerstoff. *FIAT-Review*, (im Druck).
9. SWERN, D.: Organic Peracids. *Chem. Reviews* **45**, 1 (1949).

## II. Einzelarbeiten.

10. ACREE, F., and H. L. HALLER: Trimolekulares Acetonperoxyd in Isopropyläther. *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 1652 (1943).
11. BACHMANN, W. E., and J. M. CHEMERDA: Die Synthese von 9,10-Dialkylbenzantracenen. *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 2358 (1939).
12. BACKER, H. J., u. J. STRATING: Ein monomeres Aldehydperoxyd (Isocarbonsäure). *Ber. dtsh. chem. Ges.* **73**, 316 (1940).
13. BARNETT, B., and W. E. VAUGHAN: The Decomposition of Benzoyl-peroxide I. The Kinetics and Stoichiometry in Benzene. *J. of physical colloid. Chemistry*, **51**, 926 (1947).
14. — — The Rates of Decomposition in Various Solvents. *J. of physical colloid. Chemistry* **51**, 942 (1947).
- 14a. BELL, E. R., F. H. DICKEY, J. H. RALEIGH, F. F. RUST, and W. E. VAUGHAN: Oxidation of branched-chain compounds. *J. Ind. Eng. Chem.* **41**, 2597 (1949).
15. BERGMANN, W., F. HIRSCHMANN u. E. L. SKAU: Die Chemie der ungesättigten Steroide. V. Umlagerung und Struktur der Steroidperoxyde. *J. org. Chem.* **4**, 29 (1939) (*C.* **1940** **I**, 218).
16. BOCKEMÜLLER, W., u. L. PFEUFFER: Induzierte Peroxydbildung bei der Bromierung von Olefinen. *Liebigs Ann. Chem.* **537**, 178 (1939).
17. BODENDORF, K.: Über ungesättigte Peroxyde. Zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der Autoxydationsvorgänge. *Arch. Pharm.* **271**, 1 (1933).
18. BÖESEKEN, J., et J. JACOBS: Die Oxydation der einer Carbonylgruppe benachbarten Doppelbindung durch Persäuren. *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **55**, 786 (1936).
19. —, et J. STUURMAN: Die Geschwindigkeit der Oxydation einiger Alkene durch Peressigsäure. *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **56**, 1034 (1937).
20. —, et J. GREUP: Die Oxydation einiger Derivate des Vanillins mit Peressigsäure. *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **58**, 528 (1939).
21. —, et C. J. A. HANEGRAAF: Die Autoxydationsgeschwindigkeit von Cyclohepten, Hepten-3 und Nonen-4 durch Peressigsäure. *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **61**, 69 (1942).
22. BOLLAND, J. L., and P. TEN HAVE: The Mechanism of Chain Propagation in the Oxidation of Polyisoprenes. *Trans. Faraday Soc.* **45**, 93 (1949).
- 22a. BOLLAND, J. L., and H. HUGHES: The primary thermal oxidation product of squalene. *J. chem. Soc. London* **1949**, 492.
23. BREITENBACH, J. W., u. G. BREMER: Über die Polymerisation des Indens und ihre Beschleunigung durch Peroxyde. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **76**, 1124 (1943).
24. BRINER, E., et D. FRANK: Notice sur l'ozonisation de l'anhydride maléique. Production d'un ozonide tres explosif. *Helv. chim. Acta* **20**, 1211 (1937).

25. BRINER, E., et L. AGADISCH: Sur l'ozonisation du stilbène, du dinitro-4,4'-stilbène et du diacétyl-amino-4,4'-stilbène. *Helv. chim. Acta* **32**, 1505 (1949).
26. BROCKMANN, H., u. R. MÜHLMANN: Über photooxydable Derivate des Helianthrens. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **81**, 467 (1948).
- 26a. BURCKHARD, V.: Bildung von Lactonen aus Ketonen mit Benzopersäure. *Helv. chim. Acta* **25**, 1434 (1942).
27. BUSCH, W., u. W. DIETZ: Autoxydation der Hydrazone. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **47**, 3277 (1914).
28. BYERS, A., and W. J. HICKINBOTTOM: Reactions of unsaturated compounds, Part VI. The reaction of Di-isobutylene with organic per-acids. *J. chem. Soc. London* **1948**, 1328.
29. Dimethylchloracetal. *Chemical Industries*, **64**, 608 (1949).
30. CLAR, E.: Die Synthese des 1,2,8,9-Dibenzpentacens und die Analyse seines Absorptionsspektrums nach dem Annelierungsverfahren. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **76**, 257 (1943).
31. COOK, A. H.: Katalytische Eigenschaften der Phthalocyanine III. *J. chem. Soc. London* **1938**, 1774.
32. CRIEGEE, R.: Osmiumsäureester als Zwischenprodukte bei Oxydationen. *Liebigs Ann. Chem.* **522**, 75 (1936).
33. — H. PILZ u. H. FLYGARE: Zur Kenntnis der Olefinperoxyde. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **72**, 1799 (1939).
34. — Über ein kristallisiertes Dekalinperoxyd. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **77**, 22 (1944).
35. — Ein neuer Weg in die Cyclodecanreihe. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **77**, 722 (1944).
36. —, u. R. TANNENBERGER: Autoxydation von gesättigten Kohlenwasserstoffen und Äthern. Unveröffentlicht. Vgl. Diss. R. TANNENBERGER Karlsruhe 1946. Ferner unter 8.
37. — (mit R. KASPAR): Die Umlagerung der Dekalin-peroxydeste als Folge von kationischem Sauerstoff. *Liebigs Ann. Chem.* **560**, 127 (1948).
38. —, u. H. DIETRICH: Darstellung und Veresterung tertiärer Hydroperoxyde. *Liebigs Ann. Chem.* **560**, 135 (1948).
39. —, u. W. SCHNORRENBURG: Zur Konstitution der Salpetersäureester. *Liebigs Ann. Chem.* **562**, 93 (1948).
40. —, u. K. WENNER: Die Ozonisierung des 9,10-Oktalins. *Liebigs Ann. Chem.* **564**, 9 (1949).
41. — W. SCHNORRENBURG u. J. BECKE: Zur Konstitution von Ketonperoxyden. *Liebigs Ann. Chem.* **565**, 7 (1949).
42. — Unveröffentlicht.
43. DAMKÖHLER, G., W. EGGERSGLÜSS u. H. SCHÜLER: Entwicklung einer Apparatur für die mikrogasanalytische Bestimmung organischer Peroxyde. (Erscheint demnächst als Beiheft zu „Angewandte Chemie“.)
44. DANGSCHAT, G., u. H. O. L. FISCHER: Über die Konstitution des Condurits und über einige Cyclohexantetrole. *Naturwiss.* **27**, 756 (1939).
45. DASLER, W., and C. W. BAUER: Removal of Peroxides from Organic Solvents. *J. Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.* **18**, 52 (1946).
46. DICKEY, F. H., F. F. RUST and W. E. VAUGHAN: Some t.-Butyl-Hydroperoxide Derivates of Aldehydes and Ketones. *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 1432 (1949).
47. — J. H. RALEY, R. S. TRESSLER and W. E. VAUGHAN: Di-tert. Butyl Peroxide and 2,2-Bis(tert. Butylperoxy-)butane. I. Preparation, Analysis and Properties. *J. Ind. Eng. Chem.* **41**, 1673 (1949).

48. DILTEY, W., M. JUCKEL u. H. STEPHAN: Die Oxydation der Ketone mit Perhydrol. J. prakt. Chem. (2) **154**, 219 (1940).
49. DUFRAISSE, CH., et M. GÉRARD: Dissoziierende organische Oxyde und Anthracenstruktur. Die Existenz eines Photooxyds des Anthracens: Seine thermische Zersetzung C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **201**, 428 (1935).
50. — L. VELLUZ et MME. L. VELLUZ: Die labile Bindung von Sauerstoff an Kohlenstoff: Ein Peroxyd, das bei gewöhnlicher Temperatur von selbst zerfällt. C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **208**, 1822 (1939).
51. — — — Labile Kohlenstoff-Sauerstoffbindung: Über die spontane Dissoziation des Photooxy-dimethoxy-diphenyl-anthracens. C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **209**, 516 (1939).
52. —, et R. PRION: Dissoziierbare organische Oxyde. Ein Vergleich der Oxydation von Anthrahydrochinon und Meso-dimethoxy-anthracen. Der Einfluß des Lichtes. Bull. Soc. chim. France (5) **6**, 1649 (1939).
53. —, et J. MORGOULIS-MOLHO: Dissoziationsfähige organische Oxyde: Bis-(p-bromphenyl)9,10 anthracen. Bull. Soc. chim. France (5) **7**, 928 (1940).
54. —, et L. VELLUZ: Labile Vereinigung von Sauerstoff mit Kohlenstoff. Photooxyde 1,4-disubstituierter Anthracene. C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **211**, 790 (1940).
55. — — — Labile Vereinigung von Sauerstoff mit Kohlenstoff. Photooxydation von Mesodiphenyl-anthracenen, die in verschiedenen Stellungen dimethoxyliert sind. C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **212**, 270 (1941).
56. —, et R. PRION: Labile Bindung von Sauerstoff an Kohlenstoff. Photooxydation von 9-Nitro- und 9,10-Dinitro-anthracen. C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **212**, 906 (1941).
57. — L. VELLUZ et R. DEMUYNCK: Über die labile Bindung des Sauerstoffs an Kohlenstoff. Einfluß von Chlor in 1-Stellung auf den Labilitätszustand des Sauerstoffs bei Anthracen-photooxyden. C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **215**, 111 (1942).
58. — — — Labile Bindung von Sauerstoff an Kohlenstoff. Einflüsse der Methoxy- und ihrer Stellungen auf den Labilitätszustand des Sauerstoffs in den Photooxyden von Meso-diphenyl-anthracen: Ein in der Kälte spontan dissoziierendes Photooxyd. Bull. Soc. chim. France (5) **9**, 171 (1942).
59. — C. PINAZZI et J. BAGET: Die labile Kohlenstoff-Sauerstoffbindung. Studie über den Mechanismus der Dissoziation der Photooxyde. C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **217**, 375 (1943).
60. —, et S. ECARY: Photooxydation sur cycle pentagonal: photooxy-diphényl-isobenzofuran, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **223**, 735 (1946).
61. —, et G. SAUVAGE: Labile Sauerstoff-Kohlenstoffbindungen bei der Photooxydation von mes-Diphenylhelianthren. C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **225**, 126 (1947).
62. — et J. MATHIEU: Photooxydationsversuche an in Mesostellung Funktionen tragenden Anthracenverbindungen. Bull. Soc. chim. France (5) **14**, 306 (1947).
63. —, A. ETIENNE et J. RIGAUDY: Etude sur la constitution des peroxydes de Julian. Photooxydation et autoxydation dans la série du phénylanthranol. Isomérisation entre un photooxyde et un peroxyde d'origine non photochimique. Bull. Soc. chim. France (5) **15**, 804 (1948).
64. DUNLOP, A. P., P. R. STOUT and S. SWADESH: Autoxydation of Furfurol. J. Ind. Eng. Chem. **38**, 705 (1946).
65. DUVEEN, D., et A. WILLEMART: Das 9,11-Diphenyl-10,12-bisdiphenyl-naphthalen und sein Photooxyd. C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **208**, 1587 (1939).

66. ECKHARDT, H. J.: Einwirkung von Benzoepersäure auf aromatische Kohlenwasserstoffe. Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 13 (1940).
67. EGGERGLÜSS, W.: Reaktionen organischer Peroxyde und Verteilungskoeffizienten. (Erscheint demnächst als Beiheft zu „Angewandte Chemie“.)
68. — Die Chromatographie organischer Peroxyde. (Erscheint demnächst als Beiheft zu „Angewandte Chemie“.)
69. ENGLISH, J., and D. GREGORY: Performic Acid Hydroxylation of  $\alpha, \beta$ -unsaturated Acids and Esters. J. Amer. chem. Soc. **69**, 2120 (1947).
70. ETIENNE, A.: Labile Kohlenstoff-Sauerstoffbindung. Dissoziierbare organische Oxyde. 9,10-Diphenyl-1-aza-anthracen und sein dissoziierbares Photooxyd. Bull. Soc. chim. France (5) **10**, 131 (1943).
71. — 4,9-Diphenyl-thiophanthren und Mesothieryl-Derivate des Anthracens. Untersuchung der Photooxydation. Bull. Soc. chim. France. (5) **14**, 634 (1947).
72. FARMER, E. H., and A. SUNDRALINGAM: The Course of Autoxydation Reactions in Polyisoprenes and Allied Compounds, Part I. The Structure and Reactive Tendencies of the Peroxides of Simple Olefins. J. chem. Soc. London **1942**, 121.
73. —, and D. A. SUTTON: The Course of Autoxydation Reactions in Polyisoprenes and Allied Compounds, Part II. J. chem. Soc. London **1942**, 139.
74. — G. F. BLOOMFIELD, A. SUNDRALINGAM and D. A. SUTTON: The Course and Mechanism of Autoxydation Reactions in Olefinic and Polyolefinic Substances, Including Rubber. Trans. Faraday Soc. **38**, 348 (1942).
75. —, and D. A. SUTTON: Der Verlauf der Autoxydationsreaktionen in Polyisoprenen und verwandten Verbindungen, Teil IV. Die Isolierung und Konstitution von photochemisch gebildetem Methyloleat-peroxyd. J. chem. Soc. London **1943**, 122.
76. — Der Verlauf der Autoxydationsreaktionen in Polyisoprenen und verwandten Verbindungen, Teil V. Beobachtungen an Fischölsäuren. J. chem. Soc. London **1943**, 122.
77. —, and A. SUNDRALINGAM: Der Verlauf der Autoxydationsreaktionen in Polyisoprenen und verwandten Verbindungen, Teil VI. Die Peroxydation von Kautschuk. J. chem. Soc. London **1943**, 125.
78. — H. P. KOCH and D. A. SUTTON: The Course of Autoxydation Reactions in Polyisoprenes and Allied Compounds, Part VII. Rearrangement of Double Bonds during Autoxidation. J. chem. Soc. London **1943**, 541.
79. —, and D. A. SUTTON: The Course of Autoxydation Reactions in Polyisoprenes and Allied Compounds, Part XI. Double Bond Movement during the Autoxidation of a Mono-olefin. J. chem. Soc. London **1946**, 10.
80. FIERZ-DAVID, H.: Die Gefahr der Ätherperoxyde. Chimia **1**, 246 (1948).
81. FIESER, L. F., and A. E. OXFORD: Alkylation of Para Quinones with Acylperoxides. J. Amer. chem. Soc. **64**, 2060 (1941).
82. —, and R. B. TURNER: Naphthochinonsäuren und -ketole. J. Amer. chem. Soc. **69**, 2338 (1947).
83. —, und Mitarbeiter: Naphthochinon-Antialariamittel, IV—XI. J. Amer. chem. Soc. **70**, 3174 ff. (1948).
84. FISHER, F. R., and R. A. BAXTER: Elimination of Dangerous Peroxides in Ethers. The mines magazine **1940**, 447 (C. **1941** I, 445).
85. FRANKE, W., u. J. MÖNCH: Zur Autoxydation der ungesättigten Fettsäuren, IV. Liebigs Ann. Chem. **556**, 200 (1944).
- 85a. FRIESS, S. L.: Reactions of Per Acids I. The Reaction of Perbenzoic Acid with Some Simple Ketones. J. Amer. chem. Soc. **71**, 14 (1949).

86. FRIERR, S. L.: Reactions of Per Acids II. The Reaction of Perbenzoic Acid with Simple Cyclic Ketones. Kinetic Studies. J. Amer. chem. Soc. **71**, 2571 (1949).
87. FUSON, R. C., B. C. MCKUSICK and F. W. SPANGLER: Grignard Reactions involving the Naphthalene Nucleus. J. Amer. chem. Soc. **67**, 597 (1945).
88. — E. W. MAYNERT and W. J. SHENK: Vinyl-alkohole, 17. Mitt. Spaltung von Enolperoxyden. J. Amer. chem. Soc. **67**, 1939 (1945).
89. GILLET, J.: Étude spectrographique sur les formules de structure de l'isooxyrubrène et des deux dihydro-rubrènes. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **229**, 936 (1949).
90. — Spektroskopische Untersuchungen der Photooxyde der Anthracenreihe: Eine neue Beobachtung bei der Maleinsäureaddition. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **227**, 853 (1948).
91. GREENSPAN, F. P.: Oxidation Reactions with Aliphatic Peracids. J. Ind. Eng. Chem. **39**, 847 (1947).
- 91a. HARRIS, E. J.: Die Zersetzung von Alkylperoxyden: Dipropylperoxyd, Äthylhydro- und Propylhydroperoxyd. Proc. Roy. Soc. [A] **173**, 126 (1939) (C. 1940 II, 1001).
- 91b. HAWKINS, E. G. E.: The reactions of organic peroxides. Part I. 2-Phenyl-2-butyl-hydroperoxide. J. chem. Soc. London **1949**, 2076.
92. HELBERGER, H., u. D. HEVÉR: Über einen neuen Fall von Chemoluminescenz, II. Mitt.; zugleich V. Mitt. zur Kenntnis der Benzoporphyrine. Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 11 (1939).
93. — A. v. REBAY u. H. FETTBACH: Über ein Peroxyd des Cymols. Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 1643 (1939).
94. HERCULES POWDER CO.: Stabilisierung oxydierter aromatischer Kohlenwasserstoffe. A. P. 2.438.125 (1948).
95. HEUSSER, H., A. SEGRE u. PL. PLATTNER: Aufspaltung des Ringes B in 7-Keto-cholesterin mittels Perbenzoesäure. Helv. chim. Acta **31**, 1183 (1948).
96. HEY, D. H., and E. W. WALKER: Union of Aryl Nuclei. Part VII. Reactions with Acyl Peroxides. J. chem. Soc. London **1948**, 2213.
97. HICKINBOTTOM, W. J.: Autoxydation von Olefinen: Bildung von ungesättigten Alkoholen aus Olefinen durch Einwirkung von Persäuren. Nature **159**, 844 (1947).
98. HOCK, H., u. W. SUSEMIEHL: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen: Über ein durch Autoxydation erhaltenes Tetrahydronaphthalin-peroxyd (I. Mitt.). Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 61 (1933).
99. — Der Mechanismus der Autoxydation einfacher Kohlenwasserstoffe als Beitrag zur Kenntnis der Autoxydation von Treib- und Schmierölen. Öl und Kohle **13**, 697 (1937).
100. —, u. K. GÄNICKE: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen: Über Cyclohexen-peroxyd, insbesondere seine Zersetzung durch Alkalien (II. Mitt.). Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1430 (1938).
101. —, u. A. NEUWIRTH: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen: Über Peroxyde aus offenkettigen Olefinen und von Olefinen eines technischen Spaltbenzins (III. Mitt.). Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 1562 (1939).
102. —, u. S. LANG: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen. VI. Mitt.: Über Indanperoxyd. Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1051 (1942).
103. — — Autoxydation von Kohlenwasserstoffen. IV. Mitt.: Über p-Menthen-peroxyd und methylierte Peroxyde. Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 300 (1942).

104. HOCK, H., u. S. LANG: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen. V. Mitt.: Über sekundäre Vorgänge bei der Peroxyd-Reduktion zu Alkoholen. Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 313 (1942).
105. — — Autoxydation von Kohlenwasserstoffen. VII. Mitt.: Über Peroxyde einfacher Benzolkohlenwasserstoffe. Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 169 (1943).
106. — — Autoxydation von Kohlenwasserstoffen. VIII. Mitt.: Über Octahydroanthracen-peroxyd. Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 1130 (1943).
107. — — Autoxydation von Kohlenwasserstoffen. IX. Mitt.: Über Peroxyde von Benzolderivaten. Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 257 (1944).
108. — Unveröffentlicht. Zit. nach 8.
109. HÜCKEL, W., R. DANEEL, A. SCHWARTZ u. A. GERCKE: Zur Stereochemie bicyclischer Ringsysteme V:  $\Delta^{8,10}$  Oktalin. Liebigs Ann. Chem. **474**, 121 (1929).
110. IMELIK, B.: Oxydation du cyclohexane par *Pseudomonas aeruginosa*. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **226**, 2082 (1948).
111. IVANOV, K. J., W. K. SSAWINOWA u. E. G. MICHAILOWA: Über Oxymethylperoxyde I. Oxymethylperoxyd des Tetrahydronaphthalins. Chem. J. Ser. A. J. allg. Ch. **8**, 51 (1938) (C. **1938 II**, 3080).
112. —, u. V. K. SAVINOVA: Autoxydation von Methylcyclohexan. Doklady Akad. Nank. S.S.S.R. **59**, 493 (1948) [Chem. Abstr. **42**, 6757 d (1948)].
113. — u. V. P. ZHAKHOVSKAYA: Autoxydation von 2,7-Dimethyloctan. Doklady Akad. Nank. S.S.S.R. **59**, 703 (1948) [Chem. Abstr. **42**, 6739 (1948)].
114. — — — Autoxydation von sek. Butylbenzol. Doklady Akad. Nank S.S.S.R. **59**, 905 (1948) [Chem. Abstr. **42**, 6768f. (1948)].
115. JACQUEMAIN, J.: Über die Anlagerung von Sauerstoff an Diene. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **215**, 200 (1942).
116. JOKUSCH, H.: Studien zur Oxydation von Aldehyden. Z. angew. Chem. **61**, 318 (1949).
117. JULIAN, P. L., and A. MAGNANI: Additions to Conjugated Systems in the Anthracene Series I. The Action of Phenyl-magnesium-Bromide on Methyleneanthrone. J. Amer. chem. Soc. **56**, 2174 (1934).
118. —, and W. COLE: Additions to Conjugated Systems in the Anthracene Series II. The Behavior of Certain Anthranols. J. Amer. chem. Soc. **57**, 1607 (1935).
119. — — and G. DIEMER: Conjugated Systems in the Anthracene Series IV. Transannular Anthranol-Peroxides. J. Amer. chem. Soc. **67**, 1721 (1945).
- 119a. KARREER, P., u. L. SCHNEIDER: Oxydation von o-Dicarbonylverbindungen durch Persäuren. Helv. chim. Acta **30**, 859 (1947).
120. —, u. O. HAAB: Zur Spaltung von C—C-Bindungen durch  $H_2O_2$  und Persäuren. Helv. chim. Acta **32**, 973 (1949).
121. —, u. E. TESTA: Oxydativer Abbau des Tetrachlor-o-benzochinons. Untersuchung der Oxydationsprodukte. Helv. chim. Acta **32**, 1019 (1949).
122. KERN, W., H. JOKUSCH u. A. WOLFRAM: Über die Autoxydation des  $\beta$ -Chlorbutadiens und die Bildung eines Peroxydes. Die makromolek. Chem. **3**, 223 (1949).
- 122a. KERN, W.: Die Beschleunigung der Polymerisation ungesättigter Verbindungen mit Hilfe von Redoxsystemen. Z. angew. Chem. **61**, 471 (1949).
123. KHARASCH, M. S., and M. GLADSTONE: Ätherperoxyde. J. chem. Educ. **16**, 498 (1939) (C. **1941 I**, 356).

124. KHARASCH, M. S., and M. GLADSTONE: Reactions of Atoms and Free Radicals in Solution IV. Decomposition of Acetyl Peroxide in Aliphatic Acids. A New Synthesis of Succinic Acid and its Substitution Derivates. *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 15 (1943).
125. — E. V. JENSEN and W. H. URRY: Reactions of Atoms and Free Radicals in Solution VI. Decomposition of Diacetyl and Other Peroxides in aliphatic Acids and Substituted aliphatic Esters. *J. org. Chem.* **10**, 386 (1945).
126. — — — Reactions of Atoms and Free Radicals in Solution. X. The Addition of Polyhalomethanes to Olefins. *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 1100 (1947).
127. KOHLER, E. P., F. H. WESTHEIMER and M. TISHLER: Hydroxy Furans I. Beta Hydroxy Triphenylfuran. *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 264 (1936).
128. —, and R. B. THOMPSON: The Tautomerism of Certain Derivates of Acetomesitylene. *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 887 (1937).
129. KOKATNUR, V. R., u. M. JELLING: Jodometrische Peroxydbestimmung in organischen Verbindungen. *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 1432 (1941).
- 129a. KOLTHOFF, J. M., and A. J. MEDALIA: The Reaction between Ferrous Iron and Peroxides. III. Reaction with Cumenehydroperoxide, in Aqueous Solution. *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 3789 (1949).
130. KRUG u. SIXT (Wacker A.G.): Herstellung einer Perverbindung der Essigsäure. D.R.P. 730.116 (C. 1943 II, 775).
131. KUHN, L. P.: Vorsicht beim Arbeiten mit Acetylperoxyd! *Chem. Engng. News* **26**, 3197 (1948).
132. LEPPER, W.: Peroxyde im Äther, ein Beitrag zum Vermeiden von Explosionen. *Chem. Ztg.* **66**, 314 (1942).
133. LUBARSKY, G. D., and M. J. KAGAN: The Intermediate Stages of Aldehyde Oxidation II. *J. physical. Chem.* **39**, 847 (1935).
134. MARVEL, C. S., and V. E. NICHOLS: Diaryl Ketone Peroxides. *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 1455 (1938).
135. — — The Formation of Dimeric Peroxides by Ozonisation of Olefins. *J. org. Chemistry* **6**, 296 (1941).
136. MEDWEDEW, S., u. O. BLOCH: Über die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen organischen Persäuren und Cyclohexen. *Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem.* **4**, 721 (1933). (C. 1935 I, 2670).
137. MILAS, N. A., and A. HARRIS: Studies in Organic Peroxides V. *t*-Butyl Hydroperoxide. *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 2434 (1938).
138. — — and P. C. PANAGIOTAKOS: Studies in Organic Peroxides VI. Cyclaneperoxides. *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 2430 (1939).
139. —, and P. PANAGIOTAKOS: Studies in Organic Peroxides VII. Dinicotinylperoxide. *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 1878 (1940).
140. —, and D. SURGENOR: Studies in Organic Peroxides VIII. *t*-Butyl-hydroperoxide and Di-*t*-butylperoxide. *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 205 (1946).
141. —, and PANAGIOTAKOS: Some Hydroperoxides; Diperoxalic Acid. *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 533 (1946).
142. —, and D. M. SURGENOR: Studies in Organic Peroxides IX. *t*-Butyl-peresters. *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 642 (1946).
143. — — Studies in Organic Peroxides X. *t*-Amylhydroperoxide and Di-*t*-amylperoxide. *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 643 (1946).
144. — — and L. H. PERRY: Studies in Organic Peroxides XII. Molecular Reactivity and the Structure of Organic Peroxides. *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 1617 (1946).

