

FORTSCHRITTE DER CHEMISCHEN FORSCHUNG

HERAUSGEGEBEN VON

PROF. DR. U. HOFMANN
HEIDELBERG

PROF. DR. KL. SCHÄFER
HEIDELBERG

PROF. DR. G. WITTIG
HEIDELBERG

SCHRIFTLLEITUNG

H. MAYER-KAUPP
HEIDELBERG

4. BAND, 1. HEFT

MIT 20 ABBILDUNGEN



BERLIN · GOTTINGEN · HEIDELBERG
SPRINGER-VERLAG

1963

Die

„Fortschritte der chemischen Forschung“

erscheinen zwanglos in einzeln berechneten Heften, die zu Bänden 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 Hauptrichtungen 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.

Es ist ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophoto u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Anschriften:

Prof. Dr. U. Hofmann, 69 Heidelberg, Tiergartenstraße (Anorganische Chemie).

Prof. Dr. Kl. Schäfer, 69 Heidelberg, Tiergartenstraße (Physikalische Chemie).

Prof. Dr. G. Wittig, 69 Heidelberg, Tiergartenstraße (Anorganische Chemie).

Dr. H. Mayer-Kaupf, 69 Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28–30 (Springer-Verlag).

Springer-Verlag

69 Heidelberg 1, Postfach 3027
Fernsprecher 27901
Fernschreib-Nr. 04-61 723

1 Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301
Fernschreib-Nr. 01-83 319

4. Band

Inhaltsverzeichnis

1. Heft

Seite

ROGOWSKI, F., Fundamentalproblem der Strukturchemie. Untersuchungen über die Additivität der Atombestände. Mit 8 Abbildungen	1
WEIGEL, F., Die Chemie der Transplutoniumelemente	51
BOHLMANN, F., H. BORNOWSKI und CH. ARNDT, Natürlich vorkommende Acetylenverbindungen. Mit 12 Abbildungen	138
KREUTZBERGER, A., Die Chemie des s-Triazins	273

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Ein Fundamentalproblem der Strukturchemie

Untersuchungen über die Additivität der Atomabstände

Von

F. ROGOWSKI

Mit 8 Abbildungen

Inhaltsübersicht	Seite
I. Die Frage nach der Additivität der Atomabstände	2
II. Die Messung der Atomabstände	3
III. Die Methode der Elektronenbeugung an Gasen und Dämpfen	4
a) Experimentelles	4
b) Strukturberechnung	11
1. Die allgemeine Streuformel	11
2. Die vereinfachte Streuformel	13
3. Der Parameter b	13
4. Der Parameter a	14
5. Das Streuvermögen einer Periode	15
6. Beispiele: Propan, Äthan, Wasser, Butan und R-Propyl	16
c) Der Temperaturfaktor	18
d) Sicherheit und Eindeutigkeit der Ergebnisse	20
IV. Betrachtungen über die Atomabstände CC, CO und CN.	22
a) Prototypen dieser Abstände	22
b) Substanztabellen mit Abstandswerten	24
Tabelle 1. CC-Abstand der Einfachbindung	24
Tabelle 2. CC-Abstand der Doppelbindung	27
Tabelle 3. CC-Abstand der Dreifachbindung	28
Tabelle 4. CO-Abstand der Einfachbindung	28
Tabelle 5. CO-Abstand der Doppelbindung	29
Tabelle 6. CN-Abstand der Einfachbindung	30
Tabelle 7. CN-Abstand der Dreifachbindung	31
c) Erörterungen über die Tabellen	31
1. Keine unbedingte Additivität	31
2. Konstanz der Abstände besteht in Molekülen mit gesättigten Bindungen	33
3. Verkürzung und Charakter der ungesättigten Bindung	34
4. Verstärkte Verkürzung durch mehrere ungesättigte Bindungen	37
5. Reichweite	39
6. Die Abstände CO und CN	41
7. Ringverbindungen und das Benzolproblem	42
8. Regeln über die Atomabstände	45
Literatur	46

I. Die Frage nach der Additivität der Atomabstände

Aufgabe der Strukturchemie ist es, die chemische Analyse in einem mehr physikalisch-chemischen und physikalischen Bereich fortzusetzen. Wenn von einer Substanz die Bruttoformel bekannt ist und man aus dem chemischen Verhalten auch Schlüsse auf die Konstitution gezogen hat, soll die Struktur zunächst mit anderen als rein chemischen Mitteln bestätigt werden. Ist dies geschehen, so sollen diese Angaben quantitativ unterbaut werden. Unter den physikalisch meßbaren Größen sind für die Strukturchemie die Atomabstände die wichtigsten.

Nun ist die Chemie einige Jahrhunderte älter als die Strukturchemie. Daraus ergibt sich öfter ein Mißverhältnis zwischen den Fragen des Chemikers und den Möglichkeiten zu ihrer Beantwortung durch den Physikochemiker. Schon sehr frühzeitig hat man, um drängende Syntheseprobleme zu lösen, empirische Zuordnungen zwischen der Konstitution, wie sie aus dem chemischen Verhalten erkennbar wird, und physikalischen Eigenschaften gesucht und gefunden. Es sei an die Molrefraktion, die Verbrennungswärmen, das optische Drehungsvermögen, den Parachor usw. erinnert. Aus den Untersuchungen an einfachen und in vielerlei Weise bekannt erscheinenden Verbindungen ergaben sich empirische Maßzahlen, die auf die elementaren Einheiten von Atomen und Ionen, aber auch Bindungsarten bezogen sind. Sie hatten oft nur den Charakter von Rechengrößen. Bei der Behandlung höherer, nicht mehr so übersichtlicher Moleküle wurden sie dann angewendet im Vertrauen darauf, daß das Prinzip der Additivität gilt. Meistens zeigte dann die weitere Entwicklung, daß dieses Prinzip doch nicht so streng erfüllt ist, wie man ursprünglich angenommen hatte. Entweder mußten zahlreiche und sehr ins einzelne gehende Korrekturen eingeführt werden, so daß man nicht mehr von einer Gesetzmäßigkeit sprechen durfte, oder die ursprünglich rein empirischen Maßzahlen konnten im größeren Rahmen der Physik verstanden werden und büßten zugunsten weniger empirischer Größen etwas an Aktualität ein.

Wie steht es nun in dieser Hinsicht mit den Atomabständen? Im Vergleich zu den oben genannten Größen haben sie den Vorzug, Grundgrößen zu sein, physikalische Begriffe also, die qualitativ nicht wandelbar und heute ebenso aktuell wie vor 30 oder 40 Jahren sind. Veränderungen in den damals spektroskopisch oder interferometrisch erhaltenen Abstandswerten von zweiatomigen Molekülen sind höchstens insofern eingetreten, als die Meßgenauigkeit vergrößert wurde. Beim Übergang zu größeren Molekülen stellten sich dann aber andersartige Schwierigkeiten heraus. Der Rechenaufwand nämlich, der zur Erzielung eindeutiger Aussagen mit einer für alle mittleren Molekülgrößen gleichbleibenden Genauigkeit notwendig ist, wächst mit zunehmender Anzahl der Atome

im Molekül sehr stark an und macht damit exakte Untersuchungen mit einem Minimum an Voraussetzungen äußerst mühevoll und zeitraubend. Um dann die Vielzahl der Strukturparameter höherer Moleküle einzuschränken oder auf Bekanntes zurückzuführen, verfährt man nicht selten wie in der Frühzeit der physikalischen Chemie: Man postuliert gleiche Verhältnisse bei allen Molekülen und überträgt den an kleinen Molekülen gewonnenen Erfahrungsschatz auf die größeren.

Die Frage, der hier nachgegangen werden soll, ist, ob die vorliegenden exakten Messungen an kleinen Molekülen schon Schlüsse darüber zulassen, wieweit sich die Atomabstände tatsächlich immer streng additiv verhalten, oder, was damit gleichbedeutend ist, ob die Atomabstände nach allen unseren Erfahrungen immer als konstant anzusehen sind. Sehr geeignete Beispiele für diese Betrachtungen bietet die organische Chemie. Namentlich das Kohlenstoffatom, aber auch die anderen darin mit Vorzug auftretenden Atome sind in ihrem Verhalten so vielseitig und typisch, daß man sicher sein kann, daß wenn das Prinzip der Additivität in der Kohlenstoffchemie besteht, es in der gesamten Chemie gelten wird, und umgekehrt, daß man hier aufgefundene Widersprüche zu dem Prinzip überall in der Chemie feststellen wird.

II. Die Messung der Atomabstände

Unter einem Atomabstand verstehen wir den mittleren Abstand der beiden Atomkerne bei Versuchstemperatur. Der Schwerpunkt der Elektronenhülle wird wohl oft mit dem Kern zusammenfallen; doch sind auch, besonders bei Molekülen mit leichten Atomen, Abweichungen beobachtet worden, die man in Rechnung zu stellen hätte, wenn man mit Röntgenstrahlen arbeitet und bei den Ergebnissen von Atomabständen sprechen will. Um eine Beeinflußbarkeit durch Nachbarmoleküle nicht berücksichtigen zu müssen, wollen wir nur freie Moleküle betrachten, und die im gebundenen Zustand höchstens als Parallelen in Zweifelsfällen heranziehen. Bei Gittern kleiner Moleküle weiß man zwar, daß die Abstandsunterschiede gegenüber dem freien Molekül nicht so groß sind wie in Ionengittern; doch weiß man nichts Genaueres darüber, ob das auch für größere Moleküle zutrifft.

Zur Messung der Atomabstände (61), (63) bedient man sich spektroskopischer Methoden oder der Beugung von Röntgen-, Elektronen-, Protonen- oder Neutronenstrahlen. Die Spektroskopie liefert die Trägheitsmomente, aus denen die Abstände zu berechnen sind. Da man mit Hilfe der Ultrarot-, der Raman- und der Mikrowellenspektroskopie sehr genau messen kann, sind auch die so erhältlichen Abstandswerte von hoher Genauigkeit. Die Berechnung der Abstände aus den Trägheitsmomenten ist allerdings nur bei zweiatomigen Molekülen einfach, bei größerer Atomzahl wird sie rasch um vieles komplizierter, und darum

sind bis jetzt noch nicht allzu viele Substanzen vollständig durchgerechnet worden. Jede dieser Arbeiten hat dabei der Strukturchemie neue Impulse vermittelt, die bisherigen Erkenntnisse wurden bestätigt und vertieft, und andere, die bis vor kurzem außerhalb der experimentellen Möglichkeiten lagen, wurden neu erschlossen. So sei nur auf exakte Bestimmung von CH-Abständen durch Mikrowellenspektren verwiesen (17) und auf die so wichtige Rolle der Kraftkonstanten u. a. in der Frage der Bindungsordnung (29).

Weiter in das Gebiet der größeren Moleküle vorzustoßen, erlaubt die Methode der Elektronenbeugung (abgekürzt EIBg). Zum Unterschied von spektroskopischen Methoden messen die Beugungsmethoden die Abstände bzw. die Längengrößen unmittelbar. Welche Wellenart man zu den Untersuchungen heranzieht, hängt von den Untersuchungsobjekten und von der Wechselwirkung der Wellen mit der Materie ab. Zu Molekülstrukturuntersuchungen bediente man sich anfangs in Anlehnung an die Debye-Scherrer-Methode für Kristallpulver der Röntgenbeugung an Gasen. Sie lieferte eine Reihe sehr schöner Ergebnisse, verlor dann aber an Bedeutung — teilweise sehr zu Unrecht — neben der Elektronenbeugungsmethode. Wegen der wesentlich stärkeren Wechselwirkung der einfallenden Elektronen mit den Atomelektronen und besonders mit den Atomkernen, wegen der leichteren Herstellbarkeit eines intensiven monochromatischen Elektronenstrahls, wegen der stärker zusammengerafften sekundären Intensitätsverteilung ist diese der Röntgenbeugung bei der Strukturermittlung meistens etwas überlegen. Manche dieser Vorteile können aber auch je nach dem vorliegenden Problem Nachteile sein. Wenn das Hauptinteresse auf die Lage der Atomkerne gerichtet ist, wird die EIBg-Methode zu bevorzugen sein, während die Röntgenbeugung eher für Fragen der Elektronenhülle und gegebenenfalls sogar der Bindungselektronen in Betracht kommt.

Im Falle der hier zu behandelnden Frage nach der Additivität der Atomabstände sind die Ergebnisse der Untersuchungen vieler Substanzen zu sichten. Es werden daher die nach allen Methoden gewonnenen Werte herangezogen. Die EIBg-Methode hat bei diesen den Hauptanteil geliefert. Aus diesem Grunde und auch, weil sie bei uns in Deutschland nicht sehr häufig angewendet wird, sei über sie berichtet, soweit es für die Strukturbestimmung von Belang ist.

III. Die Methode der Elektronenbeugung an Gasen und Dämpfen

a) Experimentelles

Im guten Hochvakuum kreuzt ein feiner, intensiver und monochromatischer Elektronenstrahl einen ähnlich feinen Dampfstrahl der zu untersuchenden Substanz (56). In einer Entfernung von 10 bis 50 cm

befindet sich ein Empfänger für die gestreuten Elektronen. Der älteste Empfänger ist der Leuchtstoffschirm; besser zur Registrierung geeignet ist die photographische Platte oder, für Zwecke der feineren Meßtechnik, auch ein Halbleiter-Kristall, den man auf der Ebene der Platte durch den Streukegel bewegt, mit Verstärker und Schreiber (57). Die Streuverteilung erscheint dem Auge als ein System sehr breiter und sehr verwaschener Ringe, die sich über einem stark abfallenden Untergrund subjektiv — wegen des Kontrasteffekts — als Maxima und Minima, objektiv in den Kurven des Registrierphotometers oder des Schreibers als Wellungen des Abfalls zu erkennen geben. Die Gesamtheit dieser Erscheinung setzt sich zusammen aus einem kohärenten und einem inkohärenten Anteil. Im Falle der kohärenten Streuung verlassen die Elektronen das Streuobjekt ohne Energieverlust oder mit unveränderter de Broglie-Wellenlänge, im anderen Fall ist ein Bruchteil der Energie während des Streuprozesses verloren gegangen, und die Wellenlänge der austretenden Elektronen ist länger. Der kohärente Streuanteil ist abhängig einmal von den Atomen im Molekül allein und dann von den Entfernungen der Atome innerhalb des Moleküls. Diese beiden Glieder sind mit dem Rutherford-Faktor verbunden, der besagt, daß die Anzahl der kohärent gestreuten Elektronen wie s^{-4} kleiner wird, worin $s = 2 \sin \frac{\vartheta}{2}$ und ϑ den Streuwinkel bedeuten. Da dieser Faktor s^{-4} für die Struktur des Moleküls unspezifisch ist, wird er durch einen rotierenden Sektor während der Aufnahme herausdividiert. Der Sektor muß so geschnitten sein, daß die damit modifizierte Streuverteilung einen nahezu waagerechten und geradlinigen Untergrund erhält. Dann werden die früheren Wellungen zu wirklichen Maxima und Minima und sind objektiv genauer auszumessen. Die inkohärente Streuung ist im Gegensatz dazu nur von den Atomen und nicht von der Molekülstruktur abhängig. Ihr Einfluß auf den Untergrund ist bei den gewöhnlich verwendeten Beschleunigungsspannungen viel geringer als der des Rutherford-Faktors und geht überdies mit wachsendem s in die Höhe. Man kann ihn ebenfalls in den Sektor einbeziehen; doch bringt dies für die Auswertung nicht soviel Gewinn wie die Eliminierung von s^{-4} . Die Kunst des Experimentators besteht nun darin, von einer Substanz möglichst viele Maxima und Minima sichtbar zu machen, ihre Durchmesser genau zu bestimmen und vielleicht sogar einige Aussagen über die Höhen der Extrema zu machen, etwa in der Art, daß ein Maximum niedriger als die beiden angrenzenden, daß sich irgendwo eine Wellung, d. i. ein nicht voll ausgebildetes Maximum oder Minimum, befindet oder dgl. Weitergehende Informationen über Intensitäten bei photographischer Registrierung objektiv zu erhalten, ist sehr schwierig. Die Photometerkurven nach einer Photoplatte können leicht täuschen, weil Schwärzung und Intensität nur sehr

begrenzt miteinander proportional sind und außerdem die Schwärzung sehr empfindlich von mehreren Nebeneffekten beeinflußt sein kann, die je nach der Versuchsanordnung verschieden stark ausfallen.

Zur näheren Erläuterung des Vorstehenden folgen einige Bilder einer Elektronenbeugungsapparatur und die Photometerkurven von Aufnahmen, die damit erhalten wurden. Die Abb. 1, 5 bis 8 wurden (40) entnommen.

Die Abb. 1 zeigt ein Schema der Apparatur. Die Hochspannung tritt bei 1 in die Kathode, die durch ein Porzellanrohr 3 von der auf Erdpotential gehaltenen Apparatur isoliert ist. Der Elektronenstrahl entsteht bei 5 an einer Wolframdrahtspitze und kann durch ein Wehnelt-Potential, das zwischen Glühdraht und Wehnelt-Zylinder angelegt ist, in einem schließlich kegelförmigen Strahl gesammelt werden. Durch Erhöhung des Potentials verkleinert man den Öffnungswinkel. 7 ist ein Blendenkanal. Der Strahlkegel wird durch Kippen oder Parallelverschieben — die Stellschrauben sind bei 4 angedeutet, 6 ist ein Faltenbalg aus Tombak — so justiert, daß durch den Blendenkanal ein möglichst intensiver Strahl hindurchtritt. Dieser hat beim Eintritt in den Streuraum den Durchmesser von 0,07 mm. Das Untersuchungsobjekt befindet sich bei 9. Entweder ist es ein Dampfstrahl, der sofort nach der Streuung an einem hier nicht gezeichneten stark gekühlten Kondensationskörper ausgefroren wird, oder eine Bezugsfolie mit einem bekannten Kristallgitter. Dampfstrahl und Bezugsfolie können durch Bewegung von außen her gegeneinander ausgetauscht und durch eine Feinbewegung so verschoben werden, daß ein größerer Bereich mit dem feststehenden Elektronenstrahl abzutasten ist. Bei diesen Bewegungen wird die Beugungslänge, d. i. der Abstand vom Streuobjekt 9 zum Empfänger 13, nicht geändert. Der bei der Beugung im Punkt 9 entstehende Kegel der Sekundärstrahlen trifft nach etwa 20 cm Weg auf die photographische Platte 13. Vorher muß er durch den Sektor 11 modifiziert werden. Der Sektor dreht sich, von außen her angetrieben, in einer Ebene senkrecht zur Zeichenebene um die Fortsetzung des Primärstrahls als Achse. Damit man das Zentrum des Sektors genau auf den Primärstrahl einstellen kann, muß der sich drehende Sektor von außen her horizontal und vertikal verschoben und in der günstigsten Stellung sistiert werden können. Das Fortschreiten und den Erfolg der Justierung kann man über das Fenster 15, die Spiegel 16 und den kleinen Leuchtschirm 12, der auf dem Sektor befestigt ist, beobachten. 12 hat am Ort der Sektormitte, die gleichzeitig auch Mittelpunkt der Drehbewegung sein muß, eine feine Bohrung. Ist der Primärstrahl durch diese „eingefädelt“, so erscheint auf dem Leuchtschirm des Beobachtungsfensters 14 ein heller Punkt. Während der Streuaufnahme wird der immer noch starke Streustrahl $\theta=0$ nicht gebraucht und zur Vermeidung von Überstrahlung durch

die kleine Blende 10 abgefangen. Das Hochvakuum von 10^{-4} bis 10^{-5} tor während der Aufnahme wird durch zwei kräftige Quecksilberdiffusionspumpen aufrecht erhalten. Sie sind bei 8 über je einen Absperrschieber

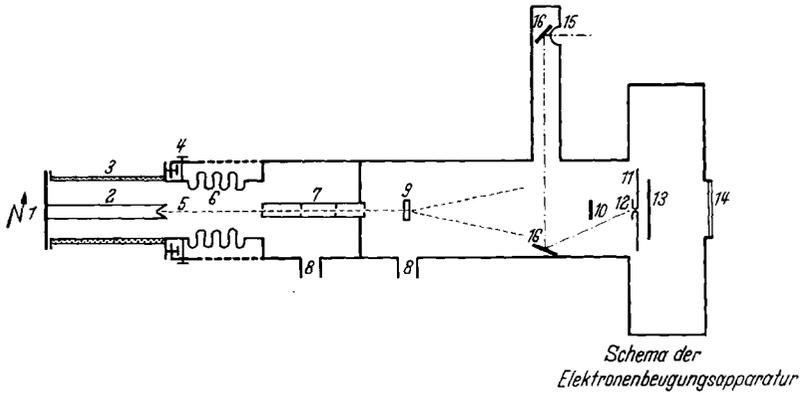


Abb. 1. Schema der Elektronenbeugungsapparatur

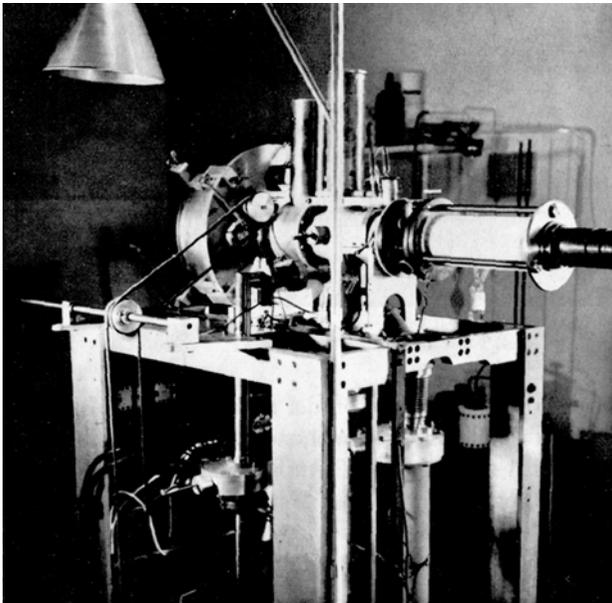


Abb. 2. Gesamtansicht der Apparatur, linke Seite

und ein stark wirksames Ausfriergefäß an den Kathodenraum und an den Streuraum der Apparatur angeschlossen.

Abb. 2 ist eine Gesamtansicht der Apparatur, und zwar, in Richtung des Elektronenstrahls gesehen, die linke Seite. Nicht sichtbar ist hier

der Motor des Sektorantriebs. Wegen störender Magnetfelder befindet er sich, ebenso wie die Pumpenmotoren, Heizplatten und dgl. in größtmöglicher Entfernung vom Elektronenstrahl. Die Drehbewegung wird durch Keilriemen, Riemenscheiben und endlich über eine Drehdurchführung eigener Konstruktion ins Vakuum übertragen. Die Drehgeschwindigkeit des Sektors ist 8 bis 10 Umdrehungen pro Sekunde, die der Antriebswelle in der Drehdurchführung etwa dreimal so groß.

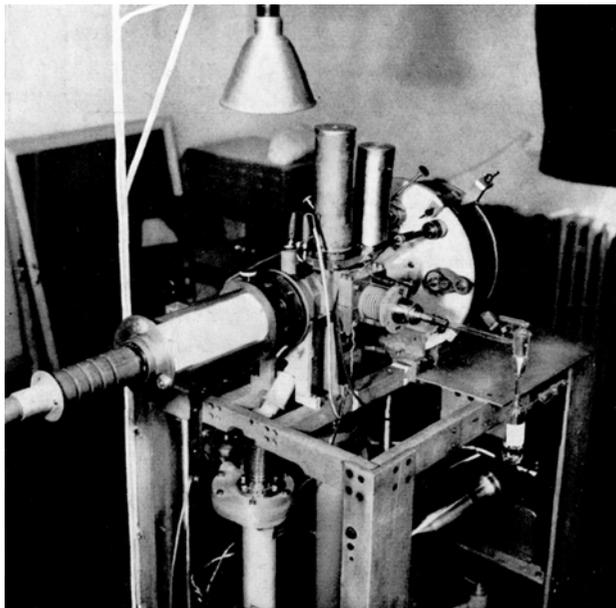


Abb. 3. Gesamtansicht der Apparatur, rechte Seite

Abb. 3 zeigt die Apparatur von der anderen Seite. In dem Glasgefäß rechts befindet sich die zu untersuchende Substanz. Zur Erzeugung des Dampfstrahls wird sie auf einer Temperatur gehalten, daß der Dampfdruck 20 bis 30 tor beträgt. Das Metallrohr, auf dem das Glasgefäß über einen Schliff aufgesetzt ist, endet in der Metalldüse vor dem Elektronenstrahl. In der nicht lackierten Messingbüchse befindet sich eine Durchführungsichtung und der Feintrieb zur Bewegung des Rohres senkrecht zum Elektronenstrahl. Die Stellschraube parallel zum Faltenbalg erlaubt das Schwenken der Düse innerhalb der zum Elektronenstrahl senkrechten Ebene. Nach Beendigung einer Aufnahmeserie wird das Metallrohr um einige Millimeter zurückgezogen, bis die Folie mit dem Bezugskristallgitter an der Stelle des Dampfstrahls im Elektronenstrahl steht.

Abb. 4 läßt den Sektor und seine Aufhängung erkennen. Der Sektor ist in einem Ring befestigt, der auf drei Rollen läuft. Rechts oben sieht man die von außen bewegte Antriebsrolle. Der Elektronenstrahl hat die Richtung auf den Beschauer zu. Das Zentrum von Ring und Sektor ist sichtbar. Im aufnahmebereiten Zustand steht vor dem Sektor eine Messingplatte mit einem $10 \times 90 \text{ mm}^2$ großen Spalt. An diesem kann eine $6,5 \times 9$ -Platte vorbeigezogen werden, so daß man auf eine solche

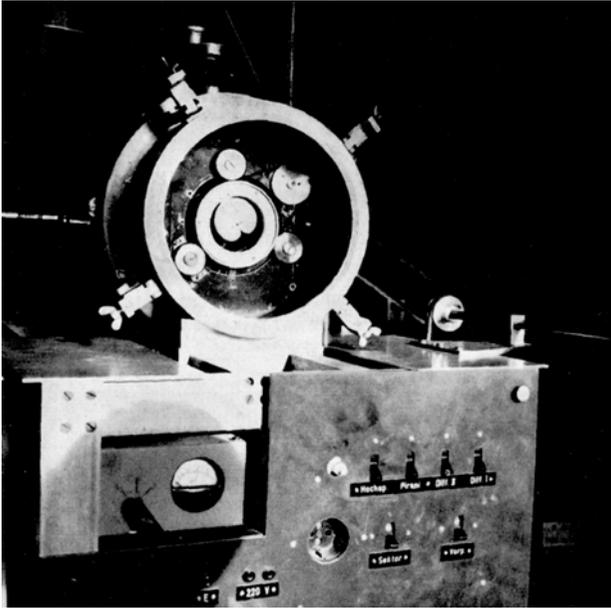


Abb. 4. Der Kamerateil der Apparatur. Die Transporteinrichtung der photographischen Platte und der Spalt sind entfernt. Man sieht den Sektor und die Sektoraufhängung

Platte sechs Aufnahmen machen kann. Der Behälter wird verschlossen durch eine Metallplatte mit Fenster und Leuchtschirm 14.

Photometerkurven (Abb. 5). Das Streuobjekt ist in diesem Fall nicht ein Gas, sondern ein fester Körper, das Kollodium, in der Form eines so dünnen Häutchens, daß es von den Elektronen leicht durchstrahlt werden kann. Da sich viele elementare Abstände wie CC, CO, ON usw. im Molekül wiederholen, erhält man Interferenzringe. Diese sind diffus, weil in der Substanz keine so hohe Ordnung herrscht wie in einem Kristall. Die Streuverteilung hat daher große Ähnlichkeit mit der eines Gases. Das Photometerblatt 1 zeigt die Schwärzungen, die man von einer Aufnahme ohne Sektor erhält. Der Abstand der Strichmarken voneinander bedeutet eine Entfernung von 0,5 mm. Man erkennt nur mit Mühe die unter der Kurve mit Pfeilen angezeichneten „Maxima“ 1 bis 3; sie sind,

wie dieses Blatt objektiv zeigt, keine echten Maxima, sondern erscheinen dem menschlichen Auge als solche infolge des Kontrasteffektes.

Abb. 6. Verwendet man nun einen Sektor, der einen Bruchteil des oben besprochenen Rutherford-Faktors s^{-4} ausgleicht, so verliert der Untergrund

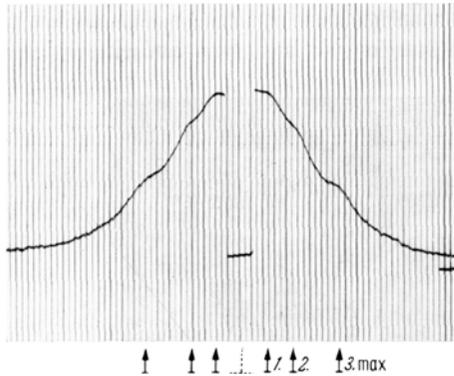


Abb. 5. Photometerkurve einer Durchstrahlungsaufnahme von Kollodium ohne Sektor. Etwa 60 kV, Kameralänge etwa 200 mm

bedeutend an Steilheit. In diesem Falle war der Sektor so berechnet, daß er s^{-2} kompensiert. Das Maximum 3, das fast an der gleichen Stelle wie in der Kurve der Abb. 5 liegt, ist zu einem wirklichen Maximum geworden. Und weiter außerhalb erscheinen die Maxima 4, 5, 6, die man in Aufnahmen ohne Sektor nicht bemerken kann.

Abb. 7. Noch besser aber treten diese Einzelheiten bei Verwendung eines s^3 -Sektors

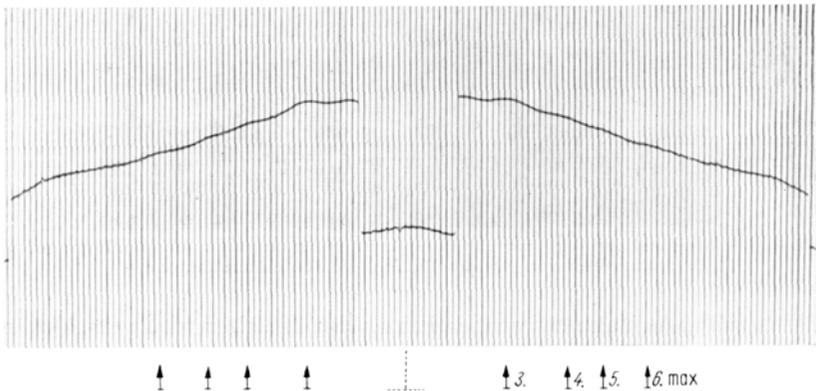


Abb. 6. Bei Verwendung eines s^2 -Sektors bei einer Aufnahme unter gleichen Bedingungen ist ein großer Teil des Abfalls kompensiert. Maximum 3 erscheint als wahres Maximum, die Maxima 4, 5 und 6 werden erkennbar

hervor. Der allgemeine Untergrund ist in den Gebieten, die für eine Strukturbestimmung von besonderer Wichtigkeit sind, fast horizontal. Die Ringradien der Maxima 3 bis 6 und auch die dazwischen liegenden Minima lassen sich aus einer Kurve dieser Art mit viel größerer Genauigkeit entnehmen als aus einer wie in Abb. 6 oder 5.

Abb. 8. In den Aufnahmen der beiden vorhergehenden Photometerkurven ist der Bereich kleiner Streuwinkel von dem Schatten einer

Zentrierblende verdeckt oder sonst nicht genau genug erfaßbar, weil bei den mit abnehmendem Streuwinkel immer enger werdenden Öffnungen kleinste Herstellungsungenauigkeiten schon weitreichende Folgen haben. Darum wurde ein s^3 -Sektor für kleinere Winkel hergestellt, der sich

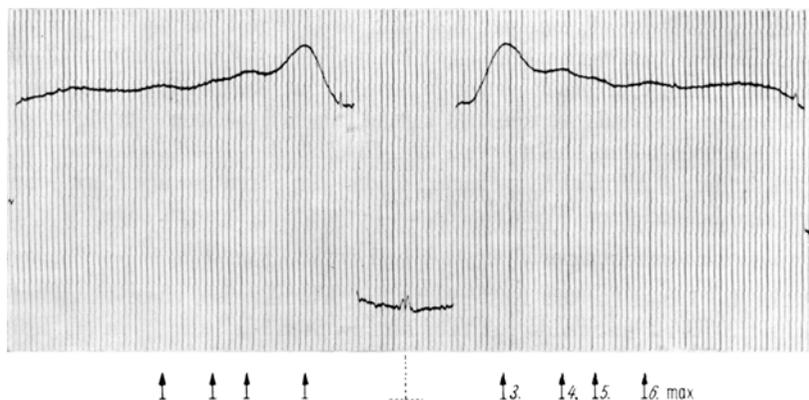


Abb. 7. Der s^3 -Sektor bewirkt eine noch bessere Kompensation. Die äußeren Maxima werden dadurch ebenfalls zu wahren Maxima. Die Ringradien sind aus dieser Kurve mit größerer Genauigkeit zu entnehmen als aus den oberen

schneller öffnet als die anderen, dafür aber früher seine größte Öffnung erreicht. Bei größeren Winkeln ist dann also kein Sektor mehr da, und von größeren Durchmessern als 18 mm ist daher der Abfall wie in Abb. 5. Dafür gewinnt man die gute Lokalisierung des Maximum 2 und hat als Anschlußwert zu Abb. 6 und 7 den Durchmesser des dritten Maximums.

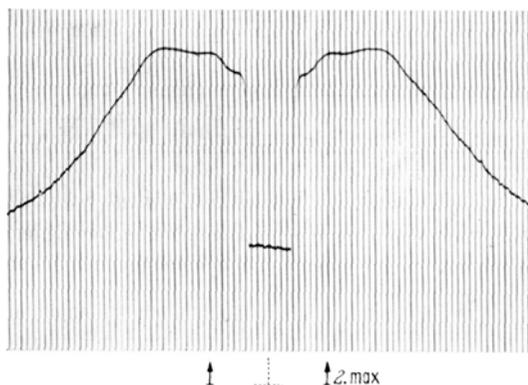


Abb. 8. Der s^3 -Kleinwinkelsektor erfaßt auch das bisher verdeckte zweite Maximum und enthält als Anschlußwert das dritte. Bei größeren Winkeln hört die Sektorwirkung auf

b) Strukturberechnung

1. Die allgemeine Streuformel. Grundlage jeder Auswertung ist die allgemeine Streuformel. Sie gibt die Intensitätsverteilung der Elektronen nach der Streuung an strukturchemisch wohldefinierten Molekülen einer Art an:

$$I_{\text{sek}} \sim \frac{1}{s^4} \left[\sum_i \sum_j (Z_i - f_i)(Z_j - f_j) \frac{\sin k s l_{ij}}{k s l_{ij}} + \sum_i G_i + f_{\text{Temp}} \right]. \quad (1)$$

Darin bedeuten im einzelnen $s = 2 \sin \frac{\vartheta}{2}$ (s. oben). Die Funktion s des Streuwinkels ϑ ist die Abszisse der durch (1) dargestellten Streukurve, die Intensität I_{sek} ist ihre Ordinate. Ferner ist Z_i die Ordnungszahl des Atoms i und f_j der Atomformfaktor des Atoms j gegenüber Röntgenstrahlen. f ist im allgemeinen bekannt, es fällt mit wachsendem ϑ von $f = Z$ für $\vartheta = 0$ auf vernachlässigbar kleine Werte. Eine Klammer $(Z - f)$ bedeutet also, daß die Elektronen sowohl am Kern als an den Atom-elektronen gestreut werden. Während aber das Streuvermögen der Kerne unverändert bleibt, wird der Einfluß der Atomelektronen mit wachsendem ϑ allmählich geringer, so daß die Streuung am Kern schon bei ziemlich kleinen Winkeln das Übergewicht besitzt. Das für die Strukturuntersuchung wichtigste Glied ist die Funktion $\frac{\sin k s l_{ij}}{k s l_{ij}}$, weil hierin die Länge l_{ij} , die Entfernung des Atomkerns i vom Atomkern j auftritt. Es ist notwendig, darauf hinzuweisen, daß die l_{ij} in (1) Konstanten sind und daß dadurch eine ganz bestimmte Anordnung der Atome zueinander ins Auge gefaßt ist. Ebenso ist $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ mit der beim Versuch benutzten Elektronenwellenlänge λ in (1) konstant. Das Produkt $k s l_{ij}$ werden wir gelegentlich mit x_{ij} oder nur x zusammenfassen. Jedes Atompaar, das im Molekül vorhanden ist, trägt nach dem ersten Glied in der Klammer zur Gesamtstreuung bei. Diese setzt sich laut Summierungsvorschrift additiv aus so vielen $\frac{\sin x}{x}$ -Funktionen zusammen, wie es Abstände l_{ij} im Molekül gibt. Mit i oder j wird jedes Atom je einmal erfaßt.

G_i bezeichnet die inkohärente Streuung und f_{Temp} einen Faktor, der die durch die Temperaturbewegung im Molekül verursachte, an sich nicht sehr große Unbestimmtheit in den l_{ij} berücksichtigen soll.

Läge nun eine aus sehr vielen Punkten zusammengesetzte experimentelle Streukurve vor und wüßte man über G_i und f_{Temp} genügend Bescheid, so könnte man nach Eliminierung des Faktors s^{-4} oder auch s^{-5} daran denken, die l_{ij} durch eine Fourier-Analyse zu bestimmen. Von der vollständigen Röntgenstrukturanalyse von Kristallen ist bekannt, daß schon bei einfachen Systemen die Kenntnis der Intensitäten sehr vieler Reflexe notwendig ist, um genaue und zuverlässige Werte für die Elektronendichte ausrechnen zu können. Auch in der ElBg hat man Fourier-Analysen zu machen versucht; doch zeigte sich bald, daß die Intensitätsangaben, die z. T. auf Schätzungen beruhen, der Zahl nach zu gering sind. Das nach der Darstellungsart der Ergebnisse benannte „Radial Distribution“-Verfahren (22), (23) ist daher höchstens auf kleine Moleküle hoher Symmetrie anwendbar.

2. Die vereinfachte Streuformel. Das Auswerteverfahren, das man auch heute noch, gute 30 Jahre nach den ersten ElBg-Untersuchungen durch R. WIERL, anzuwenden gezwungen ist, ist eine Probiermethode: Für jede Anordnung, über die man nun, sei es etwas Positives oder etwas Negatives, zu erfahren wünscht, hätte man eine Streukurve nach (1) zu berechnen. Die Maxima und Minima dieser Kurven vergleicht man mit den gefundenen Ringdurchmessern und scheidet diejenigen Modelle aus, auf deren Kurven die Lagen der Extrema von den Daten des Experiments abweichen. Dies hat man mindestens solange fortzusetzen, bis man für eines der Modelle eine befriedigende Übereinstimmung gefunden hat. Dadurch, daß sich die Auswertung auf die Lage der Extremwerte, also auf die Abszissenwerte der Kurven bzw. auf die Ringdurchmesser konzentriert, wird es statthaft, in Formel (1) einige Vereinfachungen anzubringen. Die Korrekturgröße für die inkohärente Streuung und den Temperaturfaktor darf man in dieser Näherung gewöhnlich weglassen, weil beide nur den Untergrund modifizieren und in dem „molekularen“ Anteil der Streuung, dem Glied mit $\frac{\sin x}{x}$, nicht enthalten sind. Im ersten Glied der Klammer setzt man weiter $(Z-f)=Z$, und tut damit so, als wenn die Beugung nur an den Atomkernen stattfände. Die Zweckmäßigkeit und Zulässigkeit dieser Vereinfachungen muß von Fall zu Fall geprüft werden. Da die Atomfaktoren f im Falle der Beugung von mittelschnellen Elektronen nur bei sehr kleinen Winkeln merkliche Beträge besitzen und deshalb nur in diesem Bereich die Extrema verschieben könnten, braucht man diese Prüfung nur auf das innerste Maximum, höchstens auf die beiden ersten anzuwenden. Mit diesen Vereinfachungen und schließlich der Annahme, daß der Faktor s^{-4} bereits durch einen Sektor kompensiert worden ist, wird dann aus der allgemeinen Streuformel (1) die vereinfachte

$$I_{\text{sek}} \sim \sum_i \sum_j Z_i Z_j \frac{\sin k s l_{ij}}{k s l_{ij}}. \quad (2)$$

Eine derart vereinfachte Streukurve enthält also weniger Ballast an Konstanten und für die Strukturanalyse unwichtigen Größen, sie besteht aber, unverändert gegenüber (1), aus so vielen Teilkurven von der Form $a \frac{\sin b x}{b x}$, wie es in dem betrachteten Molekül Abstände l_{ij} zwischen einem Atom i und einem Atom j gibt. Für $i=j$ wird $k s l = x = 0$ und die zugehörige Funktion eine Gerade, parallel zur x -Achse. Dies ist der atomare Teil der kohärenten Streuung. Die beiden Parameter a und b in (2) aber sind von der Molekülstruktur abhängig.

3. Der Parameter b . Die Größe b zeigt das sehr sinnfällig, weil im Argument einer Streufunktion $\frac{\sin x}{x}$ die Länge l auftritt. Enthält das

Molekül mehr als zwei Atome, so ist auch die Anzahl der Abstände l_{ij} größer. Die Bedeutung von b besteht nun darin, daß dadurch ein Zusammenhang aller im Molekül vorhandener l_{ij} mit einer Grundlänge l_0 hergestellt wird. Es ist also einfach

$$b_{ij} = l_{ij}/l_0. \quad (3)$$

In einer Streukurve $\frac{\sin bx}{bx}$ wirkt sich, wie man sich leicht überzeugt, das b so aus, daß bei großem b , d. h. großem Atomabstand relativ zur Grundlänge, die Extremwerte dichter liegen als bei kleineren Abständen. In der Streukurve des Wasserstoffmoleküls z. B. hat man in einem bestimmten Streuwinkelbereich weniger Maxima als in der Streukurve des Chlormoleküls, vorausgesetzt, daß die l auf das gleiche l_0 bezogen sind.

4. Der Parameter a . Der Parameter a andererseits bestimmt die Amplituden einer Teilkurve. Nach (2) war vereinfachend gesetzt worden $a_{ij} = Z_i Z_j$. Unter den Teilkurven eines Moleküls mit Atomen verschiedener Ordnungszahlen hat also diejenige mit dem Produkt aus den höchsten Z die höchsten Maxima und die tiefsten Minima. Neben einer solchen Kurve können die Extrema einer Teilkurve für eine Länge zwischen zwei leichten Atomen vernachlässigbar klein sein¹. Der Charakter einer Teilkurve nach (2) ergibt sich dann durch das Zusammenwirken von a und b . Besteht beispielsweise das Paar aus zwei schweren Atomen, die sich in verhältnismäßig großer Entfernung voneinander befinden, so hat die dazu gehörige Kurve $a \frac{\sin bx}{bx}$ wegen der großen Z sehr hohe oder sehr tiefe Extremwerte, die wegen des großen Abstandes in der Kurve häufig aufeinander folgen. Umgekehrt hat die Kurve eines leichten Atompaars in demselben Molekülmodell [wegen der Normierung (3)] mit kleinem Abstand kleine Amplituden und große Längen zwischen den Extremwerten. Da die l -Werte in einem größeren Molekül gewöhnlich nicht ganzzahlige Vielfache einer Grundgröße sind, ist die Folge der Maxima und Minima in der Gesamtkurve nicht mehr so einfach wie in der elementaren $\frac{\sin x}{x}$ -Kurve eines einzigen Atompaars. Periodizitäten lassen sich nur noch in den Kurven dreiatomiger Moleküle beobachten, bei höheren Zahlen von Teilkurven ist eine Phase der Periodizität größer als der Meßbereich. Die Lage eines Extremums kann sich im übrigen durch kleine Änderungen des Parameters b in einer Teilkurve

¹ Wenn hier von Amplituden gesprochen wird, die in diesem Fall als Intensitäten anzusehen sind, so steht das nicht im Widerspruch zu dem Vorhaben, bei der Auswertung der Aufnahmen die Intensitäten nicht heranzuziehen. Die experimentell festzustellenden Intensitäten sind Überlagerungen der molekularen Interferenzen mit unübersichtlichen nicht molekularen Intensitäten. Hier aber handelt es sich allein um die theoretisch übersichtlichen molekularen Intensitäten.

mit nicht zu kleinem Produkt $Z_i Z_j$ merklich verschoben. Gerade auf derartigen, fast zufällig erscheinenden Verschiebungen beruhen oftmals die Möglichkeiten der Strukturanalyse.

5. Das Streuvermögen einer Periode. Sowohl $(Z-f)^2$ wie die Vereinfachung Z^2 sind ein Maß für das Streuvermögen eines Atoms. Enthält das Molekül n -mal das gleiche Atom, so kommt durch die Summierung der Häufigkeitsfaktor n dazu. Ähnlich kann man nun das Produkt $n' Z_i Z_j$ als das Streuvermögen eines durch den Abstand l_{ij} bestimmten Atompaars oder, wie man auch sagt, einer Periode definieren, die in dem betrachteten Molekülmodell n' -mal vorkommt. Wenn ein Molekül aus

2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 n

verschiedenen Atomen besteht, so gibt es darin

1 3 6 10 15 21 28 36 45 55 66 78 91 105 $\frac{n}{2}(n-1)$

verschiedene Atompaare bzw. dazugehörige Teilkurven. Glücklicherweise treten derartig hohe Zahlen selten und bei größeren Molekülen überhaupt nicht auf, weil sich mit der zunehmenden Größe eines Moleküls manche Atome und je nach der Symmetrie manche Abstände wiederholen. So hat man z. B. im linearen Molekül der Kohlensäure nicht 3, sondern nur 2 verschiedene Abstände. Das Molekül SNF aber ist gewinkelt, alle Abstände sind untereinander verschieden, also bleibt es bei 3. Im tetraedrischen Methan sind es nicht 10, sondern 2 verschiedene Abstände, nämlich der CH- und der HH-Abstand, den ersten gibt es 4- und den zweiten 6mal. Ein Äthanmodell, das wir uns starr und mit auf Lücke stehenden Methylgruppen denken wollen, besitzt infolge dieser Anordnung nur 5 anstatt 28 verschiedene Abstände. Lägen die H-Atome auf den Kanten eines dreiseitigen Prismas, so gäbe es 6 verschiedene Abstände. Im Propan mit auf Lücke stehenden CH_3 - oder CH_2 -Gruppen gibt es 2 verschiedene CC-Abstände, 4 verschiedene CH- und 7 verschiedene HH-Abstände, also zusammen 13 (eigentlich nur 12, weil ein CC-Abstand gleich einem HH-Abstand ist) anstelle von 55. Davon gibt es den kurzen CC-Abstand 2mal, den langen einmal, den kurzen CH-Abstand innerhalb derselben Methylgruppe 8mal, den mittleren (C_1H_2 , C_2H_3 usw.) 10mal und 2 lange von C_1 nach H_3 usw. 4mal + 2mal. Mit Hilfe des Parameters a , dem Produkt aus Häufigkeit und Streuvermögen der Atome, läßt sich die Wichtigkeit des Streuanteils eines Atompaars beurteilen. Im Propan spielt der kurze CC-Abstand die Hauptrolle; denn das Streuvermögen (StV) dieser Periode ist $2 \times 6 \times 6 = 72$. Der lange Abstand C_1C_3 ist nur halb so wichtig: $1 \times 6 \times 6 = 36$, weil seine Häufigkeit nur halb so groß ist. Überraschend ist nun die Feststellung, daß manche CH-Perioden wichtiger sein können als diese lange CC-Periode, obwohl das H-Atom nicht so stark streut wie

das C-Atom: Für den kurzen und den mittleren CH-Abstand sind die Produkte $8 \times 6 \times 1 = 48$ und $10 \times 6 \times 1 = 60$, für die beiden langen 24 und 12. Aber auch die Bedeutung der HH-Perioden tritt damit besser zutage, am häufigsten, nämlich 8mal, ist der Abstand H_1H_2 und am seltensten, einmal, der Abstand zwischen den äußeren Atomen H_1H_3 ; die zugehörigen Streuvermögen sind dann 8 und 1.

Die Verwendung dieses Produktes bietet bei der ohnehin sehr langwierigen Berechnung von Streukurven nach (2) bedeutende Vorteile. Zunächst kann man damit entscheiden, welche Teilkurven die wichtigsten sind, und welche man unter Umständen weglassen kann, weil das Streuvermögen zu gering ist für eine merkliche Veränderung der Gesamtstreukurve. Ein Erfahrungswert aus unseren Untersuchungen für die Schwelle liegt bei etwa 5% des StV aller Perioden. Beim Propan bedeutet das, da die Summe der StV 280 beträgt, daß man die HH-Perioden mit den Häufigkeiten 1 bis 4 vernachlässigen kann, ohne eine Verschiebung der Extremwerte einer Streukurve befürchten zu müssen. Das bedeutet dann eine Erniedrigung von Rechenzeit oder Rechenkosten um fast 40%.

6. Beispiele: Propan, Äthan, Wasser, Butan und R-Propyl. Weiter läßt sich mit Zahlenwerten dieser Art ein Überblick darüber gewinnen, welche Probleme man mit der Methode der ElBg überhaupt mit Aussicht auf Erfolg bearbeiten kann. Dies sei ebenfalls am Beispiel des *Propans* erläutert. Bei den Betrachtungen oben wurde immer die Stellung zweier benachbarter Methylgruppen auf Lücke angenommen. Wenn man sich nun dafür interessiert, ob das Molekül wirklich so und nicht anders gebaut ist, hätte man eine Reihe von Modellen mit anderen Stellungen oder mit frei drehbaren Gruppen zu berechnen und die dazugehörigen Streukurven zu vergleichen. Alle diese Modelle haben, sofern darin die elementaren Längen C_1C_2 , C_1H_1 und der Tetraederwinkel am C-Atom nicht variiert sind, einen Teil der Teilkurven gemeinsam, z.B. die CC-Abstände oder die kurzen und mittellangen CH- und HH-Abstände. Im Rest aber sind die Abstände veränderlich je nach den Stellungen, die die Methyl- oder die Methylengruppe in dem betrachteten Modell zueinander einnehmen. Die Summe der StV der gemeinsamen, von Modell zu Modell nicht veränderlichen Perioden beträgt 235, die der veränderlichen 45. Auch wenn man die schon erwähnten HH-Perioden mit geringen Häufigkeiten weglasse, wären die Erfolgchancen mit 36 zu 235 nicht zu gering.

Beim analogen Problem im *Äthan* liegen die Verhältnisse wesentlich ungünstiger als beim Propan. Die Summe der StV der unveränderlichen Perioden beträgt 150, die der veränderlichen nur 9. Selbstverständlich kann man, was eine rohe Abschätzung sofort zeigt, die Existenz der

H-Atome durch das Streubild nachweisen, ebenso kann man daraus auch die CH-Abstände angeben, nicht aber mit gleicher Sicherheit die Entfernung aller H-Atome untereinander. Nur in einem Zweifelsfall wie diesem müßte man sich durch eine vollständige Berechnung nach (2) oder sogar nach (1) davon überzeugen, ob die ElBg-Aufnahme eine Entscheidung über „freie Drehbarkeit oder nicht“ erbringen kann. Es sei bemerkt, daß sowohl die abschätzende wie die entgeltige Berechnung der Streukurven nur an Grenzfällen wie einem ganz starren Molekül oder einem mit ungehindert drehbaren Gruppen vorgenommen werden kann. Die voraussichtlich im Molekül tatsächlich bestehenden Verhältnisse, die Torsionsschwingungen um ausgezeichnete Lagen in einer Streukurve angemessen unterzubringen, ist rechentechnisch nicht einfach. Ob sich eine Gesamtkurve, in der die Torsionsschwingungen berücksichtigt sind, von einer anderen, in der anstelle der Schwingung nur der als Ruhelage anzusehende feste Abstand eingearbeitet ist, so weit unterscheidet, daß das Experiment eine eindeutige Entscheidung ergeben könnte, müßte in jedem Einzelfall geprüft werden.

Ähnlich wie im Äthan steht es übrigens bei *Wasser*, genauer seinem monomeren Dampf, bei NH_3 und CH_4 : Der schwach gewellte Abfall der Streukurven zeigt die Existenz der H-Atome an; doch erlauben die wenigen und sehr breiten Minima nicht, die Entfernung HH im NH_3 und noch weniger im H_2O mit genügender Genauigkeit anzugeben. Im Methan ist das etwas günstiger, weil das StV HH:CH auf 6:24 angestiegen ist, während es bei NH_3 3:21 und bei H_2O 1:16 war, und weil aus der Tetraedersymmetrie und dem CH-Abstand auch der HH-Abstand mit der gleichen Genauigkeit folgt, mit der der CH-Abstand zu messen ist.

Butan und R-Propyl. Vergrößert man die C_3 -Kette des Propans um ein viertes C-Atom oder einen anderen Substituenten *R* von annähernd einem Z wie bei CH_3 , so entstehen die strukturell interessanten Fälle von *n*- und iso-Butan oder R-Propyl. An Systemen dieser und ähnlicher Art haben wir nach orientierenden Berechnungen der StV einzelner Perioden und Periodengruppen die ungekürzten Berechnungen von Streukurven mehrerer Modelle nach (2) durchgeführt (4). Beim Vergleichen der Kurven mit den experimentellen Ergebnissen zeigte sich wieder, daß man nicht berechtigt ist, die Wasserstoffatome überhaupt zu vernachlässigen. Berücksichtigt man die CH-, RH- und von den HH-Abständen mindestens diejenigen mit größeren Häufigkeiten, so gewinnt man befriedigende Annäherungen an die experimentellen Werte. Die normale C_4 - oder C_3R -Kette gibt Anlaß zu der Frage, ob freie Drehbarkeit um die Achse der beiden mittleren C-Atome vorliegt, oder wenn das nicht der Fall ist, welche Lage bevorzugt ist. Für den *n*-Propylalkohol konnten wir nachweisen, daß freie Drehbarkeit mit Sicherheit nicht vorliegt und

daß die *trans*-Lage höchstwahrscheinlich bevorzugt ist (δ). Diese Art der Rotationsisomerie, wenn man so sagen darf, existiert in den isomolekülen nicht, die C-Atome haben definierte, und zwar durch den Tetraederwinkel gegebene Lagen zueinander. Drehbarkeit könnte nur noch bei den Methylgruppen um die CC-Achsen relativ zum übrigen Teil des Moleküls bestehen. Daraus folgt, daß die Anzahl der mit diesem Teil der Struktur veränderlichen Abstände und noch mehr die Summen deren StV wesentlich niedriger ist als in einem *n*-Molekül. Die Chancen, über die Drehbarkeit der Methylgruppen verbindliche Aussagen machen zu können, sind also kleiner, und unsere noch im Gange befindlichen experimentellen und Rechenarbeiten scheinen das auch zu bestätigen.

c) Der Temperaturfaktor

Im engen Zusammenhang mit der strukturellen Unbestimmtheit, die durch mehr oder weniger frei drehbare Gruppen hervorgerufen ist, steht das allgemeinere Problem, wieweit sich die temperaturbedingten Kernschwingungen im Streubild zu erkennen geben. Die bisher gemachte Voraussetzung der stets unveränderlichen Länge l müßte dann korrigiert werden zugunsten einer Häufigkeitsverteilung sehr vieler Abstände, die ihren maximalen Wert wohl in dem ursprünglich angenommenen Wert l besitzt, deren Abfall nach kürzeren oder längeren Werten aber außer von der Temperatur noch von den speziellen Verhältnissen im Molekül, z. B. von den Nachbaratomen, der Anordnung der Atome zueinander und den dazwischen herrschenden Bindungsverhältnissen abhängen wird. Da die Stoßzeiten der Elektronen mit den Molekülen sehr kurz im Verhältnis zu den innermolekularen Bewegungen sind, darf man in einer verfeinerten Berechnung des Streubildes annehmen, daß die Elektronen eine Mischung von Molekülen vorfinden, die sich dadurch voneinander unterscheiden, daß anstelle einer Länge l nun jeweils die zahlreichen, durch die Häufigkeitsverteilungen vorgegebenen Längen getreten sind. Von dieser Vorstellung hatten wir bei der eben behandelten Berechnung von Abständen in ungehindert drehbaren Gruppen bereits Gebrauch gemacht. Während hier alle Stellungen der freien Drehung gleichberechtigt sind, die Häufigkeitsverteilungskurve also allein vom Drehwinkel abhängt, ergibt sich in den Fällen von Temperaturschwingungen oder allgemein von ungleichförmigen Bewegungen die Schwierigkeit, daß man über Richtung, Größe und Häufigkeit der einzelnen Verrückungen selten und dann nur in besonders einfachen Systemen Aussagen machen kann, die zu einer vollständigen Berechnung der Streufunktion ausreichen würden. Um einen Überblick zu erhalten, wieweit der Effekt zur Korrektur der bisher diskutierten Streuformel zwingt, kann man spektroskopische Daten heranziehen. Die Frequenzen allerdings, die in Rotations- oder Raman-Spektren sichtbar werden, zeugen viel-

fach schon von recht hohen Übergängen, die voraussetzungsgemäß bei der kohärenten Streuung noch nicht eintreten können, so daß man den Einfluß der Schwingungen im Zustand der Untersuchung mit EIBg sicherlich überbewertet.

Für Cl_2 und SiCl_4 wurden erstmals von R. W. JAMES (32) quantenmechanische Rechnungen unter der Annahme von harmonischen Oszillatoren durchgeführt. Danach ist zu jeder $\frac{\sin x}{x}$ -Funktion eines als „Ruheabstands“ zu denkenden l noch ein Faktor e^{-A} hinzuzufügen, in dem der Exponent A aus den spektroskopisch ermittelten Trägheitsmomenten, d. h. also aus den Verrückungen der Atome abgeleitet wird. Die experimentelle Nachprüfung durch Streuung von Röntgenstrahlen bestätigte, daß dieser einfache Ansatz ausreicht und den Temperatureffekt zwischen Zimmertemperatur und 300°C richtig wiedergibt. Später setzte DEBYE (24) diesen Gedankengang mit besonderer Berücksichtigung der EIBg fort und behandelte dann auch den Fall der freien Drehbarkeit im 1,2-Dichloräthan. Die beiden Parameter a als auch b werden nach den prinzipiell gleichlautenden Ergebnissen beider Untersuchungen von Korrekturgrößen der genannten Art erfaßt. Solange man mit harmonischen Schwingungen rechnen darf, ist das Korrekturglied für b , das wäre also eine Verschiebung der Maxima und Minima in den x -Werten, so gering, daß es experimentell noch nicht verifizierbar ist. Der die Intensität der Extrema korrigierende Teil des Faktors für den Parameter a gibt zu erkennen, daß die Extrema bei höheren Temperaturen an Intensität einbüßen und daß sich dies um so mehr bemerkbar macht, je höher die dazugehörigen x -Werte liegen oder je größer der Streuwinkel ist. Bei mehreren harmonischen Schwingungen darf man in erster Näherung so rechnen, als wenn sie voneinander unabhängig sind. Dies ließ sich durch Messungen an SiCl_4 (27), CCl_4 und CO_2 (34), (35) bestätigen. Bei höheren Molekülen mit vier Ketten- oder Ringgliedern treten die langsamen Torsionsschwingungen hinzu, z. B. beim 1,2-Dichloräthan oder den oben erwähnten C_3 -Alkoholen um die Achse der beiden mittleren Atome, oder die Klappschwingung, die für Cyclobutan oder Cyclobutanon eine Bewegung um eine CC -Diagonale ist [s. KL. SCHÄFER, E. MONTER und E. WOLFF-MITSCHERLICH (59)]. Die Verrückungen der an diesen Schwingungen beteiligten Atome können bedeutend größere Beträge annehmen als die in den schnelleren Normalschwingungen des Chlors, CO_2 oder CCl_4 ; es wird aber immer nur ein kleinerer Bruchteil sämtlicher, im Molekül überhaupt vorhandener l_i , davon betroffen sein, z. B. im 1,2-Dichloräthan nur die ClCl -Längen und die nicht so bedeutsamen langen ClH -Längen, während alle übrigen wie die kurzen und mittleren ClC -, CC -, CH -, ClH - oder HH -Längen geringe Verrückungen ausführen. Unsere bisherigen Ergebnisse der Berechnungen zunächst idealisierter

Kettenmodelle laufen darauf hinaus, daß man für die stark veränderliche Länge eine Ersatzlänge und damit auch eine Ersatzstreuungsfunktion benutzen darf. Diese hat im Zusammenspiel mit den anderen Längen, die nur mit kleinen maximalen Elongationen ausgestattet sind, den Charakter eines Mittelwerts aus allen denjenigen Längen, die im Ablauf der Schwingung eingenommen werden können. Von anderer Gestalt dagegen ist diese Ersatzfunktion für den Fall der unbehinderten Drehbarkeit. Zwar bringt die Mittelwertbildung nicht, wie man auf den ersten Blick vermuten könnte, eine völlig monotone Ersatzkurve, sondern immerhin bei sehr kleinen Winkeln ein leichtes Maximum. Die Extrema bei größeren Streuwinkeln sind dann allerdings so schwach, daß sie die Summe der anderen Funktionen überhaupt nicht beeinflussen können. Die freie Drehbarkeit ist also — wenn nicht durch das erste Maximum — durch das Fehlen eines Beitrages der Ersatzstreuungsfunktion zur Gesamtstreuungsfunktion erkennbar.

Der Temperatureffekt ist daher, wie dieser Überblick lehrt, mindestens solange von zweiter Ordnung, als man es mit Schwingungen mit kleinen Verrückungen zu tun hat. Sind in größeren Molekülen diesen Schwingungen andere überlagert, so daß die Schwerpunkte der Normal-schwingungen relativ zum Schwerpunkt, einer Symmetrieebene, einer Symmetrieachse oder dgl. des ganzen Moleküls quasi-selbständige langsamere Schwingungen ausführen, so kann das Gesamtstreubild schon stärker beeinflußt sein, besonders wenn die derart beweglichen Molekülteile ein höheres StV (s. 1,2-Dichloräthan) als die nicht oder weniger bewegliche Umgebung besitzen. Aber in keinem der bisher untersuchten Fälle ist es möglich gewesen, aus den durch höhere Temperaturen bedingten Abweichungen der Streuerverteilung Näheres über den Charakter einer Schwingung, insbesondere über das Anharmonizitätsglied zu errechnen.

d) Sicherheit und Eindeutigkeit der Ergebnisse

Die Meßgenauigkeit der EIBg-Aufnahmen hängt ab von der Genauigkeit, mit der man den Streuwinkel ϑ der Maxima und Minima, und dann die Beschleunigungsspannung U der Elektronen messen kann. Bei ϑ , dessen tg-Wert aus zwei Längenmessungen folgt, wird die Genauigkeit im allgemeinen größer und leichter zu erreichen sein als bei U . Da man U selbst nicht braucht, sondern die de Broglie-Wellenlänge λ , welche aus U berechnet wird, hat sich die direkte Messung von λ mit den Interferenzen eines bekannten Kristallgitters eingeführt und gut bewährt. Trotzdem bleibt eine Reihe von Fehlermöglichkeiten, die vielfach durch Eigenheiten der speziellen Versuchsanordnung verursacht und nicht allgemeiner Natur sind, offen oder nur teilweise behoben. Im allgemeinen wird man Messungen, bei denen die x -Werte der Maxima oder Minima

in Gl. (2) um 2,5 % schwanken, mit recht gut, und solche mit 1,5 % mit sehr gut bezeichnen dürfen.

Die Sicherheit einer Aussage über Strukturen hängt außer von dieser Meßgenauigkeit besonders, oftmals sogar entscheidend, von der Anzahl der Kurven ab, die mit Hilfe der Meßwerte diskutiert wurden. Leicht ist die Erörterung bei zweiatomigen Molekülen; hier kann man aus der Folge der Maxima und Minima sofort den Atomabstand berechnen. Bei dreiatomigen Molekülen schon können erhebliche Schwierigkeiten auftreten, besonders dann, wenn das Molekül Atome in bisher unbekanntem Verknüpfungen enthält. Ein Beispiel hierfür wäre das SNF (74), bei dessen Strukturbestimmung über 100 Modelle und deren Kurven diskutiert werden mußten (75). Aber auch bei Molekülen mit weniger unbekanntem Teilen wird man gut tun, die Anzahl der betrachteten Modelle nicht zu klein zu wählen. Vor allem aber sollte man die Prüfung nicht vorzeitig abbrechen, wenn Übereinstimmung mit einem der zuerst in einer Reihe berechneten Modelle festgestellt wurde. Auch der Nachweis, daß gewisse naheliegende Möglichkeiten auszuschließen sind, stärkt eine Beweisführung.

Bei größeren Serien von Modellen, deren l -Werte systematisch variiert werden, kann man gelegentlich die Feststellung machen, daß einige Streukurven übereinstimmende Lagen der Extremwerte aufweisen, obwohl die zugehörigen Größen l keine Verwandtschaft untereinander haben. Schon bei kleineren Molekülen wie HNO_3 kann dies eintreten und gilt natürlich nur für den experimentell zugänglichen Bereich. Wenn dann etwa auch die Intensitäten übereinstimmen sollten, ist nicht die Sicherheit des Ergebnisses gemindert, sondern die Aussage hat ihre Eindeutigkeit verloren. Da eine experimentelle Entscheidung dann ungewöhnlich schwierig und bis heute noch nicht versucht worden ist, muß man die Atomabstände, die man den Modellen mit übereinstimmenden Extremwerten zugrunde gelegt hat, einzeln sehr sorgfältig diskutieren und danach die Wahrscheinlichkeit für das eine oder andere Modell abwägen. Die Abstandsunterschiede, die bei diesen Erscheinungen eine Rolle spielen, liegen in der Größenordnung von 0,1 Å und haben auch sonst mit Mesomerie nichts zu tun.

Aus alledem geht hervor, daß man über die Genauigkeit der gewinnbaren Daten nichts Allgemeingültiges sagen kann. In größeren Molekülen kann eine Reihe günstiger Umstände zusammenwirken, so daß das Endergebnis vielleicht doppelt so genau herauskommt wie bei einem viel kleineren Molekül, oder umgekehrt. In der Literatur findet man die Längenangaben in Å-Einheiten mit Grenzen von 0,05 bis herab zu 0,001. Die eigenen Untersuchungen haben immer wieder gezeigt, daß man bei vier- bis sechsatomigen Molekülen mit einer Grenze von $\pm 0,03$ und bei dreiatomigen von 0,02 schon sehr zufrieden sein darf. Dies gilt, wenn die

Z der verschiedenen Atome im Molekül nicht allzusehr voneinander abweichen. Bei größeren Differenzen wird die Genauigkeit der Längenangaben für Atome kleinen StVs entsprechend geringer¹.

IV. Betrachtungen über die Atomabstände CC, CO und CN

Nach den Erörterungen des vorhergehenden Paragraphen über die Methodik der Abstandsmessungen, die zur angemessenen Beurteilung des Folgenden notwendig sind, wenden wir uns nun unmittelbar der eingangs gestellten Frage nach der Additivität der Atomabstände zu. Wir wählen die Abstände CC, CO und CN, die in kleineren und großen Molekülen immer wieder vorkommen und daher auch sehr häufig gemessen worden sind, und sehen nach, wieweit die Meßwerte für diese Abstände in Molekülen mit wachsender Atomzahl konstant bleiben. Um Vergleichswerte zu haben, suchen wir unter den vielen Verbindungen jeweils eine heraus, in der der betreffende Abstand als Prototyp anzusehen ist. Dann stellen wir die Verbindungen zusammen, in denen die Abstände mit der Länge des Prototyps und mit Abweichungen von dieser Länge auftreten². Die Zahlenwerte sind den Zusammenstellungen in (43), (63), (64) und, vornehmlich seit 1955, den Originalarbeiten direkt entnommen. Wegen der Vielzahl der Arbeiten mußte darauf verzichtet werden, jede einzelne vor 1955 erschienene zu zitieren. Anstattdessen wurde die Jahreszahl des Erscheinens eingesetzt und vermerkt, wenn der Zahlenwert mit einer anderen als der ElBg-Methode gewonnen wurde. Es bedeuten IR: Ultrarot-Spektroskopie, MW: Mikrowellen-, R: Raman-Spektroskopie, RÖG: Röntgenbeugung an Gasen. Werte, die unsicher erscheinen oder durch neuere Messungen überholt sind, stehen in Klammern.

a) Prototypen dieser Abstände

1. CC-Abstand. In freien Molekülen unterscheidet man die Einfach-, die Doppel-, die Dreifach- und die aromatische CC-Bindung. Wenn es

¹ *Anmerkung bei der Korrektur:* Über ein neues Auswertungsverfahren, das auch bei größeren Molekülen zu Werten mit höherer Genauigkeit führt, s. NOUR ELDIN ABDEL AZIZ, F. ROGOWSKI und OTTO STEINER, Z. Naturforsch. 17a (1962) (im Druck).

² Es war anfangs daran gedacht worden, in die Reihe der Abstandstypen auch ein C-enhaltendes Paar mit einem einwertigen Partner aufzunehmen. Der Wasserstoff schied dabei leider aus, weil er von der ElBg nur mit Schwierigkeiten erfaßt werden kann und vonseiten der Mikrowellenmethode noch zu wenig Ergebnisse vorliegen. Von den Halogenen ist besonders das Fluor beachtenswert; bei höheren Halogenen sind schon einige Nebenwirkungen durch elektrostatische und Masseneffekte zu befürchten. Ferner scheint sich in manchen dieser Verbindungen bereits der UF₆-Effekt [darüber wurde in (56) referiert] störend bemerkbar zu machen. Die sehr zahlreichen Meßergebnisse sind daher etwas inhomogen und verlangen eine gesonderte Darstellung. Eine erste Sichtung zeigt aber, daß grundsätzliche Widersprüche zu den hier zu besprechenden Regeln kaum auftreten.

für jede dieser Bindungen einen charakteristischen, einen Prototyp-Abstand gibt, so wird man ihn am ehesten da suchen, wo seine Umgebung die einfachsten und stabilsten Verhältnisse aufweist und wo eine gewisse Garantie dafür besteht, daß er durch Besonderheiten der Nachbarn so wenig wie möglich beeinflusst wird. Für die drei aliphatischen Abstände ist dann klar, daß man die einfachsten C_2 -Kohlenwasserstoffe zu wählen hat. Einwände gegen diese Wahl könnte man wegen der verschiedenen Anzahl der H-Atome geltend machen; doch ist dies wohl der Übel geringstes, das man z.B. auch bei der Behandlung der dielektrischen Erscheinungen zunächst hinnehmen mußte. Halogenderivate anstelle der Kohlenwasserstoffe zu nehmen, ist fürs erste nicht ratsam (vgl. die Anmerkung auf S. 22). Gegen Radikale, die nur aus den beiden C-Atomen bestehen, wäre u.a. die Kurzlebigkeit anzuführen. Von einem Maßstab oder Prototyp darf man mit Recht verlangen, daß man ihn in die Hand nehmen oder in einem Gefäß beliebig lange aufbewahren kann. Wir wählen also Äthan, Äthylen, Acetylen und Benzol. Die CC-Abstände darin betragen nach Berücksichtigung jüngster Messungen:

$$\begin{aligned} CC \text{ im Äthan } 1,54 \text{ \AA}, & \quad CC \text{ im Äthylen } 1,34 \text{ \AA}, \\ CC \text{ im Acetylen } 1,20 \text{ \AA}, & \quad CC \text{ im Benzol } 1,40 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Dies sind Mittelwerte aus Messungen mit ElBg, IR, R, MW und anderen Methoden. Die Schwankungen der einzelnen Werte untereinander ist gewöhnlich geringer als $0,01 \text{ \AA}$. In manchen neueren Arbeiten, besonders aus der Mikrowellenspektroskopie wird noch die dritte und gelegentlich sogar die vierte Dezimale angegeben. Da sich unsere Betrachtungen aber nur auf allgemein und in möglichst vielen Substanzen meßbare Effekte in der ersten und zweiten Dezimale beschränken, lassen wir auch in den Prototyp-Abständen die dritte Stelle fort. Die obigen Abstände sind übrigens schon einige Jahre bekannt und durch neuere Messungen nicht verändert worden.

2. CO-Abstand. Hier verfahren wir analog und wählen ebenfalls die einfachsten unter Normalbedingungen beständigen C, O, H-Verbindungen. Für den Typ H_3C-O-R , worin R sowohl H wie CH_3 bedeuten kann, setzen wir

$$CO \text{ im Methanol } 1,42_5 \text{ \AA},$$

und für $R_1R_2C=O$, worin R_1 und R_2 ebenfalls H und/oder CH_3 sein können:

$$CO \text{ im Aceton } 1,22 \text{ \AA}.$$

3. CN-Abstand. Bei dieser Kombination gibt es wohl eine einfache, als Prototyp verwendbare Verbindung mit Einfachbindung. Aber eine ähnliche einfache Verbindung mit CN-Doppelbindung ist nicht bekannt

geworden; Imidazol oder Pyridin weisen so viele chemische und physikalische Besonderheiten auf, daß sie neben den anderen Substanzen nicht als Prototypen angesehen werden dürfen. Dagegen begegnet uns die CN-Dreifachbindung ziemlich oft in der Nitrilgruppe. Wir setzen daher:

CN in Methylamin 1,47 Å, CN in der Blausäure 1,15₆ Å.

Die Ringverbindungen mit aromatischem Charakter sind im Vergleich zu den Kettenverbindungen nur wenig oder nicht genau genug untersucht. Das liegt an der schon recht hohen Gliederzahl derjenigen Ringe, die man als typisch für den betreffenden Abstand und die dazu gehörende Bindungsart ansehen darf. Hinzu kommt, daß die Ringe oft selbst Kristalle oder Teile von Verbindungen sind, die normalerweise nur im festen Zustand vorliegen. Sie könnten darin vielleicht gerade solchen Einflüssen unterworfen sein, deren Untersuchung noch in Frage steht. Auf die Nennung eines Prototyps mit CO- und CN-Abständen in Ringssystemen wurde daher verzichtet und die wenigen vorliegenden Messungen an Systemen dieser Art in die Tabellen derjenigen Abstände eingefügt, zu denen sie am wenigsten schlecht zu passen scheinen.

b) Substanztabellen mit Abstandswerten

Tabelle 1. *CC-Abstand der Einfachbindung*

CC = 1,54 Å

Äthan 1932 bis 1961, auch IR, R, MW (30)	Äthylfluorid 1955 MW (41)
Äthylchlorid 1939, 1950, 1955 MW (68)	1,2-Difluoräthan 1954 MW
1,1-Dichloräthan 1949	1,1-Dibromäthan 1949
1,2-Dichloräthan 1932 R6G (27)	1,2-Dibromäthan 1939
1,2-Dijodäthan 1938	1-Chlor, 2-Bromäthan 1939
1,1-Difluoräthan 1950	1-Fluor, 1,1-Dichloräthan 1950
1,1-Difluor, 1-Chloräthan 1950	1,1,2-Trichloräthan 1939, 1947
1,1,1-Trichloräthan 1953	1,1,2,2-Tetrabromäthan 1947
1,1,2-Tribromäthan	Äthanol 1937 R6G, 1950
Hexachloräthan 1944, 1947, 1949	Äthylenglykol 1949
Äthantiol 1950	Äthylamin 1950
Äthylenchlorhydrin 1957 (71)	Essigsäure 1944, 1953 MW (51)
Oxalsäure subl. 1954 (60)	Propan 1937
Thioessigsäure 1946	iso-Propylchlorid 1939
Cyclopropan 1937, 1947	1,2-Dibrompropan 1940
2,2-Dichlorpropan 1953	Glycerin 1949
iso-Propanol 1954	iso-Butan 1938
Trimethylenoxyd 1950	(iso-Buten 1937)
Buten-2, cis 1936	tert. Butylchlorid 1938, 1950, 1953 MW
tert. Butylfluorid 1950, 1953	tert. Butyljodid 1950 MW, 1955
tert. Butylbromid 1938, 1950, 1953 MW	2,3-Dibrombutan 1939
2,3-Dichlorbutan 1950	Diacetyl (Abstand H ₃ C—C) 1939
1,2,3,4-Tetrabrombutan 1939	Tetrahydrofuran 1941
2,5-Dihydrofuran 1941	Dioxan 1935, 1947, 1950, 1951
2,3-Epoxybutan 1936	Diäthylamin 1950
Dithian 1947	

- Tetramethylmethan 1937
 Methylcyclobutan 1952
 Neopentylchlorid 1950
 Dekafluorocyclopentan 1949
 Cyclohexan 1931, 1937, 1947,
 auch IR und R
 1,4-Dibromcyclohexan cis 1952
 Cyclohexan-1,2-Oxyd 1947
 Jodanil 1949
 tris-Thioacetaldehyd 1946, 1947
 Tetramethylbutan 1942
 1-Brombicyclooktan 1953 MW
 Dimethylketen 1946, 1955
 5,6-Dibrominden 1941
 Dekalin 1946, 1947
 Diphenyl 1944
 Cyclopentan 1932, 1946, 1947, 1950
 Methylcyclobuten 1944
 Tetra Xneopentan ($X = \text{Cl, Br, J}$) 1938
 n-Hexan 1932
 Tetramethyläthylen 1937
 Dodekafluorocyclohexan 1949
 Cyclohexandiol-1,2 1947
 Triäthylamin 1950
 Nortricyclan 1952
 1-Chlorbicyclooktan 1953 MW
 4,5-Dibrom-o-Xylol ($\text{C}_{\text{Phen}} - \text{C}_{\text{Meth}}$) 1941
 Mesitylen ($\text{C}_{\text{Phen}} - \text{C}_{\text{Meth}}$) 1935, 1937
 Adamant 1948
 6,7-Dibromtetralin 1941
 Hexamethylbenzol ($\text{C}_{\text{Phen}} - \text{C}_{\text{Meth}}$)
 1935, 1937
- $CC = 1,55 \text{ \AA}$
 Diäthylsulfid (CC -Abstand in den Äthylgruppen) 1950
 Propionitril (CC -Abstand in der Äthylgruppe) 1957 (46)
 Äthylchlorid 1957 MW (70) Äthylbromid 1957 MW
 Trimethylenoxyd 1961 IR (13)
- $CC = 1,56 \text{ \AA}$
 Hexafluoräthan 1950, 1955 1,2-Dichlorpropan 1952
 (Buten-2 Trans 1936) Methylcyclobutan 1942
 Methylcyclobutan (vier Längen im Ring. Die fünfte ist 1,54) 1952
- $CC = 1,57 \text{ \AA}$
 Äthyljodid 1955 (II) Cyclobutan 1952 (25)
- $CC = 1,58 \text{ \AA}$
 Neopentylchlorid (eine Länge 1,58, die anderen 1,54) 1950
- $CC = 1,60 \text{ \AA}$
 Oktafluorocyclobutan 1952
- $CC = 1,53 \text{ \AA}$
 1,1,1-Trifluoräthan 1950 Cyclopropan 1937, 1955, auch IR
 n-Pentan 1932 Propan 1960 MW (50)
 Acetamid 1953 β -Propiolacton 1955 (12), auch MW
 Cyclopentadien (die beiden benachbarten Längen) 1939
- $CC = 1,52 \text{ \AA}$
 Trifluoräthanol 1955 1,1-Dichlorcyclopropan 1946
 Propylenoxyd 1955 Choral 1938
 Methylacetat 1950 Diketen 1955
 (p-Benzochinon 1954) Crotonaldehyd (endständig) (52)
 Hexafluorpropen 1950 Cyclopropan 1952
 Toluol ($\text{C}_{\text{Phen}} - \text{C}_{\text{Meth}}$) 1953 Aceton 1952
 2,2'- und 4,4'-Difluordiphenyl 1954 2-Fluordiphenyl
 o-Terphenyl 1944 Tetraphenylen 1944
 1,3,5-Triphenylbenzol 1952
- $CC = 1,51 \text{ \AA}$
 (n-Butan 1932) Cyclopentanoxyd 1955 MW
 Propylenoxyd 1957 MW Allylbromid 1955 (II)
 Cyclopropan 1959 MW (36) Chlorcyclopropan 1958 MW (28)
 Cyclopropylcyanid 1958 MW (28) Tetrahydropyrazol 1950
 Aceton 1959 MW (65) iso-Buten 1960 (9), 1961 MW (45)

$CC = 1,50 \text{ \AA}$

Diäthyläther 1932, 1950
Essigsäure 1957 MW (66)
Acetyljodid 1951
Cyclooktatetraen 1952
2,2'-Dichlor(oder Brom)diphenyl 1950
Trifluormethylcyanid 1955 (21)

Oxalylchlorid 1930, 1950, 1953
Acetylfluorid, -chlorid, -bromid 1951
Acetaldehyd 1939, 1957 MW (38)
p-Xylol 1935
Hexamethylbenzol 1935

$CC = 1,49 \text{ \AA}$

1,2-Dichloräthan 1930 bis 1950
p-Benzochinon 1954
Propen 1957 MW (48)

Äthylensulfid 1951
3,3'-Dibromdiphenyl 1949

$CC = 1,48 \text{ \AA}$

Äthylenimin 1955 MW
Trifluoressigsäure dimer 1944

3-Chlorpropin 1942
Diphenyl 1949

$CC = 1,47 \text{ \AA}$

Glyoxal 1939
Allylchlorid 1955 (11)
Dimethylacetylen 1939
Dimethyldiacetylen($H_3C-C\equiv$) 1939
Propionitril (neben CN) 1957 MW (46)

Diacetyl (die beiden inneren C-Atome)
1939
3-Brom(oder Jod)propin 1942
Methylvinylacetylen 1942

$CC = 1,46 \text{ \AA}$

Crotonaldehyd 1951 (52)
Acrolein 1951 (52), 1957 (44)
1-Chlor(oder Jod)propin 1952 MW
Furan 1939, 1951, auch MW
Cyclopentadien (eine Länge) 1939
Methylacetylcyanid 1954 MW
Cyclopropylcyanid (außen) 1958 MW (28)

Propargylaldehyd 1955 MW (31)
Trifluormethylacetylen 1950 MW
Propin 1939 (55), 1955 (67), 1958 (17)
auch MW
Butadien 1932 bis 1950
Acetonitril 1955 (16), (21), (67)

$CC = 1,45 \text{ \AA}$

Trifluorbutin 1957 MW (6)
Vinylacetylen 1952 MW

(Propargylaldehyd 1958 MW (17))

$CC = 1,445 \text{ \AA}$

Acrylnitril 1954 MW

$CC = 1,44 \text{ \AA}$

Propargylaldehyd 1959 MW (18)
Pyrrol 1939, 1952

Thiophen 1939

$CC = 1,426 \text{ \AA}$

Acrylnitril 1959 MW (17)

$CC = 1,419 \text{ \AA}$

Benzonitril 1954 MW

$CC = 1,38 \text{ \AA}$

Dimethylacetylen (Mitte) 1939
Acetylcyanid 1950, 1957 (15)

Methylacetylnitril (Mitte) 1954 MW
Dicyan 1954

$CC = 1,37 \text{ \AA}$

Methyldiacetylen (Mitte) 1955 MW, 1957 MW (17)

$CC = 1,36 \text{ \AA}$

Diacetylen 1939, 1953, auch IR

Tabelle 2. *CC-Abstand der Doppelbindung**CC = 1,34 Å*

Äthylen 1937 bis 1959 (8), auch IR (2), R, MW	1,2-Dibromäthylen 1938
1,2-Dichloräthylen 1940	1-Cl, 1-Fluoräthylen 1950
1,2-Dijodäthylen 1938, 1940	Vinylbromid 1938, 1950
Vinylchlorid 1949 MW	(Propadien 1937)
Acrylnitril 1954 MW	Dihydrofuran 1941
Vinylacetylen 1952 MW	iso-Buten 1937, 1961 MW (45)
iso-Crotylchlorid 1939	Tetramethyläthylen 1937
Methylcyclobuten 1944	

CC = 1,35 Å

(Keten 1938)	Propylen 1957 MW (48)
Allylbromid 1955 (11)	Allylchlorid 1955 (11)
Allyljodid 1955 (11)	Butadien 1939
Divinyläther 1949	Furan 1955 (3)
Pyrrrol 1939	Cycloptadien 1952
Cycloooktatetraen 1952	

CC = 1,36 Å

Trichloräthylen 1950	Acrolein 1951 (52), 1955 MW,
Crotonaldehyd 1951	1957 MW (69)
Chloranil 1949	Bromanil 1949

CC = 1,37 Å

Butadien 1932, 1950

CC = 1,38 Å

(Vinylchlorid 1935)	Buten-2 1936
Trichloräthylen 1938	1,2-Dichloräthylen, cis und trans
	1930 R6G (27), 1935, 1955 IR

CC = 1,39 Å

Pyrazin 1939

CC = 1,33 Å

Äthylen 1959 (8)	Tetrafluoräthylen 1952
Keten 1953 IR, MW	(Propadien 1952 IR)
iso-Buten 1960 (9)	Cycloooktatetraen 1952, 1954

CC = 1,32 Å

Tribromäthylen 1933, 1944	Hexafluorpropen 1950
---------------------------	----------------------

CC = 1,31 Å

(Tetrafluoräthylen 1950)	1,1-Difluoräthylen 1950, 1957 MW (26)
Diketen 1955 (12)	Propadien 1955 R
Keten 1952 MW, 1955 MW	

CC = 1,30 Å

Cyclopropen 1959 MW (36)	(Äthylen 1945)
Tetrachloräthylen 1952	Propadien 1953 IR

CC = 1,29 Å

Cyclopropen 1952

CC = 1,28 Å

Butatrien 1957 R (62)

Tabelle 3. *CC-Abstand der Dreifachbindung**CC = 1,20 Å*

Acetylen 1932 bis 1952, 1956 (14)
 Dibromacetylen 1936
 Vinylacetylen 1939
 Dimethylacetylen 1939
 Propargylchlorid 1942
 Propargylbromid 1942
 Propargyljodid 1942
 Acetylcyanid 1950 MW,
 1957 MW (15)

Bromacetylen 1938
 Trifluormethylacetylen 1951
 Methylvinylacetylen 1942
 1-Chlorpropin 1955 MW
 1-Brompropin 1952 MW
 1-Jodpropin 1952 MW
 Methylacetylcyanid 1954 MW,
 1957 (17)
 Propargylaldehyd 1955 MW (31)

CC = 1,21 Å

Chloracetylen 1938, 1949
 Propargylaldehyd 1959 MW (18)
 Methylacetylen 1955 MW

Methylacetylen 1939, 1955, 1958 MW
 (17)
 Diacetylen 1952, 1953 IR

CC = 1,22 Å

Bis-Trifluormethylacetylen 1952

CC = 1,19 Å

Dichloracetylen 1939
 Trifluorbutin 1957 MW (6)

Diacetylen 1939

CC = 1,18 Å

Dijodacetylen 1934, 1935

Tabelle 4. *CO-Abstand der Einfachbindung**CO = 1,42 Å*

Methanol 1951 IR
 Methylal 1950, 1953
 1,4-Dioxan 1951
 Paraldehyd 1936, 1953
 Di-p-Jodphenyläther 1935

Dimethyläther 1935, 1959 (39) auch
 MW (37)
 Divinyläther 1949 (7)
 1,2-Epoxy-cyclohexan 1947

CO = 1,43 Å

Methylnitrit 1942
 Äthanol 1950
 Äthylenchlorhydrin 1949
 Glycerin 1949
 Tetrahydrofuran 1941
 Diäthyläther 1932, 1950

Methanol 1953, 1955 MW, 1959 (39)
 Essigsäure 1944, 1953 MW (51)
 Äthylenglykol 1949
 Dihydrofuran 1941
 2-Butenoxyd 1936
 Cyclohexandiol-1,2 1947

CO = 1,44 Å

Methylnitrat 1942
 Epichlorhydrin 1955
 1,4-Dioxan 1950

Methylhydroxylamin 1941
 Propylenoxyd 1955, 1957 MW
 Ameisensäuremethylester 1959 MW

CO = 1,45 Å

β -Propiolacton 1955 (12)
 Trimethylenoxyd 1961 IR (13)

iso-Propanol 1954

CO = 1,46 Å

(Äthylenchlorhydrin 1956 (71))
 Methylacetat¹ 1950

Trimethylenoxyd 1950

$CO = 1,47 \text{ \AA}$	
Ameisensäure- und Chlorameisensäuremethylester ¹ beide 1950 1,2-Epoxy-cyclopentan 1955 MW	
$CO = 1,48 \text{ \AA}$	
(Äthanol 1950)	
$CO = 1,41 \text{ \AA}$	
Trifluoräthanol 1955	1,4-Dioxin 1941
Furan 1939	Diketen 1955 (12)
$CO = 1,40 \text{ \AA}$	
Furan 1941	Chlorameisensäurechlormethylester 1952
$CO = 1,37 \text{ \AA}$	
Furan 1955 MW, (Ameisensäuremethylester ² 1950)	Oxalsäure subl. 1954 (60) (Ameisensäure 1954)
$CO = 1,36 \text{ \AA}$	
Chlorameisensäuremethylester ² 1950	Ameisensäure 1944
Methylacetat 1950	Essigsäure 1944
Tribromtropolon 1954	Tropolon 1951
$CO = 1,34 \text{ \AA}$	
Ameisensäure 1960 MW (42)	
$CO = 1,33 \text{ \AA}$	
Ameisensäuremethylester 1959 MW (20)	
$CO = 1,31 \text{ \AA}$	
Essigsäure 1957 MW (66)	

Tabelle 5. *CO-Abstand der Doppelbindung*

$CO = 1,22 \text{ \AA}$	
Oxalsäure subl. 1954	Acetylchlorid 1954
Acetaldehyd 1939, 1957 MW (38)	Ameisensäuremethylester 1950
Acrolein 1951 (52), 1955, 1957, auch MW	Aceton 1952, 1959 MW (65)
Methylacetat 1950	Dimethylketen dimer 1946
$CO = 1,23 \text{ \AA}$	
Benzochinon 1954	Ameisensäure 1954
Chloracetamid 1954	
$CO = 1,24 \text{ \AA}$	
Essigsäure momer 1944, 1957 MW (66)	
$CO = 1,25 \text{ \AA}$	
Ameisensäure dimer 1944	Essigsäure dimer 1944
$CO = 1,26 \text{ \AA}$	
Tropolon 1951	

¹ In den Etern sind diejenigen —C—O-Bindungen gemeint, die von der C=O-Gruppe entfernt gelegen sind.