145. MILAS, N. A., and L. H. PERRY: Studies in Organic Peroxides XI. The Synthesis and Thermal Decomposition of Di-triäthylmethyl-, t-Butyl-pentamethyl-äthyl- and t-Butyl-1-methylcyclohexyl-1-peroxides. *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 1938 (1946).
- 145a. MILAS, N. A., and CH. N. WINNICK: Reactions of hydrogen-bromide with di-t-butylperoxide. *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 748 (1949).
146. MÜLLER, M.: Zur Kenntnis des Ergosterins und des Dehydroergosterins. *Hoppe-Seylers Z. physiolog. Chem.* **231**, 75 (1935).
147. MUSTAFA, A., and A. M. ISLAM: Reactions with Phenanthrenquinone, 9-Benzyliden-anthrone u. 9-Methylen-anthrone in sunlight. *J. chem. Soc. London* **1949**, 81.
148. — Action of the Grignard Reagent on Photo-peroxides of 9,10-Diarylanthracene. *J. chem. Soc. London* **1949**, 1662.
149. NAYLOR, R. F.: Das Verhalten von Keten mit olefinischen Peroxyden. *J. chem. Soc. London* **1945**, 244.
150. NOZAKI, K.: Jodometric Method of Analysis for Organic Peroxides. *J. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **18**, 583 (1946).
151. PAGET, H.: Chenopodium Öl III. *J. chem. Soc. London* **1938**, 829.
152. PINAZZI, C.: Hydroperoxydes de méso-diphenyl-anthracène. *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **225**, 1012 (1947).
153. — Bishydroperoxyde de méso-diphenyl-dihydroanthracène. *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **226**, 929 (1948).
154. RALAY, J. H., F. F. RUST and W. E. VAUGHAN: Decompositions of Di-t-alkyl Peroxides I. Kinetics. *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 88 (1948).
155. — — — Decomposition of Di-t-alkyl-Peroxides III: Kinetics in liquid Phase. *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 1336 (1948).
156. RIECHE, A., u. R. MEISTER: Modellversuche zur Autoxydation der Äther. *Z. angew. Chem.* **49**, 101 (1936).
157. — — Über Äthylidendiperoxyd. XII. Mitt. über Alkylperoxyde. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **72**, 1933 (1939).
158. — — Über Tripropyliden-triperoxyd. XIII. Mitt. über Alkylperoxyde. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **72**, 1938 (1939).
159. —, u. K. KOCH: Die Oxydation des Di-isopropyläthers. XIV. Mitt. über Alkylperoxyde. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **75**, 1016 (1942).
160. RIGAUDY, J.: Autoxydation du mésophénylanthranol: formation simultanée de deux peroxydes. *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **226**, 1911 (1948).
161. — Constitution des peroxydes de Kohler. *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **226**, 1993 (1948).
162. — Autoxydation de cétones énolisables. *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **228**, 253 (1949).
163. ROBERTSON, A., and W. A. WATERS: Studies of the Autoxidation of Tetralin. Part I. Investigation of Autoxidation Products. *J. chem. Soc. London* **1948**, 1574.
164. — — The Decomposition of Tetralinhydroperoxide, Part II. *J. chem. Soc. London* **1948**, 1578.
165. — Tetrahydrofuran-hydroperoxide. *Nature* **162**, 153 (1948).
166. ROSS, J., A. J. GEBHART u. J. F. GERECHT: The Autoxydation of Methyl-oleate. *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 282 (1949).
- 166a. DE ROY VAN ZUYDEWIJN, E.: Ungesättigte Sulfone II. Oxydation, Bromierung und Hydrierung ungesättigter Sulfone. *Recueil Trav. chim. Pay-Bas* **57**, 445 (1938).
167. RUDOFF, H.: Polymere Peroxyde von Acetonylaceton. *A.P.* 2.424.851 (1944).

168. RUST, F. F.: A. P., 2.383.919 (1945).
169. — F. H. SEUBOLD u. W. E. VAUGHAN: Decomposition of Di-t-Alkyl Peroxides. II. Reactions of the Resultant Free Radicals. J. Amer. chem. Soc. **70**, 95 (1948).
- 169a. —, u. W. E. VAUGHAN: Oxidation of Hydrocarbons Catalyzed by Hydrogen Bromide. Summary. J. Ind. Eng. Chem. **41**, 2595 (1949).
170. — F. H. SEUBOLD u. W. E. VAUGHAN: The Reaction of Di-t-butylperoxide and Benzaldehyde. J. Amer. chem. Soc. **70**, 3258 (1948).
171. SARETT, L. H.: Perbenzoesäureoxydation von 20-Ketopregnanen. J. Amer. chem. Soc. **69**, 2899 (1947).
172. SCHENCK, G. O.: Furanperoxyd, ein Autoxydationsprodukt des Furans. Naturwiss. **31**, 387 (1943).
173. —, u. K. ZIEGLER: Die Synthese des Ascaridols. Naturwiss. **32**, 157 (1944).
174. — Über Autoxydation in der Furanreihe, II. Mitt. Über Autoxydation von Furan und 2,5-Dimethylfuran. Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 661 (1944).
175. — Phototrop-isomere Diradikale als reagierende Zwischenstoffe photochemischer Reaktionen. Z. Naturforsch. **3b**, 59 (1948).
176. — Zur Theorie der photosensibilisierten Reaktion mit molekularem Sauerstoff. Naturwiss. **35**, 28 (1948).
177. SCHMID, H., u. P. KARRER: Verbesserung und Erweiterung der Bromierungsmethode mit Brom-succinimid. Helv. chim. Acta **29**, 573 (1946).
178. SCHÖNBERG, A., and A. MUSTAFA: Photochemical Reactions in Sunlight, Part. XI. Formation of Triarylmethyl-peroxides by the action of oxygen on Triarylmethanes. J. chem. Soc. London **1945**, 657.
179. — — Photochemical Reactions in Sunlight, Part. XII. Reactions with Phenanthrachinon, 9-Arylxanthenes and Diphenyl-triketone. J. chem. Soc. London **1945**, 997.
- 179a. SCHUMB, W. C.: Stability of Concentrated Hydrogen Peroxide Solutions. J. Ind. Eng. Chem. **41**, 992 (1949).
180. SCOTT, D. A.: Unglücksfälle mit Butadien und seinen Peroxyden. J. Inst. Petrol. **26**, 272 (1940).
181. SHANLEY, E. S., and F. P. GREENSPAN: Highly Concentrated Hydrogen Peroxide. Physical and Chemical Properties. J. Ind. Eng. Chem. **39**, 1536 (1947).
182. *Shell Development Co.* (W. E. VAUGHAN u. F. F. RUST): Organische Peroxyde. A. P. 2 395 523 (1946).
183. — (RUST, DICKEY u. BELL): Asymmetrische ditertiäre Peroxyde. A. P. 2 403 758 (1946).
184. STOLL, M., u. W. SCHERRER: Über die Oxydation von Cyclo-polymethylenketonen mit Wasserstoffperoxyd und Ozon. Helv. chim. Acta **13**, 142 (1930).
185. —, u. ROUVÉ: Etude des réactions secondaires de l'ozonolyse d'une liaison éthylénique. Helv. chim. Acta **27**, 950 (1944).
186. SPÄTH, E., U. PAILER u. M. SCHMID: Über die Bildung aliphatischer Alkohole durch Abbau der nächst höheren homologen Aldehyde. IV. Mitt. über Ersatz von CH=O gegen OH. Ber. **74**, 1552 (1941).
187. STAUDINGER, H.: Über die Autoxydation organischer Verbindungen III. Über die Autoxydation des asymm. Diphenyl-äthylens. Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 1075 (1925).
188. SUTTON, D.: The Course of Autoxidation Reactions in Polyisoprenes and Allied Compounds. Part VIII. The Photooxidation of Methyl-elaidate. J. chem. Soc. London **1944**, 242.

189. SUZUKI, K.: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **30**, 662 (1936) (C. **1937** 1, 2612) Pinenperoxyd.
190. SWERN, D., G. BILLEN, T. FINDLEY and J. SCANLAN: Hydroxylation of Monounsaturated Fatty Materials with Hydrogen Peroxide. J. Amer. chem. Soc. **67**, 1786 (1945).
191. — — and J. R. SCANLAN: Hydroxylation and Epoxidation of some 1-Olefins with Per-Acids. J. Amer. chem. Soc. **68**, 1504 (1946).
192. — Electronic Interpretation of the Reaction of Olefins with Organic Peracids. J. Amer. chem. Soc. **69**, 1692 (1947).
193. TREIBS, W.: Zur Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren. IX. Mitt.: Über die Umsetzung der Peroxyde mit Bleitetracetat und mit Hydroxylamin. Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 69 (1944).
194. — Zur Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren. XI. Mitt.: Die O<sub>4</sub>-Stufe der Autoxydation von Linol- und Linolensäureestern. Ber. dtsh. chem. Ges. **81**, 472 (1948).
195. VELLUZ, L.: Untersuchung der Photooxydierbarkeit von Diphenyl-anthracenen mit einigen cyclischen Substituenten in 1,2-Stellung. Bull. Soc. chim. France (5) **6**, 1541 (1939).
196. WACEK, A. v., u. A. v. BÉZARD: Über den peroxydischen Abbau von substituierten aromatischen Aldehyden und Ketonen zu den entsprechenden Phenolen. II. Mitt.: Abbau mit Peressigsäure. Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 845 (1941).
197. —, u. R. FIEDLER: Über die Oxydation des Brenzcatechins zu Muconsäure. Monatsh. **80**, 170 (1949).
198. WAGNER, C. D., R. H. SMITH and E. D. PETERS: Determination of Organic Peroxides: Evaluation of a Modified Iodometric Method. Analyt. Chemistry **19**, 976 (1947).
199. — — — Evaluation of the Ferrous Thiocyanate Colorimetric Method. Analyt. Chemistry **19**, 979 (1947).
200. — — — Evaluation of the Ferrous-Titanous Method. Analyt. Chemistry **19**, 982 (1947).
201. WIELAND, H., u. J. MAIER: Über Triphenylmethylhydroperoxyd. Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 1205 (1931).
202. —, u. A. MEYER: Über das Auftreten freier Radikale bei chemischen Reaktionen. X. Aromatische Diacylperoxyde and Triphenylmethyl. Liebigs Ann. Chem. **551**, 249 (1942).
203. WIELAND, P., u. K. MIESCHER: Überführung von Pregnenolon in Testosteron. Helv. chim. Acta **32**, 1768 (1949).
204. WILES, Q. T., E. T. BISHOP, P. A. DEVLIN, F. C. HOPPER and C. W. SCHROEDER: Di-tert-butyl Peroxide and 2,2-Bis(tert-Butyl-peroxy)Butane. J. Ind. Eng. Chem. **41**, 1679 (1949).
205. WINDAUS, A.: Nachtrag zu der Arbeit „Über die Einwirkung von Bleitetracetat auf einige Sterinderivate“. Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **276**, 280 (1942).
206. WINSTEIN, S.: Free Radical Reactions of Aldehyds. J. Amer. chem. Soc. **69**, 2916 (1947).
207. WITKOP, B., u. H. FIEDLER: Gelenkte Oxydationen in der Indol-Reihe II. Eine neue Reaktionsweise der Perbenzoesäure. Liebigs Ann. Chem. **558**, 91 (1947).
208. — Gelenkte Oxydation in der Indol-Reihe. III. Die Einwirkung von Acetopersäure auf Indol-Verbindungen. Liebigs Ann. Chem. **558**, 98 (1947).

209. WITTIG, G., u. G. PIEPER: Über das monomere Fluorenonperoxyd. Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 295 (1940).
210. —, u. W. GAUSS: Über die verzögerte Autoxydation des Benzaldehyds in Gegenwart von asymm. Diaryl-äthylenen. Ber. dtsh. chem. Ges. **80**, 363 (1947).
211. — Über die Autoxydation des Benzaldehyds und ihre Inhibierung als Kettenreaktion von Peroxydradikalen. Liebigs Ann. Chem. **558**, 201 (1947).
212. —, u. G. PIEPER: Über die Inhibitorwirkung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die der Peroxydbildung fähig sind. Liebigs Ann. Chem. **558**, 207 (1947).
213. — — Über die Sonderstellung des die Aldehydautoxydation inhibierenden Dibiphenyl-äthens. Liebigs Ann. Chem. **558**, 218 (1947).
- 213a. — Über die Autoxydation der Aldehyde und ihre Inhibierung. Z. angew. Chem. [A] **60**, 169 (1948).
214. ZIEGLER, K., u. L. EWALD: Zur Kenntnis des „dreiwertigen“ Kohlenstoffs. XIII. Kettenreaktionen bei der Autoxydation von Radikalen. Liebigs Ann. Chem. **504**, 162 (1933).
215. — R. B. WHITNEY u. P. HERTE: Zur Kenntnis des „dreiwertigen“ Kohlenstoffs. XVIII. Der Mechanismus der Disproportionierung. Liebigs Ann. Chem. **551**, 187 (1942).
216. —, u. P. HERTE: Zur Kenntnis des „dreiwertigen“ Kohlenstoffs. XIX. Radikal-hydroperoxyde; Pyrogallol als Antioxydans. Liebigs Ann. Chem. **551**, 206 (1942).

(Abgeschlossen im Oktober 1949.)

Professor Dr. R. CRIGEE, (17a) Karlsruhe,  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Englerstr. 11.

## Neuere Fettsäuren und Fette.

Von

F. L. BREUSCH.

Mit 8 Textabbildungen.

### Inhaltsübersicht.

|                                                                           | Seite |
|---------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1. Zusammenfassende Literatur . . . . .                                   | 567   |
| 2. Nomenklatur . . . . .                                                  | 568   |
| 3. Fettsäuren . . . . .                                                   | 568   |
| 4. Phosphatide . . . . .                                                  | 571   |
| 5. Fettsäure-glyceride . . . . .                                          | 573   |
| 6. Verzweigte Fettsäuren . . . . .                                        | 574   |
| 7. Hydroxy- und Keto-fettsäuren . . . . .                                 | 578   |
| 8. Polymorphie der Fettsäuren und Fette . . . . .                         | 583   |
| 9. Schmelzpunkte in homologen Reihen . . . . .                            | 591   |
| 10. Einfluß der Stellung eines Substituenten auf den Schmelzpunkt . . . . | 595   |
| 11. Methodisch-analytisches . . . . .                                     | 598   |
| Literatur . . . . .                                                       | 600   |

### 1. Zusammenfassende Literatur.

Neu erschienene Bücher über Fette und Fettsäuren sind: W. R. BLOOR, *Biochemistry of the fatty acids*, 387 Seiten (20); T. P. HILDITCH, *The chemical constitution of natural fats*, 554 Seiten (99); K. S. MARKLEY, *Fatty acids*, 668 Seiten (132); A. W. RALSTON, *Fatty acids and their derivatives*, 986 Seiten (156); H. A. BOEKENOOGEN, *De Scheikunde der Olien en Vetten*, 441 Seiten (21); BAILEY, *Melting and Solidification of Fats*, 400 Seiten (12b); FLÖSSNER, *Synthetische Fette*, 69 Seiten (78a).

Zusammenfassende Artikel über die Biochemie der Fette und über Sondergebiete sind: PISKUR (147); LENNARTZ, *Synthesen höherer aliphatischer Verbindungen* (122); THOMAS, WEITZEL, *Fette und Fettstoffwechsel* (191); KLEINZELLER, *Biosynthesis of Lipids* (114); BREUSCH, *Biochemistry of Fatty Acid Catabolism* (30); BERGSTRÖM, HOLMAN, *Lipoxydase and the Autoxydation of Unsaturated Fatty Acids* (17); BREUSCH, *Verbrennung der Fettsäuren im tierischen Organismus* (32a); WERTHEIMER, SHAPIRO, *Physiology of Adipose Tissue* (212b); T. P. HILDITCH, *Recent Advances in the Study of Component Acids and Component Glycerides of Natural Fats* (101a). WEITZEL, *Verzweigte Fettsäuren und Tuberkulose* (210). Die alljährlichen Berichte in den *Annual Reviews of Biochemistry*, z. B. FOLCH-PI, SPERRY (80); LOVERN (124a); LEHNINGER (120a).

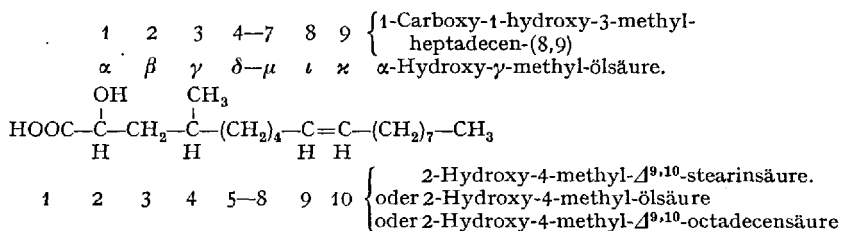
## 2. Nomenklatur.

Von den verschiedenen Nomenklaturen der Fettsäuren hat sich bisher keine einheitlich durchgesetzt. Die alte und für niedere Fettsäuren praktische Stellungenbezeichnung ist die nach dem griechischen Alphabet, die als  $\alpha$ -Position die dem Carboxyl benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppe benennt.

Eine Stellungenangabe durch Zahlen geht ebenfalls von der ersten  $\text{CH}_2$ -Gruppe aus, die mit 1 bezeichnet wird. Als Grundsubstanz wird der Kohlenwasserstoff betrachtet, die Säure als 1-Carboxyl-Kohlenwasserstoff formuliert.

Daneben hat es sich eingebürgert, vor allem im amerikanischen Schrifttum, bei der Zählung vom Carboxyl aus das in ihm enthaltene Kohlenstoffatom mit 1 zu bezeichnen, entsprechend der Genfer Nomenklatur.

Folgendes Beispiel zeigt die Unterschiede:



In diesem Artikel wird die letzte Bezeichnungsart benützt; als Säurenamen werden die Trivialbezeichnungen Palmitinsäure, Lignocerin-säure usw. gebraucht, oder für Stammsäuren ohne solche Namen die übliche griechische Bezeichnung, z. B. Tricosansäure für die Säure  $\text{C}_{23}$  usw. In Zweifelsfällen, besonders bei verzweigten Fettsäuren wird in den Tabellen neben der Gesamt-C-Zahl die C-Zahl der längsten geraden Kette angegeben.

## 3. Fettsäuren.

Im natürlichen Fett menschlicher Haare (wahrscheinlich auch im Lanolin) finden sich in sonstigen Naturquellen bisher nicht entdeckte *ungeradzahlige Fettsäuren*  $\text{C}_7$ — $\text{C}_{17}$  neben geradzahligen, deren ungesättigte Analoge ihre Doppelbindung in 6,7-Stellung tragen [WEITKAMP, SMILJANIC, ROTHMAN (209)]. Die ungeradzahligen  $\text{C}_7$ ,  $\text{C}_9$ ,  $\text{C}_{11}$ ,  $\text{C}_{13}$  haben fungistatische Eigenschaften; sie wirken als Hautprotektoren gegen Pilzkrankungen [ROTHMAN, SMILJANIC, SHAPIRO (165)]. Die im Schweiß auftretende  $\text{C}_5$ -Säure hat ihre physiologische Daseinsberechtigung.

Die erste Totalsynthese der Palmitin- und Stearinsäure durch Kondensation von Crotonaldehyd zu Polyenal, Hydrierung und Oxydation gelang KUHN, GRUNDMANN und FRISCHMANN (118b).

*Palmitinsäure*, in die in Stellung 1 und 6 isotoper  $C^{13}$  eingebaut war, wurde von DAUBEN (57d) synthetisiert. Eine Totalsynthese der Eruca- und Brassidinsäure wurde von BOWMAN (23b) durchgeführt.

Das  $\Delta^{11,12}$ -trans-Isomere der Ölsäure, *Vaccensäure* (F: 39°), wurde von MILLICAN, BROWN (135) zuerst im Fett von Schwein, Rind und Mensch festgestellt. Auch im Butterfett (Sommerfett) kommt Vaccensäure bis 4% vor [BOER, JANSEN, KENTIE (22)] neben *Petroselinsäure*,  $\Delta^{6,7}$ -cis- $C_{18}$ -Säure vom F: 30°. Rein dargestellt wurden sie von GROOT, KENTIE, KNOL (89). KAPP und KNOLL (106b) synthetisierten  $\Delta^{16,17}$ -Octadecensäure ( $C_{18}$ ; F: 63,5°) und  $\Delta^{17,18}$ -Octadecensäure ( $C_{18}$ ; F: 55,5°).

Von BALIGA und HILDITCH (14) wurde aus Rapsöl cis- $\Delta^{11,12}$ -*Eicosen-säure* (F: 20°) isoliert. Das trans-Isomere vom F: 49° wurde von HOPKINS (102a) aus Samenölen isoliert. Es macht 64% des Fetts von *Vernonia Antihelmintica* aus [VIDIJARTHI (205a)].

Das von AHMAD, BUMPUS, STRONG (5) über 11,12-Octadecin-Säure (F: 46,5°) dargestellte cis-Isomere der *Vaccensäure* (F: 12°;  $C_{18}$ ) ist nach MORTON, TODD, LASER (138) identisch mit der aus Blut von LASER und FRIEDMANN (119) isolierten *hämolytischen Fettsäure*. LEUPOLD (123) aus dem KLENKSchen Institut isolierte aus Hirn cis- $\Delta^{9,10}$ -*Olein-aldehyd* und cis- $\Delta^{11,12}$ -*Vaccen-aldehyd* ( $C_{18}$ ), die als Acetalphosphatide 5% der Gesamtlecithine des Gehirns ausmachen. Doppelt ungesättigte  $C_{10}$ - und  $C_{12}$ -Säuren kommen als Isobutylamide in insektiziden Wurzelpulvern vor. Spilanthol ist  $\Delta^{4,5}$ ; 6,7-Decadiensäure-isobutylamid [ASANO, KANEMATSU (9a)]. Pelitorin, aus *Anacyclus pyrethrum*, ist  $\Delta^{2,3}$ ; 6,7-Decadiensäure-isobutylamid (F: 72°; JACOBSON (104a)). Herculin ist  $\Delta^{2,3}$ ; 8,9-Dodecadiensäure-isobutylamid [F: 60°; JACOBSON (104b)].

BERNHARD und ALBRECHT (18b) isolierten aus *Phycomyces Blakesleanus* die schon bekannte  $\Delta^{6,7}$ ; 9,10; 12,13-Octadeca-triensäure ( $C_{18}$ ) und eine bisher unbekannte  $\Delta^{17,18}$ -Tetracosensäure ( $C_{24}$ ) vom F: 39°; neben einer ungesättigten Säure  $C_{26}$ .

BAUDART (14b) führte die Totalsynthese der Linolsäure durch.

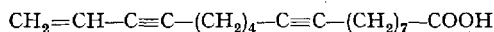
KARRER und KOENIG (106c) stellten durch Kettenverlängerung nach ARNDT-EISTERT aus Linolsäure  $\Delta^{10,11}$ ; 13,14-Nonadecadiensäure ( $C_{19}$ ) und  $\Delta^{11,12}$ ; 14,15-Eicosadiensäure ( $C_{20}$ ) her.

$\Delta^{11,12}$ ; 14,15-Eicosadiensäure ( $C_{20}$ ) und  $\Delta^{8,9}$ ; 11,12; 14,15-Eicosatriensäure wurden von BAUDART (14a) aus chinesischen Fischölen isoliert.

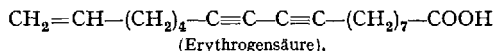
Die Konstitution der 4fach ungesättigten *Arachidonsäure* ist die einer  $\Delta^{5,6}$ ; 8,9; 11,12; 14,15- $C_{20}$ -säure [DOLBY, NUNN, SMEDLEY-MACLEAN (69); MOVRY, BRODE, BROWN (140)]. *Parinarsäure* aus *Parinarium laurinum*, zeigt bei der Spaltung mit Permanganat die Konstitution einer  $\Delta^{9,10}$ ; 11,12; 13,14; 15,16- $C_{18}$ -tetra-en-säure [FARMER, SUNDERLAND (73); KAUFMANN, BALTES, FUNKE (107)]. Die Säure ist im Licht selbstentzündlich [KAUFMANN, KELLER (108)]. *Hiragonsäure* wurde von

TOYAMA und TSUCHIJA (193) als  $\Delta^{6,7;10,11;14,15}$ - $C_{18}$ -tri-en-säure festgestellt. Dieselben Autoren berichten über 4fach ungesättigte  $C_{22}$ -Fettsäuren aus Fischölen. Die Konstitution der 5fach ungesättigten *Clupanodonsäure* ist noch nicht definitiv festgelegt. TREIBS (194) fand nach Luftoxydation von *Lebertranfettsäure-methylestern* Filmbildung unter Aufnahme von 6 bis 10 Sauerstoffatomen. Er nimmt im Lebertran Hexaensäuren an, da sich Dodekabromide (F: Zers.  $250^\circ$ ) isolieren lassen. Weitere Bestandteile des Lebertrans sind gesättigte  $C_{16}$ - und  $C_{18}$ -Säuren, jedoch wenig Glyceride mit niedriger Jodzahl. Die Fettsäuren sind nicht statistisch über die Glyceride verteilt. Je Mol Linolsäure-triglycerid werden 4 Mol O aufgenommen, ohne daß dabei Wasser entsteht [KAUFMANN, BERGER (109a)]. Die Jodzahl der Fette mancher Fusariumpilze läßt sich durch Solanion, einen Hydroxy-naphthochinonfarbstoff steuern [NORD, FIORE, KREITMAN, WEISS (141b)].

Die einzige bisher in der Natur außer der Taririnsäure festgestellte Säure mit Acetylenbindungen scheint die von STEGER, VAN LOON (179) aus Nüssen von Ongoeka Kleineana Pierre isolierte 5fach ungesättigte  $C_{18}$ -Säure *Erythrogensäure* vom F:  $39,5^\circ$  zu sein. CASTILLE (47) stellte eine Äthylen- und zwei Acetylenbindungen im Molekül fest. Die Konstitution ist:

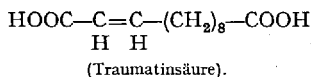


oder



STENHAGEN (183) synthetisierte die Acetylsäuren *Tricosin-(22,23)-säure* ( $C_{23}H_{42}O_2$ , F:  $90,1^\circ$ ; Amid, F:  $107,6^\circ$ ) und *Tricosin-(21,22)-säure* (F:  $84,7^\circ$ ; Amid, F:  $114,1^\circ$ ), neben  $\Delta^{22,23}$ -*Tricosensäure* (F:  $74,5^\circ$ ; Amid, F:  $108,5^\circ$ ).

Die  $\Delta^{2,3}$ -Dicarbonsäure  $C_{12}$ , *Traumatinsäure*, F:  $166^\circ$ , wurde als Pflanzenwundhormon von ENGLISH, BONNER, HAGEN-SMITH (70) aus Pflanzenwunden isoliert. Die entsprechende ungesättigte  $C_{10}$ -Säure ist ebenso, die gesättigte Sebacinsäure ( $C_{10}$ ) halb so wirksam.



Von COLE, CARDOSO (56) wurden aus den Ölen von Hydnocarpus wightianus neben *Chaulmoogra-säure* fünf weitere Homologe *Cyclopentenyl-fettsäuren* verschiedener Kettenlängen isoliert. Die aus dem Öl des afrikanischen Oncoba echinata isolierte *Gorlin-säure* (gorlic acid) ist eine 6,7-ungesättigte Chaulmoogra-säure.

Über die therapeutische Brauchbarkeit von Cyclopentenylfettsäuren gegen Lepra und Tuberkulose siehe die Referate von PRIGGE (150) und WAGNER-JAUREGG (206).

Tabelle 1. Säuren aus *Hydnocarpus*-Ölen
$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2 \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{H}_2\text{C} \quad \text{C} - \text{H} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{HC} = \text{CH}
 \end{array}
 \quad (\text{CH}_2)_x - \text{COOH}$$

|                       |                                              | F:     | $[\alpha]_D^{25^\circ}$ |
|-----------------------|----------------------------------------------|--------|-------------------------|
| $x = 12$              | Chaulmoogra-säure . . . . .                  | 68,5°  | + 60,3°                 |
| $x = 10$              | Hydnocarp-säure . . . . .                    | 60,5°  | + 69,3°                 |
| $x = 8$               | Aleprin-säure (alepic acid) . . . . .        | 48°    | + 77,1°                 |
| $x = 6$               | Alepylin-säure (alepylic acid) . . . . .     | 32°    | + 90,8°                 |
| $x = 4$               | Alepristin-säure (alepristic acid) . . . . . | —      | + 100,5°                |
| $x = 0$               | Aleprolin-säure (aleprolic acid) . . . . .   | —      | + 120,5°                |
| $\Delta^{6,7} x = 12$ | Gorlin-säure (gorlic acid) . . . . .         | + 6,0° | + 60,7°                 |

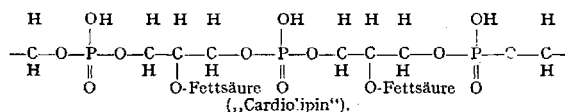
Ein *Paraffin-Kohlenwasserstoff*  $\text{C}_{27}\text{H}_{56}$  wurde von WAGNER-JAUREGG (207) aus Spermaflüssigkeit isoliert; ein verzweigter Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich 4-Methyl-tritriacontan ( $\text{C}_{34}$ ) aus Tuberkelwachs [STÄLLBERG-STENHAGEN u. a., (174d)]. Pristan aus Haifischleber ist ein mehrfach verzweigter Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{19}$  oder  $\text{C}_{20}$  [SÖRENSEN, MEHLUM (173a)].

Gemischte Glycerin-Äther-Ester kommen nach HOLMES (102) in Fetten vor. Ein aus Knochenmark isoliertes Fett ergab bei Verseifung *Batylalkohol* (Octadecyl-alkohol-1-glycerinäther) und Fettsäuren. Aus Schweinemilz isolierten PRELOG und BEYERMANN (149) *Chimylalkohol* (d-Hexadecyl-alkohol-1-glycerinaether). d-Octadecylen-(oleyl-)alkohol-1-glycerin-äther (F: 19°) wurde von BAER und FISCHER (12a) synthetisiert und mit Selachyl-alkohol identifiziert. Darmfette wurden von BERNHARD und BULLET (18), Knochenmarksfette von BERNHARD und CORRODI (18a) untersucht. Freie Fettsäuren sind in den acetonlöslichen Gewebelipoiden in vivo zu maximal 2,3% vorhanden. Sie steigen postmortal schnell durch Spaltung der Phospholipoide auf 8—15% [FAIRBAIN (71a)]. Im gelben Bauchfett von mit Leinensamen gefütterten Schweinen sammelt sich bis zu 27% dreifach ungesättigte Linolensäure an [BEADLE, WILDER, KRAYBILL (15a)].

#### 4. Phosphatide.

Die *Phosphatide des Blutes* werden in der Leber gebildet; 5% sind cholinfrei und bestehen aus Kephalin, alles andere ist Lecithin [TAUROG, ENTENMAN, CHAIKOFF (187)]. Nach THANNHAUSER, BENOTTI, REINSTEIN (188b) enthält Serum 15—35 mg Sphingomyelin, 50—130 mg Kephalin und 50—20 mg Lecithin je 100 ml Serum. Aus Sojabohnen wurden von KLENK und SAKAI (116) *Inositphosphatide* isoliert. Inosit- (statt glycerin-)haltige *Kephaline* (=  $\beta$ -Kephalin) wurden von FOLCH (79) aus Hirn isoliert; ebenso wurde ein in Äthanol schwer lösliches Kephalin

bekannt, das statt Äthanolamin Serin enthält [SCHUWIRTH (169a)]. Von KLENK (117) wurden aus Hirn *Ganglioside* isoliert, die auf ein Mol Fettsäure ein Sphingosin, drei Moleküle Galaktose und ein Molekül einer konstitutionell noch nicht geklärten [KLENK (117a)] *Neuraminsäure* ( $C_{10}H_{19}O_9N$ ) enthalten. KLENK und RENNKAMP (118) stellten reines *Sphingomyelin* aus Hirn dar. Nach RENNKAMP (157a) machen im Sphingomyelin die Fettsäuren  $C_{18}$  (46%) und  $C_{24}$  (34%) insgesamt 80% aller Fettsäuren aus. PANGBORN (144) trennte aus Rinderherz ein polymeres „*Cardiolipin*“ ab, das Glycerin, Phosphat und Linolsäure-Ölsäure im Verhältnis 1:5 enthält. Es hat wahrscheinlich folgende Struktur:



Einige *synthetische Phosphatide* wurden dargestellt:

ROSE (164) synthetisierte Di-palmityl-glycero-phosphoryl-äthanolamin. Auch HUNTER, ROBERTS, KESTER (104) synthetisierten Kepheline, nämlich 1,3-Di-myristyl-glycerid-2-phosphoryl-äthanolamin (F: 174°) und 1-Erucyl-3-stearyl-glycerid-2-phosphoryl-äthanolamin (F: 164°). MORTON und TODD (137) stellten 1,2-Di-myristyl-glycerid-3-phosphorsäure (F: 61°) und die entsprechende Di-palmityl- und Di-Stearyl-Verbindung (F: 79°) dar. BAER und KATES (12) synthetisierten 1-1,2-Di-stearyl-lecithin (krist., lösl. Aceton 0,01%, abs. Alk. 0,8%,  $[\alpha]_D^{22} + 6,5^\circ$ ), 1-1,2-Di-palmityl-lecithin (lösl. Aceton 0,02%, abs. Alk. 1,5%,  $[\alpha]_D^{26} + 6,7^\circ$ ) und 1-1,2-Di-myristyl-lecithin (lösl. Aceton 0,06%, abs. Alk. mehr als 15%,  $[\alpha]_D^{26} + 7^\circ$ ).

LEHNINGER (120) stellte die als Anhydride zwischen Phosphorsäure und Fettsäure aufzufassenden und dementsprechend leicht hydrolysierbaren Substanzen *Caprylphosphorsäure* und *Palmitylphosphorsäure* (F: 63°) dar. Palmitinsäure-phosphorsäure-anhydrid gibt im Gegensatz zu Palmitinsäure in Wasser eine stark schäumende Lösung, die sich langsam hydrolytisch zersetzt.

THANNHAUSER, BENOTTI, BONCOTTO (189) gewannen Di-palmityl-lecithin aus Lunge, LESUK und ANDERSON (122a) aus Larven von *Cysticercus* (Krystalle, aus Di-isobutylketon, sintert bei 75–80°, F: 238°).

Das von WOOLEY (214) aus Sojabohnen isolierte „*Lipositol*“ enthält neben 16% Inosit und 15% Galaktose noch Ölsäure, Phosphat, Äthanolamin und daneben die bisher in diesem Zusammenhang nicht festgestellte d-Weinsäure (8,3%).

Aus Cerebrosiden stellten CARTER u. a. (39a) neben Sphingosin auch Dihydro-sphingosin dar. Die Konstitution des Sphingosins wurde von ihnen auf 1,3-Dihydroxy-2-amino- $\Delta^{4,5}$ -octadecen festgelegt.

Wasserlösliche *Lipoid-Protein-Komplexe* mit etwa 22% Phosphorlipoid und 18% Sterinen wurden von MACHEBOEUF und Mitarbeitern (127), (128) aus Serum isoliert. Ähnliche Verbindungen fanden BOYER, BALLOU, LUCK (24). Zusammenfassung siehe bei CHARGAFF (49).

### 5. Fettsäure-Glyceride.

Die Erforschung der in der Natur vorkommenden Fettsäure-Glyceride hat durch die Tieftemperatur-Krystallisation und -Fraktionierung Fortschritte gemacht. Weiteres siehe im methodischen Teil. Eine Zusammenstellung der aus natürlichen Fetten isolierten Triglyceride findet sich bei LONGENECKER (124) und HILDITCH (99).

Krystallisiertes 1-Palmityl-glycerid wurde von REICHSTEIN (156a) und von WINTERSTEINER und PFIFFNER (214b) aus Nebennierenlipoiden isoliert; ebenso von JONES und Mitarbeitern (106a) aus Schweinepankreas (1,7% des Feuchtgewichts).

Die meisten *natürlichen Triglyceride* sind nach HILDITCH, MEARA (100) gemischt. Jede Fettsäure, die mehr als 30% eines Fettes ausmacht, kommt in jedem Triglycerid wenigstens einmal vor. Bei längerem Erhitzen (z. B. 5 Std. bei 135°) tauschen Triglyceride ihre Fettsäuren bis zu einem Gleichgewicht aus [GRÜN (93); NORMANN (143); DESNUELLE, NAUDET (67) u. a.]. Geringe Mengen von Zinn [GRÜN (93)] oder von Alkalimethylat katalysieren bei 225° den Austausch [NORRIS, MATTIL (142)]. Mit  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  als Katalysator bei 225° konnte gezeigt werden, daß tierische Fette dabei nur wenig verändert werden, also schon eine nahezu statistische Verteilung der Fettsäuren in den Triglyceriden besitzen, während pflanzliche Samenfette dadurch stark verändert werden, also primär keine statistische Verteilung besitzen. Die Regel gilt nicht durchgehend [RIEMENSCHNEIDER, LUDDY, SWAIN, AULT (158)].

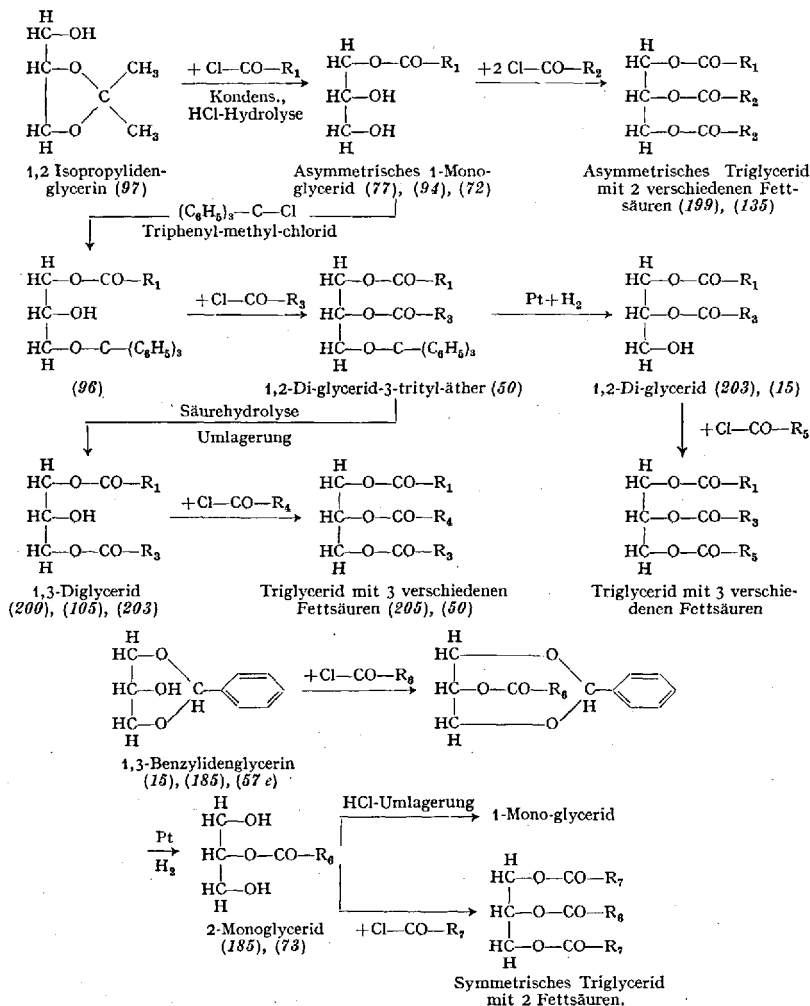
Nach einer Rechnung von LONGENECKER (124) ist die Zahl der isomeren Triglyceride bei Beteiligung von zwei Fettsäuren 6, bei drei Fettsäuren 18, bei vier Fettsäuren 40, bei fünf Fettsäuren 75, bei acht Fettsäuren 288 und bei zehn verschiedenen Fettsäuren 550.

Sowohl Mono- wie Di- und Triglyceride zeigen Polymorphie. Von allen existieren drei, von manchen vier verschiedene Krystallmodifikationen [VERKADE, VAN DER LEE, MEERBURG (202); MALKIN, MEARA (130); CARTER, MALKIN (38); DAUBERT, CLARKE (65) u. a.].

Jede Modifikation hat einen eigenen Schmelzpunkt. So existiert reines Triolein in drei Formen vom F:  $-32^\circ$ ,  $-13^\circ$  und  $+5,5^\circ$  [WHEELER, RIEMENSCHNEIDER, SANDO (213)]. Die höchstschmelzende ist die stabilste und in den folgenden Tabellen allein angegeben. Die Tabellen 2–4 umfassen nur Glycerin-fettsäureester. Fettsäureester des Glykols und höherer Polyalkohole, der Pentite, Hexite und Zucker sind von GOLDSMITH (86) zusammengestellt. Siedepunkte, Dampfdruckkurven,

Dichten und Viskositäten der Methyl-, Propyl- und Isopropylester der geraden Fettsäuren von  $C_8$  bis  $C_{18}$  finden sich bei BONHORST, ALTHOUSE, TRIEBOLD (23).

Die derzeit verwendeten hauptsächlichsten Methoden zur Darstellung von definierten Glyceriden sind folgende:



## 6. Verzweigte Fettsäuren.

Verzweigte Fettsäuren, früher eine kaum beachtete synthetische Spielerei, sind aus zwei Gründen wichtig geworden: erstens weil sich in der Natur entgegen allen früheren Erwartungen verzweigte Fettsäuren fanden, so im Kapselfett der Tuberkelbacillen und im Wollfett; zweitens,

Tabelle 2. *Glycerin-mono-fettsäure-ester.*

| Name                              | F:     | Brechungsindex       | Literatur   |
|-----------------------------------|--------|----------------------|-------------|
| 1-Caprinyl-glycerid . . . . .     | 53°    | —                    | (76)        |
| 1-Undecanyl-glycerid . . . . .    | 56,5°  | —                    | (76)        |
| 1-Lauryl-glycerid . . . . .       | 63°    | $n_D^{25} = 1,4350$  | (76)        |
| 1-Tridecanyl-glycerid . . . . .   | 59,5°  | —                    | (129)       |
| 1-Myristyl-glycerid . . . . .     | 70,5°  | $n_D^{25} = 1,4366$  | (76)        |
| 1-Pentadecanyl-glycerid . . . . . | 68,5°  | —                    | (129)       |
| 1-Palmityl-glycerid . . . . .     | 77°    | $n_D^{25} = 1,4484$  | (76)        |
| 1-Heptadecanyl-glycerid . . . . . | 76,4°  | —                    | (76)        |
| 1-Stearyl-glycerid . . . . .      | 81°    | $n_D^{25} = 1,4400$  | (76)        |
| 1-Arachinyl-glycerid . . . . .    | 84°    | —                    | (170)       |
| 1-Cerotyl-glycerid . . . . .      | 78,8°  | —                    | (131)       |
| 1-Oleyl-glycerid . . . . .        | flüss. | $n_D^{20} = 1,4605$  | (64)        |
| 1-Elaidyl-glycerid . . . . .      | 58,5°  | —                    | (64)        |
| 1-Linoleyl-glycerid . . . . .     | 17°    | $n_D^{20} = 1,4758$  | (64)        |
| 2-Caprinyl-glycerid . . . . .     | 40,4°  | $n_D^{20} = 1,4404$  | (76), (185) |
| 2-Lauryl-glycerid . . . . .       | 51°    | $n_D^{20} = 1,4424$  | (76), (185) |
| 2-Myristyl-glycerid . . . . .     | 61,2°  | —                    | (76)        |
| 2-Palmityl-glycerid . . . . .     | 68,5°  | $n_D^{20} = 1,44605$ | (76), (185) |
| 2-Stearyl-glycerid . . . . .      | 74,5°  | $n_D^{20} = 1,44770$ | (76), (185) |

Tabelle 3. *Glycerin-di-fettsäure-ester.*

| Name                                    | F:    | Brechungsindex       | Literatur    |
|-----------------------------------------|-------|----------------------|--------------|
| 1,2-Di-myristyl-glycerid . . . . .      | 59°   | —                    | (58)         |
| 1,2-Di-palmityl-glycerid . . . . .      | 64°   | —                    | (58)         |
| 1,2-Di-stearyl-glycerid . . . . .       | 69°   | —                    | (205)        |
| 1,3-Di-caprinyl-glycerid . . . . .      | 44,5° | —                    | (129)        |
| 1,3-Di-undecanyl-glycerid . . . . .     | 49°   | —                    | (129)        |
| 1,3-Di-lauryl-glycerid . . . . .        | 56,5° | —                    | (90)         |
| 1,3-Di-myristyl-glycerid . . . . .      | 59°   | —                    | (91), (104)  |
| 1,3-Di-palmityl-glycerid . . . . .      | 72,5° | —                    | (58)         |
| 1,3-Di-stearyl-glycerid . . . . .       | 79,5° | —                    | (129)        |
| 1,3-Di-oleyl-glycerid . . . . .         | 16°   | $n_D^{20} = 1,4661$  | (63)         |
| 1-Palmityl-2-stearyl-glycerid . . . . . | 61°   | —                    | (204)        |
| 1-Stearyl-2-palmityl-glycerid . . . . . | 69,5° | —                    | (204)        |
| 1-Lauryl-3-myristyl-glycerid . . . . .  | 42°   | —                    | (92)         |
| 1-Stearyl-3-caprinyl-glycerid . . . . . | 59,5° | —                    | (201), (202) |
| 1-Stearyl-3-myristyl-glycerid . . . . . | 66,5° | —                    | (201), (202) |
| 1-Stearyl-3-lauryl-glycerid . . . . .   | 62°   | —                    | (201), (202) |
| 1-Stearyl-3-palmityl-glycerid . . . . . | 71°   | —                    | (201), (202) |
| 1-Stearyl-3-erucyl-glycerid . . . . .   | 57°   | —                    | (104)        |
| 1-Oleyl-3-lauryl-glycerid . . . . .     | 32°   | $n_D^{20} = 1,44335$ | (63)         |
| 1-Oleyl-3-myristyl-glycerid . . . . .   | 41°   | $n_D^{20} = 1,44455$ | (63)         |
| 1-Oleyl-3-palmityl-glycerid . . . . .   | 46°   | $n_D^{20} = 1,44574$ | (63)         |
| 1-Oleyl-3-stearyl-glycerid . . . . .    | 54°   | $n_D^{20} = 1,44690$ | (63)         |

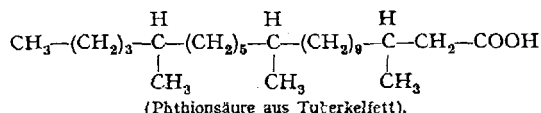
weil sich in den synthetischen Fettsäuren aus FISCHER-TROPSCH-Gatsch-paraffinen verzweigte Fettsäuren fanden. Zusammenfassung bei WEITZEL (210).

Tabelle 4. *Glycerin-tri-fettsäure-ester.*

| Name                                                            | F:    | Brechungsindex       | Literatur  |
|-----------------------------------------------------------------|-------|----------------------|------------|
| Tri-linolenyl-glycerid . . . . .                                | —13°  | $n_D^{40} = 1,48190$ | (64)       |
| 1-Capriny-2,3-di-stearyl-glycerid . . . . .                     | 48,2° | —                    | (163)      |
| 1-Lauryl-2,3-di-stearyl-glycerid . . . . .                      | 50,6° | —                    | (163)      |
| 1-Myristyl-2,3-di-lauryl-glycerid . . . . .                     | 43°   | —                    | (59)       |
| 2-Myristyl-1,3-di-lauryl-glycerid . . . . .                     | 50°   | —                    | (59)       |
| 1-Myristyl-2,3-di-stearyl-glycerid . . . . .                    | 58,5° | —                    | (163)      |
| 1-Palmityl-2,3-di-myristyl-glycerid . . . . .                   | 54°   | —                    | (59)       |
| 2-Palmityl-1,3-di-myristyl-glycerid . . . . .                   | 60°   | —                    | (59)       |
| 1-Palmityl-2,3-di-stearyl-glycerid . . . . .                    | 62,6° | —                    | (163)      |
| 2-Palmityl-1,3-di-stearyl-glycerid . . . . .                    | 68°   | —                    | (204)      |
| 1-Stearyl-2,3-di-capriny-2,3-di-lauryl-glycerid . . . . .       | 41°   | —                    | (39)       |
| 1-Stearyl-2,3-di-lauryl-glycerid . . . . .                      | 45,4° | —                    | (39)       |
| 1-Stearyl-2,3-di-myristyl-glycerid . . . . .                    | 56°   | —                    | (39)       |
| 1-Stearyl-2,3-di-palmityl-glycerid . . . . .                    | 62,5° | —                    | (59)       |
| 1-Capriny-2,3-di-oleyl-glycerid . . . . .                       | —0,5° | $n_D^{40} = 1,4594$  | (61)       |
| 1-Lauryl-2,3-di-oleyl-glycerid . . . . .                        | 6,5°  | $n_D^{40} = 1,4593$  | (61)       |
| 1-Myristyl-2,3-di-oleyl-glycerid . . . . .                      | 13,5° | $n_D^{40} = 1,4599$  | (61)       |
| 1-Palmityl-2,3-di-oleyl-glycerid . . . . .                      | 19,5° | $n_D^{40} = 1,4606$  | (61)       |
| 1-Stearyl-2,3-di-oleyl-glycerid . . . . .                       | 23,5° | $n_D^{40} = 1,4619$  | (61)       |
| 1-Lauryl-2,3-di-linolenyl-glycerid . . . . .                    | —11°  | $n_D^{40} = 1,4689$  | (62)       |
| 1-Myristyl-2,3-di-linolenyl-glycerid . . . . .                  | —8°   | $n_D^{40} = 1,4701$  | (62)       |
| 1-Palmityl-2,3-di-linolenyl-glycerid . . . . .                  | —3°   | $n_D^{40} = 1,4709$  | (62)       |
| 1-Stearyl-2,3-di-linolenyl-glycerid . . . . .                   | +6°   | $n_D^{40} = 1,4719$  | (62)       |
| 1-Oleyl-2,3-di-capriny-2,3-di-lauryl-glycerid . . . . .         | 3,4°  | $n_D^{40} = 1,4518$  | (60), (65) |
| 1-Oleyl-2,3-di-lauryl-glycerid . . . . .                        | 20,0° | $n_D^{40} = 1,4532$  | (60), (65) |
| 1-Oleyl-2,3-di-myristyl-glycerid . . . . .                      | 25°   | $n_D^{40} = 1,4545$  | (60), (65) |
| 1-Oleyl-2,3-di-palmityl-glycerid . . . . .                      | 34,5° | $n_D^{40} = 1,4556$  | (60), (65) |
| 1-Oleyl-2,3-di-stearyl-glycerid . . . . .                       | 38,5° | $n_D^{40} = 1,4570$  | (60), (65) |
| 2-Oleyl-1,3-di-capriny-2,3-di-lauryl-glycerid . . . . .         | 6°    | $n_D^{40} = 1,45018$ | (60), (65) |
| 2-Oleyl-1,3-di-lauryl-glycerid . . . . .                        | 15°   | $n_D^{40} = 1,45164$ | (106)      |
| 2-Oleyl-1,3-di-myristyl-glycerid . . . . .                      | 26°   | $n_D^{40} = 1,45244$ | (106)      |
| 2-Oleyl-1,3-di-palmityl-glycerid . . . . .                      | 36°   | $n_D^{40} = 1,45347$ | (106)      |
| 2-Oleyl-1,3-di-stearyl-glycerid . . . . .                       | 43°   | $n_D^{40} = 1,45417$ | (106)      |
| 1-Linolenyl-2,3-di-capriny-2,3-di-lauryl-glycerid . . . . .     | 0°    | $n_D^{40} = 1,45226$ | (62)       |
| 1-Linolenyl-2,3-di-lauryl-glycerid . . . . .                    | 16°   | $n_D^{40} = 1,45287$ | (62)       |
| 1-Linolenyl-2,3-di-myristyl-glycerid . . . . .                  | 21°   | $n_D^{40} = 1,45335$ | (62)       |
| 1-Linolenyl-2,3-di-palmityl-glycerid . . . . .                  | 27°   | $n_D^{40} = 1,45385$ | (62)       |
| 1-Linolenyl-2,3-di-stearyl-glycerid . . . . .                   | 33°   | $n_D^{40} = 1,45462$ | (62)       |
| 1-Palmityl-2-stearyl-3-myristyl-glycerid . . . . .              | 58,5° | —                    | (202)      |
| 1-Stearyl-2-lauryl-3-capriny-2,3-di-lauryl-glycerid . . . . .   | 40°   | $n_D^{40} = 1,44048$ | (50)       |
| 1-Stearyl-2-myristyl-3-capriny-2,3-di-lauryl-glycerid . . . . . | 45°   | $n_D^{40} = 1,44133$ | (50)       |
| 1-Stearyl-2-palmityl-3-capriny-2,3-di-lauryl-glycerid . . . . . | 50°   | $n_D^{40} = 1,44219$ | (50)       |
| 1-Stearyl-2-capriny-2,3-di-lauryl-glycerid . . . . .            | 41,8° | $n_D^{40} = 1,44068$ | (50)       |
| 1-Stearyl-2-myristyl-3-lauryl-glycerid . . . . .                | 49,5° | $n_D^{40} = 1,44196$ | (50)       |
| 1-Stearyl-2-palmityl-3-lauryl-glycerid . . . . .                | 52°   | $n_D^{40} = 1,44304$ | (50)       |
| 1-Stearyl-2-capriny-2,3-di-lauryl-glycerid . . . . .            | 52,5° | $n_D^{40} = 1,44173$ | (50)       |
| 1-Stearyl-2-lauryl-3-myristyl-glycerid . . . . .                | 55°   | $n_D^{40} = 1,44217$ | (50)       |
| 1-Stearyl-2-palmityl-3-myristyl-glycerid . . . . .              | 58,5° | $n_D^{40} = 1,44362$ | (50)       |
| 1-Stearyl-2-capriny-2,3-di-lauryl-glycerid . . . . .            | 55°   | $n_D^{40} = 1,44226$ | (50)       |
| 1-Stearyl-2-lauryl-3-palmityl-glycerid . . . . .                | 57,5° | $n_D^{40} = 1,44286$ | (50)       |
| 1-Stearyl-2-myristyl-3-palmityl-glycerid . . . . .              | 59,5° | $n_D^{40} = 1,44373$ | (50)       |

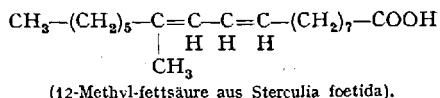
Die von ANDERSON und CHARGAFF (6) entdeckte *Tuberkulostearinsäure* vom F: 11—12° wurde von PROUT, CASON, INGERSOLL (151),

STÄLLBERG-STENHAGEN (175) und von SCHMIDT, SHIRLEY (166a) synthetisiert; sie ist I(+)-10-Methylstearinsäure. Die ebenfalls im Tuberkelwachs vorkommende flüssige *Phthionsäure*, die für die örtlichen Gewebeschäden durch Tuberkel verantwortlich ist, hat nach POLGAR, ROBINSON (148) wahrscheinlich folgende Struktur:



Diese Formel wird jedoch von CASON (43) auf Grund von Modellversuchen über die Rotationswerte optisch aktiver Methyl-fettsäuren bestritten. Über die Gewebeaktivität der Phthionsäure und ähnlich gebauter synthetischer Säuren siehe UNGAR, COULTHART, DICKINSON (196). Das im Tuberkelwachs vorkommende Phthioceran ist nach Infrarotspektalmessungen von STÄLLBERG-STENHAGEN u. Mitarb. (174d) wahrscheinlich 4-Methyl-tritriacontan ( $\text{C}_{34}$ ).

Aus *Sterculia foetida* isolierten HILDITCH, MEARA, ZACKY (98) eine konjugiert doppelt ungesättigte 12-Methyl- $\Delta^{9,10;11,12}$ -octadecadien-säure ( $\text{C}_{19}$ ), die leicht in polymere Produkte übergeht.



Im *Wollfett* wurden von WEITKAMP (208) als Sterin-ester Fettsäuren gerader C-Zahl von  $\text{C}_{10}$  bis  $\text{C}_{28}$  gefunden, die am vorletzten C-Atom der ungeradzahlgigen Fettsäurekette eine Methylgruppe tragen (= Iso-säuren). Eine entsprechende Serie von Säuren mit ungeraden C-Atomzahlen von  $\text{C}_9$  bis  $\text{C}_{27}$  trägt an der geradzahlgigen Fettsäurekette am dritten C-Atom vom Paraffinende her eine Methylgruppe (= Ante-iso-säuren). Von VELIK, ENGLISH (198) wurde die  $\text{C}_{17}$ -Säure, (+) 14-Methylpalmitin-säure ( $F: 36,8^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{26} = +5,23^\circ$ ) synthetisiert.

Der Pflanzenwucherungen erzeugende *Bacillus phytomonas tumefaciens* enthält *Phytomon-Säure* (*Phytomonic acid*) ( $F: 24^\circ$ ) eine einfach methylverzweigte  $\text{C}_{20}$ -säure [VELIK, ANDERSON (197)].

Verzweigte Fettsäuren treten als unwillkommene Beimengungen in synthetischen Fetten aus FISCHER-TROPSCH-Gatsch auf [LENNARTZ (121); THOMAS, WEITZEL (190); APPEL, BÖHM, KEIL, SCHILLER (7)]. Sie sind als Nahrungsbeimengungen unerwünscht, da sie im Körper leicht nach VERKADE  $\omega$ -oxydiert werden [KRAUT, WEISCHER, HÜGEL (118a); KEIL (110); THOMAS, WEITZEL (190); THOMAS und Mitarbeiter (211)]. Die entstehenden, im Intermediärstoffwechsel schwer verbrennbaren Dicarbonsäuren [FLASCHENTRÄGER (78)] werden durch die Nieren ausgeschieden und können dort Schäden setzen.

Über Versuche zur therapeutischen Beeinflussung von Tuberkel- und Leprabacillen durch verzweigte Fettsäuren [z. B. von ADAMS (3)] wird im Referat von WAGNER-JAUREGG (206) berichtet.