² In diesen Fällen sind die der CO-Gruppe näheren —C—O-Bindungen gemeint.

$CO = 1,21 \text{ \AA}$

Formaldehyd 1939

Acetamid 1953

Crotonaldehyd 1951 (52)

Chloracetylchlorid 1954

Propargylaldehyd 1955 (31), 1959 MW (18)

Acrolein 1957 MW (69)

$CO = 1,20 \text{ \AA}$

Ameisensäure 1960 MW (42)

Acetaldehyd 1939

Diacetyl 1939

Chlorameisensäurechloromethylester 1952

Ameisensäuremethylester 1959 MW (20)

Oxalylchlorid 1930

$CO = 1,19 \text{ \AA}$

Formylfluorid 1955 (33)

Chlorameisensäuremethylester 1950

β -Propiolacton 1955 (12)

Cyansäure 1940

Diketen 1955 (12)

Formamid 1960 MW (19)

$CO = 1,18 \text{ \AA}$

Methylisocyanat 1940

Formylfluorid 1960 MW, 1961 MW (53)

Acetyljodid 1951

$CO = 1,17 \text{ \AA}$

(Keten 1938)

Acetylbromid und -Chlorid 1951

$CO = 1,16 \text{ \AA}$

Keten 1952

Acetylfluorid 1951

$CO = 1,15 \text{ \AA}$

Benzochinon 1954

Choral 1938

$CO = 1,14 \text{ \AA}$

Chlor-, Brom-, Jodanil 1949

$CO = 1,128 \text{ \AA}$ im Kohlenmonoxyd (63), (64), (77)

Tabelle 6. *CN-Abstand der Einfachbindung*

$CN = 1,47 \text{ \AA}$

Methyldichloramin 1940, 1944

Methylazid 1937

Tetranitromethan 1939

Dimethylchloramin 1940, 1944

Dimethylamin 1950

1,1-Dimethylhydrazin 1948

Trimethylamin 1936, 1950, 1957 MW (49)

Diäthylamin 1950

Triäthylamin 1950

Nitromethan 1942

Methylamin 1950, 1957 MW (47)

Methylisocyanat 1940

Azomethan 1935

Äthylamin 1950

1,2-Dimethylhydrazin 1948

N,N'-Dichlorpiperazin 1949

Hexamethylenetetramin 1938

$CN = 1,48 \text{ \AA}$

Dimethylnitramin 1950

$CN = 1,49 \text{ \AA}$

Trimethylaminoxid 1950

Äthylenimin 1955 MW

$CN = 1,46 \text{ \AA}$

(Dimethylamin 1938)

$CN = 1,44 \text{ \AA}$

Methylisocyanid 1942 (die andere Länge $-N=C$ beträgt $1,18 \text{ \AA}$)

$CN = 1,43 \text{ \AA}$ tris-Trifluormethylamin 1955 (64)	Methylisocyanid 1950 MW
$CN = 1,42 \text{ \AA}$ Pyrrol 1939	
$CN = 1,38 \text{ \AA}$ Foramid 1960 (19)	Pyridin 1955 (3)
$CN = 1,37 \text{ \AA}$ Pyridin 1939	
$CN = 1,36 \text{ \AA}$ Acetamid 1953	
$CN = 1,35 \text{ \AA}$ Pyrazin	
$CN = 1,34 \text{ \AA}$ Diazomethan 1935	Pyridin 1954 MW
$CN = 1,33 \text{ \AA}$ Cyanurchlorid 1955	
$CN = 1,32 \text{ \AA}$ Chloracetamid 1954	

Tabelle 7. CN -Abstand der Dreifachbindung

$CN = 1,15 \text{ \AA}$ Trifluormethylcyanid 1955 (21) Blausäure 1953 IR	Acetonitril 1955 (21)
$CN = 1,16 \text{ \AA}$ Blausäure 1952 MW Dicyan 1939 Acetylnitril 1950 MW Cyclopropylcyanid 1958 MW (28) Benzonitril 1950 MW Propionitril 1957 MW (46)	Jodcyan 1948 MW Acetonitril 1958 MW (16) Acrylnitril 1948 MW Methylacetylnitril 1954 MW Chlorcyan 1948 MW
$CN = 1,18 \text{ \AA}$ Methylisocyanid 1942	
$CN = 1,19 \text{ \AA}$ Cyansäure 1940	Methylisocyanat 1940

c) Erörterungen über die Tabellen

1. **Keine unbedingte Additivität.** Die erste Durchsicht der Tabellen lehrt, daß von einer Konstanz der Atomabstände im allgemeinen nicht die Rede sein kann. Substanzen mit offensichtlich ähnlichem chemischen Verhalten oder mit weitgehender Verwandtschaft der physikalischen Eigenschaften besitzen oftmals sehr stark voneinander abweichende Atomabstände. Dabei hat man sich vor Augen zu halten, daß durch die Gruppierungen nach Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen der Bindungstyp als unterscheidendes Merkmal schon ausgeschlossen ist.

Andrerseits wären die Verschiedenheiten nicht mit Hinweisen auf das Alter von Messungen abzutun; denn man erkennt demgegenüber aus vielen Beispielen, daß Werte, die man im Laufe der Jahrzehnte mit der gleichen oder einer anderen Methode nachgemessen hat, bei weitem nicht den Schwankungen unterworfen sind, die die Tabellen für viele Substanzen aufweisen. Weiter stellt man fest, daß die Größe der untersuchten Moleküle meist nur recht bescheiden ist. Bei aliphatischen liegt der Schwerpunkt bei drei C-Kettengliedern. Abkömmlinge des Pentans oder Hexans sind schon Seltenheiten. Nur wenig besser ist es mit den Iso- oder Heteroringverbindungen. Die Verschiedenheiten der Abstände gründen sich also auf eine sehr reichhaltige Skala elementarer Molekulareigenschaften. Da die Differenzen offenbar mit der Molekülgröße nicht anwachsen, scheint diese von nicht so ausschlaggebender Bedeutung zu sein.

Über die Richtung der Abweichungen stellt man fest, daß noch längere Abstände als die langen Prototypabstände selten vorkommen, viel öfter sind Verkürzungen verzeichnet. Umgekehrt ist es ebenfalls selten, daß die kurzen Prototypabstände der mehrfach gebundenen $C=C$, $C=O$ oder $C=N$ weiter verkürzt sind, Vergrößerungen dagegen sind doch recht häufig. Billigt man bei einem ersten orientierenden Überblick einen Spielraum von $0,02 \text{ \AA}$ als individuelle Laborkonstante, Temperaturfaktor, Erstbenutzerfaktor einer neuen Rechenmethode oder dgl. zu, so sieht man, daß es längere Abstände als $1,56 \text{ \AA}$ bei CC, $1,44_5 \text{ \AA}$ bei CO oder $1,49 \text{ \AA}$ bei CN nicht oder äußerst selten gibt. Da wir uns im folgenden nur mit den Verkürzungen dieser einfach gebundenen Atomabstände beschäftigen werden, sei hier über die gemessenen Vergrößerungen — über die Prototyplängen hinaus — nur gesagt, daß diese Fälle zu selten und dann zu verschiedenartig sind, um sie durch eine einheitliche Vorstellung zu verstehen. Zu denken wäre an Analoga zum Orthoeffekt (10), (63), also wahrscheinlich einen vorwiegend elektrostatischen Effekt, oder, da auffallenderweise die Butanringe häufig genannt werden, eine Ringaufweitung¹. In Sonderfällen sind andere Arten von Abstandsvergrößerungen beobachtet worden, die in diesen Tabellen nicht als solche in Erscheinung treten, weil es keine echten Abstandsvergrößerungen von Prototypabständen sind sondern teilweise wiederaufgehobene Verkürzungen.

Viel größer als jede bisher festgestellte Verlängerung sind der Anzahl und dem Betrage nach die Verkürzungen. Die größten Verkürzungen der langen Abstände betragen bei CC $0,18 \text{ \AA}$, bei CO $0,12 \text{ \AA}$ und bei CN $0,15 \text{ \AA}$. Das sind rund die 10- und manchmal die 20fachen Beträge einer Differenz, die man jeweils als obere Grenze für eine „Konstanz“

¹ Diese Ringaufweitung könnte im Falle einer Messung durch EIBg allerdings auch durch die in IIIc beschriebene Knickschwingung vorgetäuscht sein.

zulassen dürfte. Auf den Temperatureffekt können, wie aus IIIc folgt, diese Schwankungen nicht zurückgeführt werden.

2. Konstanz der Abstände besteht in Molekülen mit gesättigten Bindungen. Die Tabellen 1, 4 und 6 enthalten die Substanzen, in denen die einfach gebundenen Atompaare CC, CO und CN vorkommen und die dazu gehörenden Abstandswerte; Längen also, die nach dem vorhergehenden selten größer, sehr oft aber kleiner als in den Prototypen gemessen wurden. Als gemeinsames Moment bei unveränderten Längen $CC=1,54 \text{ \AA}$, $CO=1,42_5 \text{ \AA}$ und $CN=1,47 \text{ \AA}$ zeigt sich nun, daß diese Moleküle in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle gesättigt sind. Beschränkt man sich zunächst nur auf die Betrachtung der CC-Bindung, für die sich die meisten Meßwerte finden, so kann diese Feststellung auch auf die um $0,01 \text{ \AA}$ verlängerten oder verkürzten Abstände ausgedehnt werden. In Molekülen mit noch größeren CC-Längen finden sich überhaupt keine Dreifachbindungen, und nur einmal eine Doppelbindung, nämlich im Methylencyclobutan. Ist dagegen der CC-Abstand verkürzt, so trägt das Molekül bei kleiner Verkürzung eine Doppelbindung, entweder $C=C$ oder $C=O$. Mit wachsender Anzahl der Doppel- oder Dreifachbindungen im Molekül geht eine fortschreitende Verkürzung des langen CC-Abstandes parallel. Schon von einer Verkürzung um $0,07 \text{ \AA}$ auf $1,47 \text{ \AA}$ ab ist keine Verbindung mehr bekannt, die nicht mindestens eine ungesättigte Bindung enthält.

Entsprechendes gilt für die CO-Abstände in Tabelle 4 und mit gewissen Einschränkungen auch für die CN-Abstände in Tabelle 6.

Es lohnt sich aber auch, diejenigen Moleküle zusammenzustellen und zu diskutieren, die CC-Längen von $1,54 \text{ \AA}$ enthalten, obwohl sie eine ungesättigte Bindung besitzen. Solche Ausnahmen sind die Oxalsäure, Essigsäure, Thioessigsäure, das Diacetyl, das Buten-2 cis, das Tetramethyläthylen, das Jodanil, das Propionitril ($CC=1,55 \text{ \AA}$) und das Methylencyclobutan ($CC=1,56 \text{ \AA}$). Die ersten vier dieser Substanzen werden wir im nächsten und im sechsten Absatz unter dem ihnen gemeinsamen Aspekt der $C=O$ -Gruppe betrachten. Buten-2 cis und Tetramethyläthylen haben gemeinsam, daß die $C=C$ -Bindung jedesmal in der Mitte des Moleküls zwischen symmetrisch angeordneten Methylgruppen steht. Der von der $C=C$ -Bindung ausgehende verkürzende Einfluß erschöpft sich schneller, wenn er sich auf $C-C$ -Nachbarn anstelle von $C-H$ -Nachbarn (im Äthylen) erstreckt. So müßte man folgern, wenn diese schon in den Jahren 1936 und 1937 gemachten Messungen in genaueren Nachuntersuchungen bestätigt werden könnten. Das würde dann allerdings einen Widerspruch zu den jüngeren und wegen Kleinheit des Moleküls weniger problematischen Messungen an Propen bedeuten. Hier nämlich wurde eine deutliche Verkürzung der H_3C-C -Bindungslänge

festgestellt, obwohl an den C-Atomen der Doppelbindung insgesamt drei Wasserstoffatome stehen. Auch am iso-Buten konnte 1960 (9) und 1961 (45) eine Verkürzung auf 1,51 Å nachgewiesen werden.

Das Jodanil enthält vier Jodatome auf sechs C- und zwei O-Atome. Nach den Ausführungen über das StV im Kap. II ist einzusehen, daß in diesem Falle der Angabe von $C=C=1,54$ Å keine schwerwiegende Bedeutung beizumessen ist, weil in der Streuverteilung die JJ-Perioden dominieren, neben denen die CJ-Perioden und erst recht die CC-Perioden verschwinden.

Was das Propionitril betrifft, so verweist die Anmerkung in der Gruppe $CC=1,55$ Å darauf, daß der Abstand in der Äthylgruppe, also zwischen Methyl und Methylen gemeint sei. Der Abstand zwischen dem C der Methylen und dem der Nitrilgruppe beträgt aber nur 1,47 Å (s. dort in Tabelle 1), so daß diese Substanz keine eigentliche Ausnahme darstellt, sondern ein Beweisstück dafür, daß die verkürzende Wirkung dieser ungesättigten Bindung am stärksten bei dem unmittelbaren CC-Nachbarn, nicht aber mehr bei der dann folgenden CC-Bindung in Erscheinung tritt.

Die Abstandsvergrößerung im Methylencyclobutan 1942 könnte man der schon erwähnten Ringaufweitung im Cyclobutanring an die Seite stellen. Durch die Existenz der Methylengruppe aber würde es allenfalls zu verstehen sein, wenn eine Verkürzung nicht vorhanden wäre. Daß die ungesättigte Bindung aber den Ring aufweiten soll, steht im Widerspruch zu anderen Erfahrungen, z. B. beim iso-Buten 1960 und 1961.

3. Verkürzung und Charakter der ungesättigten Bindung. Der Betrag der Verkürzung einer Einfachbindungslänge steht, wie die letzten Teile der Tabellen 1, 4 und 6 lehren, mit der Anzahl und der Art der ungesättigten Bindung im Zusammenhang. Wir erörtern hier zunächst die besonders einfach erscheinenden Fälle, in denen nur eine ungesättigte Bindung in einem sonst nur aus C-, H-, O- oder N-Atomen aufgebauten Molekül vorkommt. Qualitativ zeigt sich folgendes: Am geringsten wird eine CC-Einfachbindung durch eine CO-Doppelbindung verkürzt, wenn das gemeinschaftliche C-Atom noch mit einem C- oder N-Atom außer dem anderen C-Atom verbunden ist, also z. B. im Acetamid, β -Propiolacton, Methylacetat. Gleichgroß oder nur wenig größer ist der verkürzende Einfluß einer CC-Doppelbindung. Merkwürdig größer aber der einer CC-Dreifachbindung oder der Nitrilgruppe.

Einfache und typische Beispiele zu dieser abstufenden Reihe sind in der Tabelle 8 zusammengestellt. Die Größe Δl ist die Verkürzung gegenüber der Prototyplänge $CC=1,54$ Å, oder im rechten Teil, die Abweichung der verkürzenden Länge vom Normwert. Ein negatives Δl bedeutet Aufweitung.

Tabelle 8

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Propan	$\Delta l=0$		
$\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	Aceton je	$\Delta l=0,025$	1959 (65)	$\text{C}=\text{O}: 1,22 \Delta l=0$
	je	$\Delta l=0,02$	1952	$1,22 \Delta l=0$
$\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	Acetaldehyd	$\Delta l=0,04$	1957 (38)	$\text{C}=\text{O}: 1,22 \Delta l=0$
$\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	iso-Buten je	$\Delta l=0,03$	1960 (9)	$\text{C}=\text{C}: 1,33 \Delta l=0,01$
			1961 (45)	$1,34 \Delta l=0$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Propen	$\Delta l=0,05$	1957 (48)	$1,35 \Delta l=-0,01$
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	Butin-2	$\Delta l=0,07$	1939	$\text{C}\equiv\text{C}: 1,20 \Delta l=0$
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	Propin	$\Delta l=0,08$	1955 (67)	$1,21 \Delta l=-0,01$
			1958 (17)	
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	Acetonitril	$\Delta l=0,08$	1955 (21), (67)	$\text{C}\equiv\text{N}: 1,15 \Delta l=0$
			1958 (16)	$1,16 \Delta l=-0,01$

Um das grundsätzlich Wichtige der Erscheinung hervortreten zu lassen, wurden Verbindungen gewählt mit gleichem „passiven“ Molekülteil, der zu verkürzenden Einfachbindung $\text{H}_3\text{C}-\text{C}'^1$. Um ferner indirekt über den Anteil der $\text{C}-\text{H}$ -Bindung etwas zu erfahren, wurden auch bei $\text{C}=\text{O}$ und $\text{C}=\text{C}$ Verbindungen nebeneinander gestellt, die entweder $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}'$ – oder $\text{H}(\text{H}_3\text{C})\text{C}'$ – als zu verkürzenden Teil enthalten. An der Reihe der Verbindungen mit wasserstofffreiem C' -Atom erkennt man sofort den oben angegebenen Anstieg der verkürzenden Wirkung von $\Delta l=0,025$ bei Aceton bis $\Delta l=0,08$ bei Propin oder Acetonitril, man erkennt auch, daß die CC -Doppelbindung der CO -Doppelbindung ein wenig überlegen ist, und daß eine Dreifachbindung eine sehr viel kräftigere verkürzende Wirkung entfaltet.

Die CH -Bindung hat auch hier die Rolle der Unbekannten übernommen; denn nach dem heutigen Stand aller Strukturbestimmungsmethoden besteht kaum Hoffnung, den Abstand $\text{C}'\text{H}$ und den Winkel $\text{OC}'\text{H}$ im Acetaldehyd, oder im Propen die beiden analogen Größen direkt zu bestimmen. Die Nebeneinanderstellung von Aceton und Acetaldehyd einerseits, und von iso-Buten und Propen andererseits zeigt nun, daß die Verkürzung des einen $\text{H}_3\text{C}-\text{C}'$ -Abstandes im Acetaldehyd oder Propen nahezu die Summe der Verkürzungen beider $\text{H}_3\text{C}-\text{C}'$ -Abstände im Aceton oder iso-Buten erreicht. Die $\text{C}'\text{H}$ -Bindung wäre danach also nicht imstande, einen vergleichbar großen Teil des „Verkürzungspotentials“ einer Doppelbindung abzusättigen. Über die Größe des Δl für den $\text{C}'\text{H}$ -Abstand kann man gut fundierte Vermutungen nicht anstellen; der Valenzwinkel mit H am C' -Atom ist unbekannt und die

¹ Wenn ein C -Atom dem verkürzten Bindungsabstand angehört, wird es, wenn nötig, mit einem ' versehen.

Differenzen in den Δl -Werten bei je einem der Molekülpaare mit $0,01 \text{ \AA}$ sind wegen der Nähe der Meßgenauigkeitsgrenze mit zu großer Unsicherheit behaftet.

Die beiden Moleküle Butin-2 und Propin sind in die Tabelle aufgenommen worden, um den großen von der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung verursachten Δl -Wert zu demonstrieren. Es ist darüber hinaus sehr interessant zu bemerken, daß hier eine Aufteilung wie beim Aceton oder iso-Buten nicht oder in nur geringem Ausmaße eingetreten ist. Freilich besteht ein wichtiger Unterschied darin, daß hier die beiden zu verkürzenden Abstände von den beiden C-Atomen, bei den obigen Fällen aber von einem C-Atom ausgehen. Wenn ein Ausgleich der verkürzenden Wirkung über die beiden dreifach gebundenen C-Atome nicht erfolgt ist, so kann man das als ein Zeichen für eine Fixierung derjenigen Bindungselektronen ansehen, die für diese Bindung charakteristisch sind. Um diese Frage auf sicherer Grundlage diskutieren zu können, müßte man noch genauere Messungen machen, und zu Vergleichszwecken auch die am Ende des vorhergehenden Absatzes 2 bereits behandelten Moleküle Buten-2 und Tetramethyläthylen in diese Betrachtungen einbeziehen¹.

Chemisch und physikalisch-chemisch ist es häufig gerechtfertigt, einen aromatischen Ring durch eine einzige ungesättigte Bindung repräsentieren zu lassen. Im Rahmen der Erörterungen dieses Abschnitts ergibt sich daraus die Frage, ob der Abstand der Einfachbindung $\text{C}_{\text{Phenyl}}-\text{C}_{\text{R}}$ (mit $\text{R}=\text{CH}_3, \dots$) eine Verkürzung erfährt. Die hauptsächlich in betracht kommenden Substanzen sind leider noch nicht mit der wünschenswerten Vollständigkeit gemessen worden, nicht einmal die einfachen Arylalkane wie das Dimethyl-, Äthyl-, Diäthyl-, ... Benzol sind systematisch untersucht worden. Nur aus den z.T. sehr frühen Messungen an Toluol, p-Xylol oder Hexamethylbenzol ist zu entnehmen, daß der Phenylring als Ganzes tatsächlich wie eine ungesättigte Bindung wirkt und die Abstände zum C-Atom der Seitenkette um einen Betrag kürzt, den man in Tabelle 8 in der Nähe der CO-Doppelbindung einordnen könnte. Es darf aber auch nicht verheimlicht werden, daß diese Abstände gelegentlich auch als normal und unverkürzt bezeichnet worden sind, so daß hier endgültige Entscheidungen, die bei Anwendung der EIBg mit Sektor durchaus möglich sind, noch ausstehen. Über Äthylbenzol, etwa im Vergleich zu den Xylole, Phenol, Anisol, Anilin, Dimethylanilin, Nitrobenzol usw. sind noch keine Messungen bekannt geworden.

¹ Vor kurzem hat ZEIL (73) bemerkt, daß in tert. Butylderivaten $(\text{CH}_3)_3\text{C}'-\text{C}'\equiv\text{X}$ der $\text{C}'-\text{C}'$ -Abstand nach eigenen (72) und MW-Messungen von NÜGENT, MANN und LIDE (54) weit weniger, nämlich um Δl von $0,002$ bis $0,008 \text{ \AA}$ verkürzt sein soll als in den analogen Methylderivaten $\text{H}_3\text{C}'-\text{C}'\equiv\text{X}$. Gleichzeitig habe eine Vergrößerung der Winkel $\text{CC}'\text{C}$ um etwas mehr als einen Grad stattgefunden. Die Bestätigung dieses interessanten Befundes durch EIBg-Messungen wäre zu begrüßen.

4. Verstärkte Verkürzung durch mehrere ungesättigte Bindungen.

Bei Molekülen mit zwei oder mehr ungesättigten Bindungen hätte man zu unterscheiden zwischen alternierenden und kumulierten Doppelbindungen. Im ersten Fall liegt zwischen den ungesättigten Bindungen mindestens eine gesättigte. Auf diese müßte sich, nach dem Vorhergehenden zu schließen, der verkürzende Einfluß der ungesättigten verstärkt geltend machen. Daß dies auch tatsächlich der Fall ist, zeigt

Tabelle 9

$C_6H_5-C_6H_5$	Diphenyl	1949	Δl 0,06	
$\begin{array}{c} O \\ \diagup \\ R-C-C \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad O \end{array}$	Glyoxal	1939	0,07	
$\begin{array}{c} O \\ \diagup \\ R-C-C \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad O \end{array}$	Diacetyl	1939	0,07	
$H_2C=CH-CH=CH_2$	Butadien	1932 bis 1950	0,08	
$HC\equiv C-C\equiv CH$	Diacetylen	1939	0,18	
$H_3C-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$	Dimethyldiacetylen	1939	0,16	
$N\equiv C-C\equiv N$	Dicyan	1939, 1953	0,16	
				berechnet:
$H_2C=CH-C\equiv CH$	Vinylacetylen	1952	0,09	$0,04+0,09=0,13$
$H_3C-C\equiv C-C\equiv CH$	Methyldiacetylen	1955, 1957(17)	0,17	$0,08+0,09=0,17$
$H_2C=CH-C\begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$	Acrolein	1951(52) 1957(69)	0,08	$0,04+0,035=0,075$
$HC\equiv C-C\begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$	Propargylaldehyd	1955(3I)	0,08	$0,09+0,035=0,125$
$H_2C=CH-C\equiv N$	Acrylnitril	1954 1959(17)	0,095 0,114	$0,04+0,08=0,12$
$HC\equiv C-C\equiv N$	Acetylcyanid	1950, 1957(15)	0,16	$0,09+0,08=0,17$
$C_6H_5-C\equiv N$	Benzonitril	1959(17) 1954	0,114 0,121	$0,03+0,08=0,11$
$H_3C-C\equiv C-C\equiv N$	Methylacetylcyanid	1954	0,16	$0,08+0,08=0,16$

Tabelle 9. Im ersten Teil sind solche Moleküle aufgeführt, deren rechte und linke Hälfte gleich ist, so daß die Verkürzung der in der Mitte stehenden CC-Einfachbindung den doppelten Betrag der von einer ungesättigten Bindung verursachten Verkürzung ausmacht. Die Verbindungen sind nach steigendem Δl angeordnet. Das Diphenyl ist, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, mehrmals mit abweichenden Ergebnissen gemessen worden. Daß keine Verkürzung an der 1,1'-Stelle eintreten sollte, ist nicht wahrscheinlich. Der hier eingesetzte Wert $\Delta l=0,06$ liegt im übrigen in der Nähe der Werte anderer Diphenylderivate.

Die halben Δl -Werte dieser sieben symmetrischen Verbindungen zeigen leidliche Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten der Tabelle 8. Die Werte der $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ -, $\text{C}=\text{C}$ -, $\text{C}\equiv\text{C}$ - und $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe stimmen sogar recht gut überein. Die Frage, ob die $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ - oder die $-\text{C}=\text{CH}_2$ -Gruppe stärker verkürzt, wird knapp zugunsten der letzteren entschieden.

Die im vorigen Abschnitt aufgeworfene Frage nach der Verkürzung der CH-Bindung erfährt keine endgültige Antwort. Im Diacetyl ist für den Abstand $\text{C}-\text{R}$ $\Delta l=0$, weiter ist hier ebenso wie im Glyoxal der Abstand der inneren C-Atome um den Betrag $\Delta l=0,07$ verkürzt. Folglich dürfte auch der CH-Abstand im Glyoxal nicht verkürzt sein. Im Dimethyldiacetylen andererseits ist jeder der beiden $\text{H}_3\text{C}-\text{C}$ -Abstände an den Enden des Moleküls um $\Delta l=0,07$, der mittlere CC-Abstand wohl sehr stark, aber doch nicht so stark wie der gleiche Abstand im Diacetylen verkürzt. Man könnte vermuten, daß die hier wohl eingetretene HC-Verkürzung noch nicht zur Einstellung des Abstandsgleichgewichtes ausreichte und daher die mittlere CC-Bindung mit der zusätzlichen Verkürzung beansprucht wurde. Die Freiheit, einer Verkürzung durch Winkeldeformation auszuweichen, existiert in diesen beiden linearen Molekülen nicht. Sehr aufschlußreich wäre es, die entsprechenden Verhältnisse bei Butadienen zu untersuchen, in denen die äußeren H-Atome durch Methylgruppen ersetzt sind.

Die Substanzen im zweiten Teil der Tabelle 9 haben ungleiche Hälften. Der Δl -Wert jeder dieser Hälften ist aus dem ersten Teil bekannt. Man kann also diese Einzelwerte zusammenrechnen und mit den Meßergebnissen vergleichen. Die so berechneten Werte stimmen mit den gemessenen überraschend gut überein. Die Abweichungen sind in nur zwei Fällen, beim Vinylacetylen und beim Propargylaldehyd, auffallend hoch. Da die Abweichungen gleichsinnig liegen und beide Moleküle die Gruppe $\text{HC}\equiv\text{C}$ enthalten, wird man die Ursache zunächst in einem zu hohen Teilwert dieser Gruppe suchen. Es bedürfte also einer Nachuntersuchung zuerst des Diacetyls, und erst an zweiter Stelle der des Vinylacetyls und des Propargylaldehyds. Daß derartige Kontrollen recht vorteilhaft sein können, beweisen das Acrylnitril und das Benzonnitril. Die jüngeren Werte erscheinen in beiden Fällen als die besseren und fügen sich dem Gesamtsystem auch besser ein.

Diese Art der ausgleichenden Kontrolle, die von den nicht symmetrischen Molekülen auch auf die symmetrischen übergreifen kann, macht zweifellos von Zufälligkeiten der Einzelmessungen unabhängig. Es besteht dabei aber auch die Gefahr, daß man grundsätzlich wichtige Züge einer Substanz herausmittelt. Um das zu vermeiden, und weil es

letztlich das Ziel dieser Untersuchungen ist, voneinander unabhängige Werte zur grundlegenden Strukturberechnung zu ermitteln, ist es vorzuziehen, die symmetrischen Substanzen so genau zu vermessen, daß man die gewonnenen halben Δl -Werte als Standardwerte ansehen darf.

An Substanzen mit kumulierten Doppelbindungen sind nur die folgenden untersucht worden:

Keten, monomer, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$. Die wahrscheinlichsten Abstands-werte sind: $\text{CC}=1,33 \text{ \AA}$, $\Delta l=0,01$; $\text{CO}=1,16$, $\Delta l=0,06$.

Propadien, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$. $\text{CC je}=1,31$, $\Delta l=0,03$.

Butatrien, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ ¹. $\text{CC}_{\text{Mitte}}=1,284$, $\Delta l=0,056$; $\text{CC}_{\text{Rand}}=1,309$, $\Delta l=0,031$.

Methylisocyanat, $\text{H}_3\text{C}\text{N}=\text{C}=\text{O}$. In der Untersuchung aus dem Jahre 1940 wurde der Abstand $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ zu 1,47, also $\Delta l=0$, geschätzt und nicht weiter variiert. Die beiden anderen Längen ergeben sich zu $-\text{N}=\text{C}=1,19 \text{ \AA}$, wobei ein Δl nicht angegeben werden kann, weil keine $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung als Prototyp existiert, und $\text{C}=\text{O}=1,18$, $\Delta l=0,04$.

Als Gemeinsames ist diesen Ergebnissen zu entnehmen, daß sich ungesättigte Bindungen in dieser Anordnung gegenseitig verkürzen. Beim Vergleichen von Keten mit Propadien bemerkt man, daß die CC -Doppelbindung auf die CO -Doppelbindung einen wesentlich stärkeren Einfluß auszuüben scheint als umgekehrt.

5. Reichweite. Bisher wurde der verkürzende Einfluß einer ungesättigten Bindung auf die nächste Umgebung, also etwa eine Sphäre um den Mittelpunkt der Bindung mit 2 bis 2,5 \AA Radius betrachtet; die verkürzende und die verkürzte Bindung hatten fast immer ein C-Atom gemeinsam. Mit der Frage nach der Reichweite der verkürzenden Wirkung, oder auch danach, über wieviele Kettenglieder hinweg sich diese Wirkung erstrecken und man sie durch Änderung der Prototypabstände nachweisen kann, nähern wir uns einem anderen zentralen Problem der Strukturchemie. Ohne eine bündige Antwort darauf erteilen zu können, wäre man korrekterweise nicht befugt, anzunehmen, daß irgendein Bindungsabstand in einem Molekül, das ungesättigte Bindungen enthält, genauso groß ist wie der Prototypabstand oder ein Prototypabstand, der nach den sich aus den vorhergehenden Abschnitten ergebenden Regeln verkürzt ist. Man hätte sogar Grund zu der Annahme, daß dies Abklingungsgesetz größere Strecken als 2,5 \AA merklich beeinflußt; denn

¹ Von den beiden Möglichkeiten, die Raman-Rotationslinien zu interpretieren, nämlich mit drei gleichen CC -Abständen von der Länge 1,299 \AA oder mit einem kürzeren 1,284 und zwei etwas längeren äußeren 1,309, bevorzugt der Autor (62) die zweite.

die Bindungsabstände werden zu wesentlichen Teilen von den Bindungselektronen beherrscht: Aus der Optik großer Moleküle und Kristalle kennt man das Phänomen der Energiewanderung und weiß, daß dieses nur aufgrund der Beweglichkeit der Bindungselektronen über manchmal Hunderte von Atomdurchmessern hinweg zu verstehen möglich ist. Auch weiß man, daß diejenigen Bindungselektronen, die für eine Mehrfachbindung charakteristisch sind, weniger gut lokalisierbar sind als die der Einfachbindung. Doch da man weder mit ElBg noch mit Mikrowellenspektroskopie in befriedigender Weise die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Bindungselektronen experimentell begründen kann, wollen wir die bisherige Linie nicht verlassen und weiterhin nur von Atomabständen sprechen. Daß jede Strukturanalyse schon bei Kettengliederzahlen 6 oder 7 recht verwickelt sein kann, geht aus dem Teil III hervor. Die Tabellen 1 bis 7 aber zeigen, daß selbst die einfachsten, zur ersten Beantwortung geeigneten Substanzen wie Propylaldehyd, Buten-1, Butin-1 oder Äthylbenzol noch nicht untersucht worden sind. Einzig vom Propionitril weiß man aus MW-Messungen (46), daß der CC-Abstand in der Äthylgruppe 1,55 und der andere zwischen Äthyl und CN 1,47 Å beträgt. Eine Substanz allein reicht nicht aus, um einen Überblick zu erhalten; man muß mindestens Messungen an Substanzen wie den angegebenen und ihren Verwandten abwarten. Eine Berechnung der EinzelstV in diesen Molekülen hat ergeben, daß man instande sein muß, diese Abstände mit der ElBg-Methode mit genügender Genauigkeit zu bestimmen.

Eine andere Schwierigkeit, auf die schon oben hingewiesen wurde, macht sich bei höheren Molekülen störend bemerkbar. Man darf nicht so verfahren, als wenn die Substanz nur aus denjenigen Atomen besteht, die man durch ElBg oder MW nachweisen kann. Sondern es sind noch CH-Abstände da, die verkürzt werden können. Wenn zwei H-Atome an demselben C-Atom sitzen, kann der Winkel HCH, aber auch ein Winkel CCH merklich leichter deformiert als ein CC-Abstand verkürzt werden. Es braucht also die Tatsache, daß der CC-Abstand in der Äthylgruppe des Propionitrils nicht verkürzt ist, nicht unbedingt ein Kriterium dafür zu sein, daß die verkürzende Wirkung der Nitrilgruppe beim mittleren C-Atom des Moleküls haltgemacht hat. Wenn also die Abstände der C-, N- und O-Atome in den fraglichen Molekülen mit Sicherheit festehen, werden sich die weiteren notwendigen Untersuchungen auf die Stellung der H-Atome zu konzentrieren haben. Natürlich wird man dann nicht mehr die bisher stillschweigend gemachte Voraussetzung, daß alle CH-Abstände und alle HCH-Winkel im Molekül gleich sind, aufrecht erhalten dürfen. Die MW-Methode läßt in gewissen Fällen — meistens sind es in den C-Atomen linear angeordnete Ketten — nähere Angaben über bevorzugte CH-Abstände zu. Vgl hierüber C. C. COSTAIN (17).

6. Die Abstände CO und CN. Die Anzahl der Verbindungen, die eine CO-Einfach- oder -Doppelbindung enthalten und die zur Untersuchung im Dampfzustand geeignet sind, ist um vieles kleiner als die der mit CC-Bindungen. Dementsprechend ist auch die Tabelle 4 nicht so umfassend und reichhaltig. Trotzdem läßt sich auch hier sofort erkennen, daß die ungekürzte Länge $CO = 1,42_5 \text{ \AA}$ vorzugsweise in Verbindungen festgestellt wurde, die keine Doppelbindungen enthalten. Zu den Ausnahmen wäre im einzelnen zu bemerken: Daß im Divinyläther 1949 (7) keiner der CO-Abstände verkürzt ist, obwohl je eine Vinylgruppe unmittelbar benachbart ist, erscheint verwunderlich. Etwa ein Jahr nach dieser Mitteilung wurde dann in einer privaten Mitteilung aus einem anderen Labor an den Verfasser von (64) bekanntgemacht, daß der CO-Abstand $1,40 \text{ \AA}$ betrage. Eine ausführliche Veröffentlichung scheint jedoch nicht erschienen zu sein. Der Di-p-Jodphenyläther ist am Äthersauerstoff gewinkelt. Um den Winkel zu bestimmen, mißt man den JJ-Abstand und setzt für die Durchmesser der Phenylringe und den Äthersauerstoff plausible Werte ein. Der CO-Abstand aber war bei dieser Untersuchung nicht das Hauptproblem.

Daß sowohl im Methylnitrit wie im Methylnitrat der CO-Abstand nicht verkürzt gefunden wurde, spricht dafür, daß die Reichweite der einen oder der beiden ungesättigten NO-Bindungen nur gering ist. Ähnlich darf man wohl auch beim Dihydrofuran argumentieren, wo sich zwischen der $C=C$ -Bindung auf jeder Seite des Ringes je eine — allerdings auch nicht als verkürzt festgestellte — CC-Einfachbindung vor der CO-Einfachbindung befindet.

In der monomeren Essigsäure begegnen wir dann einer Erscheinung, die für die CO-Bindung spezifisch ist und immer dann beobachtet werden konnte, wenn an einem C-Atom in der Carboxylgruppe ein doppelt gebundenes O-Atom, ein einfach gebundenes O-Atom und ein C-Atom sitzen. Sie besteht darin, daß sich die von der $C=O$ -Bindung ausgehende verkürzende Wirkung vorzugsweise an der CO-Einfachbindung, wenig oder überhaupt nicht an der CC-Bindung betätigt. Dies gilt auch für die Ester und sogar, wenn man den Messungen und Berechnungen Glauben schenken darf, für den Dampf der sublimierenden Oxalsäure. Eine gleichlaufende Tendenz fanden wir bereits beim Diketen. Die im Verhältnis zu einer CC-Bindung geringe Stärke einer CO-Bindung prägt sich also nicht nur in der geringeren verkürzenden Wirkung einer CO-Doppelbindung aus, sondern auch in der größeren Bereitwilligkeit der CO-Einfachbindung, sich verkürzen zu lassen.

In die Diskussion der numerischen Abstandswerte, die seit Jahren im Gange und immer noch nicht abgeschlossen ist, kann hier nicht eingegriffen werden. Über die bisher bekannt gewordenen Zahlenwerte geben die Tabellen 4 und 5 Auskunft.

CN-Abstände sind noch seltener gemessen worden als CO-Abstände, ein großer Teil davon vor langer Zeit, so daß man bei Schlüssen oder Verallgemeinerungen, die über das hinausgehen, was im Zusammenhang mit den CC-Abständen und auch den CO-Abständen erörtert wurde, besonders vorsichtig zu verfahren hat. Immerhin wird die eine Grundregel auch hier bestätigt, wonach der CN-Abstand unverkürzt bleibt, wenn das Molekül keine ungesättigten Bindungen enthält, es sei denn, diese hätten keine so starke verkürzende Wirkung, oder die Entfernung wäre schon zu groß. Ausnahmen, die durch zu große Entfernung bestimmt nicht zu erklären sind, stellen das Nitromethan und das Tetranitromethan dar; es leuchtet auch nicht ein, daß der zweifach am N-Atom sitzende, jedesmal verkürzte N=O-Abstand keinen Einfluß auf den CN-Bindungsabstand ausüben soll. Daß die $-N=N$ -Bindung des Azomethans nicht sehr stark ist, zeigt deren beträchtliche Reaktivität, über den NN-Abstand weiß man jedoch nichts anderes als aus der Arbeit von H. BOERSCH aus dem Jahre 1935. Die anderen Ausnahmen Methylazid und Methylisocyanat enthalten kumulierte ungesättigte Bindungen. Schon am Ende des 4. Abschnittes haben wir darauf hingewiesen, daß die Interpretation der ElBg-Aufnahmen am Methylisocyanat nicht vollständig ist. Gleiches gilt für das Methylazid.

In dem 1960 (19) vermessenen Formamid ist der CN-Abstand infolge der unmittelbaren Nachbarschaft der C=O-Gruppe auf 1,376 verkürzt. Am Acetamid wurde 1953 schon gefunden, daß der CC-Abstand nur wenig, nämlich um 0,04, der CN-Abstand aber um 0,11 Å verkürzt ist. Dieser Wert liegt zweifellos in der vermuteten Richtung, ist aber ebenso wie der des Chloracetamids so extrem hoch, daß man sich fragen muß, ob, wenn die Messungen einer Nachprüfung standhalten, nicht ganz andere Molekülformen vorgeherrscht haben als die, die der Rechnung zugrunde gelegt wurden.

7. Ringverbindungen und das Benzolproblem. Die Anzahl der im Dampfzustand gemessenen Ringverbindungen beträgt einige 80; die gute Hälfte davon ist leider zur Verfolgung der hier behandelten Probleme ungeeignet, weil diese Moleküle Halogenatome besitzen. Es wurde schon mehrfach darauf hingewiesen, daß die Teilinterferenzen, die von zwei oder auch nur einem schweren Periodenpartner herrühren, wegen des großen StV von Chlor, Brom oder Jod die feineren Züge der Streuverteilung, auf deren Diskussion es hier ankommt, verdecken. Das kann sich z. B. darin äußern, daß in einem 5- oder 6gliedrigen Ringsystem mit zwei Chloratomen nicht zu unterscheiden ist zwischen Molekülmodellen mit verschiedenen CC-Abständen. Außerdem ist — und das gilt auch für Fluor — eine Veränderung der Ladungsverteilungen infolge von Atom zu Atom wechselnder Abschirmung der Kernladung nicht ausgeschlossen;

es braucht also das C-Gerüst einer halogenierten Verbindung nicht unbedingt mit dem einer nicht halogenierten übereinzustimmen.

An den halogenfreien Verbindungen — es sind 10 Dreiring-, 6 Vier- ring-, 10 Fünfring- und 15 Verbindungen mit 6 oder mehr Ringgliedern — wird die erste Grundregel in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle bestätigt: Solange keine Doppelbindungen im Molekül vorhanden sind, liegt der CC-Abstand fast immer in der Nähe von 1,54 Å. Im Äthylenoxyd und Äthylenimin sind die Abweichungen bemerkenswert: Die CC-Bindung ist verkürzt um 0,08 oder 0,06 Å, die der CO- oder CN-Bindung verlängert um 0,04 oder 0,018 Å. Gleich starke Verkürzungen wurden in den Epoxyringen des Propylenoxyds und des Epichlorhydrins festgestellt, während die CC-Abstände zwischen Ring und Methylgruppe als normal oder nur schwach verkürzt angesehen werden können. Ein Befund in gleicher Richtung ergab sich beim Cyclopentenoxyd. Alle CC-Abstände sind darin um 0,024 Å verkürzt, die CO-Abstände um 0,045 verlängert. Diese Erscheinung des Längenausgleichs ist anscheinend allgemeinerer Natur, sie widerspricht nicht unserer früheren Feststellung, daß der CO-Abstand gegen Einflüsse der Umgebung stärker anfällig ist als der CC-Abstand, hat aber auch kein Analogon. Eine Aufweitung der CC-Bindung nun wurde in Drei-, Fünf- oder Sechsringsystemen nie gefunden, sondern nur im Cyclobutan mit $\Delta l = -0,03$ Å. Im Oktafluorocyclobutan ist die entsprechende Größe sogar $\Delta l = -0,06$ Å.

Von besonderer Bedeutung ist der MW-Befund von FRIEND und DAILEY (28) am Cyclopropylcyanid; nicht nur die CC-Bindung zwischen Ring und Nitrilgruppe wird stark verkürzt — $\Delta l = 0,072$ Å —, sondern auch die drei CC-Abstände im Ring, jeder um $\Delta l = 0,027$ Å. Allerdings wurden die Möglichkeiten, daß der Dreiring nicht ein gleichseitiges Dreieck bildet und die C≡N-Linie verschiedene Neigungen zur Ringebene einnehmen kann, nicht ausführlich diskutiert.

Daß eine Doppelbindung auch im Ring verkürzend wirken kann, zeigt sich im Cyclopropen mit $\Delta l = 0,015$ Å für jede der beiden Einfachbindungen. Auch die CC-Doppelbindung darin hat eine Verkürzung von $\Delta l = 0,054$ Å erfahren, womit man das C-Gerüst mit Schrupftring bezeichnen dürfte. Mit dem Methylcyclobuten wurde eine weitere Verbindung mit einer einzigen Doppelbindung im Ring gemessen (1944), die Ergebnisse weichen hier überhaupt nicht von den Normwerten ab, es gibt keine Verkürzungen. Genauso sind die Ergebnisse am Dihydrofuran (1941), wo nicht einmal die CO-Abstände verkürzt sein sollen. Demgegenüber sind Verkürzungen in Fünfringen mit zwei Doppelbindungen mehrmals festgestellt worden. Im Cyclopentadien ist sie besonders stark, nämlich $\Delta l = 0,08$ Å, zwischen den beiden alternierenden Doppelbindungen, d. i. der gleiche Wert wie im Butadien, während die

beiden benachbarten Einfachbindungen nur sehr wenig, $\Delta l = 0,01 \text{ \AA}$, verkürzt sind. Furan, Thiophen und Pyrrol haben gemeinsam, daß die einzelne Einfachbindung stark verkürzt ist, und zwar um 0,08 bis 0,10 \AA . Die beiden CO- und CN-Einfachbindungen zeigen eine Verkürzung von je 0,05 \AA . Leider sind diese Untersuchungen bis auf eine Ausnahme mindestens 20 Jahre alt und weisen gelegentlich Lücken in der Reihe der zur Diskussion gestellten Modelle auf, so daß man einige Vorsicht walten lassen muß, wenn sie als Beweisstücke für oder wider die Verkürzungsregeln verwendet werden sollen.