Von ARMENDT, ADAMS (8) wurden alle verzweigten Fettsäuren synthetisiert, bei denen am Undecan und Dodecan als Grundparaffin die Carboxylgruppe in alle möglichen Positionen verschoben wurde. Sie sind alle flüssig. Von GREER und ADAMS (87) wurden alle verzweigten Monocarbonsäuren des Tetradecans, Hexadecans und Octadecans hergestellt; von STANLEY, JAY, ADAMS (178) alle Säuren des Pentadecans und Heptadecans. Sie sind schon in Beilstein Ergw. II, Bd. 2 (1942) referiert und in der folgenden Tabelle nicht aufgenommen (siehe dagegen Abb. 7).

Die Methode zur Gewinnung der in den letzten Jahren synthetisierten Reihen von verzweigten Fettsäuren war meist Kondensation von Iso-paraffin-halogeniden mit Na-Malonester oder mit KCN. Für disubstituierte Fettsäuren wurde die alte Methode von HALLER und BAUER (95) verwendet, für Säuren mit Seitengruppen, die von der Carboxylgruppe ferner stehen, die im Institut von ROBINSON ausgearbeiteten Verfahren (163), (19), (161), (159).

Die Entropie verzweigter Paraffinketten wird in einem Referat von PITZER und KILPATRIK (147a) behandelt.

Es ist in der Tabelle 5 versucht, die in den letzten 19 Jahren synthetisierten verzweigten Fettsäuren mit zehn und mehr C-Atomen zusammenzustellen. Als Schmelz- und Siedepunkte sind jeweils nur die oberen Grenzzahlen der in der Literatur zitierten Schmelz- und Siedeintervalle angegeben.

### 7. Hydroxy- und Keto-fettsäuren.

In der Natur sind Hydroxy- und Keto-fettsäuren bis jetzt relativ selten gefunden worden.

Die *Licansäure*, 4-Keto- $\Delta^{9,10;11,12;13,14}$ -C<sub>18</sub>-säure, F: 75°, mit drei konjugierten Doppelbindungen kommt in Ölen der Nüsse von *Licania rigida* vor [BROWN, FARMER (34); MORELL, DAVIS (136)], neben 6-Keto-stearinsäure (F: 87°). 13-Keto-dotriacontansäure (C<sub>32</sub>H<sub>62</sub>O<sub>3</sub>; F: 105°) kommt in Cochenillewachs vor [CHIBNALL, LATMER, WILLIAMS, AYRE (51a)].

Eine höhere geradzahlige 2-Hydroxy-fettsäure (=  $\alpha$ -Oxy-fettsäure) C<sub>24</sub> ist von KLENK (115), (115a) im Hirn-Phrenosin gefunden worden, daneben kleinere Mengen von 2-Hydroxy-C<sub>22</sub> und C<sub>26</sub>-Säuren von CHIBNALL, PIPER, WILLIAMS (51). (–) 3-Hydroxy-caprinsäure (=  $\beta$ -Oxy-decansäure), F: 47°, wurde neben wenig 3-Hydroxy-octansäure und Dodecansäure von BERGSTRÖM, THEORELL, DAVIDE (16) aus *Pseudomonas pyocyanea* isoliert, wo sie als Verbindung mit (–) l-Rhamnose

Tabelle 5. *Verzweigte Fettsäuren*<sup>1</sup>.

| Gesamt-C-Zahl | C-Zahl der längsten geraden Kette | Name                                                | Daten                   | Derivat                                    | Literatur            |
|---------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------------|----------------------|
| 10            | 8                                 | 4-Äthyl-caprylsäure . . . . .                       | Kp <sub>10</sub> : 143° | —                                          | (110)                |
| 10            | 7                                 | 4-Propyl-heptansäure . . . . .                      | Kp <sub>14</sub> : 152° | —                                          | (36), (110)          |
| 10            | 6                                 | 2-(1'-Methyl-propyl)-capronsäure . . . . .          | Kp <sub>10</sub> : 138° | Anilid, F: 90°                             | (157)                |
| 10            | 6                                 | 2-(2'-Methyl-propyl)-capronsäure . . . . .          | Kp <sub>10</sub> : 137° | Anilid, F: 91°                             | (157)                |
| 10            | 5                                 | 2-Butyl-5-methyl-pentansäure . . . . .              | Kp <sub>10</sub> : 137° | —                                          | (157)                |
| 10            | 5                                 | 2-Isobutyl-5-methyl-pentansäure . . . . .           | Kp <sub>10</sub> : 132° | —                                          | (157)                |
| 10            | 5                                 | 2-(2-Methyl-propyl)-4-methyl-pentansäure . . . . .  | Kp <sub>10</sub> : 132° | Anilid, F: 108°                            | (157)                |
| 11            | 10                                | 2-Methyl-caprinsäure . . . . .                      | Kp <sub>9</sub> : 109°  | p-Brom-phen-acyl-ester F: 67°              | (36), (213a)         |
| 11            | 10                                | 3-Methyl-caprinsäure . . . . .                      | Kp <sub>14</sub> : 154° | p-Brom-phen-acylester F: 39°               | (110), (148), (213a) |
| 11            | 10                                | 4-Methyl-caprinsäure . . . . .                      | Kp <sub>10</sub> : 150° | p-Brom-phen-acylester F: 42°               | (148), (213a)        |
| 11            | 10                                | 5-Methyl-caprinsäure . . . . .                      | Kp <sub>20</sub> : 168° | p-Brom-phen-acylester F: 50°               | (148), (213a)        |
| 11            | 10                                | 6-Methyl-caprinsäure . . . . .                      | Kp <sub>18</sub> : 165° | p-Brom-phen-acylester F: 51°               | (148), (213a)        |
| 11            | 10                                | 7-Methyl-caprinsäure . . . . .                      | Kp <sub>15</sub> : 162° | p-Brom-phen-acylester F: 56°               | (148), (213a)        |
| 11            | 10                                | 9-Methyl-caprinsäure . . . . .                      | Kp <sub>2</sub> : 124°  | p-Brom-phen-acylester F: 65,5°             | (213a)               |
| 11            | 9                                 | 6-Äthyl-nonansäure . . . . .                        | Kp <sub>17</sub> : 166° | —                                          | (110)                |
| 11            | 9                                 | 4,8-Dimethyl-nonansäure . . . . .                   | Kp <sub>15</sub> : 157° | p-Brom-phen-acylester F: 36°               | (148)                |
| 11            | 8                                 | 5-Propyl-caprylsäure . . . . .                      | Kp <sub>22</sub> : 167° | —                                          | (36), (110)          |
| 11            | 9                                 | 2,3-Dimethyl-nonansäure . . . . .                   | Kp <sub>5</sub> : 142°  | Bis(p-di-methyl-aminophenyl)-ureid F: 122° | (68)                 |
| 11            | 6                                 | 2-Butyl-5-methyl-capronsäure . . . . .              | Kp <sub>10</sub> : 138° | —                                          | (157)                |
| 12            | 11                                | 3-Methyl-undecansäure . . . . .                     | Kp <sub>2</sub> : 148°  | Amid F: 77°                                | (152)                |
| 12            | 10                                | 4,4-Dimethyl-caprinsäure . . . . .                  | Kp <sub>10</sub> : 157° | S-Benzyl-thiuroniumsalz F: 133°            | (37)                 |
| 12            | 10                                | 1 <sup>2,2</sup> -5,9-Dimethylcaprinsäure . . . . . | Kp <sub>3</sub> : 151°  | Bis(p-dimethyl-aminophenyl)-ureid F: 112°  | (32)                 |
| 12            | 9                                 | 6-Propyl-nonansäure . . . . .                       | Kp <sub>18</sub> : 177° | —                                          | (110)                |
| 12            | 9                                 | 2-Äthyl-3-methyl-nonansäure . . . . .               | Kp <sub>6</sub> : 145°  | Bis(p-di-methyl-aminophenyl)-ureid F: 138° | (68)                 |
| 12            | 8                                 | 2,2-Dimethyl-4-äthyl-caprylsäure . . . . .          | Kp <sub>20</sub> : 169° | —                                          | (36)                 |
| 13            | 12                                | 2-Methyl-laurinsäure . . . . .                      | F: 24,1°                | Amid F: 93°                                | (212), (174c)        |

<sup>1</sup> 2-Alkyl-säure =  $\alpha$ -Alkylsäure, 3-Alkyl-säure =  $\beta$ -Alkylsäure, usw. Carboxylgruppe als 1 gerechnet.

Tabelle 5. (Fortsetzung.)

| Gesamt-C-Zahl | C-Zahl der längsten geraden Kette | Name                                              | Daten                                 | Derivat                                    | Literatur         |
|---------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------|
| 13            | 12                                | (+) 2-Methyl-laurinsäure . . . . .                | F: 22°                                | Amid F: 89°                                | (174c),<br>(188a) |
| 13            | 12                                | 3-Methyl-laurinsäure . . . . .                    | Methylester<br>Kp <sub>8</sub> : 130° | —                                          | (110)             |
| 13            | 12                                | 4-Methyl-laurinsäure . . . . .                    | Kp <sub>15</sub> : 142°               | —                                          | (110)             |
| 13            | 12                                | 5-Methyl-laurinsäure . . . . .                    | Kp <sub>10</sub> : 132°               | —                                          | (110)             |
| 13            | 12                                | 11-Methyl-laurinsäure . . . . .                   | F: 41,3°                              | Amid F: 97,8°                              | (9)               |
| 13            | 10                                | 7-Propyl-caprinsäure . . . . .                    | Kp <sub>25</sub> : 196°               | —                                          | (110)             |
| 13            | 9                                 | 2-Propyl-3-methyl-nonansäure . . . .              | Kp <sub>1</sub> : 136°                | Bis(p-di-methyl-aminophenyl)-ureid F: 131° | (68)              |
| 13            | 9                                 | 2-Allyl-3-methyl-nonansäure . . . . .             | Kp <sub>3</sub> : 151°                | Bis(p-di-methyl-aminophenyl)-ureid F: 117° | (68)              |
| 13            | 8                                 | 2-Allyl-4-äthyl-caprylsäure . . . . .             | Kp <sub>21</sub> : 168°               | —                                          | (68)              |
| 14            | 13                                | 2-Methyl-tridecansäure . . . . .                  | F: 30°                                | Amid F: 94,5°                              | (212a)            |
| 14            | 13                                | 12-Methyl-tridecansäure . . . . .                 | F: 53,6°                              | Amid F: 107,4°                             | (9), (81)         |
| 14            | 12                                | 2,2-Dimethyl-laurinsäure . . . . .                | F: 4°                                 | —                                          | (19)              |
| 14            | 9                                 | 2-Butyl-3-methyl-nonansäure . . . .               | Kp <sub>3</sub> : 162°                | Bis(p-di-methyl-aminophenyl)-ureid F: 108° | (68)              |
| 15            | 14                                | 2-Methyl-myristinsäure . . . . .                  | F: 40°                                | Amid F: 100°                               | (212a)            |
| 15            | 14                                | 4-Methyl-myristinsäure . . . . .                  | F: 32°                                | —                                          | (19)              |
| 15            | 14                                | 13-Methyl-myristinsäure . . . . .                 | F: 51,8°                              | Amid F: 97,5°                              | (9)               |
| 15            | 12                                | 3,7,11-Trimethyl-laurinsäure . . . .              | flüss.                                | —                                          | (212)             |
| 15            | 9                                 | 2-(3'-Methyl)-butyl-3-methyl-nonansäure . . . . . | Kp <sub>5</sub> : 170°                | Bis(p-di-methyl-aminophenyl)-ureid F: 107° | (68)              |
| 15            | 9                                 | 2-(2'-Methyl)-butyl-3-methyl-nonansäure . . . . . | Kp <sub>5</sub> : 171°                | Bis(p-di-methyl-aminophenyl)-ureid F: 100° | (68)              |
| 16            | 15                                | 14-Methyl-pentadecansäure . . . . .               | F: 62,4°                              | Amid F: 101,7°                             | (9), (81)         |
| 16            | 14                                | 2,2-Dimethyl-myristinsäure . . . . .              | Kp <sub>16</sub> : 215°               | —                                          | (36)              |
| 16            | 14                                | 3,3-Dimethyl-myristinsäure . . . . .              | F: 15°                                | —                                          | (19)              |
| 16            | 14                                | 4,4-Dimethyl-myristinsäure . . . . .              | Kp <sub>10</sub> : 205°               | S-Benzyl-thiuroniumsalz F: 134°            | (37)              |
| 16            | 14                                | 2-Äthyl-myristinsäure . . . . .                   | F: 30°                                | Amid F: 107°                               | (212a)            |
| 16            | 9                                 | 3-Äthyl-3-butyl-nonansäure . . . . .              | Kp <sub>1</sub> : 141°                | p-Brom-anilid F: 89°                       | (44), (174)       |
| 16            | 7                                 | 2-Butyl-2-pentyl-heptansäure . . . .              | Kp <sub>2</sub> : 160°                | —                                          | (174)             |
| 17            | 16                                | (d) 14-Methyl-palmitinsäure . . . . .             | F: 36,8°                              | —                                          | (198)             |
| 17            | 16                                | 15-Methyl-palmitinsäure . . . . .                 | F: 59,8°                              | Amid F: 98,7°                              | (9)               |
| 17            | 15                                | 14,14'-Dimethyl-pentadecansäure . .               | F: 43,3°                              | —                                          | (9a)              |
| 17            | 14                                | 2-Propyl-myristinsäure . . . . .                  | F: 27,5°                              | Amid F: 108°                               | (212a)            |

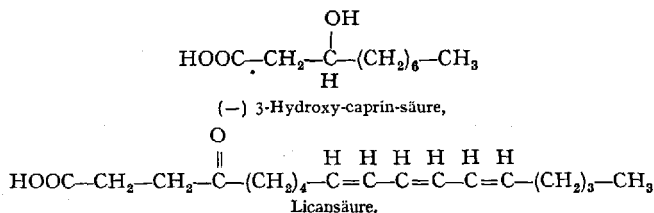
Tabelle 5. (Fortsetzung.)

| Gesamt-C-Zahl | C-Zahl der längsten geraden Kette | Name                                                | Daten                    | Derivat                                    | Literatur          |
|---------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------|--------------------|
| 17            | 9                                 | 3-Methyl-2-heptyl-nonansäure . . .                  | F: 60°                   | Bis(p-di-methyl-aminophenyl)-ureid F: 102° | (68)               |
| 17            | 7                                 | 2,2-Dipentyl-heptansäure . . . . .                  | Kp <sub>2</sub> : 168°   | —                                          | (44)               |
| 18            | 17                                | 14-Methyl-heptadecansäure . . . . .                 | F: 43°                   | —                                          | (174b)             |
| 18            | 17                                | 15-Methyl-heptadecansäure . . . . .                 | F: 43,7°                 | Amid F: 84,8°                              | (174a)             |
| 18            | 17                                | 16-Methyl-heptadecansäure . . . . .                 | F: 68,5°                 | Amid F: 106,8°                             | (9), (81), (180a)  |
| 18            | 16                                | 2-Äthyl-palmitinsäure . . . . .                     | F: 38°                   | —                                          | (48)               |
| 18            | 16                                | 14-Äthyl-palmitinsäure . . . . .                    | F: 42,9°                 | Amid F: 79,9°                              | (153)              |
| 18            | 16                                | 2,2-Dimethyl-palmitinsäure . . . . .                | F: 42°                   | —                                          | (36)               |
| 18            | 14                                | 2-Butyl-myristinsäure . . . . .                     | F: 30,5°                 | Amid F: 109,5°                             | (212a)             |
| 18            | 9                                 | 2-Octyl-3-methyl-nonansäure . . . .                 | F: 64°                   | Bis(p-di-methyl-aminophenyl)-ureid F: 99°  | (68)               |
| 19            | 18                                | 2-Methyl-stearinsäure . . . . .                     | F: 54,7°                 | Amid F: 105,7°                             | (212), (45), (167) |
| 19            | 18                                | 3-Methyl-stearinsäure (d,l) . . . . .               | F: 52°                   | Amid F: 94°                                | (212), (45)        |
| 19            | 18                                | 3-Methyl-stearinsäure (d,+) . . . . .               | F: 43,8°                 | Amid F: 90,4°                              | (177)              |
| 19            | 18                                | 4-Methyl-stearinsäure . . . . .                     | F: 52,5°                 | Amid F: 80,2°                              | (212), (45)        |
| 19            | 18                                | 5-Methyl-stearinsäure . . . . .                     | F: 48°                   | Amid F: 79,5°                              | (212), (212a)      |
| 19            | 18                                | 6-Methyl-stearinsäure . . . . .                     | F: 45°                   | Amid F: 80°                                | (212)              |
| 19            | 18                                | 7-Methyl-stearinsäure . . . . .                     | F: 41°                   | Amid F: 73°                                | (212)              |
| 19            | 18                                | 8-Methyl-stearinsäure . . . . .                     | F: 39°                   | Amid F: 72°                                | (212)              |
| 19            | 18                                | 9-Methyl-stearinsäure . . . . .                     | F: 39°                   | Amid F: 70°                                | (212)              |
| 19            | 18                                | 10-Methyl-stearinsäure (d,l) . . . . .              | F: 26°                   | Amid F: 79,2°                              | (151), (166a)      |
| 19            | 18                                | 1(+)-10-Methyl-stearinsäure . . . . .               | F: 13,5°                 | Amid F: 76,3°                              | (175), (212a)      |
| 19            | 18                                | 11-Methyl-stearinsäure . . . . .                    | F: 8°                    | Amid F: —                                  | (212)              |
| 19            | 18                                | 14-Methyl-stearinsäure . . . . .                    | F: 35,3°                 | Amid F: 79,3°                              | (174b), (213)      |
| 19            | 18                                | 15-Methyl-stearinsäure . . . . .                    | F: 43,5°                 | Amid F: 79,5°                              | (41)               |
| 19            | 18                                | 16-Methyl-stearinsäure . . . . .                    | F: 50,6°                 | Amid F: 93°                                | (42)               |
| 19            | 18                                | 17-Methyl-stearinsäure . . . . .                    | F: 67,8°                 | Amid F: 102,3°                             | (40)               |
| 19            | 18                                | Δ <sup>9,10</sup> -2-Methyl-octadecensäure . . . .  | Kp <sub>1</sub> : 194°   | —                                          | (168a)             |
| 19            | 17                                | 2,3-Di-methyl-heptadecensäure . . . .               | F: 43°                   | Amid F: 92°                                | (212)              |
| 19            | 17                                | 15-Äthyl-heptadecensäure . . . . .                  | F: 37,6°                 | —                                          | (153)              |
| 19            | 10                                | 2-Methyl,2-octyl-caprinsäure . . . . .              | Kp <sub>12</sub> : 235°  | —                                          | (19)               |
| 20            | 19                                | 3-Methyl-nonadecensäure . . . . .                   | F: 48°                   | —                                          | (212), (212a)      |
| 20            | 18                                | 2-Äthyl-stearinsäure . . . . .                      | F: 49,5°                 | Amid F: 115°                               | (212), (212a)      |
| 20            | 18                                | 2,2-Di-methyl-stearinsäure . . . . .                | F: 51°                   | —                                          | (36)               |
| 20            | 18                                | 2,3-Di-methyl-stearinsäure . . . . .                | F: 64°                   | Amid F: 92,8°                              | (45)               |
| 20            | 18                                | 2,4-Di-methyl-stearinsäure . . . . .                | F: 39°                   | —                                          | (212), (212a)      |
| 20            | 18                                | Δ <sup>9,10</sup> -2-Äthyl-octadecensäure . . . . . | Kp <sub>0,8</sub> : 196° | —                                          | (168a)             |
| 20            | 16                                | 3,7,11,15-Tetra-methyl-palmitinsäure                | flüss.                   | —                                          | (212)              |
| 20            | 9                                 | 2-Butyl-2-heptyl-nonansäure . . . . .               | Kp <sub>1</sub> : 179°   | —                                          | (174)              |
| 21            | 20                                | 2-Methyl-arachinsäure . . . . .                     | F: 62°                   | Äthylester F: 22,4°<br>Amid F: 108°        | (181), (167)       |
| 21            | 18                                | 2-Propyl-stearinsäure . . . . .                     | F: 46°                   | Amid F: 114,5°                             | (212), (212a)      |
| 21            | 18                                | Δ <sup>9,10</sup> -2-Propyl-octadecensäure . . . .  | Kp <sub>0,5</sub> : 206° | —                                          | (168a)             |

Tabelle 5. (Fortsetzung.)

| Gesamt-C-Zahl | C-Zahl der längsten geraden Kette | Name                                                    | Daten                    | Derivat                   | Literatur     |
|---------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------|
| 22            | 20                                | 2,2-Di-methyl- $\Delta^{11,15}$ -arachinsäure . . . . . | Kp <sub>4</sub> : 240°   | —                         | (36)          |
| 22            | 18                                | 2-Butyl-stearinsäure . . . . .                          | F: 50°                   | Amid F: 114°              | (212)         |
| 23            | 22                                | 2-Methyl-docosansäure . . . . .                         | F: 66,9°                 | Amid F: 109,8°            | (45)          |
| 23            | 22                                | 10-Methyl-docosansäure . . . . .                        | F: 46°                   | Amid F: 78,5°             | (9a)          |
| 23            | 21                                | 20,20'-Di-methyl-heneicosansäure . . . . .              | F: 63,8°                 | —                         | (9a)          |
| 23            | 18                                | 2-Pentyl-stearinsäure . . . . .                         | F: 49°                   | —                         | (212)         |
| 24            | 23                                | 2-Methyl-tricosansäure . . . . .                        | F: 68,4°                 | —                         | (46)          |
| 24            | 23                                | d(—) 21-Methyl-tricosansäure . . . . .                  | F: 68,1°                 | —                         | (177a)        |
| 24            | 23                                | 22-Methyl-tricosansäure . . . . .                       | F: 83,5°                 | Amid F: 110,7°            | (9)           |
| 24            | 22                                | 20-Äthyl-docosansäure . . . . .                         | F: 65,5°                 | Amid F: 90,6°             | (46)          |
| 24            | 21                                | 18-Propyl-heneicosansäure . . . . .                     | F: 52,2°                 | Amid F: 82,4°             | (46)          |
| 24            | 18                                | 2-Hexyl-stearinsäure . . . . .                          | F: 53,5°                 | —                         | (212)         |
| 24            | 18                                | 12-Hexyl-stearinsäure . . . . .                         | F: 28,7°                 | p-Brom-anilid<br>F: 67,8° | (46)          |
| 25            | 24                                | 2-Methyl-lignocerinsäure . . . . .                      | F: 72°                   | Äthylester F: 41°         | (181), (167)  |
| 25            | 24                                | 3-Methyl-lignocerinsäure . . . . .                      | F: 69,1°                 | Amid F: 101°              | (45)          |
| 25            | 24                                | d(+) 3-Methyl-lignocerinsäure . . . . .                 | F: 65,5°                 | Amid F: 102,3°            | (175a)        |
| 25            | 24                                | 6-Methyl-lignocerinsäure . . . . .                      | F: 56,6°                 | Amid F: 85,3°             | (42)          |
| 25            | 24                                | 10-Methyl-lignocerinsäure . . . . .                     | F: 51,5°                 | Amid F: 78,5°             | (42), (167)   |
| 25            | 24                                | 12-Methyl-lignocerinsäure . . . . .                     | F: 52,2°                 | Amid F: 86,9°             | (174b)        |
| 25            | 24                                | 14-Methyl-lignocerinsäure . . . . .                     | F: 58,5°                 | Amid F: 81°               | (41)          |
| 25            | 24                                | d(—) 21-Methyl-lignocerinsäure . . . . .                | F: 60,8°                 | —                         | (177a)        |
| 25            | 24                                | 23-Methyl-lignocerinsäure . . . . .                     | F: 82,6°                 | Amid F: 109°              | (9)           |
| 25            | 23                                | 13,16-Dimethyl-tricosansäure . . . . .                  | F: 15°                   | Amid F: 57°               | (148)         |
| 25            | 18                                | 2-Heptyl-stearinsäure . . . . .                         | F: 51,5°                 | Amid F: 112°              | (212a)        |
| 25            | 17                                | 9-Octyl-heptadecansäure . . . . .                       | F: 14°                   | p-Brom-anilid<br>F: 80,1° | (46)          |
| 26            | 25                                | 1(+) 21-Methyl-pentacosansäure . . . . .                | F: 56,7°                 | —                         | (177a)        |
| 26            | 25                                | 24-Methyl-pentacosansäure . . . . .                     | F: 86,7°                 | Amid F: 112,6°            | (9)           |
| 26            | 24                                | (+) 2(l), 9(l)-Dimethyl-tetracosansäure . . . . .       | F: 34,8°                 | Amid F: 90,8°             | (177)         |
| 26            | 24                                | (+) 2(l), 9(d)-Dimethyl-tetracosansäure . . . . .       | F: 20,2°                 | Amid F: 87,3°             | (177)         |
| 26            | 24                                | 2-Äthyl-tetracosansäure . . . . .                       | F: 65,5°                 | —                         | (41)          |
| 26            | 24                                | 14,17-Dimethyl-tetracosansäure . . . . .                | F: 20°                   | Amid F: 62°               | (148)         |
| 26            | 23                                | 3,13,19-Trimethyl-tricosansäure . . . . .               | Kp <sub>0,1</sub> : 208° | Amid F: 37°               | (148)         |
| 26            | 22                                | 3,13,17,21-Tetramethyl-docosansäure . . . . .           | Kp <sub>0,1</sub> : 222° | Amid F: 66°               | (148)         |
| 26            | 22                                | 2-Butyl-docosansäure . . . . .                          | F: 61°                   | —                         | (48)          |
| 26            | 20                                | 2-Hexyl-arachinsäure . . . . .                          | F: 65°                   | —                         | (48)          |
| 26            | 18                                | 2-Octyl-stearinsäure . . . . .                          | F: 56°                   | Amid F: 113°              | (212a)        |
| 26            | 16                                | 2-Decyl-palmitinsäure . . . . .                         | F: 54°                   | —                         | (48)          |
| 27            | 26                                | d(—) 2-Methyl-cerotinsäure . . . . .                    | F: 74°                   | Amid F: 115,7°            | (174c)        |
| 27            | 26                                | 2-Methyl-cerotinsäure . . . . .                         | F: 76°                   | Amid F: 113°              | (167), (212a) |
| 27            | 26                                | 10-Methyl-cerotinsäure . . . . .                        | F: 55°                   | Amid F: 81,5°             | (167), (212a) |
| 27            | 25                                | 3,13-Dimethyl-pentacosansäure . . . . .                 | Kp <sub>0,1</sub> : 227° | Amid F: 85°               | (148)         |
| 27            | 18                                | 2-Nonyl-stearinsäure . . . . .                          | F: 47°                   | Amid F: 112°              | (212), (212a) |
| 28            | 27                                | d(+) 3-Methyl-heptacosansäure . . . . .                 | F: 73,1°                 | Amid F: 105,4°            | (46)          |
| 28            | 18                                | 2-Decyl-stearinsäure . . . . .                          | F: 59°                   | Amid F: 112°              | (212), (212a) |
| 29            | 18                                | 2-Undecyl-stearinsäure . . . . .                        | F: 56,5°                 | Amid F: 112°              | (212), (212a) |
| 30            | 18                                | 2-Dodecyl-stearinsäure . . . . .                        | F: 61°                   | Amid F: 112°              | (212), (212a) |
| 35            | 34                                | 33-Methyl-tetratriacontansäure . . . . .                | F: 95,8°                 | Amid F: 116,7°            | (9)           |

vorliegt („*Pyolipin-säure*“). Die Säure erwies sich *in vitro* als wirksam gegen *Mycobacterium tuberculosis*.



Sabininsäure, 12-Hydroxy-laurinsäure (F: 84°) und Junipersäure, 16-Hydroxy-palmitinsäure (F: 95°) kommen im Wachs von *Junipera Sabina* vor [BOUGAULT, BOURDIER (23a)]. Aleuritinsäure ist 9,10,16-Tri-hydroxy-palmitinsäure ( $\beta$ -Isomeres der Erythro-reihe, F: 104°);  $\Delta^{7,8}$ -16-Hydroxy-hexadecensäure (F: 27°) ist Ambrettol-säure [KERSCHBAUM (111a); BAUDART (11c)]. Vernol-säure aus chinesischen Fischölen ist  $\Delta^{8,9}$ -10-Hydroxy-octadecensäure [F: 22°; BAUDART (14a)].

BADER (11) stellte fest, daß die nach der Methode von BUTENANDT, SCHMIDT-THOMÉE (35) mit  $\text{OsO}_4$  aus Olefin-fettsäuren dargestellten Hydroxy-fettsäuren die gleiche Konstitution haben wie die durch Permanganatoxydation darstellbaren. Cis-ungesättigte Fettsäuren geben die höherschmelzenden Erythro-diol-säuren, trans-Fettsäuren die niedriger schmelzenden Threo-diol-säuren.