Ringsysteme, die Dreifachbindungen enthalten, scheinen nicht bekannt zu sein¹. Von den Ringen mit einer CC- und einer alternierenden CN-Doppelbindung hat man das Pyridin untersucht. Die Modellrechnung (1939, 1954 MW, 1955) geschah sowohl bei Auswertung der EIBg wie der MW-Spektren in Anlehnung an ein Benzolmolekül der Symmetrieklasse D_{6h} (symmetrischer ebener Sechsring). Nach den Argumentationen TH. FÖRSTERS (76) ist es beim Stickstoffatom sehr viel weniger wahrscheinlich als beim Kohlenstoffatom, daß daran eine Einfach- und eine Doppelbindung angreifen. Mit EIBg könnte man diese These, die sich auf eingehende quantenmechanische Rechnungen stützt, experimentell belegen.

Das Problem des Benzolrings selbst ist heute dem Anschein nach nicht mehr so aktuell, seitdem man aus der Feinstruktur der Raman-, Ultrarot- und Mikrowellenspektroskopie (44), (63) mit Gewißheit erfahren hatte, daß die Frage, ob der Ring eben ist oder nicht, ein Scheinproblem ist. Denn bei den vielen Möglichkeiten der Deformations-, Valenz- und Knickschwingungen ist es ungeheuer selten, daß sich alle Schwingungen in einem Augenblick so einstellen, daß die Symmetrie D_{6h} streng erfüllt ist. Trotzdem wird aus den in IIIc angeführten Gründen [s. auch KL. SCHÄFER (58)] beim chemischen Verhalten oder während einer physikalischen Messung fast immer der Eindruck entstehen, daß das Molekül für die Dauer der Reaktionszeit oder der Messung so gut wie eben ist. Damit ist aber nur die eine Seite des Problems behandelt. Die andere, die in der Frage nach den CC-Abständen besteht, erhält durch die Tabellen 8 und 9 eine neue Beleuchtung. Bisher wurde im allgemeinen auf die Diskrepanz zwischen dem gemessenen CC-Abstand im Benzol von 1,40 \AA und dem Mittelwert aus Einfach- und Doppelbindungsabstand, $\frac{1}{2}(1,54 + 1,34) = 1,44 \text{ \AA}$ hingewiesen. Das aber ist nun nicht mehr zutreffend; die beiden Tabellen beweisen, daß der Abstand der CC-Einfachbindung verkürzt ist. Dasjenige unter den bisher gemessenen Molekülen, das dem Benzol am meisten ähnlich ist, ist das Butadien.

¹ Anmerkung bei der Korrektur: Über Darstellung und Existenzbedingungen dieser Verbindungen vgl. G. WITTIG: Kleine Ringe mit Kohlenstoff-Dreifachbindung. *Angew. Chem.* **74**, 479 (1962). Dasselbst ausführliche Literaturangaben.

Und hierin beträgt der CC-Abstand der zwischen den beiden Doppelbindungen gelegenen Einfachbindung $1,46 \text{ \AA}$. Der damit und mit $1,34$ berechnete Mittelwert ist genau $1,40 \text{ \AA}$. Er wird sicherlich durch die besondere Geometrie im Ring, durch die Winkelvergrößerung, durch Überlagerung der Wirkungen zweier Doppelbindungen u. a. m. etwas modifiziert werden müssen; doch dürften sich die evtl. noch hinzukommenden Verkürzungen der Einfachbindung durch die immerhin möglichen kleinen Dehnungen der Doppelbindungen, worüber Tabelle 8 in ihrem rechten Teil einige Zahlen enthält, teilweise wieder ausgleichen. Eine Amplitude von $0,06 \text{ \AA}$ einer Valenzschwingung anzunehmen, erscheint nicht abwegig. Für die Chemie des Benzolrings, die man immer vor Augen hat, wenn man von gleichlangen und auch sonst gleichwertigen CC-Bindungen spricht, wäre sie klein und unbedeutend wie die δ_{CC} , γ_{CC} - oder andere Schwingungen der Atome des als „eben erkannten“ C_6 -Ringes. Es bleibt die Frage offen, ob auch eine Unterscheidbarkeit für die physikalische Untersuchung durch EIBg besteht. Die notwendigen Berechnungen einer größeren Anzahl von ebenen und nicht ebenen C_6H_6 -Modellen sind im Labor des Verfassers begonnen worden; wir hoffen, in Kürze über die ersten Ergebnisse berichten zu können.

8. Regeln über die Atomabstände. Alle Erörterungen, die über das Tabellenmaterial angestellt wurden, hielten sich bewußt nur an die observablen Atomabstände. Sie vermieden es, aus der Theorie der chemischen Bindung Hilfsvorstellungen zu entlehnen, um damit vielleicht ein erstes Verständnis mancher Erscheinungen zu fördern oder offenbare Widersprüche zu mildern. Das geschah aus der Erwägung heraus, daß jeder Ansatz für eine Kräftefunktion außer den Atomkonstanten in entscheidender Form die Atomabstände enthält und daß man eine Theorie zur Entscheidung über die eigenen Grundlagen möglichst wenig zu Rate ziehen soll.

Um die Bindungskräfte aus den vorliegenden Meßergebnissen berechnen zu können, hat man noch eine Reihe ernsthafter Schwierigkeiten zu überwinden. Die wichtigste ist wohl die, daß die bisher erreichte Genauigkeit im allgemeinen noch nicht ausreicht. Da der Atomabstand in einem Kräfteansatz niemals linear, sondern vielfach mit einer Potenz, die 2 oder mehr ist, eingeht, verursacht besonders in Fällen, die dem Chemiker interessant sind, eine kleine, experimentell oder durch die numerische Rechnung bedingte Ungenauigkeit schon eine sehr erhebliche Streuung der Rechenergebnisse über die Kräfte. Weiter kommt als hinderlich hinzu der Mangel an Meßdaten über die Wasserstoffatome, der Abstands- und Winkelwerte der H-Atome untereinander als auch in Verbindung mit den C-, O- und N-Atomen. Hierauf wurde an mehreren Stellen oben aufmerksam gemacht.

Auf die eingangs gestellte Frage nach der Konstanz der Atomabstände ist nach Sichtung des Versuchsmaterials eine sehr präzise Antwort möglich geworden: In dem durch genaue Abstandsmessungen erschlossenen Bereich der freien Moleküle bis zu einer Größe von etwa 5 bis 6 Gerüstatomen C, O und N zuzüglich der erforderlichen Anzahl von Wasserstoffatomen gibt es ein allgemein gültiges Gesetz der Konstanz der Atomabstände nicht. Anstelle eines solchen Gesetzes gibt es aber Regeln, die sich aus den Daten der Moleküle ohne viele und gravierende Widersprüche ableiten lassen. Sie sagen etwas über den Zusammenhang zwischen den häufig beobachteten Abweichungen von einer Additivität und den strukturellen Eigenschaften des betreffenden Moleküls aus. Einige unter den vielen untersuchten Substanzen weisen darauf hin, daß die Regeln auch bei höheren Molekülen gelten; doch sind im allgemeinen sowohl Nachprüfungen schon länger zurückliegender Messungen mit erhöhter Genauigkeit als auch die genauen Untersuchungen von Substanzen mit stetig zu erhöhender Atomzahl notwendig, um die Übertragbarkeit der Regeln auf beliebig große Moleküle zu rechtfertigen.

Die Regeln seien zum Schluß zusammengestellt

(1) Atomabstände, die im Vergleich zu Prototypabständen unverändert sind, treten nur in Molekülen mit gesättigten Bindungen auf.

(2) Jeder Atomabstand, der Träger einer ungesättigten Bindung ist, übt auf seine Umgebung eine den dort vorhandenen Atomabstand verkürzende Wirkung aus.

(3) Die geringste verkürzende Wirkung, die auf eine CC-Einfachbindung ausgeübt wird, geht von einer CO-Doppelbindung aus. Dann folgen mit wachsender Wirksamkeit: Der Phenylkern und die CC-Doppelbindung, und in bedeutend größerem Abstand mit starker Wirksamkeit die CN- und die CC-Dreifachbindung. Der Phenylkern wird dabei als eine ungesättigte Bindung angesehen.

(4) Alternierende ungesättigte Bindungen überlagern ihre verkürzende Wirkung auf den eingeschlossenen Einfachbindungsabstand additiv.

(5) In der COO-Gruppe von Säuren oder Estern tritt eine Verkürzung nur der CO-, nicht aber der CC-Einfachbindung ein.

(6) In einigen Fällen zeigt sich, daß der von einer ungesättigten Bindung ausgehende verkürzende Einfluß nur bis zum nächsten Atom in der Kette reicht.

(7) Ringverbindungen unterliegen wie Kettenmoleküle den Regeln (1) bis (6).

Literatur

1. AINSWORTH, I., and I. KARLE: The structure and internal motion of 1,2-dichloroethane. *J. Chem. Physics* **20**, 425 (1952).
2. ALLEN, H. C., and E. K. PLYLER: The structure of ethylene from Infrared spectra. *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 2673 (1958).

3. ALMENNINGEN, A., O. BASTIANSEN u. L. HANSEN: Electron diffraction studies on the molecular structures of pyridine and furan. *Acta Chemica Scandinavica* **9**, 1306 (1955).
4. NOUR ELDIN ABDEL AZIZ: Unveröffentlicht.
5. NOUR ELDIN ABDEL AZIZ u. F. ROGOWSKI: Die Struktur des n-Propylalkohols. *Naturwissenschaften* **48**, 601 (1961).
6. BAK, B., D. CHRISTENSEN, L. HANSEN-NYGDARD and E. TANNENBAUM: Microwave determination of the structure of trifluorobutyne. *J. Chem. Physics* **26**, 241 (1957).
7. BARRICELLI, L. L., u. O. BASTIANSEN: The structure of divinyl ether. *Acta Chemica Scandinavica* **3**, 201 (1949).
8. BARTELL, L. S., and R. A. BONHAM: Molecular structure of ethylene. *J. Chem. Physics* **31**, 400 (1959).
9. — — Structure of isobutylene. *J. Chem. Physics* **32**, 824 (1960).
10. BASTIANSEN, O., u. O. HASSEL: Deviation from Coplanarity of the atoms in structures of halogen substituted benzenes. *Acta Chemica Scandinavica* **1**, 489 (1947).
11. BOWEN, H. J. M., A. GILCHRIST and L. E. SUTTON: The molecular structures of the allyl and the tert.-butyl halides, from electron diffraction studies. *Trans. Faraday Soc.* **51**, 1344 (1955).
12. BREGMAN, J., and S. H. BAUER: An electron diffraction study of ketene dimer, methylketene dimer and β -propiolactone. *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 1955 (1955).
13. CHAN, S. I., J. ZINN and W. D. GWINN: Trimethylene Oxide. II. Structure, vibration-rotation interaction, and origin of potential function for ring-puckering motion. *J. Chem. Physics* **34**, 1319 (1961).
14. CHRISTENSEN, M. T., D. R. EATON, B. A. GREEN and H. W. THOMPSON: Vibration-rotation bands of acetylene and the molecular dimensions. *Proc. Roy. Soc. London A* **238**, 15 (1957).
15. CALLOMON, J. H., and B. P. STOICHEFF: High resolution Raman spectroscopy of gases. VIII. Rotational spectra of acetylene, diacetylene, diacetylene- d_2 , and dimethylacetylene. *Can. J. Physics* **35**, 373 (1957).
16. COSTAIN, C. C.: Determination of molecular structures from ground state rotational constants. *J. Chem. Physics* **29**, 864 (1958).
17. —, and B. P. STOICHEFF: Microwave spectrum, molecular structure of Vinyl cyanide and a summary of CC, CH bond lengths in simple molecules. *J. Chem. Physics* **30**, 777 (1959).
18. —, and J. R. MORTON: Microwave spectrum and structure of propynal. *J. Chem. Physics* **31**, 389 (1959).
19. —, and J. M. DOWLING: Microwave spectrum and molecular structure of formamide. *J. Chem. Physics* **32**, 158 (1960).
20. CURL jr., R. F.: Microwave spectrum, barrier to internal rotation, and structure of methylformate. *J. Chem. Physics* **30**, 1529 (1959).
21. DANFORD, M. D., and R. L. LIVINGSTON: The molecular structure of methyl cyanide and trifluoromethyl cyanide by electron diffraction. *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 2944 (1955).
22. DEBYE, P., u. M. H. PIRENNE: Über die Fourier-Analyse von interferometrischen Messungen an freien Molekülen. *Ann. Physik* (5), 617 (1938).
23. — Untersuchung eines neuen Vorschlags zur Fourier-Analyse von Elektronenaufnahmen. *Physikal. Z.* **40**, 573 (1939).
24. — The influence of intramolecular atomic motion on electron diffraction diagrams. *J. Chem. Physics* **9**, 55 (1941).

25. DUNITZ, J. D., and V. SCHOMAKER: The molecular structure of cyclobutane. *J. Chem. Physics* **20**, 1703 (1952).
26. EDGELL, W. F., P. A. KINSEY and J. W. AMY: The microwave spectra and structure of $\text{CF}_2=\text{CH}_2$, $\text{CF}_2=\text{CHD}$ and $\text{CF}_2=\text{CD}_2$. *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 2694 (1957).
27. EHRHARDT, F.: Röntgeninterferenzen an Molekülen mit zwei Kohlenstoffatomen. *Physikal. Z.* **33**, 605 (1932).
28. FRIEND, J. P., and B. P. DAILEY: Microwave studies of the structure of cyclopropyl derivatives. *J. Chem. Phys.* **29**, 577 (1958).
29. GOUBEAU, J.: Die Bedeutung der Kraftkonstanten für den Chemiker. *Angew. Chem.* **73**, 305 (1961).
30. HANSEN, G. E., and D. M. DENNISON: The potential constants of ethane. *J. Chem. Physics* **20**, 313 (1952).
31. HOWE, J. A., and J. H. GOLDSTEIN: Microwave spectrum of propiolic aldehyde. *J. Chem. Physics* **23**, 1223 (1955).
32. JAMES, R. W.: Über den Einfluß der Temperatur auf die Streuung der Röntgenstrahlen durch Gasmoleküle. *Physikal. Z.* **33**, 737 (1932).
33. JONES, M. E., K. HEDBERG and V. SCHOMAKER: The molecular structure of formyl fluoride. *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 5278 (1955).
34. KARLE, I. L., and J. KARLE: Internal motion and molecular structure studies by electron diffraction. *J. Chem. Physics* **17**, 1052 (1949).
35. — — (Berichtigung zu 34). *J. Chem. Physics* **18**, 565 (1950).
36. KASAI, P. H., R. J. MEYERS and D. F. EGGERS: Microwave spectrum, structure, and dipole moment of cyclopropene. *J. Chem. Physics* **30**, 512 (1959).
37. — — Microwave spectrum, structure, and internal rotation of dimethyl ether. *J. Chem. Physics* **30**, 1096 (1959).
38. KILB, R. W., C. C. LIN and E. B. WILSON: Calculation of energy levels for internal torsion and over-all rotation. II. CH_3CHO type molecules; acet-aldehyde spectra. *J. Chem. Physics* **26**, 1695 (1957).
39. KIMURA, K., and M. KUBO: Structures of dimethyl ether and methyl alcohol. *J. Chem. Physics* **30**, 151 (1959).
40. KLEIN, J.: Elektronenbeugungsuntersuchungen an Kollodiumfilmen und dünnen SiO -Aufdampfschichten. Diplomarbeit Braunschweig 1960.
41. KRAITSCHMAN, J., and B. P. DAILEY: The microwave spectrum of ethyl fluoride. *J. Chem. Physics* **23**, 184 (1955).
42. KWEI, G. H., and R. F. CURL, jr.: Microwave spectrum of O^{18} formic acid and structure of formic acid. *J. Chem. Physics* **32**, 1592 (1960).
43. LANDOLT-BÖRNSTEIN: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. 6. Aufl., Teil 2, Molekeln I, S. 1ff., und Teil 3, Molekeln II, S. 551ff. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951.
44. LANGSETH, A., and B. P. STOICHEFF: High resolution Raman spectroscopy of gases. VI. Rotational spectrum of symmetric benzene- d_2 . *Can. J. Physics* **34**, 350 (1956).
45. LAURIE, V. W.: Microwave spectrum of isobutylene, dipole moment, internal barrier, equilibrium conformation, and structure. *Chem. Physics* **34**, 1516 (1961).
46. LERNER, R. G., and B. P. DAILEY: Microwave spectrum and structure of propionitrile. *J. Chem. Physics* **26**, 678 (1957).
47. LIDE jr., D. R.: Structure of the methylamine molecule. I. Microwave spectrum of CD_3ND_2 . *J. Chem. Physics* **27**, 343 (1957).
48. —, and D. E. MANN: Microwave spectra of molecules exhibiting internal rotation. I. Propylene. *J. Chem. Physics* **27**, 868 (1957).

49. LIDE jr., D. R., and D. E. MANN: Microwave spectra of molecules exhibiting internal rotation. III. Trimethylamine. *J. Chem. Physics* **28**, 572 (1958).
50. — Microwave spectrum, structure, and dipole moment of propane. *J. Chem. Physics* **33**, 1514 (1960).
51. LOUBSER, J. H. N.: Preliminary work on the microwave spectrum of acetic acid. *J. Chem. Physics* **21**, 2231 (1953).
52. MACKLE, H., and L. E. SUTTON: A study of the stereochemistry of acetaldehyde and crotonaldehyde by the electron diffraction method. *Trans Faraday Soc.* **47**, 691 (1951).
53. MILLER, R. F., and R. F. CURL jr.: Microwave spectrum of O^{18} formyl fluoride and the structure of formyl fluoride. *J. Chem. Physics* **34**, 1847 (1961).
54. NUGENT, L. J., D. E. MANN and D. R. LIDE jr.: NBS Report 7162 (1961).
55. PAULING, L., H. D. SPRINGALL and K. J. PALMER: The electron diffraction investigation of methylacetylene, dimethylacetylene, dimethyldiacetylene, methyl cyanide, diacetylene and cyanogen. *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 927 (1939).
56. ROGOWSKI, F.: Elektronenbeugung als Mittel zur Vermessung freier Moleküle. *Abh. Braunsch. Wiss. Ges.* **9**, 257 (1957).
57. —, u. G. SCHNIEDERMANN: *Wiss. Abh. Phys-Techn. Bundesanstalt* **12**, Teil 1, 25 (1960) und unveröffentlicht.
58. SCHÄFER, KL.: *Statistische Theorie der Materie*, Bd. I. Göttingen: Vandenhoeck und Ruprecht 1960.
59. — E. MONTER u. E. WOLFF-MITSCHERLICH: Die Normalschwingungen und Molwärmern von Cyclobutan und Cyclobutanon. *Z. Elektrochem.* **65**, 2 (1961).
60. SHIBATA, S., and M. KIMURA: Molecular structural studies on compounds containing C—O bond by electron diffraction. II. The molecular structure of anhydrous oxalic acid. *Bull. Chem. Soc. Japan* **27**, 485 (1954).
61. STAAB, H. A.: *Einführung in die theoretische organische Chemie*. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie 1959.
62. STOICHEFF, B. P.: High resolution Raman spectroscopy of gases. X. Rotational spectrum of Butatriene. *Can. J. Phys.* **35**, 837 (1957).
63. STUART, H. A.: *Die Struktur des freien Moleküls*. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1952.
64. SUTTON, L. E.: *Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions*. London: The Chemical Society 1958.
65. SWALEN, J. D., and C. C. COSTAIN: Internal rotation in molecules with two internal rotors: Microwave spectrum of acetone. *J. Chem. Physics* **31**, 1562 (1959).
66. TABOR, W. J.: Microwave spectrum and barrier to internal rotation of acetic acid. *J. Chem. Physics* **27**, 974 (1957).
67. THOMAS, L. F., E. I. SHERRARD and J. SHERIDAN: The microwave spectra of same partially deuterated methyl derivatives. Part 1. Methyl cyanide and methyl acetylene. *Trans. Faraday Soc.* **51**, 619 (1955).
68. WAGNER, R. S., and B. P. DAILEY: Proof of the staggered configuration of ethyl chloride. *J. Chem. Physics* **23**, 1355 (1955).
69. WAGNER, R., J. FINE, J. W. SIMMONS and J. H. GOLDSTEIN: Microwave spectrum, structure, and dipole moment of *s*-trans acrolein. *J. Chem. Physics* **26**, 634 (1957).
70. WAGNER, R. S., and B. P. DAILEY: Microwave spectrum of ethyl chloride. *J. Chem. Physics* **26**, 1588 (1957).

71. YAMAHA, M.: Molecular structure investigations by electron diffraction method. II. The molecular structure of ethylene chlorhydrin. Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 865 (1956).
72. ZEIL, W., M. WINNEWISSE, H. K. BODENSEH u. H. BUCHERT: Über die Mikrowellenspektren einiger substituierter Acetylene. Z. Naturforsch. **15a**, 1011 (1960).
73. — Die Valenzeigenschaften des vierbindigen Kohlenstoff-Atoms in Molekülen der Symmetrie C_{3v} . Angew. Chemie **73**, 751 (1961).
74. GLEMSER, O., u. H. RICHERT: Schwefel-Stickstoff-Fluorverbindungen. X. Darstellung und Eigenschaften von SNF und NSF₃. Z. anorg. allg. Chem. **307**, 343 (1961).
75. ROGOWSKI, F.: Bestimmung der Molekülstruktur von SNF mit Elektronenbeugung. Z. phys. Chem., N. F. **27**, 277 (1961).
76. FÖRSTER, TH.: Valenzwinkelung und Bindungsfestigkeit am Kohlenstoffatom. Naturwissenschaften **25**, 366 (1937).
77. HERZBERG, G.: Molekülspektren und Molekülstruktur I Zweiatomige Moleküle. Dresden u. Leipzig: Steinkopff 1939.

(Abgeschlossen im Juli 1961, ergänzt im Januar 1962)

Prof. Dr. F. ROGOWSKI, Braunschweig
Wilhelmstr. 89

Die Chemie der Transplutoniumelemente

Von

F. WEIGEL

Inhaltsübersicht

	Seite
A. Americium	53
I. Einleitung	53
II. Gewinnung des Americiums	53
1. Gewinnung von Americium 241	53
a) Gewinnung aus reinem Plutonium mit höherem Gehalt an Plutonium 241	55
b) Gewinnung aus den Abfällen bei der chemischen Aufarbeitung von Brennstoffelementen	57
2. Gewinnung von Americium 243	63
III. Das metallische Americium	65
1. Darstellung von metallischem Americium	65
2. Kristallographische Eigenschaften von Americium	67
3. Thermische und calorische Daten	68
a) Schmelzpunkt	68
b) Dampfdruck und Siedepunkt	69
c) Lösungswärme	69
d) Thermische Ausdehnung	70
4. Magnetische Daten	70
5. Eigenschaften	71
6. Americiumlegierungen	71
IV. Spektrochemie des Americiums	71
1. Emissionsspektrum	71
2. Röntgen-Emissionsspektrum	72
3. Absorptionsspektren	72
4. Infrarotspektren	72
5. Fluoreszenzspektren	74
6. Hyperfeinstruktur-Untersuchungen	75
V. Chemische Eigenschaften des Americiums	75
1. Verbindungen des Americiums	75
a) Americium und Wasserstoff	76
b) Americium und Fluor	76
c) Americium und Chlor	80
d) Americium und Brom	82
e) Americium und Jod	82
f) Americium und Sauerstoff	82
g) Americium und Schwefel	84
h) Americium und Stickstoff	85
i) Americium und Kohlenstoff	85
2. Lösungskemie des Americiums	87
3. Elektrochemie des Americiums	92

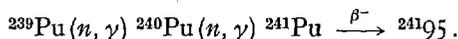
B. Curium	94
I. Einleitung	94
II. Gewinnung des Curiums	95
1. Gewinnung von Curium 242	95
2. Gewinnung von Curium 244 und höheren Curium-Isotopen	99
III. Das metallische Curium	100
1. Darstellung von Curiummetall	100
2. Eigenschaften von Curiummetall	100
IV. Spektrochemie des Curiums	101
1. Emissionsspektrum	101
2. Röntgen-Emissionsspektrum	101
3. Absorptionsspektrum	101
4. Fluoreszenz- und Lumineszenzspektren	104
V. Chemische Eigenschaften des Curiums	104
1. Verbindungen des Curiums	104
a) Curium und Sauerstoff	104
b) Curium und Fluor	105
c) Curium und Chlor	106
d) Intermetallische Verbindungen des Curiums	106
2. Lösungskemie des Curiums	107
C. Berkelium	107
I. Einleitung	107
II. Gewinnung des Berkeliums	109
1. Gewinnung von Berkelium aus bestrahlten „Napkin Rings“	109
2. Gewinnung von Berkelium aus im HFIR-bestrahltem Plutonium	110
III. Spektrochemie des Berkeliums	112
IV. Chemische Eigenschaften des Berkeliums	112
V. Magnetochemie des Berkeliums	113
D. Californium	114
I. Einleitung	114
II. Gewinnung des Californiums	114
III. Spektrochemie des Californiums	117
1. Emissionsspektrum des Californiums	117
2. Absorptions- und Lumineszenzspektrum	118
IV. Chemische Eigenschaften des Californiums	118
1. Verbindungen des Californiums	118
a) Californium und Sauerstoff	119
b) Californium und Chlor	119
2. Lösungskemie des Californiums	119
V. Magnetochemie des Californiums	120
E. Einsteinium	120
F. Fermium	120
G. Mendelevium	122
H. Nobelium	122
I. Lawrencium	123
K. Sicherheitsmaßnahmen	124
Literatur	124

Es wird eine Übersicht über die Chemie der *Transplutoniumelemente* Americium, Curium, Berkelium, Californium, Einsteinium, Fermium, Mendelevium, Nobelium und Lawrencium unter besonderer Berücksichtigung präparativer Untersuchungen an wägbaren Mengen gegeben.

A. Americium

I. Einleitung

Im Jahre 1945 fanden G. T. SEABORG, R. A. JAMES, L. O. MORGAN und A. GHIORSO (89), (180), (181) bei der Bestrahlung von Plutonium 239 im Reaktor, daß das Plutonium zunächst zwei Neutronen einfängt, dabei in ein höheres Plutoniumisotop ^{241}Pu übergeht, das durch β^- -Zerfall zu einem Isotop des Elements 95 führt:



Das entstandene Isotop des Elements 95 konnte als ein α -Strahler mit ~ 450 Jahren Halbwertszeit und einer α -Strahlenenergie von 5,45 MeV identifiziert werden. Das neue Element wurde von den Entdeckern in Analogie zu Europium als Americium (Symbol Am) bezeichnet. Die erste offizielle Bekanntgabe dieser Entdeckung erfolgte 1945 durch G. T. SEABORG (175). Im Jahre 1945 gelang B. B. CUNNINGHAM (55), (56), (61) erstmalig die Isolierung wägbarer Mengen dieses Elementes.

Im Laufe der auf die Entdeckung folgenden Jahre wurden zahlreiche weitere Isotope des Americiums entdeckt. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die derzeit bekannten Kerne der Ordnungszahl 95. Wie man aus der Tabelle ersieht, sind für präparativ chemische Arbeiten lediglich die Isotope ^{241}Am , ^{242}Am und ^{243}Am geeignet, da sie eine genügend lange Halbwertszeit besitzen.

Americium 241 ist, wie in Abschnitt II noch ausführlich gezeigt wird, bereits in erheblichen Mengen dargestellt worden und ist heute käuflich zu erhalten. Das Gramm kostet etwa 6000,— DM. Americium 242 wurde bisher noch nicht dargestellt. Americium 243 wird durch erschöpfende Bestrahlung von Plutonium 239 bei sehr hohem Neutronenflux gewonnen. Es ist in kleinen Mengen käuflich. 1 mg kostet etwa 400.— DM. Die folgende Übersicht soll sich in erster Linie mit den an wägbaren Mengen von ^{241}Am und ^{243}Am gewonnenen Erkenntnissen befassen. Bezüglich des Verhaltens in unwägbaren Mengen sei auf die sehr gute Monographie von PENNEMAN und KEENAN (156) verwiesen.

II. Gewinnung des Americiums

1. Gewinnung von Americium 241

Als Ausgangsmaterialien für die Gewinnung von ^{241}Am kommen vor allem zwei in Frage: Reines, abgetrenntes Plutonium mit einem hohen

Tabelle 1. Die bis 1961 bekannten Am-Kerne 1

M	$T_{1/2}$	Erzeugung	Strahlung und Energie der Strahlung	Spezifische Aktivität	
				Curie/g	Zerf./min/ μ g
237	$\sim 1,3$ Std	^{238}Pu (d , 4 n)	Elektroneneinfang 99% α : 6,01 MeV $5 \cdot 10^{-8}\%$	$1,02 \cdot 10^7$	$2,26 \cdot 10^{13}$
238	1,86 Std	^{238}Pu (d , 3 n)	Elektroneneinfang: 0,37 MeV 12% 0,98 MeV 76% 0,58 MeV 29% 1,35 MeV 17% 0,95 MeV 2%	$6,03 \cdot 10^6$	$1,54 \cdot 10^{13}$
239	12,1 Std	^{239}Pu (d , 2 n)	Elektroneneinfang 99% α : 5,77 MeV $5 \cdot 10^{-8}\%$ γ : vergemeinschaftet mit α : 0,048 MeV vergemeinschaftet mit Elektroneneinfang (MeV): 0,04470; 0,04947; 0,05731; 0,06791; 0,1818; 0,2099; 0,2265; 0,2283; 0,2776	$1,09 \cdot 10^6$	$2,43 \cdot 10^{12}$
240	51 Std	^{239}Pu (d , n)	Elektroneneinfang (MeV): γ : 0,04287; 0,92; 0,0989; 1,02; 1,40	$2,78 \cdot 10^5$	$5,69 \cdot 10^{11}$
241	$457,7 \pm 1,8$ Jahre	^{241}Pu (β^-)	α : 5,534 MeV (0,35%) 5,435 MeV (12,6%) 5,500 MeV (0,23%) 5,378 MeV (1,7%) 5,477 MeV (85%) 5,311 MeV (1,2 $\cdot 10^{-2}\%$) γ (MeV): 0,02636; 0,03320; 0,04346; 0,05957; 0,103; 0,113; 0,130; 0,159; 0,210; 0,27; 0,33; 0,37	3,24	$(7,194 \pm 0,029) \cdot 10^6$
242 m	16,01 Std	^{241}Am (n , γ)	Elektroneneinfang 19%; β^- -Zerfall 81% β^- : 0,625 MeV ($\sim 49\%$) 0,667 MeV ($\sim 33\%$) γ : vergemeinschaftet mit β^- -Zerfall: 0,04212 MeV vergemeinschaftet mit Elektroneneinfang: 0,04450 MeV	$8,1 \cdot 10^5$	$1,80 \cdot 10^{12}$
242	~ 100 Jahre	Am^{241} (n , γ)	Elektroneneinfang (10%)	14,8	$2,16 \cdot 10^7$

243	7951 ± 48 Jahre	Am ²⁴³ (n, γ) Pu ²⁴³ (β ⁻)	α: 5,339 MeV (0,17%) 5,308 MeV (0,16%) 5,266 MeV (87%) γ: 0,0746 MeV	5,224 MeV (11,5%) 5,169 MeV (1,1%)	0,185	(4,107 ± 0,025) · 10 ⁶
244	26 min	²⁴³ Am (n, γ)	Elektroneneinfang (0,039%) β ⁺ : 1,5 MeV (99%)		2,96 · 10 ⁷	6,58 · 10 ¹³
245	1,98 Std	²⁴⁵ Pu (β ⁻)	β ⁻ : 0,905 MeV γ (MeV): 0,036; 0,06(?); 0,078(?); 0,140; 0,153; 0,230; 0,255		6,5 · 10 ⁸	1,43 · 10 ¹³
246	25,0 min	²⁴⁶ Pu (β ⁻)	β ⁻ : 1,31 MeV (79%) 1,60 MeV (14%) 2,10 MeV (7%) γ (MeV): 0,035; 0,245; 0,78 (Komplex); 1,06 (Komplex)		3,06 · 10 ⁷	6,79 · 10 ¹³

¹ Kerndaten nach D. STROMINGER, J. M. HOLLANDER und G. T. SEABORG, Rev. Mod. Physics **30**, 585 (1958). Werte für spezifische Aktivität und Halbwertszeit von ²⁴¹Am und ²⁴⁶Am nach J. C. WALLMANN, P. GRAF und L. Y. GODA, J. Inorg. Nucl. Chem. **7**, 199 (1958). Die übrigen Werte für die spezifische Aktivität nach N. J. DUNNING, AHSB Report 44 (1960).

Gehalt an Plutonium 241 und Abfälle aus der chemischen Aufbereitung von Brennstoffelementen.

a) Gewinnung aus reinem Plutonium mit höherem Gehalt an Plutonium 241. Die Gewinnung aus ²⁴¹Pu-haltigem Plutonium ist im allgemeinen deshalb relativ einfach, weil man im wesentlichen nur 2 Elemente voneinander zu trennen hat. Schwierigkeiten machen lediglich die extremen Verhältnisse, in denen die beiden Elemente vorliegen (sehr große Pu-Mengen neben Spuren Am) und der Einfluß von Verunreinigungen. Im folgenden seien die dabei benutzten Abtrennverfahren in großen Zügen skizziert; wegen Einzelheiten muß auf die Originalliteratur verwiesen werden.

B. B. CUNNINGHAM (55), (56), (61) ging von sehr sorgfältig gereinigtem Plutonium aus, das viel ²⁴¹Pu enthielt und trennte das nachgebildete ²⁴¹Am mit sehr reinen Reagentien nach herkömmlichen analytischen Verfahren¹ zunächst von Fe und Pb und fällte es schließlich, offenbar nach Oxydation des Pu, zur PuO₂⁺-Stufe als AmF₃.

¹ Im analytischen Trennungsgang verhält sich Americium wie Lanthan, kann also wie dieses abgetrennt werden.

MILSTED (144) ging von nicht angegebenen Mengen vorgereinigtem, bestrahltem Plutonium aus. Er löste das Am-haltige Plutonium in HCl, extrahierte Fe mit Di-Isopropyläther und fällte die Hauptmenge des Plutoniums als Peroxyd. Die überstehende Lösung der Plutoniumperoxydfällung wurde abzentrifugiert und mit NH_3 ausgefällt. Der viel $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ enthaltende Niederschlag wurde in HNO_3 gelöst und Uran mit Diäthyläther entfernt. Nunmehr wurde die wäßrige Phase erneut mit NH_3 gefällt, wobei noch vorhandenes Pu als Träger verwendet wurde. Der Niederschlag wurde in 2 N HNO_3 gelöst, Pu mit SO_2 zu Pu^{3+} reduziert und mit HF gefällt. Nach Aufschließen des Fluorides mit konzentriertem HNO_3 wurde die entstandene Lösung erneut mit NH_3 gefällt, in 2 N HNO_3 gelöst, Pu mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zu PuO_2^{2+} oxydiert und Am als AmF_3 gefällt. Ausbeute 109 μg . Das so vorgereinigte Am wurde schließlich noch an Dowex 50 adsorbiert und mit 11 N HCl eluiert zur Trennung von den Lanthaniden.

HERNIMAN (102) isolierte mg-Mengen von ^{241}Am aus ^{241}Pu -haltigem Plutonium nach folgenden beiden Verfahren.

Verfahren 1. Pu wurde mit SO_2 zu Pu^{3+} reduziert und zusammen mit Am als PuF_3 gefällt. Das PuF_3 löste man in 16 M HNO_3 und fällte mit NH_3 aus dieser Lösung die Hydroxyde. Diese wurden in 16 M HNO_3 gelöst, die Lösung verdünnt und die Hauptmenge des Plutoniums als PuO_2 ausgefällt. Die überstehende Lösung der Pu-Peroxydfällung wurde mit NH_3 gefällt, die ausgefällten und abzentrifugierten Hydroxyde in der kleinstmöglichen Menge HNO_3 gelöst, auf 1 M verdünnt, Pu mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zu PuO_2^{2+} oxydiert und das Am als AmF_3 gefällt. Das AmF_3 löste man in HNO_3 , fällte $\text{Am}(\text{OH})_3$ durch Zugabe von NH_3 . Das $\text{Am}(\text{OH})_3$ wurde in möglichst wenig HNO_3 gelöst und erneut AmF_3 gefällt. Ausbeute 2,9 mg.

Verfahren 2. Die Ausgangslösung (100 ml 0,4 m HNO_3 , enthaltend ~ 20 mg Am, 500 mg Fe, 500 mg U und 2 g Pu) wurde auf 3 M HNO_3 angesäuert und mit Dibutylcarbitol¹ extrahiert. Dabei ging die Hauptmenge des Pu und 1,3 mg Am in die organische Phase; in der wäßrigen Phase verblieben ~ 23 mg Am und 55 mg Pu. Durch Zugabe von Oxalsäure wurde aus der wäßrigen Phase ein Gemisch von $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ und $\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ gefällt. Das Oxalatgemisch wurde in konzentriertem H_2SO_4 aufgeschlossen, in verdünntem HNO_3 gelöst und mit NH_3 aus der Lösung die Hydroxyde gefällt. Die Hydroxyde wurden erneut in HNO_3 gelöst, Pu mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zu PuO_2^{2+} oxydiert und Am als AmF_3 mit HF ausgefällt. Das Am wurde in konzentriertem HNO_3 gelöst, mit KOH zweimal als $\text{Am}(\text{OH})_3$ (zur Abtrennung von Al) gefällt, in HCl gelöst, Ca durch Zugabe von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ als CaSO_4 gefällt und das Am

¹ Dibutylcarbitol = $\text{C}_4\text{H}_9-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$ = „Butex“.

nach erneuter Oxydation mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ nochmals als AmF_3 gefällt. Dieses wurde mit Dowex 50 und konzentriertem HCl als Elutionsmittel fein gereinigt.

Die bisher wohl größte Am-Separation aus ^{241}Pu -haltigem Plutonium führten BUTLER und MERRITT (31) aus. Sie trennten insgesamt etwa 800 mg ^{241}Am aus 2,03 kg Plutonium ab, wobei (wohl aus Gründen der Kritikalität¹ in Ansätzen von je 100 bis 200 g gearbeitet wurde. Jeder Ansatz wurde wie folgt verarbeitet: je 100 g Pu wurden in 10,5 N- HNO_3 gelöst und auf 250 ml aufgefüllt, so daß die Lösung eine Pu-Konzentration von 400 mg/ml aufwies. Nun wurde durch Zugabe von 950 ml H_2O , 23 ml 9 M H_2SO_4 und 475 ml 30%igem H_2O_2 auf 1700 ml aufgefüllt und 3 bis 4 Std stehen gelassen, wobei die Hauptmenge des Pu als Peroxyd ausfällt. Man filtrierte durch Corning Filter Typ M. Das abfiltrierte Pu-Peroxyd wurde in HNO_3 gelöst und aufbewahrt. Das Filtrat wurde auf $\frac{1}{40}$ seines Volumens eingedampft zur Abtrennung von Al mit NaOH im Überschuß gefällt und gewaschen. Man löste die Hydroxyde in HNO_3 , stellte auf eine Säure-Konzentration von 1 N ein und fällte Am und restliches Pu mit $\text{KF} + \text{HF}$ aus, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Pu als Träger. Durch diese Operation wurde die Hauptmenge U, Cr und Fe beseitigt. Der Fluoridniederschlag wurde in gesättigter H_3BO_3 in 4 N HNO_3 gelöst, Am und Pu als Hydroxyde gefällt und diese in 12 N $\text{HCl} - 0,1$ N HNO_3 gelöst. Die Lösung wurde auf einer Dowex 1-Säule von 17 cm Länge und 7 cm Durchmesser absorbiert und mit 10 N $\text{HCl} - 0,1$ N HNO_3 eluiert. Aus der Am-Fraktion wurde Am mit NaOH als Hydroxyd gefällt, dieses in 20 ml 2 N HCl gelöst und an einer Dowex 50-Säule (19,5 cm lang, Querschnitt 1,8 cm²) adsorbiert und mit konzentriertem HCl eluiert. Durch nochmalige NaOH -Fällung und Elution von einer Dowex 1-Säule wurde das Am feingereinigt. Ausbeute 770 mg.

Das wohl bequemste Verfahren zur Gewinnung von ^{241}Am wurde von J. S. NAIRN et al. (146) angegeben. Das ^{241}Pu -haltige Plutonium (0,5% ^{241}Pu) wird in konzentriertem HNO_3 gelöst und auf eine Anionen-Austauschersäule aufgebracht. Der in starker HNO_3 vorliegende Komplex $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ haftet sehr fest an der Säule. Durch regelmäßiges Eluieren mit 6 M HNO_3 („Abmelken“) kann das Americium abgestreift werden. 1 kg Plutonium mit einem Gehalt von 0,5% ^{241}Pu liefert theoretisch 265 mg ^{241}Am pro Jahr.

b) Gewinnung aus den Abfällen bei der chemischen Aufarbeitung von Brennstoffelementen. Die wichtigste Quelle für die Gewinnung von ^{241}Am ist gegenwärtig jedoch nicht das noch relativ schwer zugängliche

¹ Kritikalität: Oberbegriff für alle Effekte, die durch Ansammlung einer kritischen Masse eines spaltbaren Materials bedingt sind.

^{241}Pu , sondern sind die Abfälle, die bei der chemischen Aufbereitung bestrahlter Brennstoffelemente anfallen. Die Aufarbeitung solcher Abfälle ist jedoch aus einer Reihe von Gründen außergewöhnlich schwierig. Einmal liegt vor Beginn der Anreicherung das Americium meist als kaum nachweisbare Spur vor, zum andern hat man es häufig mit sehr großen Lösungsvolumina zu tun (Lösungsmengen im Bereich von Litern bis zu Hektolitern). Weiterhin ist die Beschaffenheit solcher „Lösungen“ meist nicht sehr angenehm (oft hat man es mit einer breiigen Suspension fester Salze in Säure oder Wasser, gegebenenfalls vermischt mit organischen Lösungsmitteln zu tun) und schließlich liegt meist ein sehr kompliziertes Gemisch zahlreicher, oft radioaktiver Elemente vor, aus denen das Americium abgetrennt werden muß. Im folgenden sollen einige Verfahren kurz skizziert werden, die für die Isolierung von ^{241}Am aus derartigen Medien verwendet wurden. Auch hier kann nur in groben Zügen das jeweilige Verfahren angegeben werden; wegen Einzelheiten vgl. die Originalliteratur.

Man kann bei den Methoden, die sich mit der Anreicherung von Americium aus solchen Medien befassen, grundsätzlich zwei Gruppen unterscheiden, nämlich einmal Methoden, die lediglich auf eine Voranreicherung des Americiums abzielen, verbunden mit der Entfernung der größten Verunreinigungen, zum anderen Methoden zur Feinreinigung der Americium-Konzentrate bis zur Spektralreinheit.

Die Methoden der ersten Gruppe, die zur Anreicherung von Gramm-Mengen ^{241}Am eingesetzt werden, führen im allgemeinen zu einem Roh-Americium, das meist noch erhebliche Mengen Lanthan enthält und dann noch weiteren Reinigungsoperationen unterworfen werden muß. Eingesetzt werden bevorzugt Lösungs-extraktions- und Ionenaustauscherverfahren.

R. E. BROOKSBANK et al. (29) u. R. H. RAINEY (165) in Oak Ridge isolierten Americium aus den Abfall-Lösungen, die bei der Plutonium-rückgewinnung aus metallurgischen Abfällen von Hanford angefallen waren. Sie extrahierten aus den neutralisierten Abfall-Lösungen das Americium mit Tributylphosphat (sog. Amex-Prozeß), absorbierten es nach der Rückextraktion auf Dowex 50 und eluierten mit 3 M NH_4 -Acetat in 1,5 M Essigsäure und dann mit HNO_3 . Das Endprodukt dieser Elution enthielt 10 g Americium neben 3000 g Lanthan und bestand aus 215 Litern Lösung. D. O. CAMPBELL (32) isolierte aus diesem Rohprodukt das Americium wie folgt:

Die Lösung wurde auf einer Dowex 50-Säule (Volumen 18 Liter, 6 in. Durchmesser, 176 cm² Querschnitt) adsorbiert und mit 0,10 M Diammoniumcitrat — 0,15 M Citronensäure — 0,30 M Ammoniumnitrat bei $p_{\text{H}} = 3,30$ bis 3,32 eluiert. Das Eluat wurde mit HCl auf $p_{\text{H}} = 1$ eingestellt, auf eine Dowex 50-Säule adsorbiert und mit konzentriertem

HCl eluiert. Das Eluat dieser Säule wurde noch durch eine Dowex 1-Anionensäule geschickt, wobei Fe und Pu entfernt wurden. Insgesamt konnten nach diesem Verfahren etwa 9 g Am hergestellt werden, das fast kein Lanthan mehr, jedoch Yttrium, Europium, Gadolinium, Neodym und Samarium enthielt. Ein weiteres Gramm Am konnte durch Adsorption des primären Amex-Konzentrates an Dowex 50 und Elution mit 12,8 M HCl mit einer etwas geringeren Reinheit gewonnen werden; dieses Produkt enthielt etwa 20 Gew.-% Lanthan.

MARAMAN u. Mitarb. (132), (133) in Los Alamos beschreiben ein Fällungsverfahren (132) und ein Extraktionsverfahren (133) zur Gewinnung von Am aus Tiegelschlacken. Die Zusammensetzung typischer Ausgangslösungen gibt die Tabelle 2.

Bei dem Fällungsverfahren (132) wurde die Rohschlackenlösung mit den folgenden Reagentien versetzt und jeweils die angegebene Zeit gerührt. Es wurde:

1. Mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auf 0,2 M eingestellt.

2. 1 Mol $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je Liter Lösung zugegeben, 20 min gerührt.

3. Mit Hydroxylammoniumsulfat auf 0,01 M eingestellt, 15 min gerührt.

4. $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bis zur Konzentration von 0,005 M zugegeben, 30 min gerührt.

5. Mit 6 N NaOH auf 0,1 M eingestellt, 90 min gerührt.

6. Hydroxylammoniumsulfat bis zur Konzentration von 0,005 M zugegeben, 15 min gerührt.

7. CaSO_4 bis zur Konzentration von 0,01 M zugegeben, 8 Std gerührt.

Bei diesem Prozeß fällt das gesamte Pu und Am mit dem nach Stufe 5 ausfallenden Ca-Oxalat zusammen aus. Der entstehende Konzentratschlamm kann dann nach dem jetzt zu beschreibenden Verfahren mit TBP (Tributylphosphat) extrahiert werden.

Das zweite Verfahren von MARAMAN u. Mitarb. (133) beruht auf einer pH -abhängigen Extraktion von Am und Pu mit TBP. Beschrieben wird die Aufarbeitung von 3986 Liter Lösung (Zusammensetzung vgl. 3. Spalte von Tabelle 2) auf 442 g Pu und 8 g Am. Gearbeitet wurde in Einzelansätzen von je 500 bis 600 Liter Lösung (Kritikalität). Als typisch kann die beschriebene Verarbeitung eines Ansatzes von 570 Liter gelten.

Tabelle 2. Typische Zusammensetzung von Ausgangslösungen zur Am-Gewinnung. [Nach MARAMAN u. Mitarb. (132), (133)]

	Schlacken und Tiegelösung g/l	Gießtiegel- lösung (132) g/l	Tiegel- lösung (133) g/l
Mg^{2+}	56	73	49
Al^{3+}	11	4	19
Ca^{2+}	8	0,4	35
Fe^{3+}	1	1	
H^+	1	1	1,5
F^-			2
NO_3^-	450	460	525
SO_4^{2-}			20
Pu^{3+}	0,2	0,2	0,1
Am^{3+}	0,0003	0,0003	0,002

Die Ausgangslösung wurde zunächst mit HNO_3 auf einen Säuregehalt von 1,6 bis 2 N eingestellt. Durch Zugabe von 1 kg Harnstoff und 1 kg Hydroxylammoniumsulfat und 2 kg NaNO_2 wurde das Pu in Pu^{4+} übergeführt. Es konnte dann mit einer Lösung von 37% TBP in Gulf BT (Gulf BT = kerosenartiges Verdünnungsmittel der Gulf Refining Company) extrahiert werden. In der wäßrigen Phase verbleibt eine geringe Menge Pu sowie das Am. Man stellt mit NaOH auf eine Säurenormalität von 0,12 N ein und extrahiert erneut mit dem gleichen Extraktionsmittel. Das Am geht in die organische Phase und kann dieser durch Rückextraktion entzogen werden. Durch mehrfache Wiederholung der beiden angeführten Extraktionsoperationen wurden insgesamt 100 Liter Lösung erhalten, die 15,1 g Pu neben 7,5 g Am enthielt.

Ebenfalls durch Lösungsextraktion mit TBP isolierten MATHERNE u. Mitarb. (138) in Oak Ridge 0,14 g Am bei der Aufarbeitung der Pu-Brennstoffelemente des Clementine Reaktors. Die Abfall-Lösung der Pu-Gewinnung wurde mit NH_3 -Gas auf $\text{pH}=2$ eingestellt und mit TBP extrahiert. Das Am wurde mit NH_4NO_3 -Lösung vom TBP abgetrennt und auf Dowex 50 adsorbiert. Es konnte nach Elution mit NH_4 -Acetat-Essigsäure rein erhalten werden.

Ein völlig anderes Verfahren benutzten R. A. PENNEMAN u. Mitarb. (3), (4) in Los Alamos zur Abtrennung von etwa 4 g Americium von kg-Mengen Lanthan und anderen Lanthaniden. Als Ausgangsmaterial diente ein Nitratschlamm, der erhebliche Mengen Ca, Mg, La, Fe, Na, Al, Sr, Pb und Bi enthielt. Durch Lösungsextraktion nach dem Verfahren von MARAMAN et al. (133) wurde aus diesem Material ein Konzentrat gewonnen, das nur noch Am und Lanthaniden enthielt. Aus diesem wurden die Oxalate gefällt, in die Hydroxyde überführt und Mg, Ca und Sr durch Digerieren mit NH_4NO_3 entfernt. Die verbleibenden Hydroxyde von Am und den Lanthaniden wurden in HCl gelöst und die Lösung auf 4 Liter aufgefüllt. Diese Lösung wurde auf einer Ionenaustauschersäule aus Dowex 50 adsorbiert und mit 1% Ammoniumcitratlösung bei $\text{pH}=8$ eluiert. Die dabei anfallenden, kombinierten Am-Fractionen enthielten etwa 100 g La und Ce neben über 4 g Am. Diese Fractionen wurden an einer Dowex 1-Anionenaustauschersäule adsorbiert und mit 4,9 f NH_4SCN -Lösung eluiert. Insgesamt wurden 4 g Am isoliert, von denen über 3 g praktisch frei von Lanthaniden anfielen.

Ein ähnliches Verfahren beschreiben RYAN und PRINGLE (174) zur technischen Gewinnung von Am im Werk Rocky Flats der Dow Chemical Company. Sie trennen zuerst das Pu auf einer Anionenaustauschersäule durch Adsorption aus 7 M HNO_3 ab. Pu bleibt dabei als $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ auf der Säule. Die nach Entfernung des Pu verbleibende stark salpetersaure Lösung wird auf eine Dowex 50-Säule aufgeladen, die Salpetersäure ausgewaschen und anschließend mit 5 M NH_4SCN

eluiert. Aus dieser Lösung wurde das Am an einer Dowex 1-Anionen-austauschersäule adsorbiert und die meisten Verunreinigungen mit 5 M NH_4SCN ausgewaschen. Das Am löste man mit 0,1 M HCl von der Säule herunter, fällte es zur Abtrennung vorhandenen Aluminiums aus konzentriertem NaOH als Hydroxyd und trennte von mitgeschlepptem Fe und Pu auf einer Dowex 1-Anionensäule durch Elution mit 7 M HCl.

Sehr bewährt hat sich bei nicht zu großen Am-Mengen (unter 1 g) die Separation auf Dowex 1 Anionenharz mit 10 M LiCl (105), (107), (111). Das vorliegende Rohkonzentrat wird mit HCl in die Chloride übergeführt, in 10 M LiCl gelöst und auf eine Dowex 1-Anionensäule aufgebracht und mit 10 M LiCl-Lösung eluiert. Dabei werden Lanthaniden und Erdalkalien quantitativ von Am, Pu, Fe getrennt, die auf der Säule verbleiben. Anschließend kann Am mit 10 M HCl und schließlich Pu mit 1 M HCl heruntergelöst werden.

NAITO (147) separierte in Berkeley insgesamt 51 mg Am aus 6,5 Liter Abfall-Lösungen der Reaktorwerke Hanford, die neben dem Am 3,1 g Pu, sowie größere Mengen Al, Bi, La, Pu, Fe, Ca, Mn, Cr enthielten. NAITO fällte zunächst mit NH_3 , digerierte mit NaOH zur Entfernung das Al, löste den zurückgebliebenen Hydroxydniederschlag in HCl und entfernte Bi durch eine H_2S -Fällung. Das H_2S wurde aus dem Filtrat des Bi-Niederschlags verkocht, erneut mit NH_3 ein Hydroxydniederschlag gefällt und dieser in HNO_3 gelöst. Aus der HNO_3 -Lösung, die etwa 1 N an H^+ -Ion war, wurde Pu mit H_2O_2 als Peroxyd gefällt. Die überstehende Lösung wurde mit HCl auf einen Gehalt von 9 M HCl gebracht und durch eine Dowex 1-Säule geschickt. Dabei bleiben Pu, Fe, Bi usw. auf der Säule, während Am und La durchlaufen. Die Am/La-Fraktion wurde auf einen HCl-Gehalt von 2 M abgestumpft, auf 4 Dowex 50-Säulen verteilt. Es wurde mit 5 M NH_4SCN -Lösung eluiert. Die so erhaltene Lösung wurde auf einer Dowex 1-Säule aufgebracht und das Lanthan mit 5 M NH_4SCN eluiert. Nach Entfernung allen Lanthans wurde Am mit 0,1 M HCl von der Säule abgelöst. Das so erhaltene Am war nahezu spektralrein; es enthielt lediglich noch geringe Mengen Al und Mn.

MILHAM (143) isolierte in Savannah River 50 mg ^{241}Am aus einer Lösung, die ein Vielfaches an Al, Bi, Ca, Cr, Fe, La, Mg, Mn, Ni und Pu enthielt. Nach einer Fällung der Hydroxyde mit NH_3 wurden diese in 12 M HCl gelöst, Pu mit HNO_3 zu Pu^{4+} oxydiert und die Lösung durch eine Dowex 2-Säule geschickt, wodurch Fe und Pu absorbiert wurden, während Bi, Am und La durchliefen. Bi wurde nach Verdünnung auf 4 M HCl auf einer zweiten Dowex 2-Säule entfernt. Im Eluat wurden Am und La als Fluoride gefällt, diese in gesättigtem $\text{H}_3\text{BO}_3/8$ M HNO_3 gelöst, mit NaOH gefällt, in konzentriertem HCl gelöst und auf einer

Dowex 50-Säule durch Eluieren mit konzentriertem HCl voneinander getrennt. Das angereicherte Am wurde jedoch nicht weiter gereinigt, sondern zu einer γ -Strahlenquelle verarbeitet.

WEIGEL (208), (209) trennte insgesamt 100 mg ^{241}Am aus mehreren sehr stark verunreinigten Konzentraten ab. Die verwendeten Verfahren mußten je nach der Art des zu verarbeitenden Rohmaterials z. T. erheblich variiert werden. Der allgemeine Grundarbeitsgang bestand zunächst in einer Abtrennung einer Pu-, Am-, La-Fraktion durch Fluoridfällung, Lösen der Fluoride in $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{HNO}_3$ oder Aufschluß mit Natriumaluminatlösung in NaOH, Überführen in die Hydroxyde und Lösen in 0,1 N HNO_3 . Aus dieser Lösung wurde die Hauptmenge Pu als Peroxyd gefällt. Die überstehende Lösung, die nun noch Am, La und Pu enthielt, wurde stark salzsauer gemacht und in einer Dowex 1-Säule von Pu befreit. Nach Entfernung des Pu wurde Am und La mit NH_3 gefällt, mit HCl aufgenommen, zur Trockne gedampft und in 10 M LiCl gelöst. Auf einer Dowex 1-Säule wurde die Hauptmenge des Lanthans abgetrennt und anschließend das vorgereinigte Am auf einer Dowex 50-Säule mit konzentriertem alkoholischem HCl nachgereinigt. Insgesamt konnten so 104 mg ^{241}Am nahezu spektralrein isoliert werden. Wegen Einzelheiten der bei den fünf aufgearbeiteten Konzentraten verwendeten Modifikation der beschriebenen Grundvorschrift muß auf die Originalarbeit (208), (209) verwiesen werden.

Außer den hier beschriebenen Verfahren wurden in neuerer Zeit weitere entwickelt, die speziell für die Isolierung großer Am-Mengen gedacht sind.

R. E. LEUZE u. Mitarb. (22), (125) haben zwei derartige Verfahren in Oak Ridge erprobt.

Bei der ersten Methode (22) wird eine Lösung von Am und Cm in 10 M LiCl mit einer 0,5 M-Lösung von Mono-2-äthylhexyl-orthophosphorsäure in Xylol extrahiert. Lanthaniden gehen in die organische Phase, lediglich La bleibt bei Am. Die HCl- und Lanthaniden-Konzentration im Rohmaterial beeinflußt die Extrahierbarkeit.

Die zweite Methode (125) ist ein Ionenaustauscherverfahren. Am, Cm und Lanthaniden werden an Dowex 1-Anionenaustauscher aus einer Lösung von 8 M LiNO_3 adsorbiert. Anschließend werden die Lanthaniden mit 10 M LiCl eluiert, schließlich die Aktiniden mit 1 M LiCl von der Säule abgelöst.

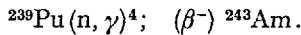
PRESSLY (162) in Oak Ridge trennt Americium von dem sehr hartnäckig anhaftenden Promethium durch eine Fluorosilicatlösung ab. PRESSLY fügt zu der Am und Pm enthaltenden Lösung soviel H_2SiF_6 , daß die Lösung 3,0 bis 3,3 M davon enthält. Die Lösung wird langsam zum Sieden erhitzt und alsdann 20 min gekocht. Am wird als Fluorosilicat

in Lösung gehalten. Der entsprechende Promethiumkomplex zersetzt sich unter SiF_4 - und HF -Bildung und PmF_3 fällt aus. Durch achtfache Wiederholung läßt sich das Am praktisch Pm-frei erhalten.

2. Gewinnung von Americium 243 (34), (184), (226)

Die in vorstehendem Abschnitt beschriebenen Reaktorabfälle enthalten Americium fast ausschließlich in Form des Isotopes 241. Zur Darstellung von Americium 243, das infolge seiner wesentlich schwächeren Strahlung sehr viel angenehmer zu handhaben ist, müssen daher andere Ausgangsstoffe herangezogen werden.

Besonders bewährt hat sich die erschöpfende Bestrahlung von ^{239}Pu in Gestalt sog. Napkin-Rings, die zur Gewinnung von g-Mengen ^{243}Am führt (226). Die Napkin-Rings [serviettenringähnliche Metallringe, bestehend aus einer Legierung von 95 % Al und 5 % Pu (184)], werden im Materials Testing-Reactor mit einem Flux von $> 10^{14}$ Neutronen/cm² · sec über mehrere Jahre bestrahlt. Dabei bildet sich unter anderem ^{243}Am durch die Reaktion



(Diese Schreibweise bedeutet, daß das ^{243}Am aus dem ^{239}Pu durch 4 n, γ -Reaktionen und einen β^- -Zerfall entsteht, ohne daß etwas ausge-

Tabelle 3. Bildung von höheren Pu-Isotopen, ^{243}Am , ^{244}Cm und ^{245}Cm aus erschöpfend bestrahltem ^{239}Pu

Zahlenwerte in Gramm mit Ausnahme der Angaben bei ^{250}Cf und ^{252}Cf .

	Bestrahlungsdauer (Monate)												
	0	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30		
^{239}Pu	100	8	1	0,1	ausgestorben								
^{240}Pu	—	13	5	2	0,1	ausgestorben							
^{241}Pu	—	5	2	1	0,2	0,1	ausgestorben						
^{242}Pu	—	3	5,7	6,4	6,4	6,6	5,7	5,4	5	4,7	4,3		
^{243}Am	—	0,06	0,3	0,6	0,8	1	1,1	1,2	1,2	1,2	1,1		
^{244}Cm	—	—	—	0,2	0,4	0,6	0,9	1,2	1,4	1,7	2		
^{245}Cm	—	—	—	—	—	—	—	0,011	0,014	0,016	0,019		
^{250}Cf									~ 0,4 µg				
^{252}Cf									~ 1,2 µg				

sagt wird über die auftretenden, hier nicht interessierenden Zwischenprodukte).

Die Menge ^{243}Am , die sich bildet, wurde von YOUNGQUIST und FIELDS (226) abgeschätzt. Demnach bilden 100 g ^{239}Pu bei Bestrahlung mit einem Flux von 3×10^{14} Neutronen/cm² · sec die in Tabelle 3 angegebenen Mengen höherer Isotope (in g).

Nimmt man ferner an, daß die Hauptmenge des primär eingesetzten ^{239}Pu durch neutroneninduzierte Spaltung zerfällt, so hat man mit den in Tabelle 4 angegebenen, hochaktiven Spaltprodukten zu rechnen.

Die Aufgabe, die zu lösen ist, besteht also im wesentlichen darin, zunächst eine Aktinidenfraktion von hochaktiven Spaltprodukten zu trennen und diese Aktinidenfraktion auf die einzelnen Komponenten aufzuarbeiten. Die Abtrennung der Spaltprodukte ist *in jedem Fall* eine Operation, die in der heißen Zelle erfolgen muß. Die Trennung der einzelnen Transurane kann bei nicht zu hoher γ -Begleitaktivität auch in der Glovebox vorgenommen werden.

Tabelle 4. Spaltprodukte bei der erschöpfenden Bestrahlung von ^{239}Pu nach zweijährigem Abklingen

Nuklid	Gewichtsmenge g	Aktivität (Curie)
^{85}Kr	0,025	11
^{90}Sr	0,80	225
^{106}Ru	0,40	2700
^{137}Cs	2,94	470
^{144}Ce	0,36	2320
^{147}Pm	0,80	750

YOUNGQUIST und FIELDS (226) sowie W. T. CARNALL (34) geben das folgende Verfahren für die Abtrennung der Am-Fractionen aus erschöpfend bestrahltem ^{239}Pu an.

Die „Napkin-Rings“ werden in einer Lösung von NaOH und NaNO_3 gelöst. Dabei geht Aluminium unter NH_3 -Entwicklung in Lösung, Spaltprodukte und Transurane setzen sich als Schlamm ab. Man wäscht den Schlamm sorgfältig aus, löst ihn sodann

konzentriertem HCl und stellt auf einen HCl -Gehalt von 8 M ein. Die HCl -Lösung von Spaltprodukten und Transuranen wird zur Entfernung des Pu und eines Teils der Spaltprodukte durch Anionenaustauscher geschickt, das Eluat zur Trockne gedampft, erneut in 1 M HCl gelöst und auf eine oder mehrere Kationensäulen aufgebracht. Dabei bleiben die Transurane und ein Teil der Spaltprodukte auf der Säule. Durch Elution mit konzentriertem HCl können drei Fraktionen eluiert werden, die in getrennten Banden auf der Säule wandern. Die erste und dritte Bande enthalten Spaltprodukte, die zweite Bande die Transuranfraktion, die im wesentlichen aus ^{243}Am und ^{244}Cm besteht. Die Transuranfraktion kann auf verschiedene Weise weiter getrennt werden. Es wird empfohlen, etwa nach den Verfahren von PEPPARD und MASON (116), (158) das Am nach vorausgegangener Oxydation zu Am^{6+} mit HDEHP [Bis-(2-äthyl-hexyl)-orthophosphorsäure] in Toluol oder Heptan zu extrahieren, wobei Cm in der wäßrigen Phase verbleibt. Zu diesem Zweck wird die Transuranfraktion auf dem Dampfbad zur Trockne gedampft, in 5 bis 10 ml 0,1 M HNO_3 aufgenommen, mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ auf eine Konzentration von 0,1 M dieses Salzes gebracht und 20 bis 30 min auf 80° erwärmt. Man kühlt im Eisbad 3 bis 4 min und extrahiert sofort zweimal je 3 bis 5 min mit getrennten, gleichen Volumina von HDEHP in Heptan oder Toluol. Voroxydation des Lösungsmittels durch 30 min langes Ausschütteln mit 0,1 M HNO_3 + 0,1 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ direkt vor Gebrauch.

Die organische Phase wird zweimal je 30 sec mit 0,1 M $\text{HNO}_3 + 0,1 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ gewaschen, anschließend extrahiert man das Am in 6,0 M HNO_3 zurück.

Ein ähnliches Verfahren stammt von M. JONES et al. (30), (116), (130) und wurde an verschiedenen Laboratorien mit Erfolg erprobt.

Die Pu-Al-Legierung wurde in 175 ml 5 M $\text{NaOH} + 3,5 \text{ M } \text{NaNO}_3$ in einem Edelstahlgefäß mit Edelstahl-Rückflußkühler gelöst. Gegen Ende der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch aufgeköcht, um alles Al in Lösung zu bringen. Der unlösliche Rückstand wurde mit KOH ausgewaschen, dann in 13 M $\text{HCl} - 0,3 \text{ M } \text{HNO}_3$ gelöst und Lanthaniden und Aktiniden als Trifluoride gefällt. Diese wurden in $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{HNO}_3$ gelöst, als Hydroxyde gefällt und die Hydroxyde in 9,5 M $\text{HCl} - 0,1 \text{ M } \text{HNO}_3$ gelöst.

Aus dieser Lösung trennte man das Plutonium nach dem Verfahren von DIAMOND, STREET und SEABORG (65) auf einer Dowex 1-Säule ab.

Das Eluat, das Lanthaniden und schwere Aktiniden enthielt, wurde auf einer Dowex 50-Säule adsorbiert und mit konzentriertem HCl die Aktiniden eluiert. Die Trennung des ^{243}Am vom ^{244}Cm erfolgte nach dem Verfahren von THOMPSON, HARVEY, CHOPPIN u. SEABORG (195) durch Elution mit Ammoniumlactat. Statt Ammoniumlactat kann Ammoniumcitrat (63) oder das Ammoniumsalz der α -Oxyisobuttersäure (43) Verwendung finden. Ammonium- α -oxyisobutyrat wird heute wohl am meisten verwendet.

III. Das metallische Americium

1. Darstellung von metallischem Americium

Americium ist ein stark elektropositives Element ($\epsilon_{\text{Am}^0 \rightarrow \text{Am}^{3+}} = +2,36 \text{ V}$). Für seine Darstellung aus den Verbindungen müssen daher relativ starke Reduktionsmittel eingesetzt werden. Die erste erfolgreiche Darstellung von Am-Metall wurde von WESTRUM und EYRING (218) beschrieben, die AmF_3 , das durch Umsetzung von Am_2O_3 mit HF bei hoher Temperatur dargestellt worden war, mit Barium reduzierten gemäß



Die dabei benutzte Reduktionsapparatur entsprach im wesentlichen der auch für Plutonium verwendeten Apparatur (19), (57), (127), (128).

Die oben genannte Reaktion von AmF_3 mit Ba wurde auch von anderen Autoren (94), (139), (140), (204) mit wechselndem Erfolg verwendet. WALLMANN (204) und MCWHAN (139), (140) verwenden neuerdings für die Reduktion metallisches Lithium als Reduktionsmittel; dieses hat gegenüber dem Barium den Vorteil, daß das bei der Reduktion

gemäß



gebildete Lithiumfluorid bei den Reduktionstemperaturen flüchtig geht, während Bariumfluorid als Schlacke den Am-Regulus umgibt (2), (206). Bei der Verwendung von Lithium fällt daher der gebildete Americiumregulus frei von Schlacke an und ist wesentlich einfacher zu präparieren.

Die günstigsten Reduktionsbedingungen für Americiummetall wurden von CUNNINGHAM (59), (60), (140), WALLMAN (140), (204) und McWHAN (139), (140) erforscht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Dissertation von McWHAN (139) zusammengestellt. Sie lassen sich wie folgt formulieren:

1. Als günstigstes Tiegelmateriale erweist sich Tantal. Besser als ein Tantaltiegel ist ein Korb aus Tantaldraht zur Aufnahme des Reduktionsgutes geeignet, da der Tantaldraht nach erfolgter Reduktion leicht vom Americium mechanisch abgelöst werden kann. Die Verwendung von keramischen Tiegeln ist weniger zu empfehlen, da diese nur schwer auszugasen sind.

2. Als Reduktionsmittel eignen sich auf Grund thermodynamischer Überlegungen Li, Ca und Ba, doch liegen mit Ca bisher keine praktischen Erfahrungen vor. Li bietet den bereits oben erwähnten Vorteil der leichten Flüchtigkeit des bei der Reduktion gebildeten LiF; von Nachteil ist jedoch, daß schon geringe Li-Mengen vom stöchiometrischen Standpunkt aus stark ins Gewicht fallen. (Eine Am-Li-Legierung mit 50 At-% ^7Li enthält z. B. auf etwa 241 Gew.-Teile ^{241}Am nur 7 Gew.-Teile ^7Li , das ist etwa 2,8 Gew.-%).

3. Das Reduktionsgut (AmF_3) muß eine bestimmte Beschaffenheit haben, daß kompakte Reguli entstehen können. Ein auf trockenem Wege vorbereitetes AmF_3 zerfällt leicht pulverig und führt gern zu schwammigem oder fein verteiltem Metall. Am besten eignet sich ein naß gefälltes AmF_3 , das nach dem Trocknen in kompakten Stücken vorliegt.

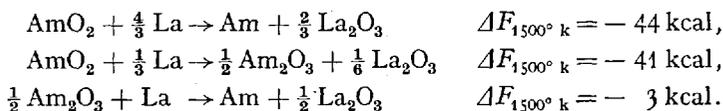
4. Zum Aufheizen des Tiegelsystems eignet sich besonders gut Induktionsheizung, da diese gute Regulierbarkeit mit bequemer Temperaturkontrolle verbindet. (Die auch in Betrieb „kalte“ Induktionsspule stört die Pyrometermessung nicht). Elektronenbeschubheizung erlaubt zwar eine Beobachtung des Reduktionsprozesses durch das Aufleuchten der austretenden Li- oder Ba-Dämpfe, die Kontrolle ist jedoch schwierig. Es treten gern Gasentladungen und Lichtbögen auf. Widerstandsheizung gibt zwar gleichmäßige Temperaturkontrolle, doch stört die hellglühende Heizwendel die pyrometrische Temperaturkontrolle.

5. Die Reduktionstemperatur ist kritisch. Am günstigsten erwies sich nach McWHAN (139) der Temperaturbereich von etwa 1000 bis

1100°. Unterhalb des Schmelzpunktes von Am (995° C) erhält man unreines Metall, oberhalb 1100° wird das Tantal benetzt.

McWHAN (139) hat in einer Tabelle die Ergebnisse von 28 Reduktionsversuchen zusammengestellt. Aus diesen Versuchen lassen sich die obengenannten Bedingungen ableiten.

Ein weiteres Verfahren zur Darstellung von Am-Metall, das auf der Reduktion der Oxyde Am_2O_3 oder AmO_2 mit metallischem Lanthan beruht, beschreiben McWHAN et al. (139), (140). Bei diesen Verfahren werden die Oxyde nach folgenden Gleichungen umgesetzt:



Gearbeitet wird in der Weise, daß man das Am-Oxyd mit der stöchiometrischen Menge Lanthan zusammen in einen Ta-Tiegel bringt und auf 1200° erhitzt. Das entstehende Am verflüchtigt sich aus einer Effusionsöffnung im Tiegeldeckel und kann an einem Tantaldraht kondensiert werden.

2. Kristallographische Eigenschaften von Americium

Die ersten Untersuchungen über die Kristallstruktur des Americiums stammen von P. GRAF et al. (94). Die erhaltenen Debye-Scherrer-Diagramme ließen sich hexagonal indizieren. Es wurde eine hexagonal-dichteste Kugelpackung mit $a = 3,642 \pm 0,005 \text{ \AA}$ und $c = 11,76 \pm 0,01 \text{ \AA}$ gefunden. Die zugehörige Raumgruppe ist $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$ mit den Atomlagen $(0, 0, 0)$; $(0, 0, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4})$ und $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})$. Aus diesen Daten ergibt sich der Radius des Am zu $1,82 \text{ \AA}$ ($KZ=12$) und seine Dichte zu $11,87 \pm 0,05 \text{ gcm}^{-3}$. Dieser Dichtewert stimmte gut mit dem experimentellen Wert ($11,7 \pm 0,3 \text{ gcm}^{-3}$) von WESTRUM und EYRING (218) überein.

Bei späteren Untersuchungen über die Struktur des Americiummetalls (139), (140) konnte jedoch diese Struktur nicht beobachtet werden. Vielmehr wurde für Am-Metall, das durch Reduktion von AmF_3 mit Ba gewonnen worden war, eine hexagonal-dichteste Kugelpackung gefunden mit $a = 3,4681 \pm 0,0008 \text{ \AA}$ und $c = 11,240 \pm 0,004 \text{ \AA}$. Die zugehörige Raumgruppe ist ebenfalls $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$ mit den Atomlagen $(0, 0, 0)$; $(0, 0, \frac{1}{2})$; $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})$ und $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4})$. Die zugehörige Dichte beträgt $\rho = 13,671 \pm 0,005 \text{ gcm}^{-3}$ und der Atomradius $1,730 \text{ \AA}$ für $KZ=12$. Jedes Am-Atom hat 6 nächste Nachbarn im Abstand $3,468 \text{ \AA}$ und 6 Nachbarn im Abstand $3,450 \text{ \AA}$. Bei der Reduktion von Am_2O_3 mit metallischem La wurde ein Am-Metall mit ganz anderen Struktureigenschaften beobachtet. Das Röntgendiagramm enthält einige Linien, die dem AmO

(vgl. unten) zugeordnet werden können, sowie Linien, die auf ein inniges Gemisch einer hexagonal- und einer kubisch-dichtesten Kugelpackung hindeuten. Dieser Strukturtyp tritt nach WILSON (220) dann auf, wenn dichtest gepackte Schichtlinien Schichtungsfehler aufweisen. Die beobachtete kubische Phase besitzt die Gitterkonstante $a = 4,895 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Die Dichte beträgt $13,65 \pm 0,05 \text{ gcm}^{-3}$ und der Atomradius wurde für $KZ = 12$ zu $1,73 \text{ \AA}$ gefunden.

Wie Temperversuche unter Verwendung von Hoch- und Tieftemperaturkameras zeigten, scheint die letzte der beschriebenen hexagonalen Phasen bei tiefen Temperaturen und Zimmertemperaturen stabil zu sein. Es handelt sich also offenbar um die α -Phase. Die kubische Phase scheint eine ausgesprochene Hochtemperaturphase zu sein.

Noch unklar ist das Auftreten zweier verschiedener hexagonaler Strukturen. Obwohl McWHAN et al. (139), (140) die von GRAF et al. (94) beschriebene Phase nicht beobachten konnten, ist deren Existenz durch sehr sorgfältige Untersuchungen sichergestellt. Nicht festgelegt werden konnten bisher lediglich die Bedingungen, unter denen sich die eine oder andere der beiden hexagonalen Phasen bildet. Es erscheint nicht unmöglich, daß Americium, wie auch Cer, in Form einer „expandierten“ und einer „zusammengeklappten“ Phase vom gleichen Strukturtyp existiert. Unter Umständen führen schon extrem geringe Verunreinigungen, die spektrographisch nicht mehr feststellbar sind, zur Stabilisierung einzelner Phasenstrukturen.

3. Thermische und calorische Daten

a) Schmelzpunkt. WESTRUM und EYRING (218) versuchten vergeblich, mit Hilfe ihrer Wolframzangenmethode (219) den Schmelzpunkt des Americiums zu bestimmen. Sie fanden lediglich ein Erweichungsintervall, ohne jedoch den exakten Schmelzpunkt festlegen zu können. Dies gelang erst McWHAN (139) nach einem neuartigen Verfahren, der sog. Lötstellenmethode. Bei diesem Verfahren wird zunächst die Metallreduktion in einer solchen Weise ausgeführt, daß der Americiumregulus in einem Körbchen aus Tantaldraht entsteht und dabei zwei benachbarte Drähte des Körbchens benetzt und so beim Erkalten gewissermaßen zusammenlötet. Diese Lötstelle wird sodann herauspräpariert und von einem Gewicht beschwert im Vakuum aufgehängt. Anschließend wird das Ganze erhitzt und das Abreißen der Lötstelle, verbunden mit dem Herunterfallen des Gewichts, beobachtet. Die Abreißtemperatur entspricht dem gesuchten Schmelzpunkt. McWHAN (139) bestimmte nach diesem Verfahren den Schmelzpunkt von Am zu $994 \pm 7^\circ \text{ C}$. Derselbe liegt demnach wesentlich höher als der Schmelzpunkt von Np (639° C) und Pu (640° C).

b) Dampfdruck und Siedepunkt. Den Dampfdruck des metallischen Americiums bestimmte CARNIGLIA (38), (41) mit Hilfe einer Mikro-Effusionsmethode (42) nach dem Knudsen-Prinzip. Der verwendete Zwillingsiegel gestattet die gleichzeitige Durchführung der Effusionsmessung an der zu messenden Substanz und einer Eichsubstanz. Mit Plutonium-III-fluorid als Eichsubstanz wurde für Am-Metall (dargestellt aus AmF_3 und Ba) eine Dampfdruckkurve erhalten, die sich im Bereich 1103 bis 1453° K durch die Gleichung

$$\lg p_{(\text{Torr})} = 7,536 - 13\,162 \cdot T^{-1}$$

darstellen läßt.

Wenn für die Verdampfungswärme von geschmolzenem Americium der Wert $\Delta C_p(\text{Verdampfung}) = -2 \text{ cal/mol} \cdot \text{Grad}$ angenommen wird, so ergibt sich die beste Darstellung durch die Gleichung:

$$\lg p_{(\text{Torr})} = 11,092 - 13\,700 \cdot T^{-1} - \lg T.$$

Die freie Energie für die Verdampfung ist dann gegeben durch:

$$\Delta F_{(\text{Verdampfung})} = 62690 - 50,76 T + 4,606 T \lg T.$$

Daraus wurden folgende thermische und calorische Daten bestimmt:

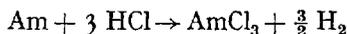
$$\begin{aligned} K_p (\text{extrapoliert}) &= 2880^\circ \text{K} \\ \Delta H_{1273} &= 60,2 \text{ kcal/Mol} \\ \Delta H_{2880} &= 57 \text{ kcal/Mol} \\ \Delta S_{2880} &= 20 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad}. \end{aligned}$$

Unter der Annahme einer Schmelzenthalpie von $\Delta H = 2,5 \text{ Kcal/Mol}$ und einer Sublimationswärme $\Delta C_p(\text{Sublimation}) = 4 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad}$ lassen sich die folgenden Gleichungen angeben:

$$\begin{aligned} \lg p_{(\text{Torr})} &= 15,04 - 14\,700 T^{-1} - 2 \cdot \lg T \\ \Delta F_{(\text{Subl.})} &= 67\,400 - 68,82 T + 9,212 T \lg T \\ \Delta H_0 &= 67,4 \text{ kcal/Mol}. \end{aligned}$$

Der Entropiewert ΔS_{2880} erscheint gegenüber dem nach der Troutonschen Regel vorausgesagten Wert zu niedrig. Die Dampfdruckwerte und die thermodynamischen Daten sind daher zunächst noch als vorläufig zu betrachten.

c) Lösungswärme. Metallisches Am ist in Säuren leicht löslich. Die Wärmetönung für die Reaktion



wurde erstmalig von WESTRUM und EYRING (218) in einem besonders für diesen Zweck konstruierten Mikrokalorimeter (217) gemessen. Sie

fanden beim Lösen von 1,48 bzw. 2,28 μMol Am-Metall in 1,5 M HCl für die Lösungswärme den Wert -160 ± 4 kcal/Mol. Eine Revision dieser Daten erfolgte durch LOHR und CUNNINGHAM (127), (128), die den Wert auf $-162,3 \pm 2,7$ kcal/Mol bei 25° verbessern konnten. Für 1 M HCl wird praktisch der gleiche Wert erhalten. Aus den Werten von LOHR und CUNNINGHAM ergibt sich für das $\text{Am}_{(aq)}^{3+}$ -Ion eine Bildungswärme von $-163,2 \pm 2,7$ kcal/Mol; das formale Potential für die Kette



wird aus thermodynamischen Daten zu $2,36 \pm 0,04$ V abgeschätzt. Damit ist Americium, wie bereits eingangs erwähnt, wesentlich stärker elektropositiv als Pu ($E_f = 2,03$ V).

d) Thermische Ausdehnung. McWHAN (139) bestimmte den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Am-Metall aus Röntgen-
daten. Es ist

$$\alpha_a = (7,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$$

$$\alpha_c = (6,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}/^\circ\text{C}$$

im Bereich $-121^\circ \text{C} \leq T \leq +605^\circ \text{C}$.

4. Magnetische Daten

Die magnetische Suszeptibilität von Am-Metall wurde ebenfalls von McWHAN (139) mit Hilfe der Cunninghamschen Quarzpendelwaage (58), (59), (60) bestimmt. Im Bereich -196°C bis $+550^\circ \text{C}$ wurde gefunden:

$$\chi = (881 \pm 46) \cdot 10^{-6} \text{ erg/G}\beta^2/\text{Mol}.$$

Die Temperaturabhängigkeit von χ beträgt in dem untersuchten Temperaturbereich $\leq 5\%$.

Für die Molsuszeptibilität von Am^{3+} wurden die folgenden Werte durch Messungen an AmF_3 bestimmt (54), (139):

$T^\circ \text{C}$	Molsuszeptibilität χ_M von Am^{3+}	Literatur
20	$566 \cdot 10^{-6} \text{ erg/G}\beta^2/\text{Mol}$	McWHAN (139)
0	564	McWHAN (139)
- 72	567	McWHAN (139)
- 196	848	McWHAN (139)
22	1040 ± 300	CRANE (54)
- 74	1290 ± 300	CRANE (54)
- 196	1740 ± 300	CRANE (54)

Die Werte von McWHAN dürften die zuverlässigeren sein, wahrscheinlich sind die hohen Werte, die CRANE gemessen hat, auf eine ferromagnetische Verunreinigung des verwendeten Americiums zurückzuführen.

5. Eigenschaften

Am-Metall ist von silberweißer Farbe und oxydiert sich an der Luft leicht unter Bildung eines bleigrauen Überzugs. In Mineralsäuren löst es sich leicht auf. Reines Am ist duktil. Mit Wasserstoff reagiert es zum Hydrid, mit Stickstoff zum Nitrit und mit Sauerstoff zu einem der Oxyde AmO , Am_2O_3 oder AmO_2 , je nach dem vorliegenden O_2 -Partialdruck.

6. Americiumlegierungen

Bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt liegen noch keine Untersuchungen über Phasendiagramme des Americiums mit anderen Metallen vor. Lediglich RUNNALLS u. Mitarb. (101), (172), (173) beschreiben die Darstellung von Am-Be-Legierungen und messen deren Neutronenemission. Die gleichen Autoren stellten auch Am-Al-Legierungen her (169). Zur Darstellung wurden die Metalle Be oder Al mit Am-Halogenid im Hochvakuum umgesetzt und das gebildete Be- oder Al-Halogenid absublimiert (170), (171).

AmBe_{13} . Bei der Reduktion von AmF_3 mit Be-Metall im Verhältnis Am:Be=1:4 entsteht bei 1120°C unter Verdampfung von überschüssigem Beryllium die Phase AmBe_{13} , die kubisch in der Raumgruppe O_h^5 -Fm $3c$ mit $a_0 = 10,283 \pm 0,002 \text{ \AA}$ kristallisiert. Bei einer Americium- α -Aktivität von $(3,24 \pm 0,07) \cdot 10^9$ Zerf/sec zeigte diese Phase eine Neutronenemission von $(1,57 \pm 0,02) \cdot 10^5$ Neutronen/sec, die aus dem (α, n)-Prozeß am Be herrührten.

IV. Spektrochemie des Americiums

1. Emissionsspektrum

Das Emissionsspektrum des Americiums wurde erstmalig von TOMKINS und FRED (202) bestimmt. Sie bestimmten die Wellenlängen von 200 Linien des Funkenspektrums, das nach der Kupferfunkenmethode (77), (78), (79) aufgenommen worden war. Die Linien mit der größten Intensität („letzte“ Linien der Emissionsspektalanalyse) liegen bei den folgenden Wellenlängen:

2832,3; 2969,4; 3162,1; 3926,2 und 4089,3 \AA .

In einer etwas späteren Arbeit (81) führten die gleichen Autoren eine partielle Termanalyse von Am I und Am II aus. Der Grundzustand von Am I hat die Konfiguration $5f^7 7s^2 (^8S_{7/2})$; oberhalb von 15608 cm^{-1} tritt die Konfiguration $5f^7 7s 7p$ auf, oberhalb von 30884 cm^{-1} die Konfiguration $5f^7 7s 8s$. Der Grundzustand von Am II besitzt die Konfiguration $5f^7 7s (^9S_4)$. Oberhalb von $2598,35 \text{ cm}^{-1}$ tritt die Konfiguration $5f^7 7s (^7S_3)$ auf. Der Differenzwert 2598 cm^{-1} wurde auch

von THORNE (200) beobachtet, der 1300 Linien des Funkenspektrums von Am im Bereich 2500 bis 8000 Å katalogisierte. THORNE fand die Differenz von 2598 cm^{-1} vor allem bei einer Reihe der starken Funkenlinien und war dadurch in der Lage, eine Anzahl von angeregten Niveaus festzulegen.

2. Röntgen-Emissionsspektrum

Eine direkte Messung des Röntgen-Emissionsspektrums existiert bisher nicht, doch werden vielfach beim radioaktiven Zerfall die K-, L- und M-Serie angeregt. ROGOSA und PEED (167) sowie DAY (62) konnten auf diese Weise folgende Röntgenemissionslinien des Americiums messen:

L_e	12,283 keV	L_β	17,672 keV	$L_{\beta 3}$	19,105 keV
$L_{\alpha 2}$	14,407 keV	L_β	18,845 keV	L_γ	22,056 keV
L_α	14,614 keV	$L_{\beta 5}$	18,408 keV	$L_{\gamma 2}$	22,36 keV

Linien der K- und M-Serie wurden bisher nicht beobachtet.

3. Absorptionsspektren

Die Absorptionsspektren des Americiums sind für alle Valenzstufen von +3 bis +6 von zahlreichen Autoren (6), (8), (13), (17), (18), (96), (97), (98), (98a) (100), (164), (185), (188), (189), (190), (216), (225) gemessen worden. Es würde zu weit führen, alle Einzelergebnisse für sich zu diskutieren. In Tabelle 5 sind die Messungen verschiedener Autoren zusammengestellt. Die Feinstruktur des Spektrums von Am^{3+} wurde von STOVER, CONWAY u. CUNNINGHAM (190), sowie STEPHANOU, NIGON u. PENNEMAN (18), (188) gemessen. Die Mehrzahl aller Untersuchungen wurde in wäßrigen Lösungen durchgeführt. Messungen in geschmolzenen Salzen (LiNO_3 - KNO_3 -Eutektikum) machten D. M. GRUEN et al. (96), Messungen an festen Verbindungen wurden bisher nur am AmF_4 (8), (164), (185), AmCl_3 (189) und am $\text{KAm}(\text{SO}_4)_2$ (223), (225) ausgeführt. Die Absorptionsspektren bedingen die charakteristischen Farben von Am-Lösungen. Am^{3+} -Lösungen sind gewöhnlich rosa gefärbt; bei höherer Konzentration geht diese Rosafarbe, die an Er^{3+} erinnert, in ein tiefes Rotgelb über. Am^{4+} -Lösungen zeigen eine rosarote Farbe. AmO_2^+ -Lösungen sind bernsteingelb und in höheren Konzentrationen kognakbraun gefärbt. AmO_2^{++} -Lösungen schließlich zeigen eine tiefgelbe Farbe. In Ausnahmefällen (Komplexbildung) können solche Lösungen aber auch anders gefärbt sein. AmO_2^{++} in HF ist z.B. grün, in H_2SO_4 tiefbraun und in Hydrogencarbonat-Carbonat tiefrot (117).

4. Infrarotspektren

Infrarotspektren wurden an Lösungen von AmO_2^{2+} - und AmO_2^+ -Salzen von L. H. JONES u. R. A. PENNEMAN (113) aufgenommen.