Bei der Behandlung von Eläostearinsäure-methylester in mineral-saurer Methanollösung mit  $\text{O}_2$  entstehen Derivate des 2-Hydroxy-dihydrofurans [TREIBS (194a)]. In 3-Stellung-alkylierte 2-Keto-fettsäuren lassen sich durch Umsetzung von sekundären Halogen-Mg-verbindungen mit Oxalester in 30% Ausbeute gewinnen [WIELAND (214a)].

Da oxydierte Fettsäuren Zwischenverbindungen des intermediären Stoffwechsels darstellen, sind sie von Interesse. Hydroxy- und Keto-Fettsäuren wurden vielfach als Zwischenprodukte zur Synthese von unverzweigten oder verzweigten Fettsäuren dargestellt.

In der folgenden Tabelle 6 ist versucht, eine Zusammenstellung der in den letzten 19 Jahren neu dargestellten oxydierten Fettsäuren mit mehr als 10 C-Atomen zu geben. Als Schmelz- und Siedepunkte sind wie in den vorhergehenden Tabellen nur die oberen Grenzpunkte angegeben.

### 8. Polymorphie der Fettsäuren und Fette.

FRANCIS und PIPER (84) fanden, daß alle Fettsäuren in zwei röntgenographisch verschiedenen Formen auftreten, von denen die eine durch Krystallisation aus Eisessig, die andere aus Benzol erhalten werden kann. Wenige Grad unter dem Schmelzpunkt wandelt sich die

Tabelle 6. *Hydroxy- und Keto-fettsäuren*<sup>1</sup>.

| Gesamt-C-Zahl und<br>C-Zahl der längsten<br>geraden Kette | Name                                                 | Daten                    | Derivat                                       | Literatur                  |
|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------|
| 10                                                        | 3-Hydroxy-caprinsäure . . . . .                      | F: 56°                   | Bis(p-di-methyl-aminophenyl)-ureid<br>F: 131° | (188), (4),<br>(27), (184) |
| 10                                                        | 2,3-Dihydroxy-caprinsäure . . . . .                  | F: 123°                  | —                                             | (27)                       |
| 10                                                        | 2-Keto-caprinsäure . . . . .                         | F: 47°                   | —                                             | (28)                       |
| 10                                                        | 4-Keto-caprinsäure . . . . .                         | F: 70°                   | —                                             | (29), (186)                |
| 10                                                        | 2,4-Diketo-caprinsäure . . . . .                     | F: 51°                   | —                                             | (26)                       |
| 10                                                        | 2-Hydroxy-4-keto-caprinsäure . . . . .               | F: 81°                   | Semicarbazon F: 115°                          | (29)                       |
| 10                                                        | 2,3-Dihydroxy-4-keto-caprinsäure                     | F: 123°                  | Semicarbazon<br>F: 199° Zer.                  | (29)                       |
| 10                                                        | 2-Keto-caprinsäure . . . . .                         | F: 47°                   | Oxim F: 86°                                   | (4)                        |
| 10/8                                                      | 3-Hydroxy-2,3-dimethyl-caprylsäure . . . . .         | flüss.                   | Bis(p-dimethyl-aminophenyl)ureid F: 146°      | (32)                       |
| 10/6                                                      | 5-Keto-2-butyl-capronsäure . . . . .                 | Kp <sub>6</sub> : 149°   | Semicarbazon F: 140°                          | (186)                      |
| 10/6                                                      | 4-Keto-3-methyl-3-propyl-capronsäure . . . . .       | Kp <sub>2,5</sub> : 134° | Semicarbazon F: 164°                          | (141)                      |
| 10                                                        | 4,7-Diketo-caprinsäure . . . . .                     | F: 84°                   | —                                             | (31)                       |
| 10                                                        | 2 <sup>2,3</sup> -4-Keto-decensäure . . . . .        | F: 111°                  | Semicarbazon F: 119°                          | (29)                       |
| 10/9                                                      | 3-Hydroxy-2-methyl-nonansäure                        | flüss.                   | Bis(p-dimethyl-aminophenyl)-ureid F: 127°     | (32)                       |
| 11                                                        | 3-Hydroxy-undecensäure . . . . .                     | F: 72°                   | Bis(p-dimethyl-aminophenyl)-ureid F: 120°     | (4), (26),<br>(184)        |
| 11                                                        | 2,3-Dihydroxy-undecensäure<br>d,l-erythro . . . . .  | F: 125°                  | —                                             | (28)                       |
| 11                                                        | 2,3-Dihydroxy-undecensäure<br>d,l-threo- . . . . .   | F: 112°                  | —                                             | (71)                       |
| 11                                                        | 5,6-Dihydroxy-undecensäure<br>d,l-erythro- . . . . . | F: 116°                  | —                                             | (11c)                      |
| 11                                                        | 5,6-Dihydroxy-undecensäure<br>d,l-threo- . . . . .   | F: 71°                   | —                                             | (11c)                      |
| 11                                                        | 2,3-Dihydroxy-4-keto-undecansäure . . . . .          | F: 124°                  | —                                             | (112)                      |
| 11                                                        | 2-Keto-undecansäure . . . . .                        | F: 55°                   | Oxim F: 86°                                   | (4)                        |
| 11                                                        | 4-Keto-undecansäure . . . . .                        | F: 77°                   | —                                             | (112)                      |
| 11                                                        | 6-Keto-undecansäure . . . . .                        | F: 54°                   | Semicarbazon F: 127°                          | (74)                       |
| 11                                                        | 9-Keto-undecansäure . . . . .                        | F: 55°                   | Semicarbazon F: 161°                          | (1)                        |
| 11                                                        | 10-Keto-undecansäure . . . . .                       | F: 59°                   | Semicarbazon F: 136°                          | (1)                        |
| 11                                                        | 2,4-Diketo-undecansäure . . . . .                    | F: 50°                   | —                                             | (26)                       |
| 11                                                        | 2-Hydroxy-4-keto-undecansäure                        | F: 83°                   | —                                             | (29)                       |
| 11                                                        | 4,7-Diketo-undecansäure . . . . .                    | F: 85°                   | —                                             | (31)                       |
| 11/6                                                      | 5-Keto-2-isoamyl-capronsäure . . . . .               | Kp <sub>6</sub> : 170°   | Semicarbazon F: 154°                          | (186)                      |
| 11/10                                                     | 3-Hydroxy-3-methyl-caprinsäure                       | Syrup                    | S-Benzyl-thiuroniumsalz F: 112°               | (32)                       |

<sup>1</sup> 2-Hydroxy-säuren =  $\alpha$ -Oxysäuren, 3-Hydroxy-säuren =  $\beta$ -Oxysäuren, usw. Carboxylgruppe als 1 gerechnet.

Tabelle 6. (Fortsetzung.)

| Gesamt-C-Zahl und<br>C-Zahl der längsten<br>geraden Kette | Name                                                      | Daten    | Derivat                                   | Literatur              |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------|-------------------------------------------|------------------------|
| 11/10                                                     | 3-Hydroxy-2-methyl-caprinsäure                            | Syrup    | Bis(p-dimethyl-aminophenyl)-ureid F: 123° | (32)                   |
| 11                                                        | $\Delta^{2,3}$ -4-Keto-undecensäure . . .                 | F: 115°  | S-Benzyl-thiuronium-salz F: 153,5°        | (112)                  |
| 12                                                        | 3-Hydroxy-laurinsäure . . . . .                           | F: 69°   | Bis(p-dimethyl-aminophenyl)-ureid F: 118° | (4), (25), (27), (184) |
| 12                                                        | 12-Hydroxy-laurinsäure . . . . .                          | F: 85°   | Methylester F: 34,5°                      | (53), (23a)            |
| 12                                                        | 2,3-Dihydroxy-laurinsäure . . . . .                       | F: 126°  | —                                         | (28)                   |
| 12                                                        | 2-Keto-laurinsäure . . . . .                              | F: 56,7° | Oxim F: 81°                               | (4)                    |
| 12                                                        | 4-Keto-laurinsäure . . . . .                              | F: 79°   | —                                         | (112)                  |
| 12                                                        | 9-Keto-laurinsäure . . . . .                              | F: 56,4° | —                                         | (46)                   |
| 12                                                        | 10-Keto-laurinsäure . . . . .                             | F: 72°   | —                                         | (145)                  |
| 12                                                        | 2,4-Diketo-laurinsäure . . . . .                          | F: 53°   | —                                         | (26)                   |
| 12                                                        | 4,7-Diketo-laurinsäure . . . . .                          | F: 93°   | —                                         | (31)                   |
| 12                                                        | $\Delta^{2,3}$ -4-Keto-dodecensäure . . .                 | F: 110°  | S-Benzyl-thiuronium-salz F: 157°          | (112)                  |
| 12/11                                                     | 3-Hydroxy-2-methyl-undecensäure                           | flüss.   | Bis(p-dimethyl-aminophenyl)ureid F: 118°  | (32)                   |
| 12/10                                                     | 3-Hydroxy-2,3-dimethyl-caprinsäure . . . . .              | flüss.   | Bis(p-dimethyl-aminophenyl)-ureid F: 117° | (32)                   |
| 12/10                                                     | 2,3-Dihydroxy-5,9-dimethyl-caprinsäure . . . . .          | F: 75,5° | —                                         | (32)                   |
| 13                                                        | 3-Hydroxy-tridecensäure . . . . .                         | F: 81°   | —                                         | (25), (184)            |
| 13                                                        | 2,3-Dihydroxy-tridecensäure . . .                         | F: 126°  | —                                         | (31)                   |
| 13                                                        | 2-Keto-tridecensäure . . . . .                            | F: 62,5° | Phenylhydrazon F: 92°                     | (4)                    |
| 13                                                        | 4-Keto-tridecensäure . . . . .                            | F: 87°   | —                                         | (141a)                 |
| 13                                                        | 10-Keto-tridecensäure . . . . .                           | F: 63°   | —                                         | (161)                  |
| 13                                                        | 12-Keto-tridecensäure . . . . .                           | F: 71°   | —                                         | (161)                  |
| 13                                                        | 2,4-Diketo-tridecensäure . . . . .                        | F: 62°   | —                                         | (26)                   |
| 13                                                        | 2-Hydroxy-4-keto-tridecensäure .                          | F: 89°   | S-Benzyl-thiuronium-salz F: 131°          | (29)                   |
| 13                                                        | 1,2-Dihydroxy-4-keto-tridecensäure . . . . .              | F: 128°  | S-Benzyl-thiuronium-salz F: 155°          | (112)                  |
| 13/12                                                     | 3-Hydroxy-3-methyl-laurinsäure                            | Syrup    | S-Benzyl-thiuronium-salz F: 108,5°        | (32)                   |
| 13/12                                                     | 3-Hydroxy-2-methyl-laurinsäure                            | F: 32°   | Bis(p-dimethyl-aminophenyl)ureid F: 133°  | (32)                   |
| 13/12                                                     | 7-Keto-11-methyl-laurinsäure .                            | F: 50°   | —                                         | (9)                    |
| 13/10                                                     | 2-Keto-3(1'-keto-propyl)-4-hydroxy-caprinsäure-lacton . . | F: 86°   | —                                         | (166)                  |
| 13/11                                                     | 5-Keto-3,3-dimethyl-undecensäure . . . . .                | flüss.   | Di-nitrophenylhydrazon F: 122°            | (19)                   |

Tabelle 6. (Fortsetzung.)

| Gesamt-C-Zahl und<br>C-Zahl der längsten<br>geraden Kette | Name                                                             | Daten                  | Derivat                                           | Literatur               |
|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------|
| 13                                                        | $\Delta^{2,3}$ -4-Keto-tridecensäure . . .                       | F: 116°                | S-Benzyl-thiuronium-<br>salz F: 154°              | (112)                   |
| 14                                                        | 3-Hydroxy-myristinsäure. . . .                                   | F: 78°                 | —                                                 | (188), (25),<br>(184)   |
| 14                                                        | 4-Hydroxy-myristinsäure-lacton                                   | F: 31°                 | —                                                 | (161)                   |
| 14                                                        | $\Delta^{12,13}$ -4-Hydroxy-tetradecensäure-<br>lacton . . . . . | F: 27°                 | —                                                 | (161)                   |
| 14                                                        | 2,3-Dihydroxy-myristinsäure . .                                  | F: 127°                | —                                                 | (28)                    |
| 14                                                        | 2-Keto-myristinsäure . . . . .                                   | F: 64°                 | —                                                 | (4)                     |
| 14                                                        | 4-Keto-myristinsäure . . . . .                                   | F: 87°                 | —                                                 | (141a), (83)            |
| 14                                                        | 13-Keto-myristinsäure . . . . .                                  | F: 73,5°               | —                                                 | (83)                    |
| 14                                                        | $\Delta^{13,14}$ -4-Keto-tetradecensäure . .                     | F: 79,5°               | —                                                 | (161)                   |
| 14/13                                                     | 3-Hydroxy-2-methyl-tridecensäure                                 | F: 38°                 | Bis(p-dimethyl-<br>aminophenyl)-<br>ureid F: 131° | (32)                    |
| 14/13                                                     | 9-Hydroxy-12-methyl-tridecan-<br>säure . . . . .                 | Kp <sub>1</sub> : 153° | —                                                 | (41)                    |
| 14/13                                                     | 9-Keto-12-methyl-tridecensäure                                   | F: 59,5°               | —                                                 | (81)                    |
| 14/13                                                     | 10-Keto-12-methyl-tridecensäure                                  | F: 55°                 | —                                                 | (81)                    |
| 14/12                                                     | 3-Hydroxy-2,3-dimethyl-laurin-<br>säure . . . . .                | flüss.                 | Bis-(p-dimethyl-ami-<br>nophenyl)ureid F: 101°    | (32)                    |
| 14                                                        | $\Delta^{2,3}$ -4-Keto-tetradecensäure . .                       | F: 113°                | —                                                 | (112)                   |
| 15                                                        | 3-Hydroxy-pentadecensäure . .                                    | F: 87°                 | —                                                 | (184)                   |
| 15                                                        | 2-Keto-pentadecensäure . . . .                                   | F: 68,5°               | Oxim F: 88,5°                                     | (4)                     |
| 15                                                        | 4-Keto-pentadecensäure . . . .                                   | F: 92,6°               | —                                                 | (54)                    |
| 15                                                        | 11-Keto-pentadecensäure. . . .                                   | F: 71°                 | —                                                 | (66)                    |
| 15                                                        | 14-Keto-pentadecensäure. . . .                                   | F: 79,4°               | —                                                 | (52)                    |
| 15                                                        | 2,4-Diketo-pentadecensäure . .                                   | F: 70°                 | —                                                 | (26)                    |
| 15                                                        | 2-Hydroxy-4-keto-pentadecan-<br>säure . . . . .                  | F: 92°                 | —                                                 | (29)                    |
| 15/14                                                     | 3-Hydroxy-3-methyl-myristin-<br>säure . . . . .                  | F: 27°                 | S-Benzyl-thiuronium-<br>salz F: 105°              | (32)                    |
| 15/14                                                     | 4-Hydroxy-4-methyl-myristin-<br>säure-lacton . . . . .           | Kp <sub>5</sub> : 181° | —                                                 | (41)                    |
| 15/14                                                     | 3-Hydroxy-2-methyl-myristin-<br>säure . . . . .                  | F: 50°                 | S-Benzyl-thiuronium-<br>salz F: 127,5°            | (32)                    |
| 15/14                                                     | 11-Keto-13-methyl-myristinsäure                                  | F: 61,5°               | —                                                 | (9)                     |
| 15                                                        | $\Delta^{2,3}$ -4-Keto-pentadecensäure . .                       | F: 116°                | S-Benzyl-thiuronium-<br>salz F: 138°              | (112)                   |
| 16                                                        | 3-Hydroxy-palmitinsäure. . . .                                   | F: 84,7°               | —                                                 | (184)                   |
| 16                                                        | 4-Hydroxy-palmitinsäure. . . .                                   | F: 79,6°               | Lacton F: 41,3°                                   | (103)                   |
| 16                                                        | 5-Hydroxy-palmitinsäure-lacton                                   | F: 30°                 | —                                                 | (161)                   |
| 16                                                        | 16-Hydroxy-palmitinsäure . . . .                                 | F: 95°                 | —                                                 | (23a)                   |
| 16                                                        | 2-Keto-palmitinsäure . . . . .                                   | F: 69°                 | —                                                 | (4)                     |
| 16                                                        | 4-Keto-palmitinsäure . . . . .                                   | F: 92°                 | Oxim F: 54°                                       | (141a),<br>(159), (103) |

Tabelle 6. (Fortsetzung.)

| Gesamt C-Zahl und<br>C-Zahl der längsten<br>geraden Kette | Name                                                       | Daten         | Derivat                                      | Literatur     |
|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|---------------|----------------------------------------------|---------------|
| 16                                                        | 5-Keto-palmitinsäure . . . . .                             | F: 88°        | —                                            | (161), (159)  |
| 16                                                        | 7-Keto-palmitinsäure . . . . .                             | F: 78°        | —                                            | (161), (159)  |
| 16                                                        | 8-Keto-palmitinsäure . . . . .                             | F: 78°        | Oxim Öl                                      | (161), (159)  |
| 16                                                        | 10-Keto-palmitinsäure . . . . .                            | F: 75,8°      | Semicarbazon F: 155°                         | (81)          |
| 16                                                        | 11-Keto-palmitinsäure . . . . .                            | F: 75°        | —                                            | (66)          |
| 16                                                        | 4,13-Diketo-palmitinsäure . . . .                          | F: 101°       | —                                            | (161)         |
| 16                                                        | 9,10-Dihydroxy-palmitinsäure . .                           | cis F: 87°    | —                                            | (180)         |
|                                                           |                                                            | trans F: 125° | —                                            | (57)          |
| 16                                                        | 6,16-Dihydroxy-palmitinsäure . .                           | F: 112°       | —                                            | (57)          |
| 16                                                        | 6-Keto-16-hydroxy-palmitinsäure                            | F: 91°        | —                                            | (57)          |
| 16                                                        | 9,10,16-Trihydroxy-palmitinsäure<br>d,l-erythro- . . . . . | F: 132°       | —                                            | (134), (14a)  |
| 16                                                        | 9,10,16-Trihydroxy-palmitinsäure<br>d,l-threo- . . . . .   | F: 104°       | —                                            | (14c)         |
| 16                                                        | 4,13-Diketo-palmitinsäure . . . .                          | F: 101°       | —                                            | (161)         |
| 16                                                        | Δ <sup>7,8</sup> -16-Hydroxy-octadecensäure                | F: 27°        | —                                            | (134), (14b)  |
| 16/15                                                     | 10-Keto-14-methyl-pentadecan-<br>säure . . . . .           | F: 69°        | —                                            | (81)          |
| 16/15                                                     | 12-Keto-14-methyl-pentadecan-<br>säure . . . . .           | F: 65,6°      | —                                            | (9)           |
| 16/14                                                     | 5-Keto-3,3-dimethyl-myristinsäure                          | ölig          | Dinitrophenyl-<br>hydrazon F: 85°            | (19)          |
| 16/14                                                     | 5-Keto-4,4-dimethyl-myristinsäure                          | F: 43°        | —                                            | (37)          |
| 16/14                                                     | 3-Hydroxy-2,3-dimethyl-myristin-<br>säure . . . . .        | F: 32°        | Bis(p-dimethyl-ami-<br>nophenyl)ureid F: 98° | (32)          |
| 17                                                        | 3-Hydroxy-heptadecensäure . . .                            | F: 91,3°      | —                                            | (184)         |
| 17/16                                                     | 11-Keto-15-methyl-palmitinsäure                            | F: 67,4°      | —                                            | (9)           |
| 17/16                                                     | 3-Hydroxy-3-methyl-palmitin-<br>säure . . . . .            | F: 40°        | Bis(p-dimethyl-ami-<br>nophenyl)ureid F: 99° | (32)          |
| 18                                                        | 2-Hydroxy-stearinsäure . . . . .                           | F: 91,8°      | Methylester F: 66,8°                         | (17a)         |
| 18                                                        | 3-Hydroxy-stearinsäure . . . . .                           | F: 89,6°      | —                                            | (184)         |
| 18                                                        | 6-Hydroxy-stearinsäure . . . . .                           | F: 83,2°      | Methylester F: 59,5°                         | (17a)         |
| 18                                                        | 7-Hydroxy-stearinsäure . . . . .                           | F: 79,4°      | Methylester F: 50,8°                         | (17a)         |
| 18                                                        | 8-Hydroxy-stearinsäure . . . . .                           | F: 84,5°      | Methylester F: 56,8°                         | (17a)         |
| 18                                                        | 9-Hydroxy-stearinsäure . . . . .                           | F: 77,2°      | Methylester F: 55,2°                         | (17a)         |
| 18                                                        | 10-Hydroxy-stearinsäure . . . . .                          | F: 80,6°      | Methylester F: 52,0°                         | (17a)         |
| 18                                                        | 11-Hydroxy-stearinsäure . . . . .                          | F: 78,2°      | Methylester F: 49,8°                         | (17a)         |
| 18                                                        | 12-Hydroxy-stearinsäure . . . . .                          | F: 78,0°      | Methylester F: 55,0°                         | (17a)         |
| 18                                                        | 13-Hydroxy-stearinsäure . . . . .                          | F: 78,3°      | Methylester F: 55,2°                         | (17a)         |
| 18                                                        | 14-Hydroxy-stearinsäure . . . . .                          | F: 78,4°      | Methylester F: 55,8°                         | (17a)         |
| 18                                                        | 15-Hydroxy-stearinsäure . . . . .                          | F: 75,6°      | Methylester F: 60,3°                         | (17a)         |
| 18                                                        | 16-Hydroxy-stearinsäure . . . . .                          | F: 79,2°      | Methylester F: 61,9°                         | (17a)         |
| 18                                                        | 17-Hydroxy-stearinsäure . . . . .                          | F: 77,8°      | Methylester F: 64,3°                         | (17a)         |
| 18                                                        | 18-Hydroxy-stearinsäure . . . . .                          | F: 99,8°      | Methylester F: 63,7°                         | (53), (17a)   |
|                                                           |                                                            |               | Acetylderivat F: 70,5°                       |               |
| 18                                                        | 4-Keto-stearinsäure . . . . .                              | F: 96,0°      | Semicarbazon F: 126°                         | (150), (141a) |
| 18                                                        | 5-Keto-stearinsäure . . . . .                              | F: 87,6°      | Methylester F: 54,4°                         | (17a)         |

Tabelle 6. (Fortsetzung.)

| Gesamt-C-Zahl und<br>C-Zahl der längsten<br>geraden Kette | Name                                                  | Daten                        | Derivat                                         | Literatur             |
|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------|
| 18                                                        | 6-Keto-stearinsäure . . . . .                         | F: 87,0°                     | Methylester F: 47,4°<br>Oxim F: 61,0°           | (159), (74),<br>(17a) |
| 18                                                        | 7-Keto-stearinsäure . . . . .                         | F: 82,8°                     | Methylester F: 48,6°                            | (17a)                 |
| 18                                                        | 8-Keto-stearinsäure . . . . .                         | F: 82,0°                     | Methylester F: 46,6°                            | (17a)                 |
| 18                                                        | 9-Keto-stearinsäure . . . . .                         | F: 81,9°                     | Methylester F: 48,1°<br>Amid F: 79,0°           | (160)<br>(17a)        |
| 18                                                        | 10-Keto-stearinsäure . . . . .                        | F: 82,4°                     | Methylester F: 46,5°<br>Semicarbazone F: 122,0° | (81), (17a)           |
| 18                                                        | 11-Keto-stearinsäure . . . . .                        | F: 83,5°                     | Methylester F: 47,0°                            | (17a)                 |
| 18                                                        | 12-Keto-stearinsäure . . . . .                        | F: 82,5°                     | Methylester F: 45,7°                            | (146), (17a)          |
| 18                                                        | 13-Keto-stearinsäure . . . . .                        | F: 84,0°                     | Methylester F: 48,4°                            | (17a)                 |
| 18                                                        | 14-Keto-stearinsäure . . . . .                        | F: 82,5°                     | Methylester F: 49,6°                            | (17a)                 |
| 18                                                        | 15-Keto-stearinsäure . . . . .                        | F: 83,0°                     | Methylester F: 53,7°                            | (17a)                 |
| 18                                                        | 16-Keto-stearinsäure . . . . .                        | F: 78,5°                     | Methylester F: 55,5°                            | (17a)                 |
| 18                                                        | 17-Keto-stearinsäure . . . . .                        | F: 88,6°                     | Methylester F: 56,8°                            | (17a)                 |
| 18                                                        | $\Delta^{8,9}$ -10-Hydroxy-octadecensäure             | F: 22°                       | —                                               | (205a)                |
| 18                                                        | 6,7-Dihydroxy-stearinsäure . .                        | cis F: 115°<br>trans F: 122° | —                                               | (180)                 |
| 18                                                        | 9,10-Dihydroxy-stearinsäure . .                       | cis F: 95°<br>trans F: 132°  | —                                               | (180)                 |
| 18                                                        | 12,13-Dihydroxy-stearinsäure . .                      | trans F: 129°                | —                                               | (180)                 |
| 18                                                        | 6,7-Diketo-stearinsäure . . . . .                     | F: 98°                       | —                                               | (180)                 |
| 18                                                        | 9-Hydroxy-10-keto-stearinsäure                        | F: 74°                       | Semicarbazone F: 152°                           | (113)                 |
| 18                                                        | 10-Hydroxy-9-keto-stearinsäure                        | F: 75,5°                     | Semicarbazone F: 138,5°                         | (113)                 |
| 18                                                        | $\Delta^{16,17}$ -8-Keto-octadecensäure . .           | F: 78,9°                     | Oxim F: 113,5°                                  | (106b)                |
| 18                                                        | $\Delta^{17,18}$ -8-Keto-octadecensäure . .           | F: 73°                       | Semicarbazone F: 103°                           | (106b)                |
| 18/17                                                     | 10-Keto-16-methyl-heptadecan-<br>säure . . . . .      | F: 72°                       | —                                               | (81)                  |
| 18/17                                                     | 13-Keto-14-methyl-heptadecan-<br>säure . . . . .      | F: 46,8°                     | —                                               | (174b)                |
| 18/17                                                     | 13-Keto-15-methyl-heptadecan-<br>säure . . . . .      | F: 54,8°                     | —                                               | (174a)                |
| 18/17                                                     | 13-Keto-16-methyl-heptadecan-<br>säure . . . . .      | F: 77,2°                     | —                                               | (180a)                |
| 19                                                        | 3-Hydroxy-nonadecansäure . . .                        | F: 95,3°                     | —                                               | (184)                 |
| 19                                                        | 19-Hydroxy-nonadecansäure . . .                       | F: 91,5°                     | Acetylderivat F: 70,2°                          | (53)                  |
| 19                                                        | 10-Keto-nonadecansäure . . . . .                      | F: 87°                       | Amid F: 83°                                     | (160)                 |
| 19/18                                                     | 3-Hydroxy-3-methyl-stearinsäure                       | F: 42°                       | Bis(p-dimethylamino-<br>phenyl)ureid, F: 89°    | (32)                  |
| 19/18                                                     | 4-Hydroxy-4-methyl-stearin-<br>säure-lacton . . . . . | F: 46,7°                     | —                                               | (45)                  |
| 19/18                                                     | 5-Keto-3-methyl-stearinsäure . .                      | F: 56,4°                     | —                                               | (177)                 |
| 19/18                                                     | 7-Keto-10-methyl-stearinsäure . .                     | F: 39,3°                     | Semicarbazone F: 98,6°                          | (152)                 |
| 19/18                                                     | 9-Keto-10-methyl-stearinsäure . .                     | F: 25°                       | Semicarbazone 86,4°                             | (166a)                |
| 19/18                                                     | 10-Keto-15-methyl-stearinsäure                        | F: 47°                       | —                                               | (42)                  |
| 19/18                                                     | 10-Keto-16-methyl-stearinsäure .                      | F: 54°                       | —                                               | (42)                  |
| 19/18                                                     | 10-Keto-17-methyl-stearinsäure .                      | F: 74,5°                     | Semicarbazone F: 97,7°                          | (32)                  |
| 19/18                                                     | 13-Keto-14-methyl-stearinsäure .                      | F: 41°                       | —                                               | (174b)                |
| 19/17                                                     | 9-Keto-15-äthyl-heptadecansäure                       | F: 44,2°                     | Amid F: 81,1°                                   | (40)                  |
| 19/11                                                     | 3-Hydroxy-3-octyl-undecansäure                        | F: 60,5°                     | —                                               | (32)                  |