Tabelle 5. Die Hauptlinien der Absorptionsspektren von Am^{3+} , Am^{4+} , AmO_2^+ und AmO_2^{2+}

Ion	Wellenlänge Å	Extinktionsko- effizient	[Am]	Lösungsmedium	Literatur	
Am^{3+}	5027	391	0,0124 M	0,1 M $HClO_4$	(18), (188)	
	5029	368		2,0 M $HClO_4$	(6)	
	5031	378		0,1 M $HClO_4$	(225)	
	5027	408		0,03 M $HClO_4$	(6)	
					($\mu = 2,00$ mit $LiClO_4$)	
	5100	105			$LiNO_3$ - KNO_3 -Schmelze	(96)
	5031	390			6 M $HClO_4$	(225)
	5031	421			10 M H_2SO_4	(225)
	5050	168			10 M HNO_3	(225)
	5030			0,04 M	0,5 M $HClO_4$	(190)
	8120		2 M $HClO_4$		(6)	
	8110	64,4	0,1 M $HClO_4$		(225)	
	8160		1,0 M $HClO_4$		(97)	
	8122		0,03 M $HClO_4$		(6)	
					($\mu = 2,00$ mit $LiClO_4$)	
	8110				0,2 M $HClO_4$	(100)
	8110	70,3			6 M $HClO_4$	(225)
	8150	61,9			10 M H_2SO_4	(225)
	8000	30			$LiNO_3$ - KNO_3 -Schmelze	(96)
	8133		0,04 M	0,5 M $HClO_4$	(190)	
Am^{4+}	3760	2		AmF_4 fest	(8), (164)	
	3777	~ 25	0,1 M	15 M NH_4F	(13)	
	4530			AmF_4 fest	(8), (164)	
	4560	~ 25	0,1 M	15 M NH_4F	(13)	
	4530			AmF_4 fest	(185)	
	4860			AmF_4 fest	(8), (164)	
	4818	~ 15	0,1 M	15 M NH_4F	(13)	
	5360			AmF_4 fest	(8), (104)	
	5393	~ 5	0,1 M	15 M NH_4F	(13)	
	5380			AmF_4 fest	(185)	
	5680			AmF_4 fest	(8), (164)	
	5687	~ 5	0,1 M	15 M NH_4F	(13)	
	5680			AmF_4 fest	(185)	
	6390			AmF_4 fest	(8), (164)	
	6387	~ 6	0,1 M	15 M NH_4F	(13)	
	6410			AmF_4 fest	(185)	
	7030			AmF_4 fest	(8), (164)	
	7440			AmF_4 fest	(164)	
	7400 breit	~ 10	0,1 M	15 M NH_4F	(13)	
	8620			AmF_4 fest	(8), (164)	
8730	~ 10	0,1 M	15 M NH_4F	(13)		
9180			AmF_4 fest	(8)		
9230 breit	~ 10	0,1 M	15 M NH_4F	(13)		
Am^{5+} (AmO_2^+)	5131	45,6	$4,62 \cdot 10^{-3}$ M	0,1 M $HClO_4$	(18), (188)	
	5140	44,1		0,1 M $HClO_4$	(225)	
	5140	44,4		0,5 M HCl	(98a)	
	7151	59,3	$4,62 \cdot 10^{-3}$ M	0,1 M $HClO_4$	(18), (188)	
	7180	59,6		0,1 M $HClO_4$	(225)	
	7150	56,4		0,5 M HCl	(98a)	
	7190	62,5		1,0 M $HClO_4$	(97)	
	7167	54,5		2,0 M $HClO_4$	(6)	
	7150	55,0		0,2 M $HClO_4$	(100)	

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Ion	Wellenlänge Å	Extinktionskoeffizient	[Am]	Lösungsmedium	Literatur
Am ⁶⁺ (AmO ₂ ²⁺)	4085	60,2	2,77 · 10 ⁻³ M 4,31 · 10 ⁻³ M	0,1 M HClO ₄	(18), (188)
	6630	30,5		0,1 M HClO ₄	(18), (188)
	6660	24,6		0,1 M HClO ₄	(225)
	9950	63,8		0,1 M HClO ₄	(225)
	9960	83,3		1,0 M HClO ₄	(97)
	9945	87,7		0,003 M HClO ₄	(6)
	9947	86,4		2,0 M HClO ₄	(6)
	9920	75,0		0,2 M HClO ₄	(100)
	9950			1 M HF, HNO ₃ , H ₂ SO ₄	(164)

An einer Lösung von 0,5 M AmO₂(ClO₄)₂ in 3 M HClO₄ sowie an einer Lösung von 1,5 M AmO₂(ClO₄)₂, 4 M NaClO₄ und 3,5 M HClO₄ wurde eine asymmetrische Valenzschwingung von 939 ± 1 cm⁻¹ gefunden. Daraus ergab sich für die Kraftkonstante der Am-O-Bindung der Wert 0,735 ± 0,002 Megadyn/cm (theoretischer Wert: 0,736 Megadyn/cm) und ein Am-O-Abstand von 1,91 Å. Die Struktur des AmO₂²⁺-Ions ist linear oder nahezu linear; das IR-Spektrum zeigt große Ähnlichkeit

Tabelle 6. Das Fluoreszenzspektrum von Am²⁴¹ in LaCl₃-Matrix. [Nach GRUEN, CONWAY, McLAUGHLIN u. CUNNINGHAM (95)]

Linie Nr.	Wellenlänge Å	Intensität	Linie Nr.	Wellenlänge Å	Intensität
1	4249	2	18	4789	1
2	4311	2	19	4806	1
3	4565	9	20	4809	1
4	4626	10	21	5220	1
5	4641	1	22	5227	3
6	4654	5	23	5251	1
7	4667	1	24	5259	1
8	4669	1	25	5284	5
9	4672	2	26	5292	1
10	4687	1	27	5309	3
11	4694	1	28	5320	3
12	4718	6	29	5326	1
13	4722	1	30	5952	2
14	4732	1	31	5969	2
15	4754	8	32	6119	9
16	4772	7	33	6155	8
17	4782	1	34	6714	3

mit den Spektren von UO₂²⁺, NpO₂²⁺ und PuO₂²⁺.

AmO₂⁺ wurde in einer Lösung 1,5 M AmO₂ClO₄ in 4 M NaClO₄ untersucht. Gefunden wurde eine asymmetrische Valenzschwingung von 8,32 ± 2 cm⁻¹. Die zugehörige Kraftkonstante für die Am-O-Bindung ergibt sich zu 0,577 ± 0,003 Megadyn/cm und für den Am-O-Abstand wird ein Wert von 1,95 Å gefunden.

5. Fluoreszenzspektren

Das Fluoreszenzspektrum von Am³⁺ wurde von GRUEN, CONWAY, McLAUGHLIN u. CUNNINGHAM (95) gemessen.

Sie züchteten Einkristalle aus wasserfreiem LaCl₃ mit einem Gehalt von 0,04 und 0,20 mol ²⁴¹Am. Infolge der α-Strahlung von ²⁴¹Am leuchten diese Kristalle im Dunkeln, doch reicht die Radiolumineszenz in ihrer Lichtstärke für die spektrographische Beobachtung nicht aus. Bei

Anregung der Fluoreszenz mit der UV-Lampe konnten die Autoren insgesamt 34 Spektrallinien im Wellenlängenbereich 4219 bis 6714 Å nachweisen. Die Mehrzahl der Linien läßt sich nur bei 77° K, jedoch nicht bei Zimmertemperatur beobachten. Die bei 4565 und 5227 Å auftretenden Linien sind jedoch nur bei Zimmertemperatur zu beobachten und verschwinden bei 77° K. Einige der Fluoreszenzlinien treten bei den gleichen Wellenlängen wie die Absorptionslinien auf, was darauf hindeutet, daß es sich um Übergänge von angeregten Zuständen zum 7F_0 -Niveau des Grundzustands-Multipletts handelt. Tabelle 6 gibt die von den Autoren beobachteten Fluoreszenzlinien.

6. Hyperfeinstruktur-Untersuchungen

Am Spektrum des Americiums wurde von einer Reihe von Autoren (80), (81), (129), (135), (202), (203), (221) die Hyperfeinstruktur nach verschiedenen Methoden untersucht.

MARK FRED u. Mitarb. (80), (81), (129), (202), (203) untersuchten das Emissionsspektrum und fanden, daß viele Linien eine weite Hyperfeinstruktur mit 6 Komponenten zeigen. Aus Untersuchungen am ${}^{241}\text{Am}$ und ${}^{243}\text{Am}$ fanden sie für ${}^{241}\text{Am}$ ein magnetisches Kernmoment $\mu({}^{241}\text{Am}) = +1,4$ Kernmagnetonen und ein Quadrupolmoment $Q({}^{241}\text{Am}) = +4,9$ barn. Für das Verhältnis $\mu({}^{241}\text{Am})/\mu({}^{243}\text{Am})$ wurde ein Wert von $1,00 \pm 0,01$ gefunden; der gleiche Wert ergibt sich auch für das Verhältnis der Quadrupolmomente $Q({}^{241}\text{Am})/Q({}^{243}\text{Am})$.

R. MARRUS (135) und J. WINOCUR (221) untersuchten das Atomstrahl-Resonanzspektrum nach dem Verfahren von RABI (163) am ${}^{241}\text{Am}$ und ${}^{242}\text{Am}$. Sie fanden in Bestätigung der optischen Befunde (80), (200) für ${}^{241}\text{Am}$ für den Gesamtdrehimpuls der Elektronenhülle den Wert $J = 7/2$ und für den Kernspin $I = 5/2$. Für ${}^{241}\text{Am}$ lauten die entsprechenden Werte $J = 7/2$ und $I = 1$. Für die Hyperfeinstrukturkonstanten wurden folgende Werte gefunden:

$$\begin{aligned} a({}^{241}\text{Am}) &= \pm 17,144 \text{ MHz} \\ a({}^{242}\text{Am}) &= \pm 10,124 \text{ MHz} \\ b({}^{241}\text{Am}) &= \pm 123,82 \text{ MHz} \\ b({}^{242}\text{Am}) &= \pm 69,639 \text{ MHz}. \end{aligned}$$

Die Elektronen g -Faktoren wurden wie folgt gefunden:

$$g_J({}^{241}\text{Am}) = g_J({}^{242}\text{Am}) = 1,9371.$$

V. Chemische Eigenschaften des Americiums

1. Verbindungen des Americiums

Seit der Entdeckung des Americiums wurden von ihm eine große Zahl von Verbindungen hergestellt und in ihren Eigenschaften untersucht.

Am tritt in seinen Verbindungen III-, IV-, V- und VI-wertig auf. Die Existenz II-wertiger Verbindungen ist zweifelhaft.

a) Americium und Wasserstoff. *Americiumhydride.* Ein Hydrid der Zusammensetzung $\text{AmH}_{2,7 \pm 10\%}$ wurde erstmals von WESTRUM und EYRING (218) erhalten. Es entsteht bei der Einwirkung von Wasserstoff auf metallisches Americium bei 50°C als voluminöses schwarzes Pulver. Über die sonstigen Eigenschaften und die Kristallstruktur wurde bisher nichts veröffentlicht. Nach ELLINGER (66) existiert überdies ein weiteres Hydrid, AmH_2 , über dessen Eigenschaften jedoch bisher nichts näheres bekannt geworden ist.

b) Americium und Fluor. *Americium-III-Fluorid.* AmF_3 kann auf verschiedene Weise hergestellt werden. WESTRUM und EYRING (218) stellten es durch Behandlung von AmO_2 mit wasserfreiem HF bei 650° in einer Platinapparatur her. SH. FRIED (84) gewann es auf die gleiche Weise, jedoch bei 715° . Auf nassem Wege läßt es sich aus 1 M salpetersaurer Lösung mit 2 M HF ausfällen (5). Der Niederschlag wird mit Wasser und Aceton gewaschen, dann auf dem Wasserbad bei 85° getrocknet. So hergestelltes AmF_3 ist besonders gut zur Metallreduktion geeignet. Fein verteiltes AmF_3 ist blaßrosa, gesintertes korallenrot. Die Eigenschaften von AmF_3 sind verhältnismäßig gut untersucht. Die Kristallstruktur von AmF_3 wurde von ZACHARIASEN (229), (234) sowie von TEMPLETON und DAUBEN (192) untersucht. AmF_3 kristallisiert hexagonal in der LaF_3 -Struktur (149), (150). TEMPLETON et al. (192) geben als besten Wert für die Gitterkonstanten $a = 4,067 \text{ \AA}$ und $c = 7,225 \text{ \AA}$ an. Einkristallaufnahmen lassen jedoch den Schluß zu, daß a um den Faktor $\sqrt{3}$ zu vergrößern ist. Dann ist $a = 7,044 \text{ \AA}$ zu setzen. Die Dichte beträgt $9,53 \text{ g/cm}^3$.

Der Dampfdruck von AmF_3 wurde erstmals von M. E. JONES (114) nach der Knudsen'schen Effusionsmethode im Temperaturbereich 1073 bis 1473°K gemessen. S. C. CARNIGLIA und B. B. CUNNINGHAM (38), (40), (42) revidierten diese Messungen zu einem etwas späteren Zeitpunkt mit einer wesentlich verbesserten Apparatur (42) unter Verwendung von PuF_3 als Eichsubstanz. In Tabelle 7 sind die erhaltenen Ergebnisse vergleichend zusammengestellt.

Den thermodynamischen Daten von JONES (114) in Tabelle 7 liegen die folgenden geschätzten Werte zugrunde:

$$S_{\text{mp}} = 1660^\circ \text{K}, \Delta H \text{ für den Schmelzprozeß} = 13 \text{ kcal/Mol}$$

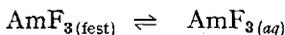
$$\text{und } \Delta C_p (\text{Sublimation}) = -14 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad}$$

$$\text{und } \Delta C_p (\text{Verdampfung}) = -16 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad}.$$

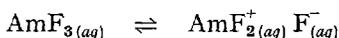
CARNIGLIA und CUNNINGHAM benutzten für ihre Berechnungen die gleichen Werte von ΔH , ΔC_p (Sublimation) und ΔC_p (Verdampfung), gingen jedoch von einem Schmelzpunkt von 1700°K aus.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt dürften die Werte von CARNIGLIA und CUNNINGHAM (38), (40) Anspruch auf die größte Genauigkeit haben, obwohl sie von den Autoren selbst als vorläufig angegeben werden.

Die Löslichkeit von AmF_3 in 0,1 M HF wurde von D. C. FEAY (72) bestimmt. Er berechnete aus den Löslichkeitsdaten die Gleichgewichtskonstanten für die Reaktionen



und



und ermittelte aus diesen einige thermodynamische Daten. Es wurden gefunden:

$$\begin{aligned} \Delta F_{296}(\text{Lösung}) &= 6,59 \pm 0,1 \text{ kcal/Mol} \\ \Delta H_{(\text{Lösung})} &= 3,48 \pm 0,5 \text{ kcal/Mol} \\ \Delta S_{(\text{Lösung})} &= 10,5 \pm 4 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad} \\ \Delta F_{294}(\text{Dissoziation}) &= 4,24 \pm 0,1 \text{ kcal/Mol} \\ \Delta H_{(\text{Dissoziation})} &= -5,23 \pm \text{kcal/Mol} \\ \Delta S_{(\text{Dissoziation})} &= -31,8 \pm 4 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad} \\ S^0 &= -11,7 \pm 4 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad} \text{ für } \text{AmF}_3 \cdot \text{aq.} \\ S^0 &= -11,9 \pm 4 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad} \text{ für } \text{AmF}_2^+ \cdot \text{aq.} \end{aligned}$$

Americium-(IV)-Fluorid. AmF_4 wurde von FEAY (72) bei der Fluorierung von AmF_3 als beigefarbene Kristalle beobachtet, aber nicht rein dargestellt. Die erste Reindarstellung der Verbindung gelang L. B. ASPREY (5) durch Fluorierung von aus wäßriger Lösung gefälltem, gut getrocknetem AmF_3 bei 500° in einer Nickelapparatur. AmF_4 entsteht dabei als beigefarbenes, in größeren Aggregaten orangefarbenes Pulver. Mit Wasser reagiert es unter Gasentwicklung und Ausscheidung eines feinkörnigen, doppelbrechenden Salzes, das das Absorptionsspektrum von Am^{3+} liefert.

Die Kristallstruktur wurde von ASPREY (5) bestimmt. AmF_4 ist monoklin und isomorph mit UF_4 , NpF_4 und PuF_4 (Raumgruppe $C_{2h}^6 - C2/c$). Die Gitterkonstanten haben folgende Werte:

$$a_0 = 12,49 \text{ \AA}, \quad b_0 = 10,47 \text{ \AA}, \quad c_0 = 8,19 \text{ \AA}, \quad \beta = 126^\circ 10'.$$

AmF_4 ist optisch zweiachsig-negativ mit einem geringen Achsenwinkel. Der Brechungsindex ist etwas höher als derjenige der entsprechenden Pu-Verbindung. Das Absorptionsspektrum von festem AmF_4 wurde von

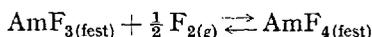
ASPREY und KEENAN (8) gemessen. Es ist in Tabelle 5 (S. 73) zusammengestellt.

Der Dampfdruck von AmF_4 wurde von E. G. CHUDINOV und D. Y. CHOPOROV (44), (45) nach der Methode von PHIPPS et al. (159), (160), (161) gemessen. Sie fanden für die Dampfdruckgleichung im Bereich 385 bis 640° C:

$$\log p_{\text{Torr}} = (7,727 \pm 0,093) - \frac{(10,886 \pm 0,075) \times 10^3}{T}$$

Oberhalb von 640° C sinkt der Dampfdruck scharf ab, was auf eine thermische Zersetzung von AmF_4 bei dieser Temperatur hindeutet. CHUDINOV und CHOPOROV bestimmten folgende thermodynamische Daten: $\Delta H_T = 49,8 \pm 0,3$ kcal/Mol (Mittelwert) und $\Delta S_{850} = 22,2$ cal/Mol · Grad.

AmF_4 entsteht außer durch die Fluorierung von AmF_3 noch durch die Behandlung von AmO_2 mit F_2 bei 400 bis 500° (8), (44), (45). ΔF_{298} für die Reaktion



beträgt nach L. EYRING, B. B. CUNNINGHAM und H. R. LOHR (71) schätzungsweise +10,5 kcal/Mol; mindestens ΔS für die Reaktion = 15 cal/Mol · Grad gesetzt, so ergibt sich ΔF_{1000} zu +0,6 kcal. Die spezifische magnetische Suszeptibilität von AmF_3 wurde von W. W. T. CRANE, J. C. WALLMANN u. B. B. CUNNINGHAM (54) gemessen und folgende Werte für $\chi_M \cdot 10^6$ gefunden: $T = 295^\circ \text{K}$ $\chi = (1040 \pm 300)$ cgs-Einheiten, $T = 199^\circ \text{K}$ $\chi = (1290 \pm 300)$ cgs-Einheiten und $T = 77^\circ \text{K}$ $\chi = (1740 \pm 300)$ cgs-Einheiten.

Kalium-pentafluoro-americanat(IV) $\text{K}[\text{AmF}_5]$ wurde von L. B. ASPREY (5) durch Fluorieren von Kalium-americyl-(V)-carbonat $\text{K}[\text{AmO}_2][\text{CO}_3]$ bei 500° mit F_2 dargestellt. Americium-(V)-Fluorid AmF_6 konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. KAmF_5 ist isomorph mit KPuF_5 . Es kristallisiert rhomboedrisch mit $a_0 = 9,27 \text{ \AA}$ und $\alpha = 107^\circ 35'$. Raumgruppe $\text{R } \bar{3} (\text{C}_{3i}^2)$.

Kalium-americyl-fluorid-V KAmO_2F_2 wurde von L. B. ASPREY, F. H. ELLINGER u. W. H. ZACHARIASEN (12) beschrieben. Es fällt aus einer Lösung von AmO_2NO_3 in $< 0,1 \text{ M HNO}_3$ mit $[\text{AmO}_2^+] \sim 10$ bis 20 g/l als weißer Niederschlag. Die Autoren bestimmten die Kristallstruktur des Salzes. Es kristallisiert rhomboedrisch (Raumgruppe $\text{D}_{3d}^5 - \text{R } \bar{3} \text{m}$) mit einer Molekel in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten sind $a = 6,78 \text{ \AA}$ und $\alpha = 36,25^\circ$. Folgende Atompositionen wurden gefunden: 1 Am in (0, 0, 0), 1 K in $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, 2 O in $\pm(u, u, u)$ mit $u = 0,102$ und 2 F in $\pm(v, v, v)$ mit $v = 0,356$. Die Struktur ist vom CaUO_2O_2 -Typ und enthält $[\text{AmO}_2^+]$ -Radikale. Sie besteht aus $(\text{AmO}_2\text{F}_2)^-$ -Schichten, die durch K-Ionen zusammengehalten werden. Die folgenden Atomabstände

wurden gefunden: Am-O = (1,93 Å); Am-F = 2,47 Å; K-O = 2,73 Å; K-F = (2,74 Å).

Rubidium-hexafluoro-america-(IV) Rb_2AmF_6 wurde von KRUSE und ASPREY (122) aufgefunden. Es entsteht, wenn frisch bereitetes, mit 0,01 M Rb_2CO_3 -Lösung ausgewaschenes $Am(OH)_4$ in einer fast gesättigten Lösung von RbF in HF aufgelöst wird. Die dunkelbraune Farbe des $Am(OH)_4$ verschwindet und gleichzeitig tritt ein feinkristalliner, rosa-farbener Niederschlag von Rb_2AmF_6 auf.

Bei einem anderen Verfahren wird $RbAmO_2CO_3$ in einem Minimum von 1 M HNO_3 gelöst und das gleiche Volumen 12 M RbF zugegeben. Es fällt zunächst cremefarbenes $RbAmO_2F_2$. Beim Stehen über Nacht treten rosa-orangefarbene Kristalle von Rb_2AmF_6 auf.

Rb_2AmF_6 ist isomorph mit Rb_2UF_6 . Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Es kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe C_{2h}^{12} -Cmc und hat die folgenden Gitterkonstanten:

$$\begin{aligned} a_0 &= 6,98 \pm 0,02 \text{ \AA}, \\ b_0 &= 12,09 \pm 0,02 \text{ \AA}, \\ c_0 &= 7,56 \pm 0,02 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Die Dichte beträgt $5,44 \text{ gcm}^{-3}$ aus den Röntgendaten. Die optischen Eigenschaften wurden von STARITZKY im Rahmen der gleichen Arbeit untersucht. Rb_2AmF_6 ist zweiachsig positiv, $2V = 33^\circ$ mit den folgenden Brechungsindices (Beleuchtungsbedingungen nicht angegeben):

$$n_\alpha = 1,495; \quad n_\beta = 1,523 \quad \text{und} \quad n_\gamma = 1,499.$$

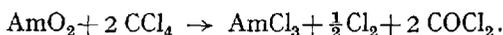
Für $r > V$ tritt starke Dispersion auf, die Kristalle zeigen zu 100% Zwillingbildung.

Rubidium-americyl-(V)-fluorid $RbAmO_2F_2$ wurde von L. B. ASPREY, F. H. ELLINGER u. W. H. ZACHARIASEN (12) sowie von KRUSE u. ASPREY (122) erhalten. Das Präparat, das erhebliche Mengen K und eine geringe Menge Rb_2SiF_6 enthielt, wurde röntgenographisch untersucht; es kristallisiert rhomboedrisch; die (vorläufigen) Gitterkonstanten sind $a = 7,03 \pm 0,01 \text{ \AA}$ und $\alpha = 35,11 \pm 0,05^\circ$.

Americium-(V)-fluorid AmF_5 und *Americium-VI-fluorid* AmF_6 . B. WEINSTOCK und J. G. MALM (211) versuchten die Darstellung von AmF_6 unter den gleichen Bedingungen auszuführen, unter denen aus PuF_4 PuF_6 entsteht. Aus dem eingesetzten AmO_2 entstand jedoch lediglich AmF_3 . Auch AmF_5 , das auf Grund thermodynamischer Überlegungen bei $P_{F_2} = 1 \text{ Atm}$ und $T = 298^\circ \text{ K}$ stabil sein sollte, wurde bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht dargestellt.

c) Americium und Chlor. Americium-(III)-chlorid $AmCl_3$ wurde erstmals von SH. FRIED (82), (83), (84) im Mikrogramm-Maßstab aus

AmO_2 und CCl_4 nach folgender Reaktion erhalten:



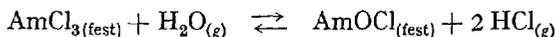
G. R. HALL und T. L. MARKIN (99) führten die gleiche Umsetzung im mg-Maßstab aus. Es kann auch durch Reaktion von AmO_2 oder Am_2O_3 mit HCl -Gas erhalten werden (28), (120), (121). AmCl_3 ist in feinverteiltem Zustande blaßrosa, in kompakter Form korallenrot. $^{241}\text{AmCl}_3$ leuchtet im Dunkeln infolge seiner α -Aktivität mit schwach orangerotem Licht.

Die Kristallstruktur von AmCl_3 wurde von W. H. ZACHARIASEN (230) bestimmt. AmCl_3 kristallisiert hexagonal (Raumgruppe $\text{C}_{6h}^2 - \text{P } 6_3/m$) mit den Gitterkonstanten $a = 7,38 \pm 0,01 \text{ \AA}$ und $c = 4,25 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Es ist isomorph mit UCl_3 , NpCl_3 und PuCl_3 . Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten mit den 2 Am-Atomen in $\pm(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$; die 6 Cl-Atome haben die Positionen

$$\pm(x y \frac{1}{4}), \quad \pm(y - x, \bar{x}, \frac{1}{4}), \quad \pm(\bar{y}, x - y, \frac{1}{4})$$

$(x - y, x, z + \frac{1}{2})$, wobei $x = 0,375$, $y \approx 0,292$ ist. Die Dichte beträgt $5,87 \text{ g cm}^{-3}$.

Die Dampfphasenhydrolyse von AmCl_3 , die nach der Gleichgewichtsreaktion



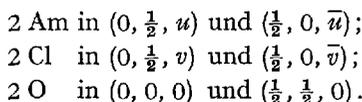
erfolgt, wurde von B. B. CUNNINGHAM u. Mitarb. (27), (28), (120), (121) eingehend untersucht und die Gleichgewichtskonstante K_p als Funktion der Temperatur im Bereich 682 bis 800°K unter Verwendung einer eleganten Mikromethode gemessen. Dabei wurden eine Reihe thermodynamischer Konstanten der Reaktion bestimmt. Im einzelnen wurden gefunden:

$$\begin{array}{ll} \Delta F_{298}^0 = + 11,45 \text{ kcal/Mol} & \Delta F_{785}^0 = - 4,06 \text{ kcal/Mol} \\ \Delta S_{298} = + 33,3 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad} & \Delta S_{785} = 30,6 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad} \\ \Delta H_{298}^0 = + 21,38 \text{ kcal/Mol} & \Delta H_{785}^0 = 20,01 \text{ kcal/Mol.} \end{array}$$

Die Bildungswärme von AmCl_3 wurde von H. R. LOHR u. B. B. CUNNINGHAM (127), (128) berechnet. $\Delta H_{\text{Bildung}} = - 251,3 \pm 2,7 \text{ kcal/Mol}$.

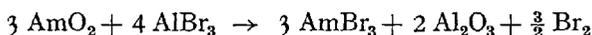
Americium-oxydchlorid AmOCl wurde erstmals von L. B. ASPREY beobachtet. Es entsteht bei der Dampfphasenhydrolyse von AmCl_3 (27), (28), (120), (121). Seine Bildungswärme wurde von C. W. KOCH und B. B. CUNNINGHAM (120), (121) zu $\Delta H_{\text{Bildung}} = - 243,6 \pm 2,7 \text{ kcal/Mol}$ bestimmt. Die Kristallstruktur wurde von D. H. TEMPLETON und C. H. DAUBEN (192) bestimmt. Es kristallisiert tetragonal mit $a = 4,00 \pm 0,01 \text{ \AA}$ und $c = 6,78 \pm 0,01 \text{ \AA}$ im PbFCl -Gitter (Raumgruppe $\text{D}_{4h}^2 - \text{P } 4/nmm$)

mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Folgende Atompositionen wurden gefunden:



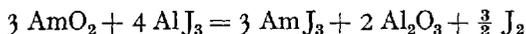
Die Parameter sind $u=0,18 \pm 0,01$ und $v=0,65$. Jedes Am-Atom hat 4 Sauerstoffe als Nachbarn im Abstand $2,34 \text{ \AA}$, 4 Cl-Nachbarn im Abstand $3,05 \text{ \AA}$ und einen Cl-Nachbarn im Abstand $3,18 \text{ \AA}$. AmOCl ist wie das Trichlorid rosa gefärbt.

d) Americium und Brom. *Americium-(III)-bromid*, AmBr_3 , wurde erstmals von SH. FRIED (82), (83), (84) im Mikrobombenrohr nach der Reaktion



dargestellt und durch Sublimation bei 850 bis 800° gereinigt. Auf diese Weise dargestelltes AmBr_3 ist weiß. Die Kristallstruktur wurde von W. H. ZACHARIASEN (228) bestimmt. AmBr_3 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe D_{2h}^{17} -Cmmm mit den Gitterkonstanten $a=12,6 \text{ \AA}$, $b=4,11 \text{ \AA}$ und $c=9,12 \text{ \AA}$. Es ist isomorph mit $\beta\text{-NpBr}_3$ und PuBr_3 . Die Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten. 4 Metallatome haben die Positionen $\pm(x, 0, \frac{1}{4})$, 4 Br-Atome in $\pm(x_2, 0, \frac{1}{4})$ und 8 Br-Atome in $\pm(x_3, 0, z)$ und $\pm(x_3, 0, \frac{1}{2}-z)$, wobei $x=0,25$, $x_2=-0,07$, $x_3=0,36$ und $z=-0,05$ ist und für Äquivalentpositionen gilt $(0, 0, 0) (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) +$.

e) Americium und Jod. *Americium-(III)-jodid*, AmJ_3 , wurde von SH. FRIED (82), (83), (84) auf ähnliche Weise wie das Bromid mittels der Reaktion



erhalten und durch Sublimation bei 900° gereinigt. AmJ_3 ist ein gelbliches Salz. Seine Röntgenstruktur wurde von W. H. ZACHARIASEN (228) untersucht. Es kristallisiert orthorhombisch in der gleichen Raumgruppe D_{2h}^{17} -Cmmm mit den gleichen Atomlagen wie das Bromid. Die Gitterkonstanten haben die Werte $a=14,0 \text{ \AA}$, $b=4,31 \text{ \AA}$ und $c=9,9 \text{ \AA}$. Die sonstigen Eigenschaften von AmJ_3 sind noch nicht untersucht.

f) Americium und Sauerstoff. *Americium-(II)-oxyd*, AmO , entsteht nach Y. AKIMOTO et al. (1), (2), wenn Am-Metall mit einem Unterschuß von Sauerstoff bei hohen Temperaturen reagiert. Es bildet sich leicht bei der Darstellung von Am-Metall als Oberflächenüberzug, wenn die Apparatur Spuren Sauerstoff enthält. AKIMOTO (1) konnte reines AmO darstellen durch Umsetzung von Am-Metall mit der stöchiometrischen Menge O_2 im Quarzrohr bei 800° . AmO kristallisiert kubisch

flächenzentriert mit $a=5,048 \text{ \AA}$. Es ist schwarz, von metallischem Aussehen und spröde.

Americium-(III)-oxyd, Am_2O_3 , entsteht bei der Reduktion von AmO_2 mit H_2 . Es tritt in zwei Modifikationen auf, die sich durch Farbe und Kristallstruktur unterscheiden. Wird die Reduktion bei 600° ausgeführt (71), so tritt eine rotbraune, kubische Phase auf, die im Mn_2O_3 -Gitter kristallisiert mit der Gitterkonstante $a=11,03 \text{ \AA}$ (192). Wird bei einer Temperatur 800° reduziert (39), so entsteht ein beigefarbenes Produkt, das hexagonal im Gitter des La_2O_3 kristallisiert (192) mit den Gitterkonstanten $a=3,817 \text{ \AA}$ und $c=5,971 \text{ \AA}$. Die Raumgruppe für das kubische Am_2O_3 ist $T_h^2 - I a 3$. Die Struktur enthält 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle. 32 Am-Atome in den Äquivalent-Positionen $(0, 0, 0) (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) +$, und zwar 8 Atome in den Positionen $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ und $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, und 24 Atome in den Positionen $\pm(u, 0, \frac{1}{4}; \bar{u}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ mit $u=-0,030 \pm 0,005$.

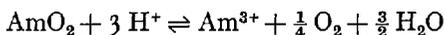
Die 48 Sauerstoffatome in der Elementarzelle verteilen sich auf die Äquivalentpositionen $(0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) +$ und haben die Koordinaten $\pm(x, y, z; x, \bar{y}, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}-x, y, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2}-y, z)$, mit $x=0,385 \pm 0,005$; $y=0,145 \pm 0,005$ und $z=0,380 \pm 0,005$.

Die hexagonale Hochtemperaturform von Am_2O_3 scheint mit La_2O_3 isomorph zu sein. Sofern die von L. PAULING und M. O. SHAPPELL (152) für La_2O_3 angegebenen Parameter stimmen, müßte jedes Am-Atom drei O-Nachbarn im Abstand 2,35, einen O-Nachbar im Abstand 2,36 und drei im Abstand 2,59 \AA haben.

Americium-(IV)-oxyd, AmO_2 , entsteht beim Erhitzen von $\text{Am}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Am}(\text{OH})_3$ und $\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ in Luft als dunkelbraunes Pulver (70), (82), (83), (84).

Von R. D. BAYBARZ (20) wurde es in Mengen von über 100 g aus dem Oxalat dargestellt. L. B. ASPREY und B. B. CUNNINGHAM (7) untersuchten den thermischen Abbau von AmO_2 im Temperaturbereich 1000 bis 1700°C und für O_2 -Drucke von 1 bis 100 Torr. Die Phase „ AmO_2 “ wurde in ihrer genauen Zusammensetzung zu $\text{AmO}_{1,98 \pm 0,02}$ ermittelt. Sie zersetzt sich nicht wesentlich bis hinauf zu Temperaturen von $\sim 1000^\circ \text{C}$, erst dann tritt langsame O_2 -Abgabe auf, bis bei $T=1660^\circ \text{C}$ eine Zusammensetzung $\text{AmO}_{1,883}$ erreicht wird.

Die Lösungswärme von AmO_2 in 6,0 M HNO_3 + 0,1 M HBF_4 wurde von L. EYRING, B. B. CUNNINGHAM u. H. R. LOHR (70) gemessen. Sie fanden für die Reaktion



einen Wert von $\Delta H = -30,4 \pm 0,4 \text{ kcal/Mol}$. Die Bildungswärme für AmO_2 wurde von den gleichen Autoren (71) zu $\Delta H_{\text{Bildung}}^0 = -239,9 \pm 6 \text{ kcal/Mol}$ gefunden.

Die Kristallstruktur von AmO_2 wurde von zahlreichen Autoren (10), (192), (227), (229), (233) untersucht. AmO_2 kristallisiert kubisch im CaF_2 -Gitter und ist isomorph mit UO_2 , NpO_2 und PuO_2 . Die Gitterkonstante hängt von der Darstellungsweise ab. Tabelle 8 gibt eine Zusammenstellung verschiedener Werte, die in der Literatur angegeben wurden.

Tabelle 8. Gitterkonstantenwerte für AmO_2

	a_0	Quelle	Herkunft
Probe 1	$5,387 \pm 0,001 \text{ \AA}$	TEMPLETON u. DAUBEN (192)	$\text{Am}(\text{NO}_3)_3$, thermische Zersetzung
Probe 2	$5,383 \pm 0,001 \text{ \AA}$	TEMPLETON u. DAUBEN (192)	$\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, thermische Zersetzung
Probe 3	$5,383 \pm 0,001 \text{ \AA}$	TEMPLETON u. DAUBEN (192)	AmO_x , in 90 Atm O_2 bei 500°
	$5,383 \pm 0,005 \text{ \AA}$	ZACHARIASEN (229)	?
	$5,388 \pm 0,005 \text{ \AA}$	ZACHARIASEN (223)	?
	$5,376 \pm 0,001 \text{ \AA}$	L. B. ASPREY et al. (10)	thermische Zersetzung von $\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, Abkühlung in O_2/O_2 -Atmosphäre

Bereits ein geringfügiger Gitterdefekt, etwa durch Verunreinigung mit einem dreiwertigen Lanthanid (etwa La), kann zu einem Unterschluß an O^{2-} -Ionen und damit einer Änderung der Gitterkonstante führen.

Americium-(III)-hydroxyd, $\text{Am}(\text{OH})_3(?)$ fällt aus Am^{3+} -Salzlösungen mit NaOH , NH_3 usw. als rosafarbener, gelatinöser Niederschlag (84), dessen Eigenschaften noch nicht näher untersucht sind. Die Löslichkeit in 0,3 M NH_4OH beträgt bei 20° $2,4 \cdot 10^{-3}$ g/l (44).

Americium-(IV)-hydroxyd, $\text{Am}(\text{OH})_4$, wurde von R. A. PENNEMAN u. Mitarb. (155) dargestellt. Beim Behandeln einer Aufschlammung von $\text{Am}(\text{OH})_3$ in 0,2 M NaOH mit 0,2 bis 0,6 M NaOCl färbt sich das rosafarbene $\text{Am}(\text{OH})_3$ braun-schwarz. Durch zahlreiche Lösungsexperimente in verschiedenen Medien konnte die Oxydationszahl $4+$ eindeutig erwiesen werden. In Säuren löst sich $\text{Am}(\text{OH})_4$ zu $\text{Am}^{3+} + \text{Am}^{5+} + \text{Am}^{6+}$.

g) Americium und Schwefel. *Americium-(III)-sulfid*, Am_2S_3 entsteht, wenn AmO_2 mit einem Gemisch von H_2S und CS_2 -Dampf bei 1400 bis 1500°C behandelt wird (82), (83), (84). Die Röntgenstruktur zeigt, daß Am_2S_3 isomorph mit La_2S_3 ist (228), (232). Wird AmO_2 in gleicher Weise wie oben, jedoch bei 1000° , mit $\text{H}_2\text{S}/\text{CS}_2$ behandelt, so entsteht ein Produkt mit einem Röntgendiagramm, das sich von denjenigen aller übrigen bekannten Aktinidensulfide unterscheidet. Die Identität der entstandenen Verbindung ist noch nicht bekannt.

Americium-(III)-sulfat, $\text{Am}_2(\text{SO}_4)_3$, wurde von G. R. HALL u. T. L. MARKIN (99) durch Lösen einer geeigneten Am^{3+} -Verbindung [z.B.

$\text{Am}(\text{OH})_3$ oder AmO_2] in H_2SO_4 , Eindampfen zur Trockne und Erhitzen auf 550 bis 650° in Luft als weißes, wasserlösliches Salz erhalten. Die thermogravimetrische Analyse zeigte, daß neben dem wasserfreien Salz noch das Hydrat $\text{Am}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und wahrscheinlich noch zwei weitere Hydrate existieren.

Komplexe Am-(III)-sulfate wurden von russischen Autoren (44), (223) als Bodenkörper von Lösungen identifiziert. Die Tabelle 9 gibt einen Überblick über die Phasenbreite und formale Löslichkeit dieser Verbindungen. Die Absorptionsspektren der einzelnen Salze wurden gemessen (44), (223). Wegen seiner geringen Löslichkeit eignet sich das Oktakalium-diamercurium-(III)-heptasulfat $\text{K}_8\text{Am}_2(\text{SO}_4)_7$ zur Abtrennung von Am.

Tabelle 9. *Komplexe Sulfate von Am³⁺*

Verbindung	Existenzbereich Mol · Verhältnis Me/Am	Formale Löslichkeit g/l
$\text{KAm}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,0 bis 6,4	3,8 bis 0,003
$\text{K}_3\text{Am}(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	17 bis 37	0,12 bis 0,04
$\text{K}_8\text{Am}_2(\text{SO}_4)_7$	153 bis 411	0,014 bis 0,003
$\text{RbAm}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,6 bis 325	7,12 bis 0,8
$\text{CsAm}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5,0 bis 400	
$\text{TlAm}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,9 bis 4,5	5,7 bis 4,6
$\text{Tl}_8\text{Am}_2(\text{SO}_4)_7$	6,3 bis 17,3	4,2 bis 1,4

h) Americium und Stickstoff. *Americiumnitrid*, AmN , entsteht bei der Einwirkung von NH_3 auf Americiumhydrid bei 800° C als schwarze, spröde Substanz (2). AmN kristallisiert kubisch flächenzentriert mit $a = 5,002 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Das gleiche Produkt wurde bei der Einwirkung von N_2 auf Americiumhydrid bei 750° C erhalten (2).

i) Americium und Kohlenstoff. *Americiumoxalate*. Das einfache Am-Oxalat $\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ fällt aus neutraler Am^{3+} -Lösung mit überschüssiger Oxalsäure aus (20). T. L. MARKIN (134) hat die thermische Zersetzung eingehend untersucht. Aus der wäßrigen Lösung fällt zunächst $\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ als rosafarbenes, kristallines Pulver (20) an. Beim Erhitzen an der Luft geht dieses nacheinander in die Hydrate mit 4 H_2O , 3 H_2O , 1 H_2O , 0,25 H_2O und das wasserfreie Salz über, das sich oberhalb 350° C zu zersetzen beginnt und in AmO_2 übergeht, dessen Bildung bei ~500° C abgeschlossen ist. Beim thermischen Abbau im Vakuum entstehen zunächst die gleichen Produkte, doch wird die Stufe des Trihydrats übersprungen und als Endprodukt entsteht Am_2O_3 , dessen Bildung zwischen 600 und 700° C abgeschlossen ist.

Das wasserfreie $\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ läßt sich durch Erhitzen des Heptahydrates auf 240° C darstellen.

Die Löslichkeit von $\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ in verschiedenen Medien wurde von G. N. YAKOVLEV u. Mitarb. (225) untersucht. Tabelle 10 gibt die erhaltenen Werte an.

Tabelle 10. Die Löslichkeit von *Am-(III)-Oxalat* in verschiedenen Medien.
[Nach YAKOVLEV u. Mitarb. (225)]

Lösung	Temperatur °C	Formale Löslichkeit
0,1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 M HNO_3	22	$1,8 \cdot 10^{-3}$
0,25 M HNO_3	20	$2,5 \cdot 10^{-1}$
0,2 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	25	$1,8 \cdot 10^{-2}$

Americium-(III)-oxalat-11-hydrat, $\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$, entsteht beim Zugeben eines Überschusses von Oxalsäure zu einer heißen Lösung mit einem Gehalt von etwa 75 g/l Am^{3+} in 1,5 M HCl und Digerieren bei 80° (186). Es bildet rosafarbene, flache, monokline Blättchen. Die Kristalle sind abgeflacht in $\{010\}$, langgestreckt in $[100]$ und durch $\{601\}$ und $\{111\}$ begrenzt. Das Salz ist optisch zweiachsig-negativ mit einem großen optischen Winkel. Es ist optisch anisotrop. Die Achsen I, II und III des Absorptionsellipsoids fallen nicht alle mit den Achsen der optischen Indikatrix zusammen. Die Brechungsindices haben folgende Werte ($\lambda = 5893 \text{ \AA}$)

Orientierung	<i>n</i>
<i>x = b</i>	1,497
$Y \wedge a = 26^\circ$	1,574
<i>Z</i>	1,633.

Das Absorptionsspektrum ist ebenfalls orientierungsabhängig.

L. B. WERNER u. I. PERLMAN (216) beobachteten, daß bei der Zugabe von NaOCl zu einer Lösung von Am^{3+} in K_2CO_3 bei 95° ein Niederschlag ausfällt, der offenbar aus einem Carbonat von Am^{5+} bestand. R. A. PENNEMAN u. Mitarb. (148) untersuchten diese Oxydation von Am^{3+} in Carbonatlösungen und stellten eine Reihe unlöslicher, komplexer Am^{5+} -Carbonate in Substanz dar.

Natrium-americyl-(V)-carbonat entsteht bei der Einwirkung von NaOCl auf eine Lösung von Am^{3+} in Na_2CO_3 . Es kristallisiert monoklin, doch ist die Struktur in ihren Einzelheiten noch nicht bekannt (148).

Pentakalium-americyl-(V)-tricarbonat, $\text{K}_5 [\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3]$, wurde von G. N. YAKOVLEV u. Mitarb. (222), (225) bei der Oxydation von Am^{3+} -Lösung in K_2CO_3 mit Ozon, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder KOCl erhalten. Es kristallisiert orthorhombisch.

Kalium-americyl-(V)-carbonat, KAmO_2CO_3 , wurde von R. A. PENNEMAN u. Mitarb. (6) bei der Oxydation einer Aufschlammung von

$\text{Am}(\text{OH})_3$ in etwa 0,03 M KHCO_3 mit Ozon bei 92° erhalten. Es kristallisiert hexagonal.

Rubidium-americyl-(V)-carbonat, $\text{RbAmO}_2\text{CO}_3$, entsteht in Rb_2CO_3 -Lösung von Am^{3+} durch Oxydation mit $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ oder Ozon (148). Es kristallisiert hexagonal (222) in der Raumgruppe $D_{6h}^4 - C6/mmc$ mit den Gitterkonstanten $a = 5,12 \pm 0,01 \text{ \AA}$ und $c = 10,46 \pm 0,04 \text{ \AA}$. Die Elementarzelle enthält 2 Formeleinheiten mit den folgenden Atomlagen: 2 Rb in $(0, 0, 0)$ und $(0, 0, \frac{1}{2})$, 2 Am in $\pm(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$, 2 C in $\pm(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})$, 6 O in $\pm(x, 2x, \frac{1}{4})$ $(2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4})$ $(x, \bar{x}, \frac{1}{4})$ und 4 O in $\pm(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4} \pm z)$. Die Parameter haben die Werte $x = 0,8$ und $z = 0,185$. Der Abstand Am—O im AmO_2^+ -Ion beträgt $1,93 \text{ \AA}$ (222). Die Dichte beträgt $6,06 \text{ g cm}^{-3}$.

Ammonium-americyl-(V)-carbonat, $\text{NH}_4\text{AmO}_2\text{CO}_3$, entsteht wie das Rubidiumsals aus NH_4 -haltiger Lösung. Es kristallisiert ebenfalls hexagonal (148).

Komplexe Am-(VI)-Salze. *Natrium-americyl-(VI)-acetat*, $\text{NaAmO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, wurde von L. B. ASPREY et al. (16) dargestellt. Es fällt als kristalliner zitronengelber Niederschlag aus Lösungen von AmO_2^{2+} nach Zugabe von Na-Acetat an. $\text{NaAmO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ist isomorph mit den entsprechenden Verbindungen des Urans, Neptuniums und Plutoniums (231). Es kristallisiert kubisch mit $a = 10,653 \pm 0,002 \text{ \AA}$ bei 25° (67). Die zugehörige Raumgruppe ist $T^4 - P2_3$; die Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten. Die 4 Am-Atome haben die Positionen (u, u, u) $(u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \bar{u})$ $(\bar{u}, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u)$ $(\frac{1}{2} - u, \bar{u}, u + \frac{1}{2})$ mit $u = 0,428 \pm 0,002$.

Der Brechungsindex für Na-Licht ($\lambda = 5893 \text{ \AA}$) wurde zu $n = 1,528 \pm 0,002$ bestimmt (186). $\text{NaAmO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ist optisch isotrop.

2. Lösungsschemie des Americiums

In seinen wäßrigen Lösungen kann Am in allen Wertigkeitsstufen zwischen +3 und +6 auftreten.

Americium-(III). Die dreiwertige Stufe ist diejenige, in der das Americium für gewöhnlich auftritt. Bei geringen Am-Konzentrationen zeigen die Lösungen eine an Er^{3+} erinnernde Rosafarbe, die bei höheren Konzentrationen in ein tiefes, rotstichiges Gelb übergeht. Am^{3+} -Lösungen lassen sich bequem durch Lösen von Am oder $\text{Am}(\text{OH})_3$ in verdünnten Säuren oder durch Auflösen eines löslichen Am-Salzes in Wasser erhalten. Auch durch Reduktion der höheren Valenzzustände mit schwachen Reduktionsmitteln lassen sich Am^{3+} -Lösungen bequem darstellen.

Americium-(IV). Bis 1961 war Am^{4+} in wäßriger Lösung nicht bekannt. Die Darstellung gelang erstmals L. B. ASPREY und R. A. PENNEMAN (14) durch Auflösen von $\text{Am}(\text{OH})_4$ in 15 M NH_4F . Die entstehende rosarote Lösung dürfte wahrscheinlich Fluorkomplexe vom Typ

$[\text{AmF}_5]^-$ und $[\text{AmF}_6]^{2-}$ enthalten und ist bemerkenswert stabil. Mit Ozon wird sie bei Zimmertemperatur zu Am^{6+} oxydiert, das bei Reduktion wieder in das lösliche Am^{4+} -Salz übergeht. Die α -Strahlung von ^{241}Am reduziert zu Am^{3+} .

Americium-(V). Lösungen, die Am^{5+} , wahrscheinlich als AmO_2^+ enthalten, lassen sich durch Oxydation von Am^{3+} in Carbonatmedien mit ClO^- , O_3 oder $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ erhalten (15), (68), (148), (153), (187), (216), (222). Aus derartigen Lösungen, die hellgelb bis gelbbraun gefärbt sind, lassen sich komplexe Carbonate ausfällen. Durch Lösen dieser Carbonate in verdünnten Säuren kann man Lösungen erhalten, die Am^{5+} als AmO_2^+ enthalten. Das Am^{5+} in derartigen Lösungen geht durch Autoreduktion infolge α -Strahlung des Am und durch Disproportionierung über andere Valenzstufen schließlich in Am^{3+} über. Die Geschwindigkeit der Autoreduktion läßt sich durch die folgende Gleichung darstellen:

$$-\frac{\partial[\text{Am}^{5+}]}{\partial t} = K_A \cdot [\text{Am}_{\text{Total}}] = \frac{\lambda_{\text{Am}} \cdot Q}{W \cdot n} [\text{Am}_{\text{Total}}], \quad (1)$$

wobei λ_{Am} = Zerfallskonstante des verwendeten Am-Isotops (meist ^{241}Am), Q = Gesamtenergie pro Zerfall, W = Energie für die Bildung von einem Ionenpaar und n der Valenzwechsel ist. Werte für die Konstante K_A , wie sie von verschiedenen Autoren erhalten wurden, gibt Tabelle 11.

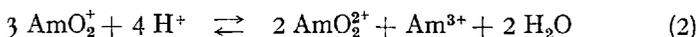
Tabelle 11. Konstante K_A für die Geschwindigkeit der Autoreduktion von Am^{5+} nach verschiedenen Autoren

Säurekonzentration	$[\text{Am}_{\text{Total}}]$ (mMol/l)	K_A (hr ⁻¹)	Literatur
1,1 M HClO_4	9	0,022	L. B. ASPREY und S. E. STEPHANOU (15)
1,1 M HClO_4	25	0,025	
1,0 M HClO_4	33	0,021	
1,0 M HClO_4	16	0,024	
0,5 M HClO_4	23	0,036	
0,3 M HClO_4	11	0,020	
0,1 M HClO_4	8	0,018	
0,035 M HClO_4	9	0,017	
0,1 M H_2SO_4	16	0,016	
1 M HClO_4	1,23	0,022	
1 M HClO_4	4,13	0,019	
1 M HClO_4	3,42	0,016	
0,1 M HClO_4	16,2	0,0176	G. N. YAKOVLEV u. V. N. KOSYAKOV (224), (225)
0,2 M HClO_4	2,6	0,0116	
	5,6	0,0121	G. R. HALL u. T. N. MARKIN (100)
	8,0	0,0125	

Ein sehr viel komplizierterer Vorgang als die soeben beschriebene Autoreduktion des Am^{5+} ist die Disproportionierung dieses Ions, wobei sich Am^{3+} , Am^{4+} und Am^{6+} zu bilden scheinen. Sie ist bereits Gegenstand

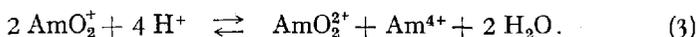
zahlreicher Untersuchungen gewesen (97), (98), (100), (106), (187), (224), (225).

S. R. GUNN (97) sowie G. N. YAKOVLEV und V. N. KOSYAKOV (225) nehmen an, daß die Disproportionierung nach der Gleichung

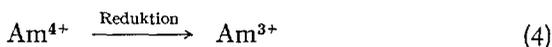


erfolgt, wobei intermediär außerdem Am^{4+} auftreten soll.

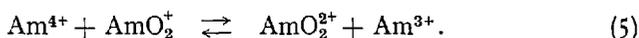
S. E. STEPHANOU, L. B. ASPREY und R. A. PENNEMAN (187) sowie G. R. HALL und T. N. MARKIN (100) postulieren primär die Gleichung



Am^{4+} sollte sofort weiterreagieren nach einer der beiden folgenden Gleichungen:



bzw.



Gln. (3) und (5) addiert ergeben jedoch Gl. (1). L. B. ASPREY und S. E. STEPHANOU (15) leiteten aus experimentellen Daten die folgende Differentialgleichung für die Disproportionierung von AmO_2^+ in HClO_4 ab:

$$-\frac{\partial}{\partial t} [\text{AmO}_2^+] = K [\text{AmO}_2^+]^2 [\text{H}^+]^4 \quad (6)$$

mit $K = 0,04 \frac{\text{Liter}}{\text{Mol}^5 \cdot \text{Std}}$. G. N. YAKOVLEV und V. N. KOSYAKOV (225) finden die folgende Gleichung:

$$-\frac{\partial}{\partial t} [\text{AmO}_2^+] = + 3 K_1 [\text{AmO}_2^+]^2 + R_\alpha. \quad (7)$$

In dieser Gleichung ist die Geschwindigkeitskonstante K_1 proportional $[\text{H}^+]^4$. Die Größe R_α ist die Reduktionsgeschwindigkeit von Am^{4+} , Am^{5+} und Am^{6+} infolge Radiolyse. Die Konstante K_1 ist durch folgende Ausdrücke definiert:

$$K_1 = \frac{1}{2} \frac{R_\alpha + \frac{\partial}{\partial t} [\text{AmO}_2^{2+}]}{[\text{AmO}_2^+]^2} = \frac{1}{3} \frac{R_\alpha - \frac{\partial}{\partial t} [\text{AmO}_2^+]}{[\text{AmO}_2^+]^2} = \frac{\frac{\partial}{\partial t} [\text{Am}^{3+}]}{[\text{AmO}_2^+]^2}, \quad (8)$$

wobei $K_1 = K_1^0 [\text{H}^+]^m$ (225). Die Konstante m hängt vom Medium ab. S. R. GUNN (97) gibt als Differentialgleichung für die Disproportionierung von AmO_2^+ den Ausdruck

$$-\frac{\partial}{\partial t} [\text{AmO}_2^+] = K [\text{AmO}_2^+]^2 \cdot a_{\text{HClO}_4}^n, \quad (9)$$

wobei $K = 0,63$ und $n = 1,33$ gefunden werden. Neuere Untersuchungen von R. A. PENNEMAN u. Mitarb. zeigen jedoch, daß die Geschwindigkeits-

Tabelle 12. Daten über die Disproportionierung von Am^{5+} in verschiedenen Medien

Säurekonzentration und Säuremedium	Temperatur T °C	$[\text{AmO}_2^+]$ zu Beginn mMol/l	K_1 nach Gl. (8)	K_1^0 oder K	K_1^0 oder K berechnet nach Gl.	Literatur
5,7 M HClO_4		4,8		0,63	(9)	S. R. GUNN (97)
4,0 M HClO_4	25		4,0 ± 0,3		(8a)	G. N. YAKOVLEV und
6,0 M HClO_4	25		17,0 ± 3,0	1,45 ± 0,10	(8a)	V. N. KOSYAKOV (225)
9,0 M HClO_4	25		98 ± 2		(8a)	
4,0 M HClO_4 + 2,0 M NaClO_4	25		4,0 ± 0,3	1,45 ± 0,10	(8a)	
4,0 M HClO_4 + 2,0 M NaClO_4	50		43,4 ± 0,4			
4,0 M HClO_4 + 2,0 M NaClO_4	75		480 ± 100			
2,0 M H_2SO_4			13,0 ± 0,3			
4,0 M H_2SO_4			204 ± 1			
6,0 M H_2SO_4			(2,46 ± 0,07) · 10 ³	0,45 ± 0,03	(8a)	
10,0 M H_2SO_4			(1,13 ± 0,10) · 10 ⁴			
6,9 M HNO_3			10,3 ± 1,2			
9,1 M HNO_3			140 ± 15			
14,3 M HNO_3			4,1 · 10 ³			
3 M HClO_4		20		0,04	(6)	S. E. STEPHANOU,
6 M HClO_4		20		0,04	(6)	L. B. ASPREY u. R. A. PENNEMAN (187)
4,5 M HClO_4		~4,2				G. R. HALL u. T. N. MARKIN (100)
5,5 M HClO_4					Mol ⁵ . Stunden Liter ⁵	
					K_1^0 und K in	

gleichung etwas komplizierter ist. Bei Verwendung von ^{243}Am in HClO_4 wurde nämlich gefunden:

$$-\frac{\partial}{\partial t} [\text{AmO}_2^+] = K_1 [\text{AmO}_2^+]^2 [\text{HClO}_4]^2 + K_2 [\text{AmO}_2^+] [\text{HClO}_4]^3. \quad (10)$$

In Tabelle 12 sind die von verschiedenen Autoren erhaltenen Werte für die Konstante K bzw. K_1^0 und K_1 der Gln. (6), (7) und (9) zusammengestellt.

Die zum Teil recht widerspruchsvollen Daten lassen erkennen, daß die Disproportionierung von Am^{5+} doch ein komplizierterer Prozeß zu sein scheint, als bislang angenommen wurde, und es ist nicht möglich, zum gegenwärtigen Zeitpunkt (1962) endgültige Angaben über den Reaktionsmechanismus zu machen.

Americium-(VI) wurde erstmals von L. B. ASPREY, S. E. STEPHANOU und R. A. PENNEMAN (16) durch Oxydation von Am^{3+} -Lösungen in 0,2 M HNO_3 , HClO_4 oder H_2SO_4 mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, sowie durch Oxydation von Am^{3+} -Lösung in 0,3 M HClO_4 mit AgO erhalten. Auch anodische Oxydation in 6 M HClO_4 bei $\sim 0,025$ Amp/cm² liefert Am^{6+} in 80%iger Ausbeute. In den Lösungen liegt das Am^{6+} als AmO_2^{2+} vor. Aus einer Lösung von AmO_2^{2+} in 1 M HNO_3 läßt sich das Americium nach Sättigung der Lösung mit NH_4NO_3 mittels Äthyläther extrahieren. 95% des in der wäßrigen Phase ursprünglich vorhandenen Am konnten in 5 Extraktionen extrahiert werden. Vorhandenes Sulfat muß vorher mit Ba^{2+} ausgefällt werden (16).

Die Lösungen von AmO_2^{2+} in verdünntem HClO_4 oder HNO_3 sind bernsteingelb, in höheren Konzentrationen kognakbraun. Durch Komplexbildung können auch andere Farben auftreten (vgl. unter Absorptionsspektren).

Die Autoreduktion von AmO_2^{2+} zu AmO^+ wurde ebenfalls von zahlreichen Autoren untersucht (15), (97), (98), (100), (106), (224), (225). Es gilt hier die Differentialgleichung

$$\frac{\partial [\text{AmO}_2^{2+}]}{\partial t} = K \cdot [\text{Am}_{\text{Total}}], \quad (11)$$

die praktisch die gleiche Gestalt wie Gl. (1) aufweist. Die von verschiedenen Autoren für die Autoreduktion von AmO_2^{2+} erhaltenen Werte sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Die Oxydation einer Lösung zur AmO_2^{2+} -Stufe kann für analytische Trennungen ausgenützt werden. Wie bereits erwähnt, ist es möglich, AmO_2^{2+} aus HNO_3 -saurer Lösung mit organischen Lösungsmitteln zu extrahieren. AmO_2^{2+} fällt nicht mit HF aus; dies läßt sich zur Abtrennung des Americiums von Curium oder Lanthan innerhalb gewisser Grenzen ausnützen. W. T. CARNALL (33) hat derartige Trennungen an ^{243}Am und ^{244}Cm ausgeführt.

Tabelle 14. Formelle Potentiale des Americiums

Übergang	Medium	Vergleichsstandard	Bestimmungsmethode	E (Volt)	Literatur
$\text{Am} \rightarrow \text{Am}^{3+}$	1,5 M HCl	—	Aus der Lösungswärme von Am-Metall in 1,5 M HCl, kalorimetrisch	$2,36 \pm 0,04$	LOHR und CUNNINGHAM (127), (128)
$\text{Am}^{3+} \rightarrow \text{Am}^{4+}$	6,02 M HNO_3	—	Aus der Lösungswärme von AmO_2 in 6,02 M $\text{HNO}_3 + 0,1$ M HBF_4 . Nach Angaben von B. B. CUNNINGHAM ¹ ist der Wert von $-2,44$ V zu niedrig, da er nicht im Hinblick auf die Disproportionierung korrigiert ist. Der korrigierte Wert beträgt $-2,6$ bis $-2,9$ V	$-2,44 \pm 0,2$	EYRING, LOHR und CUNNINGHAM (70), (71)
$\text{Am}^{3+} \rightarrow \text{AmO}_2^+$	1 M HClO_4	—	Aus der Messung der Reduktionswärme bei der Reduktion von AmO_2^+ und AmO_2^{2+} mit Fe^{2+} in 1 M HClO_4	$-1,91 \pm 0,02$	S. R. GUNN (97)
$\text{Am}^{3+} \rightarrow \text{AmO}_2^{2+}$	1 M HClO_4	—	Aus der Messung der Reduktionswärme bei der Reduktion von AmO_2^+ und AmO_2^{2+} mit Fe^{2+} in 1 M HClO_4	$-1,703 \pm 0,01$	
$\text{AmO}_2^+ \rightarrow \text{AmO}_2^{2+}$	1 M HClO_4 0,3 M HClO_4 1 M HClO_4 0,3 M HClO_4	Ce^{3+} bis Ce^{4+} gesätt. Kalomel gesätt. Kalomel Ce^{3+} bis Ce^{4+}	direkt direkt direkt direkt	$-1,601$ $-1,614$ $-1,598$ $-1,655$	R. A. PENNEMAN u. L. B. ASPREY (153)
$\text{Am}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Am}(\text{OH})_4$	—	—	Abgeschätzt aus chemischen Reaktionen von $\text{Am}(\text{OH})_4$	$-0,5$	R. A. PENNEMAN, J. S. COLEMAN u. T. K. KEENAN (155)

¹ Zitiert von PENNEMAN, COLEMAN u. KEENAN (155).

Tabelle 15. *Wanderung von Am³⁺ in verschiedenen Medien.* [Nach YAKOVLEV und KOSYAKOW (225)]

Medium	Wanderung zur		Medium	Wanderung zur	
	Kathode	Anode		Kathode	Anode
0,2 M HClO ₄	100	—	1,0 M H ₂ SO ₄	100	—
1,0 M HClO ₄	100	—	2,0 M H ₂ SO ₄	98	2
3,7 M HClO ₄	99	1	4,0 M H ₂ SO ₄	82	18
1,0 M HCl	100	—	6,0 M H ₂ SO ₄	75	25
6,0 M HCl	94	6	8,6 M H ₂ SO ₄	21	79
8,0 M HCl	93	7	10,0 M H ₂ SO ₄	8	92
10,0 M HCl	32	68	10 K ₂ CO ₃	—	100
2,0 M HNO ₃	100	—	40 K ₂ CO ₃	3	97
4,0 M HNO ₃	78	22	50 K ₂ CO ₃	2	98
6,0 M HNO ₃	33	67	25 NaCH ₃ CO ₂	22	78
8,0 M HNO ₃	32	68			
10,0 M HNO ₃	24	76			

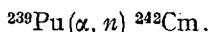
Die elektrolytische Abscheidung von Am aus wäßriger Lösung studierten V. B. BEDOV und V. N. KOSYAKOV (25a). Bei einer Stromdichte von 20 mA/cm² wurden aus HNO₃-Lösung bei p_H=2,0 bis 2,5 99,6% von in unwägbaren Mengen vorliegendem Am abgeschieden.

B. Curium

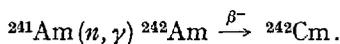
I. Einleitung

Im Gegensatz zu dem schon recht eingehend untersuchten Americium ist die bis heute verfügbare Information über das Element 96, das Curium, wesentlich spärlicher. Dies hat vor allem darin seinen Grund, daß auch die häufigsten der langlebigen Cm-Isotope, das ²⁴²Cm und ²⁴⁴Cm, nur in relativ kleinen Mengen — verglichen mit den langlebigen Am-Isotopen — zugänglich sind, und daß die Untersuchung infolge der sehr hohen spezifischen Aktivitäten (vgl. Tabelle 16) stark erschwert wird.

Das erste Isotop des Curiums, ²⁴²Cm, wurde im Sommer 1944 beim Beschuß von ~10 mg ²³⁹Pu mit 40 µA-Std 32 MeV-α-Teilchen aufgefunden (141), (179). Die Darstellungsreaktion ist die Reaktion



Die Entdecker nannten das Element Curium zu Ehren von PIERRE und MARIE CURIE analog zum Gadolinium, das nach JOHAN GADOLIN benannt ist. Das Curiumisotop 242, das durch die obige Reaktion entsteht, ist bequem durch die Reaktorbestrahlung von ²⁴¹Am zugänglich:



Auf diesem Wege konnte L. B. WERNER (212) bis (215) in seiner Dissertation erstmalig μg -Mengen von ^{242}Cm darstellen und isolieren.

^{242}Cm ist dasjenige Isotop, das in der Folgezeit in größerem Maßstabe hergestellt und für die meisten Untersuchungen an makroskopischen Mengen eingesetzt wurde. Eine gewisse Schwierigkeit bei seiner Untersuchung bietet die extrem hohe α -Aktivität ($\sim 7 \times 10^9$ α -Zerfälle/min/ μg), die sich sehr störend bemerkbar macht. Sie führt dazu, daß wäßrige Lösungen radiolytisch zersetzt werden, wobei die Radiolyseprodukte (z. B. H_2O_2) reaktionskinetische Studien sehr erschweren. Die Kristallgitter fester Verbindungen werden rasch zerstört, so daß Strukturuntersuchungen sehr erschwert werden. Die adiabatische Energieentwicklung infolge des α -Zerfalls beträgt 122 W/g; es ist daher so gut wie unmöglich, bei präzisen physikalischen Messungen eine exakte Temperaturkontrolle zu erzielen.

Glücklicherweise ist man in neuerer Zeit für das Arbeiten mit wägbaren Mengen nicht nur auf ^{242}Cm angewiesen. Es wurden nämlich noch zahlreiche weitere langlebige Curiumisotope aufgefunden (vgl. Tabelle 16), von denen insbesondere das 1950 von F. L. REYNOLDS, E. K. HULET u. K. STREET jr. (166) entdeckte ^{244}Cm von Wichtigkeit ist, das durch erschöpfende Bestrahlung von ^{239}Pu mit hohem Neutronenflux in mg-Mengen erhältlich ist und schon in größerem Umfange für präparative Zwecke eingesetzt wird.

II. Gewinnung des Curiums

1. Gewinnung von Curium 242

Curium 242, das in neuester Zeit als Energiequelle für Raumsatelliten eine gewisse technische Bedeutung erlangt hat (235) bis (238), wird nahezu ausschließlich durch Reaktorbestrahlung von ^{241}Am gewonnen. Das dabei anfallende Kernreaktionsprodukt enthält sehr erhebliche Mengen von α -Aktivität, herrührend von seinem Am- und Cm-Gehalt, daneben aber auch sehr viel β - und γ -Aktivität, die von Spaltprodukten stammt. Es ist daher erforderlich, die ersten Trennoperationen in einer heißen Zelle mit eingebauter Manipulorkammer auszuführen.

Alle Trennprozesse zur Gewinnung von Curium 242 zielen zunächst auf die Isolierung einer Am/Cm-Fraktion und Abtrennung der Spaltprodukte ab. Die Scheidung des Americiums vom Curium erfolgt dann durch Ionenaustauscher, Lösungsextraktion oder Fällung einer der beiden Komponenten. Im folgenden seien einige der in der Literatur beschriebenen Trennprozesse kurz skizziert. Wegen der Ausführung muß auf die Originalliteratur verwiesen werden.

L. B. WERNER (212) bis (215) in Berkeley ging bei der ersten Isolierung von ^{242}Cm wie folgt vor: Das im Hanford-Reaktor bestrahlte

Tabelle 16. Die bis 1961 bekannten Cm-Kerne¹

M	T _{1/2}	Erzeugung	Strahlung und Energie der Strahlung in MeV	Spezifische Aktivität	
				Curie/g	Zert./min/μg
²³⁸ Cm	2,5 Std	²³⁹ Pu (α, 5 n)	Elektroneneinfang 90 % 6,50 MeV α 10 %	5,3 · 10 ⁶	1,17 · 10 ¹³
²³⁹ Cm	2,9 Std	²³⁹ Pu (α, 4 n)	Elektroneneinfang γ: 0,185 MeV	4,52 · 10 ⁶	9,88 · 10 ¹²
²⁴⁰ Cm	26,8 Tage	²³⁹ Pu (α, 3 n)	α: 6,26 ± 0,02 MeV	2,03 · 10 ⁴	4,51 · 10 ¹⁰
²⁴¹ Cm	35 Tage	²³⁹ Pu (α, 2 n)	Elektroneneinfang 99 % α: 0,96 % α: 5,95 MeV	1,55 · 10 ⁴	3,44 · 10 ¹⁰
²⁴² Cm	162,5 Tage	²³⁹ Pu (α, n) ²⁴² Am (β ⁻)	α: 6,110 (73 %); 6,066 (26,3 %) γ: 0,04403 (0,039 %) (MeV) 0,1018 (3,5 · 10 ⁻³ %) 0,1576 (2,3 · 10 ⁻³ %)	3,32 · 10 ³	7,37 · 10 ⁸
²⁴³ Cm	28 Jahre	²⁴² Cm (n, γ)	α: 6,061 (1 %) 6,034 (5 %) 6,005 (0,9 %) 5,987 (6 %) 5,900 (0,1 %) 5,872 (0,5 %) γ: 0,106; 0,210; 0,228; 0,278; α: 5,801 (76,7 %) 5,759 (23,3 %) 5,661 (0,017 %) γ: 0,428	4,21 · 10 ¹	1,17 · 10 ⁸
²⁴⁴ Cm	17,59 ± 0,06 Jahre	²³⁹ Pu, vielfacher Neutroneneinfang		8,2 · 10 ¹	1,85 · 10 ⁸
²⁴⁵ Cm	9320 ± 280 Jahre	²³⁹ Pu, vielfacher Neutroneneinfang und β ⁻ -Zerfall	α: 5,36 (90 %) γ: 0,173 (14 %) ~ 0,13 (5 %)	1,04 · 10 ⁻¹	4,05 · 10 ⁸

^{246}Cm	5480 ± 170 Jahre	^{239}Pu , vielfacher Neutroneneinfang und β^- -Zerfall	α : 5,37	$3,64 \cdot 10^{-1}$	$4,89 \cdot 10^5$
^{247}Cm	$> 4 \cdot 10^7$ Jahre	^{239}Pu , vielfacher Neutroneneinfang und β^- -Zerfall	?	?	?
^{248}Cm	$4,7 \cdot 10^5$ Jahre	^{239}Pu , vielfacher Neutroneneinfang und β^- -Zerfall	α : 5,03 MeV	$3,07 \cdot 10^{-3}$	$6,81 \cdot 10^3$
^{249}Cm	64 min	$^{248}\text{Cm}(n, \gamma)$	β^- : 0,9 MeV	$1,16 \cdot 10^7$	$2,62 \cdot 10^{13}$
^{250}Cm	$\sim 2 \cdot 10^4$ Jahre	^{239}Pu , vielfacher Neutroneneinfang und β^- -Zerfall	Spontane Spaltung	$7,2 \cdot 10^{-2}$	

¹ Mehrzahl der Kerndaten nach D. STROMINGER, J. M. HOLLANDER u. G. T. SEABORG (Rev. Mod. Physics 30, 585, 1958). Halbwertszeiten von ^{246}Cm , ^{248}Cm und ^{249}Cm nach W. T. CRANE, S. FRIED u. A. L. HARKNESS (37). Spezifische Aktivitäten der letzten Spalte nach N. M. ISAAC u. J. W. WILKINS (112).

AmO_2 wurde in HNO_3 gelöst, in K_2CO_3 -Lösung eingetragen und mit Hypochlorit oxydiert, wobei die Hauptmenge des Am als AmO_2^+ -Carbonatkomplex fällt, während Cm und ein Teil des Am gelöst bleiben. Durch weiteres Fällen der überstehenden Lösung nach Zusatz von Pu als Träger für das Am gelang es, das Cm völlig frei von Am zu erhalten. Bei einem anderen Präparat im Rahmen der gleichen Arbeit wurde die Am/Cm-Trennung mit 0,25 M Citrat auf Dowex 50 bei pH 3,05 ausgeführt. Das Cm wurde aus den kombinierten Cm-Fractionen der mehrfach wiederholten Ionenaustauschertrennungen nach Zusatz von HCl erneut auf Dowex 50 adsorbiert und mit 0,25 M Citrat in ein kleines Flüssigkeitsvolumen desorbiert. Nach Eindampfen zur Trockne, Abrauchen mit HNO_3 und H_2SO_4 konnte aus der Lösung mit NH_3 $\text{Cm}(\text{OH})_3$ gefällt werden. Eventuell mitgeschlepptes Plutonium wurde in der Weise abgetrennt, daß mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ oxydiert und Cm mit HF gefällt wurde. Pu bleibt dabei als Plutonylsalz in Lösung. Das ausgefällte CmF_3 wurde mit einem Überschuß von NH_3 zu $\text{Cm}(\text{OH})_3$ umgesetzt und in HNO_3 gelöst. Durch mehrfaches Eindampfen mit HCl wurde das Nitrat zum Chlorid umgesetzt, dieses in Wasser gelöst und anwesendes Pb mit H_2S gefällt. Aus der überstehenden Lösung wurde erneut $\text{Cm}(\text{OH})_3$ gefällt und in HNO_3 zur Stammlösung gelöst.

Ein etwas anderes Verfahren zur Abtrennung von ^{242}Cm aus bestrahltem Am verwendet W. W. T. CRANE (53). Er löst das bestrahlte Oxyd in HNO_3 , fügt $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ als Träger zu und fällt die Hydroxyde mit NH_3 . Die

Hydroxyde werden in 1 M HNO_3 gelöst und (La, Am, Cm) F_3 mit 6 M HF gefällt. Die Fluoride wurden mit 10 M KOH bei 85°C zu den Hydroxyden umgesetzt, diese in 0,5 M HNO_3 gelöst, auf Dowex 50 aufgebracht und mit 12 M HCl eluiert, wobei La zurückbleibt. Die Trennung des Am von Cm erfolgte auf einer weiteren, auf 87° geheizten Dowex 50-Kolonnen mit 0,25 M Citratlösung bei $\text{pH}=3,5$. Die kombinierten Cm-Fractionen wurden auf $\text{pH}=1$ eingestellt, erneut an Dowex 50 adsorbiert, das Cm mit 12 M HCl eluiert, zur Trockne gedampft, in 1 M HCl gelöst und mit 6 M HF als CmF_3 gefällt. Ausbeute 90% des ursprünglich vorhandenen Cm.

Die Isolierung von ~ 800 mg ^{242}Cm beschrieben G. H. HIGGINS u. W. W. T. CRANE (104). Als Ausgangsmaterial diente über lange Zeit im Materials Testing Reactor bestrahltes, in 2 Al-Blöcken von je 50 g Gewicht eingeschlossenes ^{241}Am . Nach der Bestrahlung und dem Abklingen der Hauptmenge der Spaltprodukte bis auf eine Aktivität von etwa 10 Curie wurde das Targetmaterial in 400 g NaOH + 250 g NaNO_3 + 1600 ml H_2O bei 85° 2 Std digeriert. Dabei gehen Al und ein Teil der Spaltprodukte in Lösung, Cm und eventuell noch vorhandenes Am fallen als Hydroxyde aus. Der Hydroxydschlamm wurde in 600 ml 6 M HCl gelöst, mit 100 ml 11 M LiCl versetzt und eingedampft bis die LiCl-Konzentration der gesamten Lösung 11 M betrug. Durch Adsorption an einer Anionen-Austauschersäule (Dowex A 1 4×40 cm) und Elution mit 600 ml 11 M LiCl wurden die Spaltprodukte entfernt, das Cm mit 500 ml 12 M HCl von der Säule abgelöst, eingedampft, mit 800 ml H_2O aufgenommen und an eine Dowex 50-Säule von 4×40 cm adsorbiert. Durch Elution mit 800 ml Milchsäurelösung bei $\text{pH}=4$ wurden die restlichen Verunreinigungen entfernt. Das Cm wurde mit 400 ml Milchsäurelösung vom $\text{pH}=5$ von der Säule abgelöst, auf eine weitere Dowex 50-Säule (4×11 cm) aufgebracht, die Milchsäure mit 40 ml 16 M HNO_3 entfernt und das Cm mit 500 ml 12 M HCl eluiert, eingedampft und das entstehende, feste Cm-Salz gekapselt. Praktisch der gleiche Prozeß wird von der Martin Co. in Baltimore, Md. (136), (137) zur Gewinnung von g-Mengen ^{242}Cm aus 100 g-Mengen bestrahlten Americiums angewandt.

D. C. FEAY (97) geht von AmO_2 aus, das in Al gepreßt und mit hohem Flux längere Zeit bestrahlt war. Er löste die Preßlinge in konzentriertem KOH, wobei Am, Cm und Lanthanide als Oxyde oder Hydroxyde zurückbleiben. Der Oxyd-Hydroxydschlamm wurde in wasserfreiem HCl-Gas zu den Chloriden umgesetzt, eine Spur HNO_3 zugegeben und die in Wasser gelösten Chloride auf eine Dowex 1-Anionenaustauschersäule aufgebracht. Durch Eluieren mit 10 N HCl mit einer Spur HNO_3 wurde Cm, Am und einige Spaltprodukte von der Säule heruntergelöst, während Fe und Schwermetalle, sowie die Haupt-

menge der Spaltprodukte auf der Säule bleiben. Nach Einengen der Am-Cm-Lösung auf 30 ml wurde unter Kühlung weiteres HCl-Gas eingeleitet, bis die Lösung 13 M an HCl war. Durch Elution von einer wassergekühlten Dowex 50-Säule mit 13 N HCl wurden Am und Cm von Lanthaniden getrennt. Die Lösung, die nun nur noch Am und Cm enthielt, wurde eingedampft, um die Hauptmenge HCl zu entfernen, mit H₂O aufgenommen, auf 2 N HF eingestellt und 10 min digeriert. Die ausgefallenen Fluoride wurden in 1 N HNO₃ + gesättigtem H₃BO₃ gelöst und aus dieser Lösung mit NH₃ die Hydroxyde gefällt. Durch Oxydation des Am mit (NH₄)₂ S₂O₈ zu AmO₂²⁺ und anschließende Fällung des Cm als CmF₃ wurde das letztere vom Am getrennt und durch mehrfache Umfällung als Hydroxyd raffiniert.

2. Gewinnung von Curium 244 und höheren Curiumisotopen

S. G. THOMPSON, B. G. HARVEY, T. C. PARSONS u. G. R. CHOPPIN (196) lösen das bestrahlte Pu in HCl und fällen die Aktiniden und Lanthaniden als unlösliche Fluoride. Die Fluoridfällung wird in HNO₃/H₃BO₃ gelöst

Tabelle 17. Zusammensetzung von aus erschöpfend bestrahltem Plutonium isolierten Cm-Proben

	Präparat 1	Präparat 2	Präparat 3
Integrierte Gesamt-Neutronen-Intensität	4 · 10 ²¹	1 · 10 ²²	1,4 · 10 ²²
Eingesetzte ²³⁹ Pu-Menge (mg) . .	350	350	170
Pu-Menge in mg nach der Bestrahlung (Isotopengemisch)	~ 50	~ 20	~ 6
Cm-Ausbeute nach der Bestrahlung (mg)	~ 0,5	~ 3	~ 2,3
Cm α-Aktivität (Zpm)	~ 10 ¹²	~ 10 ¹²	~ 5 · 10 ¹¹
Isotopenzusammensetzung des gewonnenen Curiums in Mol-% (massenspektrometrische Werte)			
²⁴² Cm	16,8 ± 0,3	1,84 ± 0,04	0,68 ± 0,01
²⁴⁴ Cm	82,1 ± 0,3	95,51 ± 0,07	96,29 ± 0,03
²⁴⁵ Cm	0,93 ± 0,1	1,27 ± 0,04	1,14 ± 0,02
	- 0,02		
²⁴⁶ Cm	0,24 ± 0,01	1,36 ± 0,04	1,86 ± 0,02
²⁴⁷ Cm	- 0,004	0,016 ± 0,002	0,028 ± 0,003
			- 0,020

und aus dieser Lösung werden mit Ammoniak die Hydroxyde gefällt. Die Hydroxydfällung löst man in HCl-LiCl-Lösung, gibt sie auf eine Dowex 1-Säule und eluiert bei 87° mit 8,5 M LiCl. Dabei werden erst die Lanthaniden eluiert, gefolgt von einer Cm-Am-Cf-Fraktion, während Plutonium stark zurückgehalten wird. Die Cm-haltigen Fraktionen

werden miteinander kombiniert, als Hydroxyde mit NH_3 gefällt, in verdünntem HCl gelöst, an einer Dowex 50-Säule adsorbiert und mit α -Oxyisobutyrat eluiert.

Nahezu alle für die Isolierung von ^{243}Am beschriebenen Verfahren lassen sich auch auf die Gewinnung von ^{244}Cm übertragen. Man trennt zunächst eine Am/Cm-Fraktion ab, die dann in geeigneter Weise, etwa mit α -Oxyisobutyrat, aufgespalten wird.

Bei allen Pu-Bestrahlungen tritt nicht nur ^{244}Cm allein auf, sondern auch höhere Cm-Isotope, wie ^{245}Cm , ^{246}Cm , ^{247}Cm und ^{248}Cm . W. C. BENTLEY et al. (26) geben Werte für die Zusammensetzung von Curiumpräparaten, die aus erschöpfend im Materials Testing Reactor bestrahltem Plutonium stammen.

Tabelle 17 gibt diese Analysen, die massenspektrometrisch gewonnen wurden, wieder.

III. Das metallische Curium

1. Darstellung von Curiummetall

Metallisches Curium wurde erstmals 1951 von J. C. WALLMANN, W. W. T. CRANE und B. B. CUNNINGHAM (53), (205) erhalten. Die dabei verwendete Apparatur entsprach weitgehend der auch für Am benutzten (57), (204), (218). Als Ausgangsmaterial diente CmF_3 , das mit Ba im BeO -Tiegel reduziert wurde. Die Reduktionsbedingungen sind von W. W. T. CRANE (53) beschrieben worden. Bei zu hoher Temperatur (1380°C) wurde das entstehende Cm-Metall als dünner, an der Tiegelfwand haftender Film erhalten, bei zu niedriger Temperatur (1250°C) entstand ein schwammiges Metall. Die besten Ergebnisse wurden erhalten bei der Reduktion mit Ba-Dampf bei 1275°C und einer Reduktionsdauer von 45 sec. Anschließend wurde 45 sec bei 1100°C und 20 sec bei 960°C getempert. Unter diesen Bedingungen entsteht das Cm-Metall als kugelförmiger Regulus.

2. Eigenschaften von Curiummetall

Die Eigenschaften von Cm-Metall sind nur sehr wenig untersucht. Versuche, die Kristallstruktur zu bestimmen, waren bisher ohne Erfolg. Die Hauptschwierigkeit ist dabei, daß das bei der Reduktion anfallende Metall sehr schlecht kristallisiert ist und auch durch Tempern nicht ohne weiteres zur Rekristallisation zu bringen ist, da die hohe α -Aktivität das Kristallgitter zum Zusammenbruch bringt.

Für die Dichte von Cm-Metall fanden J. G. WALLMANN, W. W. T. CRANE und B. B. CUNNINGHAM (53), (205) einen Wert von 7 g/cm^3 . Der Wert erscheint außergewöhnlich niedrig und die Autoren erklären ihn dadurch, daß der zur Dichtebestimmung verwendete $4\text{ }\mu\text{g}$ -Regulus möglicherweise einen Hohlraum enthielt.

Metallisches Curium ist silberweiß und glänzend und ist etwa so duktil wie Pu. In trockener N_2 -Atmosphäre bleibt es einige Stunden blank, korrodiert aber innerhalb von 24 Std sehr stark. Diese Erscheinung hat ihre Ursache wahrscheinlich in der starken Selbsterhitzung infolge der α -Aktivität, wodurch die Korrosion in N_2 -Atmosphäre begünstigt wird.

IV. Spektrochemie des Curiums

1. Emissionsspektrum

Das Funkenspektrum von Curium im Bereich 3100 bis 4200 Å wurde erstmals 1947 von J. G. CONWAY und M. F. MOORE (50) gemessen. Sie bestimmten nach der Kupferfunkenmethode an einem von L. B. WERNER (212) bis (215) isolierten Präparat insgesamt 54 Linien. Diese ersten Ergebnisse wurden 1950 mit einer etwas präziseren Funkenanordnung revidiert und auf den Wellenlängenbereich 2500 bis 5000 Å erweitert (51). Insgesamt wurden die Wellenlängen von 20 Linien vermessen. Die Isotopenverschiebung im Spektrum von ^{242}Cm und ^{244}Cm wurde von J. G. CONWAY und R. D. McLAUGHLIN (49) gemessen. Sie untersuchten 182 Linien, von denen 148 eine Isotopenverschiebung zeigten. Die Verschiebung zeigt sowohl positive als auch negative Werte und geht bis zu einer Größe von $0,131 \text{ cm}^{-1}$.

Für die spektroskopische Identifizierung des Curiums sind die Linien mit den folgenden Wellenlängen besonders gut geeignet:

$$3908,2 \text{ \AA}; \quad 3903,9 \text{ \AA}; \quad 3473,1 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad 3426,5 \text{ \AA}.$$

Das Bogenspektrum von Curium wurde von J. G. CONWAY et al. (51) aufgenommen. Beobachtet wurden 3 Linien bei 2832,2; 3019,6 und 3943,7 Å. Auftretende Cyanbanden störten die Beobachtung des Bogenspektrums.

2. Röntgen-Emissionsspektrum

Eine direkte Bestimmung des Röntgenemissionsspektrums von Curium ist bisher in der Literatur nicht beschrieben. Lediglich bei Untersuchungen kernspektroskopischer Art (108) wurden die folgenden Linien der L -Serie des Curiums beobachtet, die im β -Zerfall des ^{242}Am zu Anregungszuständen von ^{242}Cm auftreten:

$$\begin{array}{lll} L_{\alpha_1} = 14,97 \text{ keV} & L_{\beta_1} = 19,47 \text{ keV} & L_{\gamma_1} = 22,79 \text{ keV} \\ L_{\alpha_2} = 14,75 \text{ keV} & L_{\beta_2} = 18,09 \text{ keV} & L_{\gamma_2} = 23,30 \text{ keV} \\ & & L_{\gamma_3} = 23,6 \text{ keV}. \end{array}$$

3. Absorptionsspektrum

Curium-(III). Die ersten Untersuchungen über das Absorptionsspektrum des dreiwertigen Curiums wurden an ^{242}Cm ausgeführt (53),

(212) bis (215). Bei diesen Untersuchungen wurde ein intensives Maximum in der Gegend von 3300 Å, sowie eine allgemeine Absorption im fernen UV jenseits von 3000 Å beobachtet, die dem Cm^{3+} zugeschrieben wurden. Bei Untersuchungen an festem $^{242}\text{CmF}_3$, die von D. C. FEAY (72) ausgeführt wurden, wurden jedoch ganz andere Absorptionslinien gefunden (vgl. Tabelle 18). W. T. CARNALL et al. (35), (36), die sehr sorgfältig die Absorption von Cm^{3+} in verschiedenen Lösungsmedien unter Verwendung von ^{244}Cm untersuchten, fanden, daß die Absorption im fernen UV zeitlich veränderlich ist und nicht von der Konzentration an Cm abhängt. Offenbar wird sie durch radiolytische Zersetzungsprodukte verursacht, die in wäßriger Lösung infolge der α -Strahlung des Curiums gebildet werden. Bei der Verwendung von ^{244}Cm ist dieser Effekt naturgemäß geringer als bei ^{242}Cm , so daß Spektren, die unter Verwendung von ^{244}Cm gemessen wurden, weit weniger überdeckt sind. W. T. CARNALL et al. (35), (36) fanden in 1,3 M HClO_4 insgesamt 8 scharfe Absorptionslinien, die mit ihren Extinktionskoeffizienten in der Tabelle 18 zusammengestellt und den an festem CmF_3 gemessenen Linien gegenübergestellt sind. Die Linien aus beiden Messungen zeigen gute Übereinstimmung. Die Extinktion und die Form der einzelnen Linien hängt stark vom Medium ab und läßt Komplexbildung erkennen. Untersucht wurden folgende Lösungen:

HClO_4 (0,04 M; 1,3 M); HCl (0,99 M; 6 M; 9,7 M und 12 M)

HNO_3 (0,932 M; 8,0 M und 12 M), sowie H_2SO_4 (2,5 M; 9,2 M und 16,0 M).

Bei höherer Säurekonzentration treten — mit Ausnahme des HClO_4 -Systems — Veränderungen des Spektrums auf, ohne daß sich jedoch die Position der einzelnen Linien verschiebt. Die beobachteten Effekte lassen sich durch das Auftreten von Chloro- und Nitratokomplexen deuten.

Das Absorptionsspektrum von Cm^{3+} in festen LaCl_3 -Einkristallen wurde von J. G. CONWAY, J. C. WALLMANN, B. B. CUNNINGHAM u. G. V. SHALIMOFF (52) untersucht und 4 Linien gefunden (vgl. Tabelle 18). Wegen seiner Ausdeutung vgl. unten beim Fluoreszenzspektrum.