Tabelle 6. (Fortsetzung.)

| Gesamt-C-Zahl und<br>C-Zahl der längsten<br>geraden Kette | Name                                                         | Daten         | Derivat                | Literatur |
|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------|------------------------|-----------|
| 20                                                        | 3-Hydroxy-arachinsäure . . . . .                             | F: 93,4°      | —                      | (184)     |
| 20                                                        | 20-Hydroxy-arachinsäure . . . . .                            | F: 97,8°      | Acetylderivat F: 77°   | (53)      |
| 20                                                        | 6-Keto-arachinsäure . . . . .                                | F: 89°        | Methylester F: 55°     | (74)      |
| 20                                                        | 11,12-Dihydroxy-eicosansäure . . . . .                       | F: 130°       | —                      | (102a)    |
| 21                                                        | 3-Hydroxy-heneicosansäure . . . . .                          | F: 98,1°      | —                      | (184)     |
| 21                                                        | 21-Hydroxy-heneicosansäure . . . . .                         | F: 93°        | Acetylderivat F: 74,2° | (53)      |
| 21                                                        | $\Delta^{12,13}$ -4-Hydroxy-heneicosensäure-lacton . . . . . | transF: 42°   | —                      | (161)     |
| 21                                                        | $\Delta^{12,13}$ -4-Keto-heneicosensäure . . . . .           | transF: 82,5° | —                      | (161)     |
| 22                                                        | 3-Hydroxy-behensäure . . . . .                               | F: 96°        | —                      | (184)     |
| 22                                                        | 6-Keto-behensäure . . . . .                                  | F: 93°        | —                      | (74)      |
| 22                                                        | 10-Keto-behensäure . . . . .                                 | F: 99°        | Amid F: 99°            | (160)     |
| 22                                                        | 13,14-Dihydroxy-behensäure . . . . .                         | cis F: 100°   | —                      | (180)     |
|                                                           |                                                              | transF: 133°  | —                      |           |
| 23                                                        | 3-Hydroxy-tricosansäure . . . . .                            | F: 100,9°     | —                      | (184)     |
| 23                                                        | $\Delta^{22,23}$ -13-Keto-tricosensäure . . . . .            | F: 86,7°      | —                      | (183)     |
| 24                                                        | 2-Hydroxy-lignocerinsäure . . . . .                          | F: 100°       | —                      | (10)      |
| 24                                                        | 3-Hydroxy-lignocerinsäure . . . . .                          | F: 98,9°      | —                      | (184)     |
| 24                                                        | 6-Keto-lignocerinsäure . . . . .                             | F: 96°        | Methylester F: 83°     | (74)      |
| 24                                                        | 13-Keto-lignocerinsäure . . . . .                            | F: 95°        | —                      | (10)      |
| 24/23                                                     | 12-Keto-22-methyl-tricosansäure . . . . .                    | F: 88,1°      | —                      | (9)       |
| 24/22                                                     | 10-Keto-20-äthyl-docosansäure . . . . .                      | F: 67,8°      | —                      | (46)      |
| 25/24                                                     | 5-Keto-3-methyl-lignocerinsäure . . . . .                    | F: 72,8°      | —                      | (175a)    |
| 25/24                                                     | 9-Keto-23-methyl-lignocerinsäure . . . . .                   | F: 88,4°      | —                      | (9)       |
| 25/24                                                     | 10-Keto-14-methyl-lignocerinsäure . . . . .                  | F: 61,8°      | —                      | (41)      |
| 25/24                                                     | 11-Keto-12-methyl-lignocerinsäure . . . . .                  | F: 48,4°      | —                      | (174b)    |
| 25/24                                                     | 6-Hydroxy-6-methyl-lignocerinsäure . . . . .                 | F: 47,3°      | —                      | (42)      |
| 26/25                                                     | 9-Keto-24-methyl-pentacosansäure . . . . .                   | F: 92,5°      | —                      | (9)       |
| 26                                                        | 8-Keto-hexacosansäure . . . . .                              | F: 98,5°      | Methylester F: 70°     | (74)      |
| 26/24                                                     | (+)-2(l),9(d)-Dimethyl-7-keto-tetracosansäure . . . . .      | F: 40°        | —                      | (177)     |
| 26/24                                                     | (+)-2(l),9(l)-Dimethyl-7-keto-tetracosansäure . . . . .      | F: 58°        | —                      | (177)     |
| 27/26                                                     | d,l-2-Methyl-7-keto-hexacosansäure . . . . .                 | F: 85,4°      | —                      | (174c)    |
| 27/26                                                     | (+)-l-2-Methyl-7-keto-hexacosansäure . . . . .               | F: 79,4°      | —                      | (176)     |
| 28/27                                                     | (-)-d-3-Methyl-5-keto-heptacosansäure . . . . .              | F: 77,9°      | —                      | (176)     |
| 30                                                        | 16-Keto-melissinsäure . . . . .                              | F: 104°       | —                      | (162)     |
| 32                                                        | 13-Keto-dotriacontansäure . . . . .                          | F: 105°       | Oxim F: 57°            | (51a)     |
| 34                                                        | 2-Hydroxy-tetatriacontansäure . . . . .                      | F: 109°       | —                      | (83)      |
| 34                                                        | 13-Keto-tetatriacontansäure . . . . .                        | F: 107,7°     | —                      | (83)      |
| 35/34                                                     | 18-Keto-33-methyl-tetatriacontansäure . . . . .              | F: 100,6°     | —                      | (9)       |
| 42                                                        | 13-Keto-dotetracosansäure . . . . .                          | F: 110°       | —                      | (162)     |
| 46                                                        | 13-Keto-hexatetracosansäure . . . . .                        | F: 115°       | —                      | (162)     |

eine Form irreversibel in die höher schmelzende Form um, so daß bei Fettsäuren normalerweise nur *ein* Schmelzpunkt auftritt. Bei Äthyl-

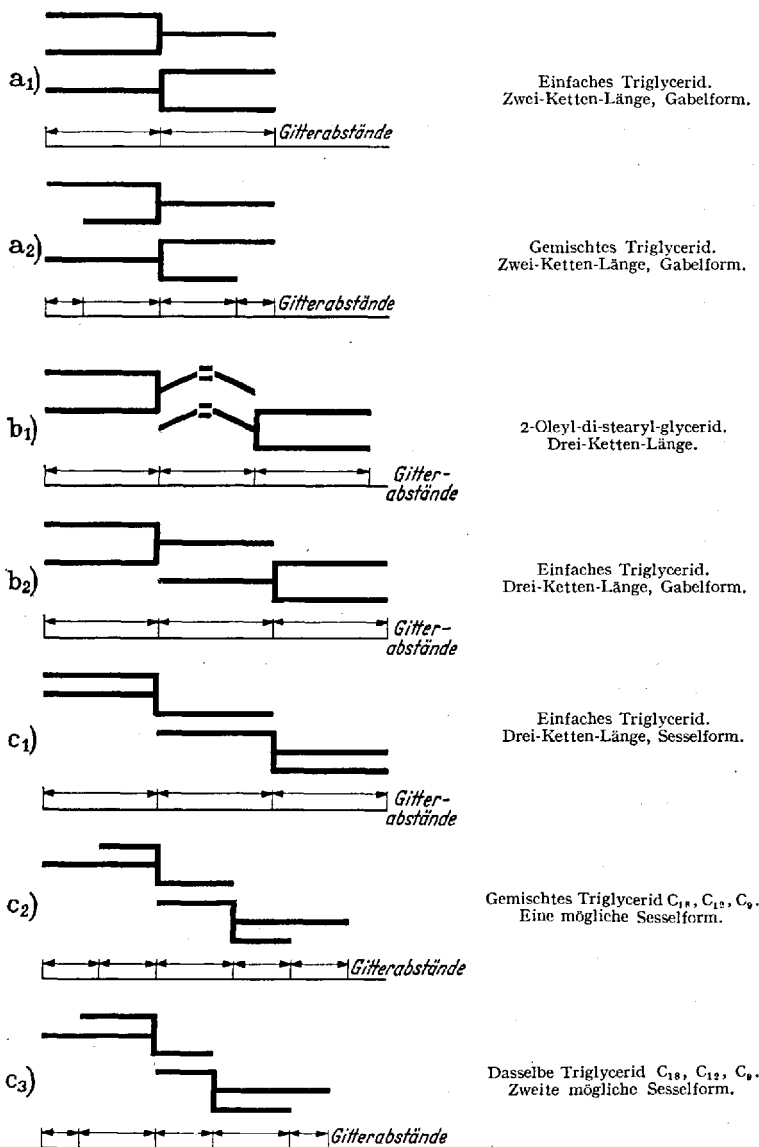


Abb. 1. Assoziationen von Glycerid-Molekülen im Kristallgitter.

estern und Triglyceriden treten dagegen mehrere Modifikationen auf: meist drei, manchmal vier mit verschiedenen Schmelzpunkten, von MALKIN als  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\beta'$ - und  $\gamma$ -Formen bezeichnet. Man erhält sie durch

rasches Unterkühlen der Schmelzen [MALKIN, MEARA (130); CARTER, MALKIN (39)].

Die verschiedenen Formen haben definierte Übergangstemperaturen. Das heißt, sie schmelzen beim Schmelzpunkt ihrer Modifikation, werden kurz darüber beim Übergangspunkt wieder fest, um beim Schmelzpunkt der nächst höheren Modifikation wieder zu schmelzen usw. Thermoelektrisch gemessene Erwärmungskurven im Zeit-Temperatur-Diagramm zeigen dementsprechend einen treppenartigen Verlauf [DAUBERT, CLARKE (65)]. Näheres siehe im Buch von BAILEY (12b).

Die verschiedenen Formen zeigen röntgenographisch verschiedenen Krystallbau, der auf verschiedener Assoziation der Triglyceridmoleküle zu verschiedenen Grundeinheiten beruht. Die Existenz dieser Assoziationseinheiten, die auch bei vielen anderen Substanzen bekannt sind, hängt von der Temperatur ab. Die zur Umwandlung der Grundkrystalle der Modifikationen nötige Energiezufuhr drückt sich im Treppenaufbau der Erwärmungskurven aus.

Für die einfachen Triglyceride nehmen CLARKSON und MALKIN (55) Aggregate aus Gabelformen an (Zweikettenlänge, Abb. 1 a<sub>1</sub>). Gemischte Triglyceride zeigen Abweichungen (a<sub>2</sub>); für 2-Oleyl-di-stearyl-glycerid konnten FILER (75) und LUTTON (125) daneben 3fache Kettenlänge feststellen (Abb. 1, b<sub>1</sub>).

Da gemischte Triglyceride röntgenographisch noch andere Linien zeigen, hat LUTTON (126) eine weitere Form, die Schaufel- oder Sesselform eingeführt (Abb. 1, c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub> und c<sub>3</sub>), wodurch sich die meisten restlichen Linien der Röntgendiagramme deuten lassen. Linien, die eine Länge der Grundkrystallite von vier Fettsäuren anzeigen, werden als verdoppelte Strukturen von Zwei-Kettenlängen aufgefaßt.

### 9. Schmelzpunkte in homologen Reihen.

Die im folgenden gezeigten Regelmäßigkeiten in homologen Reihen gelten nicht nur für Fettsäuren, sondern für alle homologen Reihen mit wachsender Paraffinkette.

Die von den gesättigten Fettsäuren her bekannte Kurve der Schmelzpunkte homologer Fettsäuren ergibt sich meist auch bei substituierten und bei ungesättigten Fettsäuren (Abb. 2 und 3); jedoch zeigen die Anfangsglieder je nach Substituenten Abweichungen.

Da in der Literatur für die gleiche Verbindung manchmal verschiedene Schmelzpunkte angegeben sind, wurden in den folgenden Kurven immer die für die Nachbarhomologen ungefähr passenden eingesetzt, soweit sich aus dem vorhandenen Material überhaupt eine geometrisch geordnete Kurve zeichnen ließ. Dieses Verfahren ist an sich unzulässig, scheint jedoch unentbehrlich, bis alle Daten genügend genau bekannt

sind. Es hat sich gezeigt, daß mit zunehmender Sauberkeit der Verbindungen tatsächlich alle wirklich reinen homologen Reihen regelmäßige Schmelzpunktskurven ergeben.

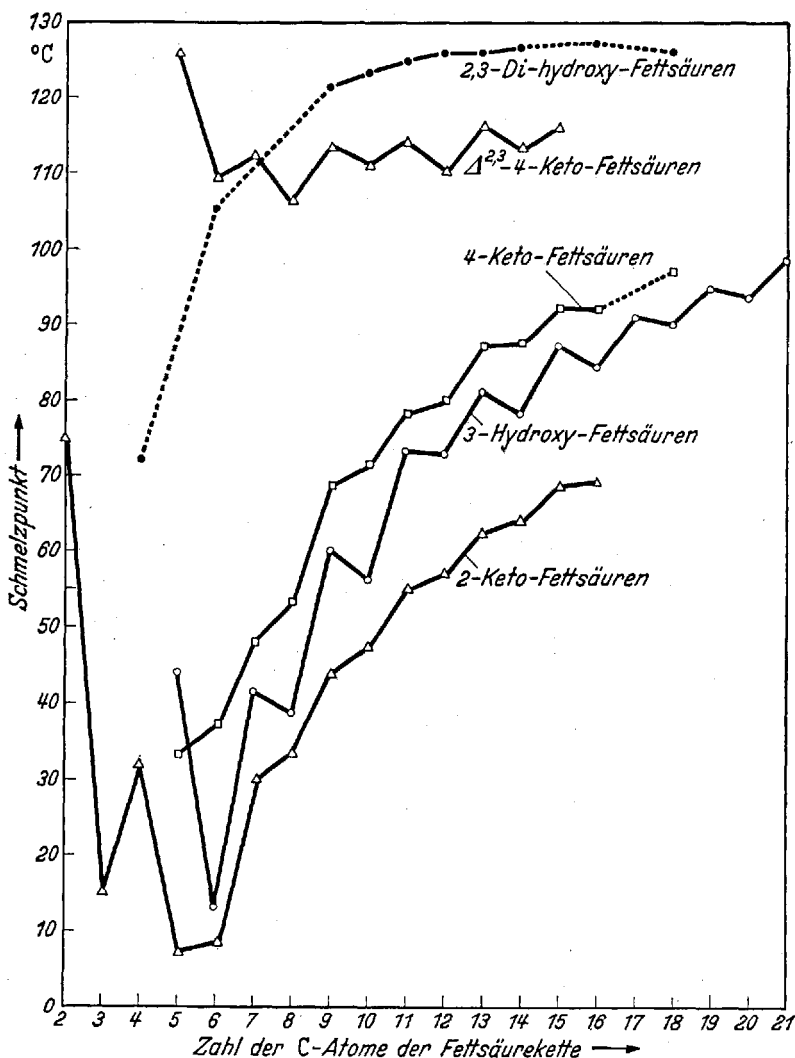


Abb. 2. Schmelzpunkte von Keto- und Hydroxy-Fettsäuren in Abhängigkeit von der Kettenlänge.

Alle Schmelzpunktskurven zeigen bei den ersten Gliedern Unregelmäßigkeiten, da im Anfang, vor allem bei Hydroxy- und Keto-fettsäuren, die Substituenten mehr Einfluß auf den Schmelzpunkt haben als die Paraffinkette. Man sieht aus den vorhandenen Kurven, daß

Versuche, auch die niederen Glieder der Schmelzpunktsreihe in generelle Formeln einzubeziehen, wie das im einfachsten Fall der gewöhnlichen Fettsäuren wenigstens für die mittleren und höheren Glieder gelingt, schwierig sind.

Mit steigendem Molekulargewicht überwiegt in einer homologen Reihe der Einfluß der Paraffinkette. Deswegen tendieren alle Schmelzpunktskurven substituierter Paraffinreihen einem ähnlichen Grenzwert von etwa 100 bis 135° zu [TIMMERMANNS (192)]. Das kommt schön in den Abb. 2 und 3 zum Ausdruck.

VON KING und GARNER (113) wurden für verschiedene Paraffinreihen solche Konvergenztemperaturen der Schmelzpunkte festgestellt. Sie lassen sich aus der spezifischen Wärme in festem und flüssigem Zustand und aus der Krystallisationswärme je  $\text{CH}_2$  und je reaktiver Endgruppe näherungsweise errechnen. Solche Konvergenztemperaturen der Schmelzpunkte sind:

Tabelle 7.

|              |                                     |
|--------------|-------------------------------------|
| 112 bis 115° | für gerade und ungerade Fettsäuren, |
| 135°         | für Paraffine,                      |
| 121°         | für Äthylester der Fettsäuren,      |
| 109°         | für Methylester der Fettsäuren,     |
| 123°         | für Dicarbonsäuren,                 |
| 126°         | für 2,3-Dihydroxy-fettsäuren.       |

Die Konvergenztemperaturen werden meist bei 30 bis 40  $\text{CH}_2$ -Gruppen erreicht, bei 2,3-Dihydroxy-fettsäuren und  $\Delta^{2,3}$ -4-Keto-fettsäuren schon nach 10  $\text{CH}_2$ -Gruppen.

Die Kurve der 3-Hydroxy-fettsäuren (=  $\beta$ -Oxy-fettsäuren) nach Abb. 2 ist nach genauen Werten einer noch unveröffentlichten Arbeit von STENHAGEN und SKOGH (184) gezeichnet. Die 2-Alkyl-stearinsäuren (Abb. 3) sind einer vorläufigen Mitteilung von WEITZEL und THOMAS (211) und privaten Angaben von WEITZEL entnommen.

Die Schmelzpunktskurven von 2-Keto-fettsäuren, 4-Keto-fettsäuren und 3-Hydroxy-fettsäuren liegen der Kette normaler Fettsäuren fast parallel (Abb. 2). Ihre Schmelzpunktskurven sind nur um 10 bis 20° nach oben verschoben. Dagegen zeigen die Kurven von  $\Delta^{2,3}$ -4-Keto-fettsäuren und von 2,3-Dihydroxy-fettsäuren keine Parallelität zu den Kurven der Normalfettsäuren. Während  $\Delta^{2,3}$ -4-Keto-fettsäuren von  $\text{C}_5$  bis  $\text{C}_{15}$  lückenlos zwischen 106 und 126° schmelzen, aber noch die von den normalen Fettsäuren her bekannten Oszillationen zwischen geraden und ungeraden C-Zahlen zeigen, variieren die Schmelzpunkte der 2,3-Dihydroxy-fettsäuren (Racem-Gemische, deren Zugehörigkeit zur Erythro- oder Threo-reihe vorerst unbekannt ist) zwischen  $\text{C}_9$  und  $\text{C}_{18}$  gar nicht und zeigen auch keine sichtbare Oscillation zwischen gerade und ungerade. Die Erklärung ist wohl darin zu suchen, daß bei den

Anfangsgliedern der Reihe der schmelzpunktserhöhende Einfluß der Sauerstoffgruppen den Einfluß der kleinen Paraffingruppen so überwiegt, daß dieser nicht zur Geltung kommt. Der Einfluß der Paraffinkette auf den Schmelzpunkt zeigt sich erst bei höheren Gliedern, bei denen die Schmelzpunktsoscillation zwischen geraden und ungeraden

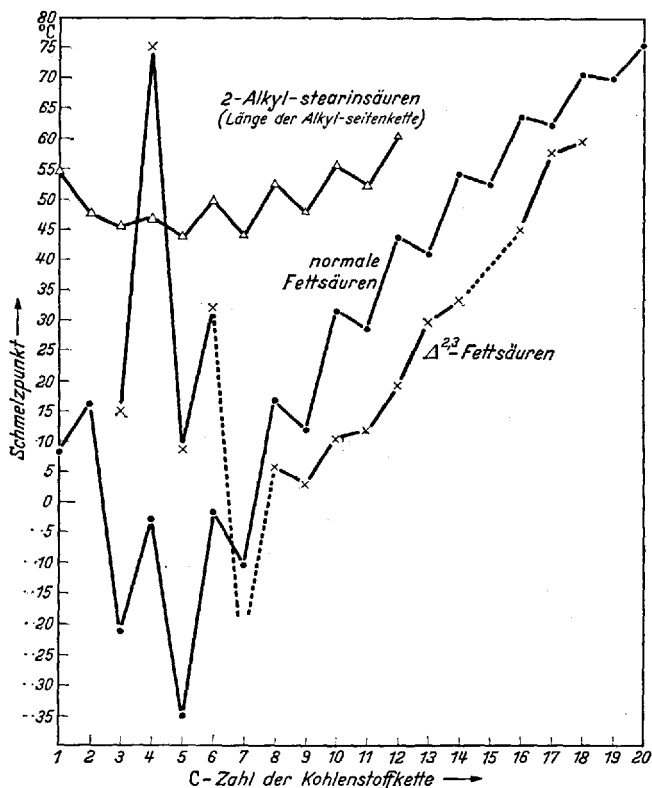


Abb. 3. Schmelzpunkte von gesättigten n-Fettsäuren im Vergleich zu  $\Delta^{2,3}$ -ungesättigten. Schmelzpunkte von 2-Alkyl-stearinsäuren.

Gliedern bereits innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Schmelzpunktsbestimmungen liegt.

Die Kurve der 2,3-ungesättigten Fettsäuren gibt die Daten der von TULUS (195) aus Malonsäure und Aldehyden dargestellten Säuren, von denen es noch unsicher ist, ob sie cis- oder trans-Konfiguration haben. Die Schmelzpunkte sind annähernd so, als sei ihre Kette um zwei C-Atome kürzer als die der entsprechenden gesättigten Fettsäuren. Es liegen deshalb wahrscheinlich cis-Verbindungen vor, so wie auch der Schmelzpunkt der  $C_{18}$ -cis-Ölsäure einer tatsächlichen Kettenlänge von 9 C-Atomen entspricht. Die Werte der 2-Alkylfettsäuren sind einer Arbeit von THOMAS, WEITZEL u. Mitarb. (211), (212a) entnommen.

### 10. Einfluß der Position eines Substituenten auf den Schmelzpunkt.

In Abb. 4 ist versucht, den Einfluß der Lage einer Ketogruppe in einer Fettsäure auf den Schmelzpunkt darzustellen. Die Kurven sind noch lückenhaft, aber man sieht deutlich, daß bei Undecylsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure jeweils die 4-Keto-säure (=  $\gamma$ -Keto-säure) den höchsten Schmelzpunkt hat, während 2-Keto-fettsäuren und die Fettsäuren, bei denen die Ketogruppe in der Mitte der Paraffinkette

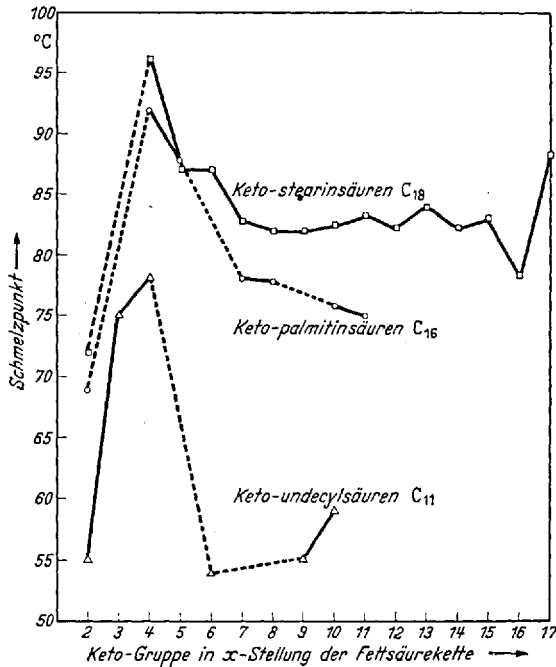


Abb. 4. Schmelzpunkte von Keto-undecylsäuren, Keto-palmitinsäuren und Keto-stearinsäuren in Abhängigkeit von der Stellung der Keto-Gruppe.

steht, die niedrigsten Schmelzpunkte haben. Es ist vorläufig unbekannt, worauf der erhöhte Schmelzpunkt der 4-Keto-säuren beruht. Die Werte der meisten Keto-C<sub>18</sub>-säuren, ebenso die der Hydroxy-C<sub>18</sub>-säuren sind einer neuen Arbeit von BERGSTRÖM u. Mitarb. (17a) entnommen.

Die Schmelzpunktskurven der verschiedenen Hydroxy-stearinsäuren (Abb. 5) und der vorerst lückenhaften Kurve der Hydroxy-palmitinsäuren zeigen annähernd Muldenform. Säuren mit der Hydroxylgruppe am Anfang oder Ende der Fettsäurekette zeigen höhere Schmelzpunkte als Säuren mit der Hydroxylgruppe in der Mitte der Paraffinkette. Im Gegensatz zu den Ketofettsäuren zeigen die Hydroxyfettsäuren bei Stellung der Hydroxylgruppe in 4 kein Schmelzpunktmaximum.

Den Einfluß der Stellung von Methyl-Seitengruppen auf die Schmelzpunkte von Methyl-lignocerinsäure ( $C_{24+1}$ ) und Methyl-stearinsäure ( $C_{18+1}$ )

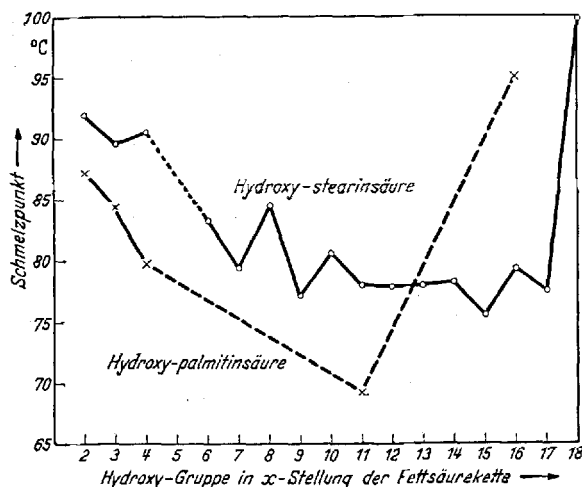


Abb. 5. Schmelzpunkte von Hydroxy-palmitinsäuren und Hydroxy-stearinsäuren in Abhängigkeit von der Stellung des Hydroxyls.

sieht man aus der vorläufig inkompletten Abb. 6, deren Daten teilweise aus einer Arbeit von WEITZEL u. Mitarb. (212) stammen.

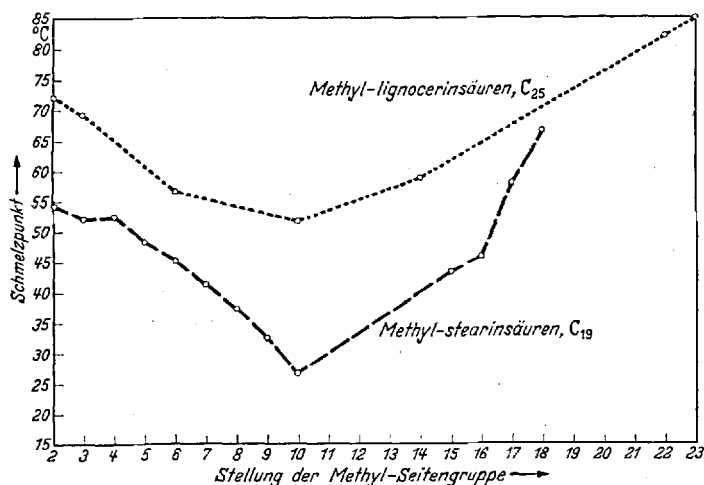


Abb. 6. Schmelzpunkte von Methyl-stearinsäuren und Methyl-lignocerinsäuren in Abhängigkeit von der Stellung des Methyls.

Auch diese Kurve zeigt ausgesprochene Muldenform: starke Schmelzpunktserniedrigung durch mittelständige Methylgruppen, schwächere durch am Anfang oder am Ende der Paraffinkette stehende.

Den Einfluß der Wanderung der Carboxylgruppe an der der Fettsäure zugrunde liegenden Paraffinkette zeigt Abb. 7. Durch Wandern

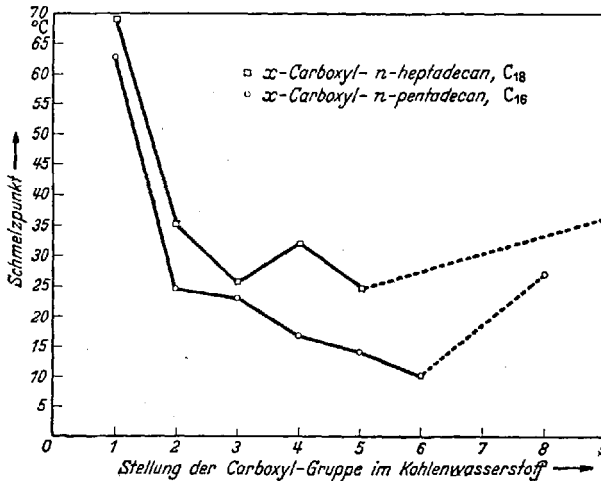


Abb. 7. Schmelzpunkte von Hexadecansäuren und Octadecansäuren in Abhängigkeit von der Stellung des Carboxyls.

der Carboxylgruppe aus der 1-Stellung des Paraffins (normale Fettsäure) zur 2-Stellung (2-Methyl-fettsäure) wird der Schmelzpunkt beträchtlich erniedrigt. Mit weiterer Entfernung der Carboxylgruppe vom Ende der Paraffinkette sinkt der Schmelzpunkt noch weiter, steigt aber leicht wieder an, wenn die Carboxylgruppe sich der Mitte der Paraffinkette nähert (symmetrische Di-alkyl-essigsäure); (87), (178). Das von der Mitte bis zum Ende der Paraffinkette folgende Kurvenstück ist aus Symmetriegründen identisch mit der ersten Hälfte. Die Kurve der carboxylsubstituierten Paraffine zeigt Doppelmuldenform.

Ebenfalls Muldenform zeigt die Kurve der Stearinsäuren mit einer Doppelbindung (Abb. 8). Die höchsten Schmelzpunkte haben die Säuren mit der Doppelbindung am Anfang und Ende der Paraffinkette, den niedrigsten die mit einer mittelständigen, wie Ölsäure. Die ausgesprochene Muldenform der Kurve gilt nur für die Schmelzpunkte der

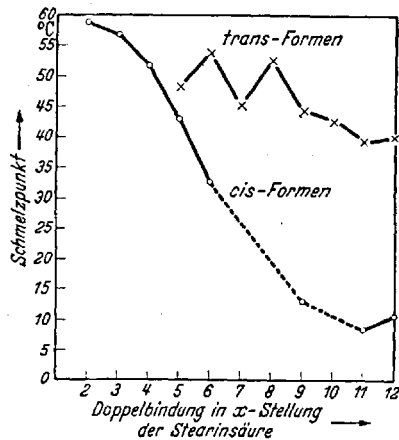


Abb. 8. Schmelzpunkte von n-Octadecensäuren in Abhängigkeit von der Stellung der Doppelbindung.

cis-Formen. In dieser Reihe hat jede Fettsäure etwa den Schmelzpunkt derjenigen gesättigten Fettsäure, die der Kettenlänge von der Doppelbindung bis zum entfernteren Molekülende entspricht. Demgegenüber sind die Schmelzpunkte der trans-Reihe nur wenig erniedrigt, da durch die trans-Stellung an der Doppelbindung die Gesamtkette nur wenig verkürzt wird. Die Kettenverkürzung ist für alle trans-Fettsäuren ungefähr dieselbe, so daß, wie man aus Abb. 8 sieht, sich ihre Schmelzpunkte viel weniger voneinander unterscheiden als die der cis-Reihe.

### 11. Methodisch-analytisches.

Zur Trennung und Reindarstellung von Fettsäuren wird die fraktionierte Krystallisation bei tiefer Temperatur aus Aceton und Methanol benutzt. Bei  $-30^{\circ}$  scheiden sich die gesättigten, bei  $-40$  bis  $-80^{\circ}$  alle ungesättigten Fettsäuren krystallisiert aus [SMITH, BROWN (173), (171), (33)]. Kühl-, Umkrystallisier- und Filtriervorrichtungen für diese Temperaturen sind in USA. zu kaufen. Die Löslichkeitskurven von Fettsäuren in organischen Lösungsmitteln bis  $-70^{\circ}$  finden sich bei FOREMAN, BROWN (82). Ölsäure-Triglyceride und Triglyceride hoher Jodzahl lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Furfurol trennen [KENYON, GLOYER, GEORGIAN (111)].

Tetrahydrofuran (Kp:  $65^{\circ}$ , mit  $H_2O$  mischbar) wird von CREMER und SCHUHLER (56b) als Lösungsmittel für Lipide in der Biochemie empfohlen. Über die Anwendung von Tetranitromethan zur Differenzierung von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren siehe KAUFMANN (107a). Gesättigte und ungesättigte Fettsäuren lassen sich durch 85% Alkohol trennen [ALPAR (5a)]. Literatur über die trennscharfe Vakuumfraktionierung kleiner Fettsäuremengen siehe bei SCHUWIRTH (169b). Literatur über chromatographische Trennung von Fettsäuren findet sich bei LOVERN (124a). Im Gegensatz zur Aminosäurechromatographie ergaben sich bei Fettsäuren bis jetzt keine befriedigenden Resultate [s. HOLMAN, HAGDAHL (101b)]. Dagegen scheint aussichtsreich zur Trennung auch höherer Fettsäuren die Methode der counter-current distribution. CRAIG (57a) konnte kleine Mengen  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$ -Fettsäuren unter Benutzung von 2,2,4-Trimethylpentan als der einen Phase und 50% Methanol + 50% Formamid als der anderen Lösungsphase mit 60 Trennröhrchen voneinander trennen.

Zur Kennzeichnung der Fettsäuren werden immer mehr physikalische Eigenschaften herangezogen: Röntgenkrystallanalysen, RAMAN-Spektren, Löslichkeitskurven [Zusammenfassungen bei MARKLEY (132) und RALSTON (156)]. Ultravioletspektroskopie erlaubt Unterscheidung von Linolsäure (absorbiert bei  $234 m\mu$ ) und Linolensäure (268 und  $234 m\mu$ ); HILDITCH, RILEY (101); BALDWIN, DAUBERT (13); KAUFMANN (109). Auch die Absorptionsspektren der Bromanlagerungsprodukte lassen sich für

analytische Zwecke verwenden [DANN (57c)]. Von STENHAGEN und STÄLLBERG (182) wurden zur Konstitutionsuntersuchung verzweigter Fettsäuren Spreitungseigenschaften monomolekularer Oberflächenfilme auf verdünnter HCl nach ADAM (2) herangezogen, da Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte bei Fettsäuren häufig nicht genügend eindeutig sind.

Zusammenhänge zwischen Schmelzpunkt, Spreitungseigenschaften und der biologischen Verbrennbarkeit von Fettsäuren wurden von THOMAS, WEITZEL und Mitarbeitern (211) gefunden. Nach SCHULTE (169) lassen sich normale unverzweigte Fettsäuren durch ihre Veresterungsgeschwindigkeiten unterscheiden; ebenso durch die Verseifungsgeschwindigkeiten ihrer Amide.

Zur Identifizierung und Fraktionierung auch flüssiger Fettsäuren wurde von BREUSCH und ULUSOY (27) die Kondensation mit dem von ZETZSCHE und RÖTTGER (215) dargestellten Bis-(p-dimethylaminophenyl)-carbodiimid eingeführt. Die durch bloßes Erwärmen der ätherischen Lösungen von Base und Fettsäuren entstehenden Ureide sind durchweg kristallisiert. Die Löslichkeiten der Fettsäureamide wurden von RALSTON, HOERR, POOL (154) bestimmt. Zahlreiche substituierte Alkylamide der Ölsäure und der 9,10-Dihydroxy-stearinsäure wurden von ROE, SCANLAN, SWERN (163a) dargestellt. Para-halogenphenacyl-ester der Fettsäuren wurden von MOSES und REID (139) untersucht. S-Benzyl-thiuronium-salze der Fettsäuren, die leicht zu erhalten, aber schwer umzukristallisieren sind, haben sich zur Identifikation von Fettsäuren bewährt, ergeben allerdings in homologen Reihen fast identische Schmelzpunkte. RALSTON und MCCORCLE (155) schlagen als Derivate Salze von 4,4'-Diamino-diphenylmethan vor. GILMAN und FORD (85) versuchten eine große Zahl von Substanzen als mögliche Derivate zur Charakterisierung und Unterscheidung von Fettsäuren, von denen sich am besten die N-Acyl-p-toluolsulfonamide und die N-Acyl-carbazole bewährt haben.

Kein Derivat ist für alle Zwecke ideal geeignet. Neben der Bedingung der leichten Darstellbarkeit ohne hohes Erhitzen der Fettsäuren und der möglichststen Vermeidung von Säurechloriden als Zwischenstufe in der Darstellung (mit Rücksicht auf empfindliche ungesättigte Säuren) ist vor allem die Hauptbedingung kaum je erfüllt, daß die Derivate der praktisch wichtigen Säuren  $C_{14}$  bis  $C_{20}$  in Schmelzpunkt und Löslichkeit so weit auseinander liegen, daß sie leicht und annähernd quantitativ zu trennen und aus Gemischen schmelzpunktsrein darzustellen sind, und daß nahestehende Homologe genügende Mischschmelzpunktsdepressionen geben.

Die Schmelzpunktskurven binärer Fettsäuregemische wurden als analytisches Hilfsmittel für viele Beispiele bestimmt [SMITH (172)]; SCHUETTE, VOGEL (168); GRONDAL, ROGERS (88) u. a.; Zusammenfassung

und Kurven bei MARKLEY (132) und RALSTON (156). Während Gemische von gesättigten und ungesättigten Säuren oder von geradzahligen und ungeradzahligen ein Eutektikum zeigen, findet man bei binären Gemischen von zwei geradzahligen gesättigten Fettsäuren immer zwei scharfe Eutektika. Die Schmelzpunktskurve besteht in solchen Fällen aus drei Segmenten.

### Literatur.

1. ABRAHAM, E. P., E. L. MOWAT and I. C. SMITH: Effect of alkyl groups on addition of hydrogen bromide to double bonds. *J. chem. Soc.* **1937**, 948.
2. ADAM, N. K.: Properties of monomolecular films. *Proc. Roy. Soc. [London]* [A] **101**, 516 (1922); **103**, 676 (1923); **110**, 423 (1926).
3. ADAMS, R.: Influence of branched fatty acids on tuberculosis. *J. Pharmacol. exp. Therapeut.* **45**, 121 (1932).
4. ADICKES, F., u. G. ANDRESEN: Serie der normalen  $\beta$ -Oxy- und  $\alpha$ -Ketosauren. *Liebigs Ann. Chem.* **555**, 41 (1943).
5. AHMAD, K., F. M. BUMPUS and F. M. STRONG: Synthesis of cis-11-octadecenoic acid and trans-11-octadecenoic acid. *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 3391 (1948).
- 5a. ALPAR, S. R.: Einfache Methode zur Trennung gesättigter Fettsäuren von ungesättigten. *Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul* [A] **13**, 30 (1948).
6. ANDERSON, R. I., and E. CHARGAFF: Tuberculostearic acid and phthioic acid. *J. biol. Chem.* **85**, 77 (1929).
7. APPEL, H., H. BÖHM, W. KEIL u. G. SCHILLER: Zur Kenntnis der Fette aus Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffatomzahl. 7. Mitt. *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.* **282**, 220 (1947).
8. ARMENDT, B. F., and R. ADAMS: Dialkyl-acetic acids and their bactericidal action toward bact. leprae. *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 1289 (1930).
9. AROSENIUS, K. E., S. STÄLLBERG, E. STENHAGEN u. B. TÄGTSTRÖM-EKETORP: Long chain iso-acids; synthesis of acids with 13,15,17,24,25,26,36 carbon atoms and their X-ray study. *Ark. Kem., Mineral. Geol.* [A] **26**, 1 (1948).
- 9a. — S. STÄLLBERG-STENHAGEN u. E. STENHAGEN: Dimethyl- $C_{15}$  and  $C_{12}$  acid. *Ark. Kem., Mineral. Geol.* [A] (1950).
- 9b. ASANO, M., T. KANEMATSU: Über die Konstitution des Spilanthols. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **65**, 1602 (1932).
10. ASHTON, R., R. ROBINSON and J. C. SMITH: Tricosanoic and tetracosanoic acids and derivatives. *J. chem. Soc.* **1936**, 283.
11. BADER, A. R.: Osmium-tetroxide oxidation of some long chain unsaturated fatty acids. *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 3938 (1948).
12. BAER, E., and M. KATES: Synthesis of enantiomeric  $\alpha$ -lecithins. *Science* **109**, 31 (1949). — *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 1394 (1948).
- 12a. —, and H. O. L. FISCHER: Selachyl-alcohol and its geometrical isomer. *J. biol. Chem.* **170**, 337 (1947).
- 12b. BAILEY, A. E.: Melting and solidification of fats. *Interscience Publ.* New York 1949.
13. BALDWIN, A. R., and B. F. DAUBERT: Spectrophotometric analysis of alkali-isomerized synthetic glycerides. *Oil and Soap* **22**, 180 (1945).

14. BALIGA, M. N., and T. P. HILDITCH: Cis- $\Delta^{11,12}$ -eicosenic acid. J. chem. Soc. Suppl. I, 91 (1949).
- 14a. BAUDART, P.: Sur les acides gras des poissons de cambodge. Bull. Soc. chim. France, Mém. 11, 174 (1944). — Chem. Abstracts 40, 3009 (1946).
- 14b. — Synthèse de l'acide linoléique. Bull. Soc. chim. France, Mém. 11, 336 (1944); Chem. Abstracts 40, 1782 (1946).
- 14c. — Synthèse des acides gras avec plusieurs groupes hydroxyliques. C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 221, 205 (1945). — Chem. Abstracts 40, 2436 (1946).
15. BERGMANN, M., u. N. M. CARTER: Synthese von  $\beta$ -Glyceriden. Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 191, 211 (1930).
- 15a. BEADLE, B. W., O. H. M. WILDER and H. R. KRAYBILL: Deposition of trienoic fatty acids in the fats of the pig and the rat. J. biol. Chem. 175, 221 (1948).
16. BERGSTRÖM, S., H. THEORELL and K. DAVIDE: Pyolipic acid, a metabolic product of *Pseudomonas pyocyanea*. Arch. Biochem. 10, 165 (1946).
17. —, and R. T. HOLMÄN: Lipoxydase and the autoxydation of unsaturated fatty acids, Referat. Advances Enzymol. 8, 425 (1948).
- 17a. — G. ÅULIN-ERDTMAN, B. ROLANDER u. B. LINDBERG: Synthesis of hydroxy- and keto-octadecanoic acids. Acta chem. Scand. (1950).
18. BERNHARD, K., u. F. BULLET: Untersuchungen über den Lipoidgehalt menschlicher und tierischer Därme. Helv. Physiol. Acta 5, 422 (1947).
- 18a. —, u. H. CORRADI: Über menschliches Knochenmark- und Depotfett. Helv. Chim. Acta 30, 1786 (1947).
- 18b. —, u. H. ALBRECHT: Die Lipide aus *Phycomyces Blakesleeana*. Helv. Chim. Acta 31, 62 (1948).
19. BIRCH, A. I., and R. ROBINSON: Long chain acids containing a quaternary carbon atom. J. chem. Soc. 1942, 488.
20. BLOOR, W. R.: Biochemistry of fatty acids. New York: Reinhold Publ. Comp. 1943.
21. BOEKENOOGEN, H. A.: De Scheikunde der Oilen en Vetten. Utrecht: Osthoecks Uitgever Mij. 1948.
22. BOER, I., B. C. P. JANSSEN and A. KENTIE: Isolation of the growth promoting factor present in fatty acids of summer butter. Nature 158, 201 (1946). — J. Nutr. 33, 339, 359 (1947).
23. BONHORST, C. W., P. M. ALTHOUSE and H. O. TRIEBOLD: Physical properties of methyl, propyl and isopropylesters of even numbered fatty acids  $C_8$  to  $C_{18}$ . Ind. Engng. Chem. 40, 2379 (1948).
- 23a. BOUGAULT, J., et L. BOURDIER: Cire des conifères. C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 147, 1313 (1908).
- 23b. BOWMAN, R. E.: Synthesis of erucic and brassidic acid. Nature 163, 95 (1949).
24. BOYER, P. T., G. A. BALLOU and I. M. LUCK: Combination of fatty acids with proteins. J. biol. Chem. 167, 407 (1947).
25. BREUSCH, F. L., u. R. TULUS:  $\beta$ -Oxyfettsäuren. Enzymologia 11, 352 (1943).
26. —, u. H. KESKIN: Synthese der  $\alpha, \gamma$ -Diketofettsäuren. Enzymologia 11, 356 (1943).
27. —, and E. ULUSOY: Isolation and identification of fatty acids as bis (p-dimethylamino-phenyl)-ureides. Arch. Biochem. 11, 489 (1946).

28. BREUSCH, F. L., u. R. TULUS: Synthese von  $\alpha$ ,  $\beta$ -Di-oxy-fettsäuren. Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul [A] **12**, 289 (1947).
29. —, and H. KESKIN: Synthese von Oxy- und Keto-fettsäuren. Arch. Biochem. **18**, 305 (1948).
30. — Fatty acid catabolism (Referat). Advances Enzymol. **8**, 843 (1948).
31. —, u. E. ULUSOY: Synthese von  $\gamma$ ,  $\zeta$ -Di-Ketofettsäuren. Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul [A] **13**, 51 (1948).
32. — — u. BAYKUT: Synthese verzweigter Oxy-Fettsäuren. Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul (im Druck).
- 32a. — Verbrennung der Fettsäuren im tierischen Organismus. Z. angew. Chem. **62**, 66 (1950).
33. BROWN, I. B.: Low temperature crystallisation of the fatty acids and glycerides (Referat). Chem. Reviews **29**, 333 (1941).
34. —, and E. FARMER: Highly unsaturated acids from oiticica oil. Biochem. J. **29**, 631 (1939).
35. BUTENANDT, A., u. P. SCHMIDT-THOME: Umwandlung des Dehydroandrostérons. Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1116 (1939).
36. BUU-HOI, N. PH., u. P. CAGNIANT: Zur Kenntnis der biologischen Bedeutung der höheren verzweigter Fettsäuren. Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **279**, 76 (1943).
37. CAMPBELL, A. D., C. L. CARTER and S. N. SLATER: Preparation of some branched-chain monocarboxylic acids. J. chem. Soc. **1948**, 1741.
38. CARTER, M. G., and T. MALKIN: X-ray and thermal examination of triglycerides. J. chem. Soc. **1947**, 554.
39. — — X-ray and thermal examination of unsymmetrical mixed triglycerides. J. chem. Soc. **1939**, 577, 1518.
- 39a. CARTER, H. E., W. P. NORRIS, F. J. GLICK, G. E. PHILLIPS and R. HARRIS: Isolation of di-hydro-sphingosin from cerebrosides of beef brain. J. biol. Chem. **170**, 269 (1947).
40. CASON, J.: Branched chain fatty acids; I. Synthesis of 17-methyl-octadecanoic acid. J. Amer. chem. Soc. **64**, 1106 (1942).
41. — C. E. ADAMS, L. L. BENNET and U. D. REGISTER: Branched chain fatty acids; II. Synthesis of 15-methyl-octadecanoic acid and 14-methyl tetracosanoic acid. J. Amer. chem. Soc. **66**, 1764 (1944).
42. —, and F. S. PROUT: Branched chain fatty acids; III. Synthesis in the  $C_{19}$  and  $C_{23}$  series; preparation of ketoesters. J. Amer. chem. Soc. **66**, 46 (1944).
43. — — Concerning the structure of phthioic acid. J. Amer. chem. Soc. **70**, 879 (1948).
44. — Branched chain fatty acids; relationship of melting point to structure. J. org. Chemistry **13**, 227 (1948).
45. — H. J. WOLFHAGEN, W. TARPAY and R. E. ADAMS: Synthesis of acids with branching methyl groups near the carboxyl. J. org. Chemistry **14**, 147 (1949).
46. —, and W. C. STANLEY: Synthesis of acids with symmetrical endgroups. J. org. Chemistry **14**, 137 (1949).
47. CASTILLE, A.: Zur Kenntnis des fetten Öls der Samen von Ongokea Kleineana Pierre. Liebigs Ann. Chem. **543**, 104 (1939).

48. CHARGAFF, E.: Über höhere Fettsäuren mit verzweigter Kohlenstoffkette. Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 745 (1932).
49. — Lipoproteins. Referat in ANSON-EDSALL, *Advances Protein Chem.* **1**, 1 (1944).
50. CHEN, CH., and B. F. DAUBERT: Synthetic triacid glycerides of saturated fatty acids. J. Amer. chem. Soc. **67**, 1256 (1945).
51. CHIBNALL, A. C., S. H. PIPER and E. F. WILLIAMS: The fatty acids of phrenosin and kerašin. Biochem. J. **30**, 100 (1936).
- 51a. —, A. L. LATNER, E. F. WILLIAMS and CH. A. AYRE: The constitution of coccerin. Biochem. J. **28**, 313 (1934).
52. CHUIT, P., F. BOELSING, J. HAUSER et G. MALET: Recherches dans la série de l'acide undécylénique et de ses homologues. Helv. Chim. Acta **10**, 113 (1927).
53. —, et I. HAUSER: Sur les acides oxy-methylene-carboniques de 8 à 21 carbons. Helv. Chim. Acta **12**, 463 (1929).
54. CLUTTERBUCK, P. W., H. RAISTRICK and RINTOUL: Isolation of the lactone of  $\gamma$ -hydroxy,  $\beta$ ,  $\delta$ -dicarboxy-pentadecanoic acid. Trans. Roy. Soc. London [B] **220**, 300 (1931).
55. CLARKSON, C. E., and T. MALKIN: Alternation in long-chain compounds; X-ray and thermal investigation of triglycerides. J. chem. Soc. **1934**, 666.
56. COLE, H. J., and H. D. CARDOSO: Alepric, aleprylic, alepristic and aleprolic acids, homologs of chaulmoogric acid. J. Amer. chem. Soc. **61**, 2349, 3442 (1939).
57. COLLAND, C.: Synthèse d'un acide oxy-16-hexadécène-6-oïque et de sa lactone. Helv. Chim. Acta **25**, 965 (1942).
- 57a. CRAIG, L. C.: Counter-current distribution and some of its applications. Fortschr. chem. Forsch. **1**, 309 (1949).
- 57b. CREMER, H. D., u. H. SCHUHLER: Tetrahydrofuran als Lösungsmittel für Fette und Lipide. Biochem. Z. **320**, 112 (1949).
- 57c. DANN, O.: Anlagerung von Brom an Octatriensäure. Ber. dtsh. chem. Ges. **80**, 427 (1947).
- 57d. DAUBEN, W. G.: Synthesis of palmitic acid labeled with C<sup>14</sup>. J. Amer. chem. Soc. **70**, 1376 (1948).
- 57e. DAUBERT, B. F., and C. G. KING: The relative stability of aromatic and aliphatic monoglycerides. J. Amer. chem. Soc. **60**, 3003 (1938).
58. — — Preparation of  $\alpha$ ,  $\beta$ -diglycerides of fatty acids. J. Amer. chem. Soc. **61**, 3328 (1939).
59. — — Synthetic fatty acid glycerides of known constitution (Referat). Chem. Reviews **29**, 269 (1941).
60. — H. H. FRICKE and H. E. LONGENECKER: Unsymmetrical mono-oleo-disaturated triglycerides. J. Amer. chem. Soc. **65**, 2142 (1943).
61. — C. J. SPIEGEL and H. E. LONGENECKER: Unsymmetrical di-oleo-mono-saturated triglycerides. J. Amer. chem. Soc. **65**, 2144 (1943).
62. —, and A. R. BALDWIN: Unsymmetrical mixed triglycerides containing linoleic acid. J. Amer. chem. Soc. **66**, 1507 (1944).
63. —, and H. E. LONGENECKER: Unsaturated symmetrical mixed diglycerides. J. Amer. chem. Soc. **66**, 53 (1944).

64. DAUBERT, B. F., and A. E. BALDWIN: Synthetic 1-monoglycerides and simple triglycerides of linoleic and linolenic acids. *J. Amer. chem. Soc.* **66**, 997 (1944).
65. —, and T. H. CLARKE: Polymorphism of synthetic glycerides (Referat). *Oil a. Soap* **22**, 113 (1945).
66. DAVIES, L. A., and R. ADAMS: Synthesis of 11-hydroxypentadecanoic and 11-hydroxy-hexadecanoic acid. *J. Amer. chem. Soc.* **50**, 1749 (1928).
67. DESNUELLE, P., et M. NAUDET: Transesterification entre triglycerides. *Bull. Soc. chim. France Mém.* (5) **13**, 90, 595 (1946).
68. DIKMAN, E.: Synthesis of branched fatty acids. *Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul* (1950).
69. DOLBY, D. E., L. C. A. NUNN and I. SMEDLEY-McLEAN: The constitution of arachidonic acid; prel. communication. *Biochem. J.* **34**, 1422 (1940).
70. ENGLISH, J. jr., J. BONNER and A. J. HAGEN-SMITH: The wound hormones of plants; isolation of a crystalline active substance. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **25**, 323, (1939). — *Science* **90**, 329 (1939).
71. —, and J. D. GREGORY: Performic acid hydroxylation of  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated acids and esters. *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2120 (1947).
- 71a. FAIRBAIRN, D.: Free fatty acids in animal tissues. *J. biol. Chem.* **157**, 645 (1945).
72. FAIRBOURNE, A., and G. W. COWDREY: Partial esterification of polyhydric alcohols; unreliability of proofs of structure of disubstituted glycerols. *J. chem. Soc.* **1929**, 129.
73. FARMER, E. H., and E. SUNDERLAND: Highly unsaturated compounds; 4; A triene acid from the seeds of pomegranates. *J. chem. Soc.* **1936**, 1809.
74. FIESER, L. F., and J. SZMUSZKOVICZ: Synthesis of keto acids by chromic anhydride oxydation of tertiary alcohols. *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 3352 (1948).
75. FILER, L. J., S. S. SIDHU, B. F. DAUBERT and H. E. LONGENECKER: X-Ray investigation of glycerides; 3, Diffraction analysis of symmetrical mono-oleyl-disaturated triglycerides. *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 168 (1946).
76. — — — — X-Ray investigation of glycerides: Isomeric monoglycerides. *J. Amer. chem. Soc.* **66**, 1333 (1944); **67**, 2085 (1945); **68**, 167 (1946).
77. FISCHER, E.: Acylwanderung bei Glyceriden. *Ber. dtsch. chem. Ges.* **53**, 1621 (1920).
78. FLASCHENTRÄGER, B.: Verhalten von Dicarbonsäure und Sebamidsäure im Tierkörper. *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.* **159**, 297 (1926).
- 78a. FLÖSSNER, O.: Synthetische Fette, Beiträge zur Ernährungsphysiologie. Leipzig: Johann Ambrosius Barth, 1948.
79. FOLCH, K.: The isolation of phosphatidyl serine from brain cephaline. *J. biol. Chem.* **139**, 973 (1941); **146**, 35 (1942).
80. FOLCH-PI, J., and W. M. SPERRY: Chemistry of the lipids, Referat. *Annual Rev. Biochem.* **17**, 147 (1948).
81. FORDYCE, C. R., and J. R. JOHNSON: Branched chain aliphatic acids, isomeric, isopalmitic, isostearic acids. *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 3368 (1933).
82. FOREMAN, H. D., and I. B. BROWN: Solubilities of fatty acids in organic solvents at low temperatures. *Oil and Soap* **21**, 183 (1944).

83. FRANCIS, F., A. M. KING and J. A. WILLIS: Long chain fatty acids. *J. chem. Soc.* **1937**, 999.
84. —, and S. H. PIPER: High aliphatic fatty acids and their methyl and ethyl-esters. *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 577 (1939).
85. GILMAN, H., and G. M. FORD: Derivatives of high molecular fatty acids. *Iowa State Coll. J. Sci.* **13**, 135 (1939).
86. GOLDSMITH, H. A.: Polyhydric alcohol esters of fatty acids, their preparation, properties and uses (Referat). *Chem. Reviews* **33**, 257 (1943).
87. GREER, C. M., and R. ADAMS: Bactericidal properties of branched pentadecanoic, heptadecanoic, nonadecanoic acids. *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 2540 (1930).
88. GRONDAL, B. J., and D. A. ROGERS: Melting curves of binary fatty acid mixtures. *Oil and Soap* **21**, 303 (1944).
89. GROOT, E. H., A. KENTIE et H. W. KNOL: Sur l'acide vaccénique. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **66**, 633 (1947).
90. GRÜN, A., u. P. SCHACHT: Synthese symmetrischer Glyceride. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **40**, 1778 (1907).
91. —, u. E. THEIMER: Unsymmetrische Glyceride. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **40**, 1792 (1907).
92. —, u. A. SKOPNIK: Synthese der dreifach gemischten Glyceride. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **42**, 3750 (1909).
93. — Umesterungen von Glyceriden und ihre technischen Anwendungen. *Z. angew. Chem.* **38**, 827 (1925).
94. —, u. R. LIMPÄCHER: Acetonierung mehrwertiger Alkohole. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **59**, 695 (1926).
95. HALLER, A., BAUER: Synthèses avec l'aide de  $\text{NaNH}_2$ . *Ann. Chim.* (9) **1**, 15 (1914).
96. HELFERICH, B., u. H. SIEBER: Synthese partiell acylierter Glyceride. *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.* **175**, 31, 311 (1928).
97. HIBBERT, H., and N. M. CARTER: The wandering of acyl groups in glycerol esters. *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 1601 (1929).
98. HILDITCH, T. P., L. M. MEARA and Y. A. H. ZAKY: Component fatty acids of *sterculia foetida* seed fats. *J. Soc. chem. Ind.* **60**, 198 (1941).
99. — The chemical constitution of natural fats. London: Chapman & Hall 1949.
100. —, and L. M. MEARA: Constitution of natural triglycerides. *J. Soc. chem. Ind.* **61**, 117 (1942).
101. —, and I. RILEY: Ultra-violet spectroscopy of highly unsaturated fatty acids. *Analyst* **70**, 68 (1945).
- 101a. — Recent Advances in the Study of Component Acids and Component Glycerides of Natural Fats. In *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe* (ZECHMEISTER) Bd. 5, S. 72—100. Wien 1948.
- 101b. HOLMAN, R. T., and L. HAGDAHL: Displacement analysis of lipides. *Arch. Biochem.* **17**, 301 (1948).
102. HOLMES, H., R. E. CORBET, W. B. GEIGER, N. KORNBLUM and W. ALEXANDER: Isolation of batyl alcohol from yellow bone marrow. *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 2607 (1941).
- 102a. HOPKINS, C. Y.: Fatty acids of hare's ear mustard seed oil. *Canad. J. Research. [B]* **24**, 211 (1946).

103. HOUSTON, D. F.:  $\gamma$ -Palmito-lactone and  $\gamma$ -hydroxy-palmitic acid. J. Amer. chem. Soc. **69**, 517 (1947).
104. HUNTER, J. R., R. L. ROBERTS and E. B. KESTER: Dimyristo- and erucostearocephalin. J. Amer. chem. Soc. **70**, 3246 (1948).
- 104a. JACOBSON, M.: The structure of pellitorin. J. Amer. chem. Soc. **71**, 366 (1949).
- 104b. — Herculin, a pungent insecticidal. J. Amer. chem. Soc. **70**, 4234 (1948).
105. JACKSON, D. T., and C. G. KING: Synthetic glycerides, esters of aromatic and aliphatic acids. J. Amer. chem. Soc. **55**, 678 (1933).
106. JACKSON, F. L., B. F. DAUBERT, C. G. KING and H. LONGENECKER: Symmetrical mono-oleo-disaturated triglycerides. J. Amer. chem. Soc. **66**, 289 (1944).
- 106a. JONES, M. E., F. C. KOCH, A. E. HEATH and P. L. MUNSON: Isolation of  $\alpha$ -mono-palmitin from hog pancreas. J. biol. Chem. **181**, 755 (1949).
- 106b. KAPP, R., and A. KNOLL: Synthesis of  $\Delta^{16,17}$ - und  $\Delta^{17,18}$ -octadecenoic acid. J. Amer. chem. Soc. **65**, 2062 (1943).
- 106c. KARRER, P., u. H. KOENIG: Beitrag zur Kenntnis der essentiellen Fettsäuren. Helv. Chim. Acta **26**, 619 (1943).
107. KAUFMANN, H. P., J. BALTES u. S. FUNKE: Konstitution der Parinarsäure. Fette u. Seifen **45**, 302 (1938).
- 107a. — Umsetzung von Tetranitromethan mit Fettsäuren und Fetten. Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1201 (1942).
108. —, u. M. KELLER: Vorkommen von Parinarsäuren. Ber. dtsh. chem. Ges. **81**, 152 (1948).
109. — Konjugiert ungesättigte Fettsäuren in Naturstoffen. Ber. dtsh. chem. Ges. **81**, 159 (1948).
- 109a. —, u. R. BERGER: Die Rolle des Sauerstoffs bei der Bildung von Ölfilmen. Angew. Chem. **62**, 41 (1950).
110. KEIL, W.: Zur Kenntnis der Fette aus Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffzahl. Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **274**, 175 (1942); **276**, 26 (1944); **282**, 137 (1947).
111. KENYON, R. L., S. W. GLOYER and C. C. GEORGIAN: Selective extraction of vegetable oils with furfural. Ind. Engng. Chem. **40**, 1162 (1948).
- 111a. KERSCHBAUM: Über Lactone mit großen Ringen. Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 903 (1927).
112. KESKIN, H.: Synthesis of chloral methylketones and keto fatty acids. Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, [A] **15**, 1 (1950).
113. KING, A. M., and W. E. GARNER: Heat of crystallisation of methyl and ethyl esters of fatty acids. J. chem. Soc. **1936**, 1368.
114. KLEINZELLER, A.: Synthesis of lipids (Referat). Advances Enzymol. **8**, 299 (1948).
115. KLENK, E.: Über die Cerebroside des Gehirns. Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **166**, 268 (1927).
- 115a. —, u. L. CLARENZ: Über Cerebronsäure. Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **257**, 268 (1939).
116. —, u. R. SAKAI: Inosit-monophosphorsäure, ein Spaltprodukt der Sojabohnenphosphatide. Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **258**, 33 (1939).
117. — Über Ganglioside, eine neue Gruppe von zuckerhaltigen Gehirnlipoiden. Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **273**, 76 (1942).

- 117a. KLENK, E.: Neuraminsäure. Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **268**, 50 (1941); **282**, 84 (1947).
118. —, u. F. RENNKAMP: Über Reindarstellung von Sphingomyelin aus Gehirn. Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **267**, 145 (1940).
- 118a. KRAUT, H., A. WEISCHER u. R. HÜGEL: Verträglichkeit von synthetischem Fett. Biochem. Z. **318**, 472 (1948).
- 118b. KUHN, R., CH. GRUNDMANN, u. H. TRISCHMANN: Synthese der Stearinsäure. Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **248**, IV (1937).
119. LASER, H., and E. FRIEDMANN: Crystalline haemolytic substance from normal blood. Nature **156**, 507 (1945).
120. LEHNINGER, A. L.: Synthesis and properties of the acyl phosphates of some higher fatty acids. J. biol. Chem. **162**, 333 (1946).
- 120a. — Lipid metabolism (Referat). Annual Rev. Biochem. **18**, 191 (1949).
121. LENNARTZ, TH.: Chemikerztg. **69** (1945).
122. — Synthese aliphatischer Verbindungen (Referat). Angew. Chem. **59**, 10, 49, 77 (1947).
- 122a. LESUK, A., and R. I. ANDERSON: Chemical Composition of *Cysticercus Fasciolaris*. J. biol. Chem. **139**, 457 (1941).
123. LEUPOLD, F.: Oleinaldehyd aus Acetylphosphatiden. Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem., 1950 im Druck.
124. LONGENECKER, H. E.: Composition and structural characteristics of glycerides in relation to classification and environment (Referat). Chem. Reviews **29**, 201 (1941).
- 124a. LOVERN, J. A.: Chemistry of the lipids (Referat). Annual. Rev. Biochem. **18**, 97 (1949).
125. LUTTON, E. S.: Identity and polyphormism of oleyl-distearin from kokum-butter. J. Amer. chem. Soc. **68**, 676 (1946).
126. — Triple chain length structures of saturated triglycerides. J. Amer. chem. Soc. **70**, 248 (1948).
127. MACHEBOEUF, M. A., et L. DIZERBO: Méthode simplifiée d'obtention des cénapses lipidoprotéidiques acidoprécipitables du sérum. C. R. Séances Soc. Biol. **132**, 268, 272 (1939).
128. —, et F. TAYEAU: Action des savons et de l'éther sur les cénapses lipido-protéidiques contenues dans les fractions protéidiques du sérum. Bull. Soc. Chim. biol. **23**, 49 (1941).
129. MALKIN, T., M. R. EL SHURBAGY and M. L. MEARA: X-ray and thermal examination of glycerides; 3, The  $\alpha$ ,  $\gamma$ -di-glycerides. J. chem. Soc. **1937**, 1409.
130. —, and M. L. MEARA: X-ray and thermal examination of the glycerides; 6, Symmetrical mixed triglycerides. J. chem. Soc. **1939**, 1141.
131. MARIE, T.: Sur les acides cérotinique et melissinique. Ann. Chim. Phys. [7], **7**, 145 (1896).
132. MARKLEY, K. S.: Fatty acids. New York: Intersc. Publishers 1947.
133. McELROY, O. E., and C. G. KING: Synthetic glycerides, mixed triglycerides of the di-laurin-series. J. Amer. chem. Soc. **56**, 1191 (1934).
134. MITTER, P. C., M. C. SEN GUPTA and A. BOSE: Long chain acids, 6, Aleuritic acid. J. Indian chem. Soc. **21**, 295 (1944).

135. MILLICAN, M., and I. BROWN: Isolation and properties of some naturally occurring octadecenoic acids. *J. biol. Chem.* **154**, 437 (1944).
136. MORELL, R. S., and W. R. DAVIS: The doubly conjugated system in  $\alpha$ - and  $\beta$ -lipoic acids. *J. chem. Soc.* **1936**, 1481.
137. MORTON, I. D., and A. R. TODD: Some branched fatty acids. *J. chem. Soc.* **1950**.
138. — and H. LASER: Hämolytic acid of blood. Abst. I. Intern. Congress of Biochem. Cambridge 1949. — *J. chem. Soc.* **1950**.
139. MOSES, C. G., and E. F. REID: Para-halogen-phenacyl-esters of the normal fatty acids. *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 2101 (1932).
140. MOVRY, D. T., W. R. BRODE and I. B. BROWN: A spectroscopic study of methyl arachidonate and its alkali isomerisation and oxydation products. *J. biol. Chem.* **142**, 671, 679 (1942).
141. NACAROV, I. N., and S. S. BAKHMUTSKAYA: Hydrierung und Cyclisation von 4,7-Dimethyl-3,7-decadien-5-in. *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)* **18**, 1077, (1948). — *Chem. Abstracts* **43**, 1333 (1949).
- 141a. NOLTE, F.:  $\gamma$ -Ketofettsäuren. *Angew. Chem.* **59**, 24 (1947) und persönl. Mitteilung.
- 141b. NORD, F. F., J. V. FIORE, G. KREITMAN and S. WEISS: Interaction of Solanion in the carbohydrate-fat conversion by *Fusaria*. *Arch. Biochem.* **23**, 481 (1949).
142. NORRIS, F. A., and K. F. MATTIL: Interesterification reactions of triglycerides. *Oil and Soap* **23**, 289 (1946).
143. Ölwerke Germania, W. Normann DRP 417215, September 1925.
144. PANGBORN, M. C.: Cardiolipin, a new phospho-lipoid from heart. *Proc. Soc. exper. Biol. Med.* **48**, 484 (1941).
145. PARASKOVA, V.: Reaction d'éthylbromure de magnésium sur le bisdiéthylamid de l'acide sebacinique. *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **198**, 1701 (1934).
146. PERROTTE, R.: L'acide ricinoléique et 12-keto-stéarique. *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **199**, 358 (1934).
147. PISKUR, M. M.: Annual Review of literature on fats, oils and soaps (Referat). *Oil and Soap* **23**, 113, 151 (1946). — *J. Amer. Oil chem. Soc.* (im Druck).
- 147a. PITZER, K. S., and J. E. KILPATRICK: The entropies and related properties of branched paraffin hydrocarbons. *Chem. Reviews.* **39**, 435 (1946).
148. POLGAR, N., and R. ROBINSON: Synthetical experiments bearing on the constitution of phthioic acid. *J. chem. Soc.* **1945**, 389.
149. PRELOG, V., u. H. BEYERMANN: Isolierung von Chimyl-alkohol (d-Hexadecylglyceryl-äther) aus Schweinemilz. *Helv. Chim. Acta* **28**, 350 (1945).
150. PRIGGE, R.: In *Naturforschung und Med. in Deutschland*. Fiat-Ber., Chemotherapie, **43**, 203.
151. PROUT, F. S., J. CASON and A. W. INGERSOLL: The synthesis of tuberculo-stearic acid. *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 1233 (1947).
152. — — — Branched chain fatty acids (5), Synthesis of optically active 10-methyl-octadecanoic acid. *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 298 (1948).
153. — — — Branched chain fatty Acids, (8), Acids containing a 3-pentyl symmetrical endgrouping. *J. org. Chemistry* **14**, 132 (1949).
154. RALSTON, A. W., C. W. HOERR and W. O. POOL: Solubilities of normal aliphatic amides, anilides and  $N_1N$ -diphenylamides. *J. org. Chemistry* **8**, 473 (1943).

155. RALSTON, A. W., and M. R. McCORKLE: 4,4-Diamino-diphenyl-methan as a reagent for identification of monobasic acids. *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 1604 (1939).
156. — Fatty acids and their derivatives. New York: John Wiley sons 1948.
- 156a. REICHSTEIN, T.: Über Cortin, das Hormon der Nebennierenrinde. *Helv. Chim. Acta* **19**, 63 (1936).
157. RENFRAW, B. jr., and G. B. WALKER: Preparation of ketones from  $\alpha, \alpha$ -disubstituted acetoacetic esters. *J. Amer. chem. Soc.*, **70**, 3957 (1948).
- 157a. RENNKAMP, F.: Über Sphingomyelin. *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.* **1950**.
158. RIEMENSCHNEIDER, R. W., F. E. LUDDY, M. L. SWAIN and W. C. AULT: Fractionation of lard and tallow by systematic crystallisation. *Oil and Soap* **23**, 276 (1946).
159. ROBINSON, G. M., and R. ROBINSON: Synthesis of higher aliphatic compounds; (1), Synthesis of lactarinic acid and oleic acid. *J. chem. Soc.* **1925**, 175.
160. — — Synthesis of higher aliphatic compounds; (2), The hydration of stearolic acid. *J. chem. Soc.* **1926**, 2204.
161. — Synthesis of higher aliphatic compounds; (3), Variation of the keto acid synthesis, method for the extension of normal carbon chains. *J. chem. Soc.* **1930**, 745.
162. — Synthesis of higher aliphatic compounds; (4), Synthesis of n-triacontanic acid from stearic acid. *J. chem. Soc.* **1934**, 1543.
163. — H. E., I. N. ROCHE and C. G. KING: Synthetic glycerides; (3) Mixed triglycerides of the di-stearin series. *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 705 (1932).
- 163a. ROE, E. T., J. T. SCANLAN and D. SWERN: Fatty acid amides. *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 2215 (1949).
164. ROSE, W. G.: Synthesis of cephaline. *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 1384 (1947).
165. ROTHMAN, S., A. M. SMILJANIC and A. L. SHAPIRO: Fungistatic action of hair fat on *Microsporon Andouini*. *Proc. Soc. exper. Biol. Med.* **60**, 394 (1945).
166. SCHINZ, H., u. M. HINDER: Darstellung und Eigenschaften verschiedener  $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -lactone. *Helv. Chim. Acta* **30**, 1349 (1947).
- 166a. SCHMIDT, G. A., and D. A. SHIRLEY: New synthesis of tuberculostearic acid. *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 3804 (1949).
167. SCHNEIDER, A. K., and M. A. SPIELMANN: The synthesis of some methylated fatty acids. *J. biol. Chem.* **142**, 345 (1942).
168. SCHUETTE, H. A., and H. A. VOGEL: Solidification points of binary mixtures of fatty acids. *Oil and Soap* **16**, 209 (1939); **17**, 155 (1940); **22**, 238 (1945).
- 168a. SCHULTE, K. E., W. WEISSKOPF u. I. KIRSCHNER:  $\alpha$ -Alkylölsäuren. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1950**.
169. — Beitrag zur Chemie verzweigtkettiger Fettsäuren. *Angew. Chem* **62**, 39 (1950).
- 169a. SCHUWIRTH, K.: Serin als Glycerinphosphatid-bestandteil. *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.* **277**, 87 (1942).
- 169b. — Apparat zur fraktion. Vakuumdestillation. *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.* **277**, 147 (1943).
170. SIDHU, S. S., and B. F. DAUBERT: X-Ray investigation of glycerides; (4), Diffraction analysis of l-mono-arachin. *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 1975 (1946).
171. SMITH, I. C.: Higher aliphatic compounds; (8), Binary systems from oleic, elaidic, palmitic and stearic acids. *J. chem. Soc.* **1939**, 974.

172. SMITH I. C.: Higher aliphatic compounds; (6), Existence of compounds in binary systems of fatty acids. *J. chem. Soc.* **1936**, 625.
- 173.— F. A., and I. B. BROWN: The fatty acids of menhaden oil; separation of methyl esters. *Oil and Soap* **22**, 321 (1945).
- 173a. SÖRENSEN, N. A., and J. MEHLUM: The unsaponifiable matter of the liver of the shark. *Acta Chem. Scand.* **2**, 140 (1948).
174. SPERBER, N., D. PAPA and E. SCHWENK: Trialkyl acetic acids as antispasmodic agents. *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 3091 (1948).
- 174a. STÄLLBERG-STENHAGEN, S.: The synthesis of 15-Methyl-heptadecanoic acid. *Ark. Kem. Mineral. Geol. [A]* **19**, No. 28, 9 (1945).
- 174b. — Branched long chain compounds. *Ark. Kem. Mineral. Geol. [A]* **22**, No 19, 11 (1946).
- 174c. — Synthesis of (+) 2-methyl-dodecanoic and (+) 2-methyl-hexacosanoic acid. *Ark. Kem. Mineral. Geol. [A]* **23**, No 15, 14 (1946).
- 174d. —, N. SHEPPARD, G. SUTHERLAND and A. WALSH: Infrared spectrum and constitution of phthioceran. *Nature* **160**, 580 (1947).
175. — Synthesis of l(+) 10-methyl-stearic acid. *Ark. Kem. Mineral. Geol. [A]* **26**, No 12, 28 (1948).
- 175a. — Synthesis of d(+) and l(—)-3-Methyl-tetracosanic acids. *Ark. Kem. Mineral. Geol. [A]* **26**, 1 (1948).
176. — Degradation of d(+) 3-methyl-heptacosanic acid to d(—)2-methyl-hexacosanic acid. *Ark. Kem.*, **1**, 153 (1949).
177. — Synthesis of the dextrarotary diastereoisomers of 2,9-dimethyl-tetracosanic acid. *Ark. Kem.*, **1**, 187 (1949).
- 177a. — Optically active 21-methyl fatty acids. *Ark. Kem., Mineral. Geol. [A]* **1950**.
178. STANLEY, W. M., M. S. JAY and R. ADAMS: Preparation of branched octadecanoic acids and their bactericidal action. *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 1261 (1929).
179. STEGER, A., u. I. VAN LOON: Das fette Öl der Samen von Ongokea Gore Engler. *Fette u. Seifen* **44**, 243 (1937).
180. — — Das Fett der Samen von picramnia sow. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **52**, 593 (1933).
- 180a. STENHAGEN, E., and B. TÄGTSTRÖM-EKETORP: 16-Methyl-heptadecanoic acid. *Ark. Kem. Mineral. Geol. [A]* **19**, No 8, 10 (1944).
181. — — Synthesis of 2-methyl-eicosanic acid and 2-methyl-tetracosanic acid. *Svensk. Kem. Tidskr.* **54**, 145 (1942).
182. —, and S. STÄLLBERG-STENHAGEN: Monolayers of compounds with branched hydrocarbon chains. *Trans. Faraday Soc.* **34**, 1328 (1938). — *J. biol. Chem.* **139**, 345 (1941); **148**, 685 (1943); **159**, 255 (1945).
183. — Synthesis of  $\Delta^{22,23}$ -tricosenic,  $^{(22,23)}$ -tricosynoic, and  $^{(21,22)}$ -tricosynoic acid. *Ark. Kem.*, **1**, 99 (1949).
184. —, u. M. SKOGH: Synthesis of  $\beta$ -hydroxy fatty acids. *Acta Chem. Scand.* (1949).
185. STIMMEL, B. F., and C. G. KING: Preparation and properties of  $\beta$ -mono-glycerides. *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 1724 (1934).
186. TATEVOSYAN, G. T., and M. O. MELIKYAN: Synthesis of substituted  $\gamma$ -acetyl butyric acids. *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)* **17**, 975 (1947). — *Chem. Abstracts* **42**, 1566 (1948).
187. TAUROG, A., C. ENTENMAN and F. CHAIKOFF: The cholin containing and non choline containing phospholipids of plasma. *J. biol. Chem.* **156**, 385 (1944).

188. THALER, H., u. G. GEIST: Bildung von Methylketonen aus  $\beta$ -Oxyfettsäuren durch *Penicillium Glaucum*. *Biochem. Z.* **302**, 369 (1939).
- 188a. THALER, H., A. SCHOTTMAYER, I. STÄHLIN u. H. BECK: Zur Chemie der Ketonranzigkeit. *Biochem. Z.* **320**, 87 (1949).
- 188b. THANNHAUSER, S. I., I. BENOTTI and H. REINSTEIN: The determination of lecithin, cephalin and sphingomyelin. *J. biol. Chem.* **129**, 709 (1939).
189. — — and N. F. BONCOTTO: Isolation and properties of dipalmityl-lecithin from lung. *J. biol. Chem.* **166**, 669, 677 (1946).
190. THOMAS, K., u. G. WEITZEL: Eignung des Kunstfettes aus Kohle als Nahrungsmittel. *Dtsch. med. Wschr.* **1946**, 18.
191. — — Fette und Fettstoffwechsel (Referat). *Naturforschung und Medizin in Deutschland. Fiat-Ber.* **39**, 1 (1947).
192. TIMMERMANNS: Les points de fusion des acides gras et des paraffins substitués. *Bull. Soc. chim. Belgique* **28**, 392 (1914).
193. TOYAMA, Y., TSUJIMOTO and E. TSUCHIJA: Ungesättigte Fettsäuren der Fischöle. *J. chem. Soc. Japan* **10**, 192, 232, 539 (1935).
194. TREIBS, W.: Über Lebertranfettsäuren. *Pharmazie* **1949**.
- 194a. — Über Oxo-cyclo-tautomerie bei der monomeren Autoxydation der Eläostearinsäureester. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **80**, 423 (1947).
195. TULUS, R.: Synthese von  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Fettsäuren. *Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul [A]* **9**, 105 (1944).
196. UNGAR, J., C. E. COULTHART and L. DICKINSON: Pathogenic effect of phthioic acid. *Brit. J. exp. Path.* **29**, 322 (1948).
197. VELIK, S. F., and R. I. ANDERSON: Chemistry of *Phytomonas tumefaciens*. *J. biol. Chem.* **152**, 523, 533 (1944).
198. —, and J. ENGLISH jr.: Synthesis and configuration of d-14-Methyl-palmitic acid. *J. biol. Chem.* **160**, 473 (1945).
199. VERKADE, P. E., u. I. VAN DER LEE: Neue Methode für die Synthese von Glyceriden. *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **37**, 812 (1934).
200. — — et W. MEERBURG: Synthese von einsäurigen Diglyceriden mit Hilfe von Trityl-verbindungen. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **54**, 716 (1935).
201. — — Synthese von zweisäurigen Glyceriden mit Trityl-verbindungen. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **55**, 267 (1936).
202. — — et W. MEERBURG: Synthese von dreisäurigen Glyceriden mit Hilfe von Trityl-verbindungen. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **56**, 365, 1613 (1937).
203. — Synthese von Glyceriden mit Hilfe von Trityl-verbindungen. *Fette u. Seifen* **45**, 457 (1938).
204. —, W. D. COHEN et A. K. VROEGE: Synthese von ein- und zweisäurigen  $\alpha$ ,  $\beta$ -Diglyceriden mit Hilfe von Trityl-verbindungen. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **59**, 1123 (1940).
205. — Synthesis of glycerides with the aid of trityl compounds; (5), Triacid glycerides with a low melting component acid. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **62**, 393 (1943).
- 205a. VIDIJARTHI, N. L.: Constitution of the fatty acids of the oil from the seeds of *vermonia antihelminthica*. *Patna Univ. J.* **1**, 51 (1945). — *Chem. Abstracts* **40**, 4899 (1946).
206. WAGNER-JAUREGG, TH.: Chemotherapie (Referat). *Naturforschung und Medizin in Deutschland. Fiat-Ber.* **43**, 185.
207. — Über das Vorkommen des Heptacosans im menschlichen Sperma. *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.* **269**, 56 (1941).
208. WEITKAMP, A.: The acidic constituents of degrass; a new method of structure elucidation. *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 447 (1945).

209. WEITKAMP, A. M. SMILJANIC and S. ROTHMAN: The free fatty acids of human hair fat. *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 1936 (1947).
210. WEITZEL, G.: Verzweigte Fettsäuren und Tuberkulose (Referat). *Z. angew. Chem.* **60**, 263 (1948).
211. —, A. FRETZDORF, I. WOJAHN, W. SAVELSBERG and K. THOMAS: Properties of branched aliphatic acids and their behaviour in the dog. *Nature* **163**, 406 (1949).
212. — — — Untersuchungen an einfach methylierten Fettsäuren. *Naturwiss.* **37**, 68 (1950).
- 212a. —, u. J. WOJAHN: Darstellung homologer d,l- $\alpha$ -Alkyl-stearinsäuren. *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.* **285** (1950).
- 212b. WERTHEIMER, E., and B. SHAPIRO: Physiology of adipose tissue. *Physiol. Reviews* **28**, 451 (1948).
213. WHEELER, O. H., R. W. RIEMENSCHNEIDER and C. E. SANDO: Preparation and properties of triolein and trilinolein. *J. biol. Chem.* **132**, 687 (1940).
- 213a. WILSON, C. V.: The mono-methyl-decoic acids. *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 2161 (1945).
214. WOOLEY, D. W.: Isolation and partial determination of structure of soy bean lipositol, an inosit containing phospholipoid. *J. biol. Chem.* **147**, 581 (1943).
- 214a. WIELAND, TH.: Neue Synthese dialkylierter Brenztraubensäuren. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **81**, 314 (1948).
- 214b. WINTERSTEINER, O., and J. J. PRIFNER: Chemical studies on adrenal cortex. *J. biol. Chem.* **116**, 304 (1936).
215. ZETTSCHKE, F., u. G. RÖTTGER: Kennzeichnung von Carbonsäuren als Ureide. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **72**, 2095 (1939).

*Anmerkung bei der Korrektur.* In einer neuen Arbeit: „Methyl-substituted long chain acids“ geben S. DAVID, N. POLGAR, R. ROBINSON, E. SEIJO (*J. Chem. Soc. London* **1949**, 1541) die Daten folgender neuer verzweigter Fettsäuren:

$\Delta^{13,14,19,20}$ -3,13,19-Trimethyl-tricosadiensäure ( $C_{26}$ )  $Kp_{0,06}$ : 210°.

3,13,19-Trimethyl-tricosansäure ( $C_{26}$ )  $Kp_{0,25}$ : 204°.

13-Keto-3-methyl-tricosansäure ( $C_{24}$ ) F: 64°.

3-Methyl-tricosansäure ( $C_{24}$ ) F: 63,5°.

3,13-Dimethyl-tricosansäure ( $C_{25}$ )  $Kp_{0,7}$ : 212°.

13,16-Dimethyl-docosansäure ( $C_{24}$ ) F: 43°.

2,2-Dimethyl-stearinsäure ( $C_{20}$ ) F: 49°.

3,12,15-Trimethyl-docosansäure ( $C_{25}$ )  $Kp_{0,02}$ : 191°.

4,13,16-Trimethyl-tricosansäure ( $C_{26}$ )  $Kp_{0,3}$ : 200°.

2,12,15-Trimethyl-docosansäure ( $C_{25}$ )  $Kp_{0,08}$ : 203°.

3,13,16-Trimethyl-docosansäure ( $C_{25}$ )  $Kp_{0,3}$ : 204°.

(Abgeschlossen im Oktober 1949.)

Prof. Dr. F. L. BREUSCH, 2. Chemisches Institut der Universität Istanbul (Türkei).