Das Absorptionsspektrum von Cm^{4+} an festem CmF_4 wurde von L. B. ASPREY und T. K. KEENAN (86) gemessen und dabei 11 scharfe Linien gefunden, die dem Cm^{4+} -Spektrum zugeordnet wurden. Die Beobachtung des Spektrums von gelöstem Cm^{4+} gelang 1961 T. K. KEENAN (119), als er festes CmF_4 bei tiefer Temperatur in 15 M CsF vorübergehend in Lösung halten konnte. Das Absorptionsspektrum der hellgelben Lösung zeigte 13 Linien, von denen sich 9 im Spektrum des festen CmF_4 wiederfinden. Die Linien sind in Tabelle 18 zusammengestellt.

Tabelle 18. Die Absorptionsspektren des Curiums

Ion	Wellenlänge	Extinktionskoeffizient	[Cm] mMol/l	Medium	Literatur
Cm ³⁺	2368			CmF ₃ fest	FEAY (72)
	2680			CmF ₃ fest	FEAY (72)
	2702	1,4		1,3 M HClO ₄	CARNALL (36)
	2774			CmF ₃ fest	FEAY (72)
	2770	2,5		1,3 M HClO ₄	CARNALL (36)
	2626			CmF ₃ fest	FEAY (72)
	2875	3,4		1,3 M HClO ₄	CARNALL (36)
	3740			CmF ₃ fest	ASPREY u. KEENAN (8)
	3754	28,9		1,3 M HClO ₄	CARNALL (36)
	3754	28,2	0,944	0,04 M HClO ₄	CARNALL (35)
	3780			CmF ₃	ASPREY u. KEENAN (8)
	3811	32,7		1,3 M HClO ₄	CARNALL (36)
	3812	31,0	0,944	0,04 M HClO ₄	CARNALL (35)
	3950			CmF ₃	ASPREY u. KEENAN (8)
	3964	55,2		1,3 M HClO ₄	CARNALL (36)
	3965	52,9	0,944	0,04 M HClO ₄	CARNALL (36)
	4332	6,3		1,3 M HClO ₄	CARNALL (36)
	4490			CmF ₃	ASPREY u. KEENAN (8)
	4543	3,8		1,3 M HClO ₄	CARNALL (36)
	Cm ³⁺	3835		~185 µg CmCl ₃ in 183 mg LaCl ₃	CmCl ₃ in
3830			LaCl ₃ -Ein-		
3787			kristall		
3776					
Cm ⁴⁺	3310				
	3380				
	3506			15 M CsF	KEENAN (119)
	3565				
	3830				
Cm ⁴⁺	3865			festes CmF ₄	ASPREY u. KEENAN (8)
	4010			festes CmF ₄	ASPREY u. KEENAN (8)
	4118			festes CmF ₄	ASPREY u. KEENAN (8)
	4504			festes CmF ₄	ASPREY u. KEENAN (8)
	4514	160		15 M CsF	KEENAN (119)
	4607			festes CmF ₄	ASPREY u. KEENAN (8)
	4620			15 M CsF	KEENAN (119)
	6730			festes CmF ₄	ASPREY u. KEENAN (8)
	6650			15 M CsF	KEENAN (119)
	6960			festes CmF ₄	ASPREY u. KEENAN (8)
	6960			15 M CsF	KEENAN (119)
	7650			festes CmF ₄	ASPREY u. KEENAN (8)
	7820			15 M CsF	KEENAN (119)
	7915			festes CmF ₄	ASPREY u. KEENAN (8)
	8000			15 M CsF	KEENAN (119)
	8560			festes CmF ₄	ASPREY u. KEENAN (8)
	8640	130		15 M CsF	KEENAN (119)
9100			festes CmF ₄	ASPREY u. KEENAN (8)	
9100			15 M CsF	KEENAN (119)	
10975			festes CmF ₄	ASPREY u. KEENAN (8)	
16120			festes CmF ₄	ASPREY u. KEENAN (8)	

4. Fluoreszenz- und Lumineszenzspektren

Das Fluoreszenz- und Lumineszenzspektrum von Cm^{3+} wurde von J. G. CONWAY et al. (52) in einem Einkristall von LaCl_3 beobachtet. Die Anregung konnte sowohl durch UV-Licht als auch durch die α -Aktivität des Curiums ausgelöst werden. Die Radiolumineszenz ist so stark, daß sie im Spektrographen beobachtet werden kann. Im einzelnen wurden die in Tabelle 19 angegebenen Linien beobachtet.

Aus dem Lumineszenzspektrum und dem Absorptionsspektrum im LaCl_3 -Einkristall lassen sich gewisse Aussagen über die auftretenden Elektronenzustände machen. Der Grundzustand von Cm^{3+} ist $^8\text{S}_{7/2}$,

wobei die Aufspaltung durch das hexagonale Kristallfeld des LaCl_3 unbedeutend ist. Die beobachtete Multiplettstruktur rührt daher von der Kristallfeldaufspaltung angeregter Zustände her. Die Dreikomponentengruppe bei 4600 \AA stammt aus einem Niveau mit $J = \frac{5}{2}$, die Vierkomponentengruppe bei 4000 \AA von einem Niveau mit $J = \frac{7}{2}$. Die in der Absorption beobachteten beiden Dubletts rühren wahrscheinlich von Niveaus mit $J = \frac{3}{2}$ her.

Tabelle 19. Fluoreszenz- und Lumineszenzspektrum des Curiums.

λ	J	Term
4606	5/2	$^6\text{P}_{5/2}$
4603		
4588		
4001	7/2	$^6\text{P}_{7/2}$ oder $^6\text{I}_{7/2}$
3995		
3990		
3984		

V. Chemische Eigenschaften des Curiums

1. Verbindungen des Curiums

Feste Curiumverbindungen sind bisher nur in geringer Zahl bekanntgeworden. Dies hat einmal seinen Grund darin, daß nur verhältnismäßig wenige Forscher bislang die Möglichkeit hatten, mit dem seltenen Curium zu arbeiten, zum anderen macht die Darstellung reiner Verbindungen Schwierigkeiten, weil die hohe α -Aktivität der bisher für solche Zwecke eingesetzten Curiumisotopen 242 und 244 zur raschen Zerstörung führt. Es hat sich gezeigt, daß selbst manche Verbindungen, die mit ^{242}Cm nicht darstellbar sind, mit ^{244}Cm erhalten werden können. Beispiele werden in der folgenden Zusammenstellung der Verbindungen noch aufgeführt.

a) **Curium und Sauerstoff.** *Curium-(III)-oxyd*, Cm_2O_3 entsteht beim Erhitzen von Curium-(IV)-Oxyd im Hochvakuum bei 600°C (10) als weiße oder gelblichweiße Substanz. Es kristallisiert kubisch mit einer Gitterkonstante $a_0 = 5,50 \pm 0,01 \text{ \AA}$ für die Pseudozelle. Auch bei der thermischen Zersetzung von Cm-Oxalat scheint dieses Oxyd zu entstehen (9). Cm_2O_3 schmilzt in der Gegend von 1500°C und kann zu keramischen Formstücken verarbeitet werden. $^{242}\text{Cm}_2\text{O}_3$ hat in letzter

Zeit technische Bedeutung erlangt als Wärmequelle für die Thermobatterien in den SNAP-Reaktoren¹ der amerikanischen Satelliten (235) bis (238). Das $^{242}\text{Cm}_2\text{O}_3$ nimmt infolge des α -Zerfalls durch Selbsterhitzung eine hohe Temperatur an, die durch Thermoelemente in elektrischen Strom umgewandelt wird und zum Betrieb kleinerer elektronischer Geräte in den Satelliten dienen kann (136), (235) bis (238).

Curium-(IV)-oxyd, CmO_2 entsteht beim Verglühen von Cm-Salzen, wie $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$ an der Luft oder im Sauerstoffstrom als schwarze Substanz (10). Auch beim Erhitzen von Cm_2O_3 im Sauerstoffstrom auf 650°C und langsames Abkühlen bildet es sich (10). CmO_2 ist kubisch mit der Gitterkonstante $a_0 = 5,372 \pm 0,003 \text{ \AA}$ und kristallisiert im Fluoritgitter. Die hohe Stabilität dieses Gittertyps dürfte für die Stabilisierung von Cm^{4+} in dieser Verbindung verantwortlich sein. L. B. WERNER (212) bis (215) beschreibt die Darstellung von „ Cm_2O_3 “ durch Erhitzen des Nitrats im Pt-Tiegel.

Die von ihm beschriebenen Eigenschaften und die Darstellungsweise deuten jedoch darauf hin, daß es sich hier wohl um CmO_2 gehandelt hat.

Curium-(III)-hydroxyd, $\text{Cm}(\text{OH})_3$ fällt aus Cm-III-Lösungen mit NH_3 als gelblichweißer, schleimiger Niederschlag, der in Säuren leicht löslich ist (212) bis (215).

b) Curium und Fluor. *Curium-(III)-fluorid*, CmF_3 fällt aus Cm-III-Lösungen mit HF als weißer Niederschlag (212) bis (215). Durch Erhitzen im Pt-Tiegel auf 200°C läßt sich daraus das wasserfreie Salz

Tabelle 20. Löslichkeit von CmF_3 [Nach C. D. FEAY (72)]

$[\text{HF}_2^-]$	$T^\circ\text{C}$	Löslichkeit von CmF_3 , mg/l	Löslichkeitsprodukt	Dissoziationskonstante des gelösten CmF_3
$1,015 \cdot 10^{-1}$	0	1,651		
$1,015 \cdot 10^{-2}$	0	3,655	$6,03 \cdot 10^{-6}$	$1,36 \cdot 10^{-4}$
$1,015 \cdot 10^{-3}$	0	15,29		
$1,00 \cdot 10^{-1}$	23	3,515		
$1,10 \cdot 10^{-2}$	23	7,887	$1,223 \cdot 10^{-5}$	$1,250 \cdot 10^{-4}$
$1,00 \cdot 10^{-2}$	23	8,348		
$1,00 \cdot 10^{-3}$	23	51,40		
$1,015 \cdot 10^{-1}$	47	4,77	$1,773 \cdot 10^{-5}$	$4,31 \cdot 10^{-5}$
$1,015 \cdot 10^{-2}$	47	8,47		

gewinnen. Die Kristallstruktur wurde von F. H. ELLINGER (9) untersucht. CmF_3 kristallisiert hexagonal im LaF_3 -Gitter mit $a_0 = 4,04 \pm 0,01 \text{ \AA}$ und $c_0 = 7,22 \pm 0,02 \text{ \AA}$. C. D. FEAY (72) bestimmte die Löslichkeit von CmF_3 in Wasser und erhielt die in Tabelle 20 zusammengestellten Daten.

¹ SNAP = System for Nuclear Auxiliary Power.

Aus den gemessenen Gleichgewichtskonstanten leiteten die Autoren folgende thermodynamische Daten ab:

$$\begin{aligned} \text{Lösungswärme: } \Delta H_{296} &= + 3,99 \text{ kcal/Mol.} \\ \text{Lösungsentropie: } \Delta S_{296} &= - 9,2 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad.} \\ \text{Freie Energie } \Delta F_{296} &= + 6,66 \text{ kcal/Mol.} \end{aligned}$$

Für die Entropie von CmF_3 (fest) wurde der Wert $28,1 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad}$ gefunden.

Die magnetische Suszeptibilität von CmF_3 wurde von W. W. T. CRANE, J. C. WALLMANN und B. B. CUNNINGHAM (53), (205) gemessen. Für die molare magnetische Suszeptibilität wurde der Wert von

$$- 22500 \pm 4000 \text{ c. g. s. Einheiten}$$

in einer Umgebung von 295° K und ein Wert von

$$- 58000 \pm 600 \text{ c. g. s. Einheiten}$$

in einer Umgebung von 77° K gemessen. Da $^{242}\text{CmF}_3$ verwendet wurde, dürfte jedoch infolge der radioaktiven Selbsterhitzung die Präparatentemperatur sehr viel höher liegen. Innerhalb der Fehlergrenze liegt die Suszeptibilität von CmF_3 in dem theoretisch für $5f^7$ Konfiguration erwarteten Bereich.

Curium-(IV)-fluorid, CmF_4 wurde von L. B. ASPREY, F. H. ELLINGER, SH. FRIED und W. H. ZACHARIASEN (11) durch Fluorierung von $^{244}\text{CmF}_3$ erhalten. Lufttrockenes, aus wäßriger Lösung gefälltes CmF_3 wurde in einem CaF_2 -Tiegel bei 400° C mit F_2 -Gas von 1 Atm 30 min lang fluoriert. CmF_4 ist von grünstichig-gelber Farbe und besitzt einen mittleren Brechungsindex $n=1,62$. Es kristallisiert monoklin und isomorph mit UF_4 , NpF_4 , PuF_4 und AmF_4 mit den folgenden Gitterkonstanten:

$$\begin{aligned} a_0 &= 12,45 \pm 0,06 \text{ \AA}; & b_0 &= 10,45 \pm 0,05 \text{ \AA}; \\ c_0 &= 8,16 \pm 0,05 \text{ \AA} \beta = 126^\circ \pm 30'. \end{aligned}$$

Der Ionenradius vom Cm^{4+} -Ion wurde zu $0,88 \text{ \AA}$ gefunden.

c) **Curium und Chlor.** *Curium-(III)-chlorid*, CmCl_3 wurde von SH. FRIED (87) und W. T. CARNALL et al. (37) aus Cm_2O_3 mit CCl_4 erhalten. Es ist ein weißes, sublimierbares, hygroskopisches Salz. Seine Eigenschaften sind noch wenig untersucht.

Curium-(III)-oxydchlorid, CmOCl bildet sich nach SH. FRIED (87) bei der Dampfphasenhydrolyse von CmCl_3 . Es ist noch nicht näher untersucht.

d) **Intermetallische Verbindungen des Curiums.** *System Curium-Beryllium.* Das System Curium-Beryllium wurde von O. J. C. RUNNALLS

u. Mitarb. (101), (172) untersucht als mögliches Grundmaterial für Neutronenquellen. In einer Cm-Be-Legierung werden 112 ± 3 Neutronen pro 10^6 α -Teilchen emittiert. Weitere Eigenschaften wurden bisher nicht untersucht.

2. Lösungsschemie des Curiums

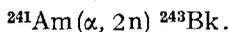
In seinen Lösungen tritt Curium bevorzugt dreiwertig auf und verhält sich dann wie ein typisches Lanthanidelement. Das Verhalten in Lösungen von HClO_4 , HNO_3 , HCl und H_2SO_4 wurde von W. T. CARNALL et al. (35), (36) eingehend mit Hilfe der Absorptionsspektren untersucht und dabei gefunden, daß bei höheren Säurekonzentrationen Komplexbildung auftritt. Über die Art der gebildeten Komplexe wird jedoch nichts ausgesagt. Curium-III-Lösungen sind farblos oder schwach gelblich gefärbt und leuchten im Dunkeln mit blauem Licht.

Die Darstellung von vierwertigem Curium in Lösung gelang 1961 T. K. KEENAN (119) durch Auflösen von CmF_4 in einer Lösung von 15 M CsF. Wahrscheinlich wird die Lösung durch Bildung von Komplexen wie CmF_5^- oder CmF_6^{2+} stabilisiert. Nur ^{244}Cm oder ein anderes, noch langlebigeres Isotop läßt sich für diesen Zweck verwenden. Selbst mit ^{244}Cm und bei $\geq 10^\circ\text{C}$ sind die gelben Lösungen nicht stabil, sondern zerfallen in einer Reaktion 1. Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstante von $1,3 \pm 0,2\%/ \text{min}$ in Übereinstimmung mit der Annahme, daß die Reduktion durch die α -Aktivität des Curiums ausgelöst wird. Bei einer Temperatur von 25° sind die Lösungen schon nach 20 min völlig zu Cm^{3+} reduziert.

C. Berkelium

I. Einleitung

Berkelium, Element 97, Symbol Bk, wurde am 19. Dez. 1949 von THOMPSON, GHIORSO und SEABORG (194) entdeckt. Sie erhielten es in Form des Nuklides ^{243}Bk beim Beschuß von ^{241}Am mit im Cyclotron beschleunigten α -Teilchen nach der Reaktion:



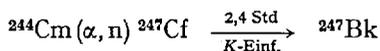
In Analogie zu seinem Elementhomologen Terbium, das nach der Stadt Ytterby in Schweden benannt ist, wurde das Element 97 nach dem Ort seiner Entdeckung, Berkeley, Calif., benannt.

Für die Darstellung in wägbaren Mengen ist das zuerst nachgewiesene Isotop ^{243}Bk infolge seiner kurzen Halbwertszeit von 4,5 Std nicht geeignet. In den auf die Entdeckung folgenden Jahren wurden jedoch, besonders durch die Arbeiten von HULET (110), eine Reihe weiterer Isotope entdeckt (vgl. Tabelle 21), von denen sich ^{247}Bk und ^{249}Bk für die Isolierung in wägbaren Mengen eignen.

Tabelle 21. Die bis 1961 bekannten Bk-Kerne

M	$T_{1/2}$	Erzeugung	Strahlung und Energie der Strahlung	Spezifische Aktivität	
				Curie/g	Zerf./min./g
243	4,6 Std	^{238}U (^{14}N ; 2p, 7n) ^{241}Am (α , 2n) ^{242}Cm (d, n) ^{247}Es (α) \rightarrow	Elektroneneinfang (99,9%) α (0,1%) α -Energien: 6,832 MeV (30%) 6,660 MeV (53%) 6,304 MeV (17%)	$2,9 \cdot 10^6$	$6,36 \cdot 10^{12}$
244	4,4 Std	^{241}Am (α , n) ^{249}Es (α) \rightarrow	Elektroneneinfang α α -Energie: 6,781 MeV	$2,9 \cdot 10^6$	$6,48 \cdot 10^{12}$
245	4,98 Tage	^{243}Am (α , 2n) ^{244}Cm (d, n) ^{242}Cm (α , p) ^{245}Cf (K) \rightarrow ^{249}Es (α) \rightarrow	Elektroneneinfang α α -Energien: 6,370 MeV (33%) 6,170 MeV (41%) 5,890 MeV (26%)	$1,07 \cdot 10^6$	$2,38 \cdot 10^{11}$
246	1,8 Tage	^{238}U (^{14}N ; 2p, 4n)	Elektroneneinfang	$3,0 \cdot 10^5$	$6,55 \cdot 10^{11}$
247	7000 Jahre	^{247}Cf (K) \rightarrow ^{251}Es (α) \rightarrow	Elektroneneinfang α -Energien: 5,67, 5,50 und 5,30 MeV	$2,07 \cdot 10^{-1}$	$3,21 \cdot 10^5$
248	23 Std	^{247}Bk (n, γ) ^{245}Cm (α , p) ^{246}Cm (α ; p, n) ^{252}Es (α) \rightarrow	β^- (70%) 0,65 MeV Elektroneneinfang (30%)	$7,90 \cdot 10^5$	$1,75 \cdot 10^{12}$
249	314 Tage	^{239}Pu (n, γ) 10 (β^-) 3 ^{238}U (n, γ) 11 (β^-) 4 ^{249}Cm (β^-) \rightarrow ^{253}Es (α) \rightarrow	β^- 114 keV α 5,417; 5,030 MeV	$1,67 \cdot 10^3$	$3,71 \cdot 10^9$
250	3,13 Std	^{249}Bk (n, γ)	β^- 1,9; 0,9 MeV	$3,89 \cdot 10^6$	$8,64 \cdot 10^{12}$

Das wegen seiner langen Halbwertszeit von ~ 7000 Jahren günstigste Isotop ^{247}Bk ist nur durch die Reaktionsfolge



zugänglich. Da bereits das Ausgangsmaterial ^{244}Cm recht selten ist und außerdem die (α, n) -Reaktion nicht mit hoher Intensität auftritt, war eine Isolierung von ^{247}Bk in wägbaren Mengen bisher nicht möglich, wenn sie auch im Grund genommen ausführbar erscheint. Wesentlich günstiger sind die Verhältnisse beim ^{249}Bk . Dieses Isotop entsteht bei der erschöpfenden Bestrahlung von ^{239}Pu , ^{242}Pu , ^{241}Am , ^{243}Am , ^{242}Cm und ^{244}Cm mit hohem Neutronenflux in solchen Mengen, daß eine Isolierung in wägbaren Mengen möglich ist. Auf diesem Wege wurden bereits μg -Mengen von ^{249}Bk gewonnen.

II. Gewinnung des Berkeliums

Alle bisher in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Gewinnung von reinem Berkelium zielen gleichzeitig auch auf die Gewinnung anderer Transcuriumnuklide ab. Sie werden daher z.T. auch bei diesen mitbehandelt (vgl. Abschnitt D, Californium).

1. Gewinnung von Berkelium aus bestrahlten „Napkin Rings“ (226)¹

Für die Gewinnung von Berkelium (und Californium) in wägbaren Mengen geben THOMPSON und MUGA (197) ein Verfahren an, das mit geringfügigen Abänderungen in Berkeley, Argonne, Chalk River und Harwell für diesen Zweck verwendet wird.

Die bestrahlten „napkin rings“ werden in einer NaOH-NaNO_3 -Lösung gelöst. Der Zusatz von NaNO_3 verhindert die Entwicklung von Wasserstoff und damit die Ausbildung eines explosiven Gasgemisches in der heißen Zelle. Ein Teil der Spaltprodukte und das Aluminium der „napkin rings“ gehen in Lösung, während die restlichen Spaltprodukte (vor allem seltene Erden), sowie die Aktiniden Pu, Am, Cm, Bk und Cf als unlösliche Hydroxyde ausfallen.

Der Hydroxydniederschlag wird ausgewaschen, in HCl gelöst (gegebenenfalls unter Zusatz von HF oder HNO_3 ; je nach der Art der Weiterverarbeitung). Aus der Lösung werden die Aktiniden und Lanthaniden mit HF als Fluoride gefällt, diese in $\text{HNO}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ gelöst und erneut als Fluoride gefällt. Durch mehrfaches Umfällen der Fluoride und Lösen in $\text{HNO}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ werden alle Verunreinigungen mit Ausnahme

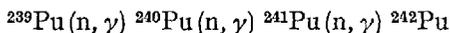
¹ „Napkin Rings“ = „Serviettenringe“. Bezeichnung für serviettenringförmige Bestrahlungskörper, die aus einer Legierung von 5 % Plutonium und 95 % Aluminium bestehen.

der Lanthaniden im wesentlichen abgetrennt. Die letzte Fluoridfällung wird in $\text{HNO}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ gelöst, aus der Lösung die Hydroxyde gefällt und diese in 6 bis 9 M HCl gelöst. Durch Zusatz von etwas NH_4NO_2 wird alles Pu zu Pu^{4+} oxydiert und die Lösung sodann auf eine Ionenaustauschersäule gegeben. Durch Elution mit ~ 8 M HCl lassen sich die Transplutoniumelemente (Am, Cm, Bk, Cf) eluieren, während das Pu als Chlorokomplex festgehalten wird. Das Plutonium kann von der Säule mit 6 bis 10 M HCl, die ein Reduktionsmittel, z.B. HJ enthält, heruntergelöst und rein gewonnen werden.

Die Gruppentrennung der Transplutoniumelemente von den noch anhaftenden Lanthaniden erfolgt nun am besten auf Dowex 50 Kationenaustauscherharz durch Elution mit alkoholischer gesättigter HCl. Zu diesem Zweck wird das Gemisch von Lanthaniden und Transplutoniumelementen auf ein möglichst kleines Volumen eingeeengt, mit HCl-Gas gesättigt und in möglichst schmaler Bande auf die Säule aufgeladen. Durch Elution mit alkoholischer HCl (20%iger Äthylalkohol, bei 0°C mit HCl gesättigt) werden nunmehr Lanthaniden und Transplutoniumelemente getrennt. Die Transplutoniumelemente erscheinen zuerst im Eluat. Sie werden auf eine weitere Dowex 50-Säule aufgeladen und bei 87°C und $\text{pH}=4,2$ mit 0,5 M Ammonium- α -oxyisobutyrat eluiert. Die Transplutoniumelemente erscheinen in der Reihenfolge Cf—Bk—Cm—Am am Ende der Säule und werden getrennt aufgefangen. Durch erneute Absorption an Dowex 50 bei $\text{pH}=1$ bis 2, Auswaschen der Säule 0,1 M HCl und Ablösen mit konzentrierter HCl können die einzelnen Transplutoniumelemente konzentriert werden. THOMPSON, MUGA und CUNNINGHAM (58), (193), (197) konnten nach diesem Verfahren aus 10 g ^{239}Pu , das 5 Jahre im Materials Testing Reactor mit einem Flux von 10^{14} Neutronen/sec \cdot cm^2 bestrahlt war, 0,6 μg Bk und 1,2 μg Cf isolieren.

2. Gewinnung von Berkelium aus im HFIR bestrahltem Plutonium (73)

Ein bereits an unwägbaren Mengen erprobtes Verfahren für die Gewinnung von Berkelium (und Californium) aus im HFIR (High Flux Isotope Reactor) bestrahltem Plutonium beschreiben R. E. LEUZE (124) und D. E. FERGUSON (73). Auch bei diesem Verfahren geht man von einer Plutonium-Aluminiumlegierung aus, die bis zu 99,9% igem Abbrand des Plutoniums bestrahlt wird. Die Legierung wird dann in HNO_3 gelöst und auf eine Anionenaustauschersäule gegeben. Dabei wird das während der Bestrahlung durch die Reaktionsfolge



gebildete ^{242}Pu auf der Säule als Nitratokomplex zurückgehalten, während Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm und die Lanthaniden-Spaltprodukte

durchlaufen. Die Lösung der Transplutoniumelemente, die bei dieser Operation anfällt, hat die in Spalte 1 der Tabelle 22 angegebene Zusammensetzung.

Tabelle 22. Zusammensetzung der bei der Gewinnung von Am und Cm-Zwischenprodukt anfallenden Lösungen

Bestandteil	1 Plutonium- Raffinat	2 Eingestellte Charge	3 Zugeführte Charge
Al ³⁺	0,775 M	2,6 M	2,34 M
HNO ₃	5,79 M	0,01 M	0,01 M
HF	0,03 M	0,01 M	0,01 M
Hg ²⁺	0,002 M	0,007 M	0,006 M
Fe ³⁺	0,018 M	0,06 M	0,05 M
Ni ²⁺	0,001 M	0,003 M	0,003 M
Seltene Erden	~0,5 g/l	~1,67 g/l	1,5 g/l
Am + Cm	0,53 Watt/l	1,43 Watt/l	1,43 Watt/l

Diese Lösung wird durch Destillation von überschüssiger Salpetersäure befreit und dann soweit mit Wasser verdünnt, daß die Al-Konzentration 2,6 M beträgt. Die Zusammensetzung entspricht dann in etwa der in Spalte 2 der Tabelle 22 angegebenen. Mittels Dampfstrahlpumpe wird die Lösung sodann über ein Sandfilter gepumpt. Dabei tritt eine 10 bis 14%ige Verdünnung ein bis auf die in Spalte 3 der Tabelle 22 angegebene Zusammensetzung. 15 Säulenvolumina dieser Lösung werden durch eine Anionenaustauschersäule gegeben, die mit Dowex 1 bis 10 X, 50 bis 100 mesh, beschickt ist. Man eluiert mit 5 Säulenvolumina 8 M LiNO₃-Lösung zunächst das Aluminium und die Schwermetalle. Anschließend werden Am, Cm und die Lanthaniden mit 0,65 HNO₃ von der Säule abgelöst. Die höheren Aktiniden bleiben beim Am und Cm. Die Lösung der Lanthaniden und Aktiniden wird nunmehr 0,1 M an HCl gemacht und die von der Säulentrennung her vorhandene Salpetersäure mit einem tertiären Amin extrahiert. Unter diesen Bedingungen bleiben die Lanthaniden und Aktiniden in der wäßrigen Phase. Durch Zusatz von LiCl stellt man die Lösung jetzt auf einen Gehalt von 11 M LiCl ein und extrahiert mit einer 0,6 M Lösung von Alamin 336¹ (23), (24) in Diäthylbenzol. Dabei bleiben die Lanthaniden in der wäßrigen Phase, die Aktiniden gehen in die organische Phase, aus der sie mit 5 N HCl zurückextrahiert werden können. Die bei den vorbeschriebenen Trennoperationen anfallenden Aktiniden ²⁴²Pu, Am und Cm werden nun als Oxalate oder Hydroxyde gefällt, zu den Oxyden verglüht, mit Al-Pulver zusammengesintert und die erhaltenen Preßlinge, deren jeder ~10 g ²⁴²Pu oder Am, Cm-Gemisch enthält, erneut mit einem Flux von 3×10^{15} Neutronen/cm² · sec im HFIR bestrahlt (73).

¹ Alamin 336 = ein Gemisch verschiedener tertiärer Octyl- und Decylamine.

Die bestrahlten Preßlinge werden in HCl gelöst, mit LiCl auf 11 M LiCl eingestellt und erneut mit Alamin 336 extrahiert. Aus der organischen Phase werden die Aktiniden mit 1 M HCl zurückextrahiert und diese Lösung mit 2-Äthylhexylphenylphosphinsäure¹ extrahiert. Dabei gehen Bk, Cf, Es und Fm in die organische Phase, während Am und Cm zurückbleiben und nach entsprechender Aufbereitung erneut bestrahlt werden können. Aus der organischen Phase werden die Transuriumelemente mit 4 N HCl zurückextrahiert. Versetzt man diese Lösung mit HNO₃, bis der HNO₃-Gehalt 10 M beträgt und oxydiert mit Bromat, so wird Bk zu Bk⁴⁺ oxydiert und kann mit Bis-(2-äthyl-hexyl)-phosphorsäure² selektiv extrahiert werden (157). Die wäßrige Phase, die die höheren Aktiniden Cf, Es und Fm enthält, kann dann durch Elution mit α -Oxyisobutyrat auf die einzelnen Elemente aufgearbeitet werden.

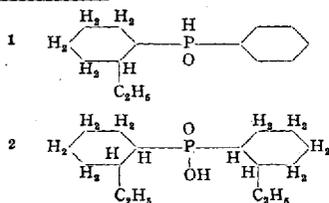
Die einzelnen Phasen des von LEUZE u. Mitarb. (23), (24), (124) vorgeschlagenen Trennungsganges wurden bereits an unwägbareren Mengen erprobt. Der erste Teil (Gewinnung von ²⁴²Pu, Am und Cm) wurde großtechnisch erprobt. Bei der Bestrahlung von 10 kg ²³⁹Pu in den Reaktoren von Savannah River wurden insgesamt 600 g ²⁴²Pu, sowie 300 g eines Gemisches von Am und Cm erzeugt und nach diesem Verfahren abgetrennt.

III. Spektrochemie des Berkeliums

Über Versuche, Spektren von Berkelium zu messen, berichtet B. B. CUNNINGHAM (58), (60). Er untersuchte das Absorptionsspektrum einer Lösung von 0,6 μ g ²⁴⁹Bk in einer Spezialküvette von 100 mm Länge und 0,3 mm Durchmesser. Es zeigte sich, daß im sichtbaren Bereich von 4500 bis 7500 Å keine Absorptionslinien mit einem molaren Extinktionskoeffizient > 20 auftreten. Bk³⁺-Salze dürften also nur sehr schwach farbig sein. Über sonstige Spektren des Berkeliums ist bisher nichts bekanntgeworden.

IV. Chemische Eigenschaften des Berkeliums

Über die Chemie des Berkeliums liegen bisher nur einige Untersuchungen an unwägbareren Mengen in wäßriger Lösung vor. Wasserfreie Verbindungen sind bisher in der Literatur nicht beschrieben. Die bisher



bekanntgewordenen Befunde über das Verhalten des Berkeliums in wäßriger Lösung stammen von THOMPSON, CUNNINGHAM und SEABORG (198). Sie untersuchten die Mitfällung von Bk an $Zr_3(PO_4)_4$ und $Ce(JO_3)_4$ in verschieden stark oxydierenden Medien. Tabelle 23 gibt die Ergebnisse dieser Versuche wieder. Die Ergebnisse zeigen, daß Bk^{3+} sich durch $Cr_2O_7^{2-}$ oder BrO_3^- zu Bk^{4+} oxydieren läßt, nicht hingegen durch Cl_2 oder Br_2 . Durch Mitfällung an Zr-Phenylarsonat konnte sichergestellt werden, daß der mit $Zr_3(PO_4)_4$ fällbare höhere Oxydationszustand des Berkeliums Bk^{4+} ist. Durch Untersuchung der prozentuellen Oxydation von Bk^{3+} zu Bk^{4+} in einem Ce^{3+}/Ce^{4+} -System in Abhängigkeit vom Ce^{3+}/Ce^{4+} -Verhältnis konnte das Normalpotential der Reaktion



zu $-1,62 \pm 0,06$ V bestimmt werden.

Tabelle 23. Das Redoxverhalten von unwägbaren Mengen Berkelium in verschiedenen Medien. [Nach THOMPSON, CUNNINGHAM und SEABORG (198)]

Bedingungen	Mitfällung %	Träger
3 M HCl, reduziert mit Zn-Amalgam	5	$Zr_3(PO_4)_4$
3 M HCl, Br_2 -gesättigt, 75° C, 15 min	5	$Zr_3(PO_4)_4$
3 M HCl, Cl_2 -gesättigt, 75° C	5	$Zr_3(PO_4)_4$
3 M HNO_3 , 75° C, 5 min	5	$Zr_3(PO_4)_4$
3 M HNO_3 , 0,1 M $NaBrO_3$, 0,2 M H_2PO_4 , 75° C, 5 min . .	85	$Zr_3(PO_4)_4$
7 M HNO_3 , 0,1 M $NaBrO_3$, 25° C, 5 min	88	$Zr_3(PO_4)_4$
5 M HNO_3 , 0,1 M $Na_2Cr_2O_7$, 75° C, 15 min	89	$Zr_3(PO_4)_4$
Nach der Fällung noch 15 min auf 75° C gehalten		
0,015 M Ce^{4+} , 0,015 M Ce^{3+} , 8 M HNO_3 , 75° C, 5 min . .	56	$Ce(JO_3)_4$
0,015 M Ce^{4+} , 0,006 M Ce^{3+} , 8 M HNO_3 , 75° C, 5 min . .	69	$Ce(JO_3)_4$
0,015 M Ce^{4+} , 8 M HNO_3 , 75° C, 5 min	80	$Ce(JO_3)_4$

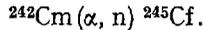
V. Magnetochemie des Berkeliums

CUNNINGHAM bestimmte mit Hilfe einer Quarzpendelwaage (58), (59), (60) die magnetische Suszeptibilität von Bk^{3+} an 0,23 μg Bk-III-Salz, das an einer einzigen Ionenaustauscherperle von 50 μg Gewicht absorbiert war. Aus der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilitätswerte wurde für Bk^{3+} ein magnetisches Moment von $\sim 8,7$ Bohrschen Magnetonen erhalten. Dieses magnetische Moment, das eine Genauigkeit von etwa 10% besitzt, deutet darauf hin, daß Berkelium ein Glied einer „f“-Übergangsreihe ist und daß keine Dämpfung des Bahndrehimpulses in kondensierter Phase auftritt. Dieser Befund bestätigt die Annahme, daß auch Berkelium ein „echtes“ Aktinidenelement im Sinne SEABORGs ist.

D. Californium

I. Einleitung

Californium, Element 98, Symbol Cf, nach dem US-Staat Californien benannt, wurde am 9. Februar 1950 von THOMPSON, STREET, GHIORSO und SEABORG (199) entdeckt. Sie erhielten das Isotop ^{245}Cf beim Beschuß von ^{242}Cm mit 35 MeV- α -Teilchen im 60 inch Cyclotron nach der Gleichung:



^{245}Cf ist ein α -Strahler von 44 min Halbwertszeit. Aus diesem Grund ist es für die Isolierung in wägbaren Mengen nicht geeignet. Durch die erschöpfende Bestrahlung von Plutonium mit hohem Neutronenflux können jedoch zahlreiche weitere, z. T langlebige Isotope des Californiums erhalten werden, die für eine Isolierung in wägbaren Mengen in Frage kommen. Tabelle 24 gibt eine Übersicht über die bis Ende 1961 bekanntgewordenen Californiumisotopen.

II. Gewinnung des Californiums (73), (85), (96)

Für die Gewinnung des Californiums kommen die gleichen Verfahren in Betracht, die bereits beim Berkelium behandelt wurden. Bei einem höheren Gehalt an Californium- (und Einsteinium-) -Nukliden tritt jedoch eine erhebliche Komplikation auf: Einige Nuklide dieser Elemente zeigen nämlich spontane Spaltung und emittieren infolgedessen Neutronen. Dies gilt besonders für das bei der erschöpfenden Bestrahlung von Plutonium mit besonders hoher Ausbeute entstehende ^{252}Cf , das für spontane Spaltung nur eine Halbwertszeit von 66 Jahren besitzt und infolgedessen $\sim 2 \cdot 10^8$ Neutronen/min $\cdot \mu\text{g}$ emittiert. Man muß bei Arbeiten mit einem Material, das erhebliche Mengen dieses Nuklids enthält, daher besondere Neutronenschutzmaßnahmen verwenden. HOWE, PARSONS und MILES (109) haben eine ganz aus Wassertanks bestehende Schutzzelle konstruiert, die es erlaubt, derartige Präparate gefahrlos zu handhaben.

FRIED und SCHUMACHER (85), (86) haben in dieser Zelle im Jahre 1961 μg -Mengen Berkelium, Californium und Einsteinium nach folgendem Verfahren isoliert: Sie gingen aus von 120 mg eines Curium-Isotopengemisches, das die in Spalte 1, Tabelle 25, angegebene Zusammensetzung aufwies.

Dieses Präparat wurde mit einem Flux von $5 \cdot 10^{14}$ Neutronen/sec $\cdot \text{cm}^2$ so lange bestrahlt, bis es einen integrierten Flux von $\sim 2,4 \cdot 10^{22}$ Neutronen/cm 2 aufgenommen hatte. Anschließend wurde das bestrahlte Präparat wie folgt aufgearbeitet: Der Al-Bestrahlungsbehälter wurde in NaOH-NaNO $_3$ -Lösung gelöst und die überstehende Lösung, die Al

Tabelle 24. Die bis 1961 bekannten Cf-Kerne

M	$T_{\frac{1}{2}}$	Erzeugung	Strahlung und Energie der Strahlung	Spezifische Aktivität	
				Curie/g	Zert./min/ μ g
244	25 min	^{238}U (^{14}N ; 8 n, p) ^{238}U (^{16}O ; 10 n, 2 p) ^{244}Cm (α , 4 n)	α 7,170 MeV	$3,08 \cdot 10^7$	$6,85 \cdot 10^{13}$
245	45 min	^{238}U (^{12}C , 6 n) ^{238}U (^{14}N ; 7 n, p) ^{242}Cm (α , n)	α 7,110 MeV (30%) Elektroneneinfang (70%)	$1,71 \cdot 10^7$	$3,87 \cdot 10^{13}$
246	40,6 Std	^{238}U (^{12}C , 4 n) ^{238}U (^{14}N ; 6 n, p) ^{248}Cm (α , n) ^{244}Cm (α , 2 n) ^{250}Fm (α) \rightarrow	α , γ , Spontane Spaltung α -Energien: 6,753 MeV (78%) 6,711 MeV (22%) \sim 6,600 MeV (0,08%)	$3,54 \cdot 10^5$	$7,93 \cdot 10^{11}$
247	2,5 Std	^{238}U (^{14}N ; 5 n, p) ^{244}Cm (α , n) ^{247}Es (El. Einf.) ^{251}Fm (α) \rightarrow	Elektroneneinfang	$5,1 \cdot 10^6$	$1,13 \cdot 10^{13}$
248	225 Tage	^{238}U (^{14}N ; 4 n, p) ^{245}Cm (α , n) ^{248}Bk (β^-) \rightarrow ^{248}Es (El. Einf.) ^{252}Fm (α) \rightarrow	α 6,260 MeV	$2,34 \cdot 10^3$	$4,68 \cdot 10^9$
249	470 Jahre	^{239}Pu (n, γ) 10 (β^-) 6 ^{249}Bk (β^-) \rightarrow ^{249}Es (El. Einf.) ^{253}Fm (α) \rightarrow	α , γ , Spontane Spaltung α -Energien: 6,194 MeV (1,9%) 6,139 MeV (1,1%) 6,072 MeV (0,4%) 5,990 MeV? (0,08%?) 5,941 MeV (3,3%) 5,898 MeV (1,2%) 5,842 MeV (3,0%) 5,808 MeV (83,7%) 5,778 MeV? (0,5%?) 5,749 MeV (4,4%) 5,687 MeV (0,4%) γ -Energien (keV): 394, 340, 255, 107 und 50	3,05	$8,86 \cdot 10^6$
250	9,5 Jahre	^{239}Pu (n, γ) 11 (β^-) 6 ^{244}Cm (n, γ) 6 (β^-) 2 ^{249}Bk (n, γ) ^{250}Bk (β^-) ^{250}Es (El. Einf.) ^{254}Fm (α) \rightarrow	α , γ , Spontane Spaltung α -Energien: 6,025 MeV 5,980 MeV γ -Energie: 42,9 keV	$1,31 \cdot 10^2$	$2,91 \cdot 10^8$
251	\sim 800 Jahre	^{239}Pu (n, γ) 12 (β^-) 6 ^{255}Fm (α) \rightarrow ^{251}Es (El. Einf.)		1,78	$3,95 \cdot 10^8$
252	2,55 Jahre [60 Jahre für Spaltung]	^{239}Pu (n, γ) 13 (β^-) 6 ^{252}Es (El. Einf.)	α , Spontane Spaltung α -Energien: 6,115 MeV (84,5%) 6,070 MeV (15,5%)	$6,5 \cdot 10^2$	$1,24 \cdot 10^9$ $2 \cdot 10^8$ Neutronen/ min \cdot μ g
253	17 Tage	^{239}Pu (n, γ) 14 (β^-) 6	β^-	$2,87 \cdot 10^4$	$6,74 \cdot 10^{10}$
254	56,2 Tage	^{254}Es (El. Einf.)	Spontane Spaltung	$9,4 \cdot 10^3$	$2,03 \cdot 10^{10}$

und einen Teil der Spaltprodukte enthielt, verworfen. Der feste, aus den Hydroxyden von Spaltprodukten (insbesondere Lanthaniden) und Aktiniden bestehende Niederschlag wurde mehrmals ausgewaschen, abzentrifugiert und die Waschlöslichkeit verworfen. Die gewaschenen Hydroxyde löste man in 6 M HCl, fügte Fe^{3+} als Träger zu und fällte mit NH_3 . Der Niederschlag, der die Lanthaniden, Aktiniden und einen Teil der Spaltprodukte enthält, wurde in 0,1 M HCl gelöst. Diese Lösung wurde sodann an einem Kationenaustauscherharz (Dowex 50) absorbiert und mit 2 M HCl eluiert. Dadurch werden Fe und ein Teil der Spaltprodukte entfernt. Die Lanthaniden bleiben bei den Aktiniden. Lanthaniden und Aktiniden löst man gemeinsam mit 6 M HCl von der Säule herunter. Die so erhaltene Lösung wurde zur Trockne gedampft, in 12 M LiCl aufgenommen und an Dowex 1 absorbiert. Durch Elution mit 10 M LiCl und fraktionsweises Auffangen gelang es, 4 Fraktionen voneinander zu trennen:

Tabelle 25. Isotopenzusammensetzung verschiedener Curium- und Californiumfraktionen.

[Nach FRIED u. SCHUMACHER (85), (86)]

	1 Target- material Zusammen- setzung At-%	2 Curium- produkt Zusammen- setzung At-%	3 Californium- produkt Zusammen- setzung At-%
^{243}Cm	—	0,7	—
^{244}Cm	89,35	81,81	—
^{245}Cm	1,22	0,833	—
^{246}Cm	8,89	15,9	—
^{247}Cm	0,29	0,547	—
^{248}Cm	0,25	0,914	—
^{249}Cf	—	—	5,01
^{250}Cf	—	—	12,34
^{251}Cf	—	—	3,91
^{252}Cf	—	—	78,12
^{253}Cf	—	—	0,58
^{254}Cf	—	—	0,04

Fraktion 1: Lanthaniden (Spaltprodukte).
Fraktion 2: Americium und Curium.
Fraktion 3: Berkelium.
Fraktion 4: Californium, Einsteinium und Fermium.

Die Fraktion 1 wurde verworfen. Aus Fraktion 2 wurde das Am und Cm in herkömmlicher Weise (vgl. die Abschnitte über Am- und Cm-Isolierung) abgetrennt. Die Curiumfraktion bestand aus etwa 90 mg eines Gemisches von Curiumisotopen. Die Zusammensetzung findet sich in Tabelle 26, Spalte 2 angegeben.

Die Fraktion 3, die das Berkelium enthielt, wurde nach dem Verfahren von PEPPARD u. Mitarb. (157) durch Extraktion weiter gereinigt. Es konnten daraus 1,5 μg ^{249}Bk isoliert werden. Dies ist eine wesentlich geringere Menge, als man auf Grund der Wirkungsquerschnitte der zu ^{249}Bk führenden Reaktionen erwarten sollte. Die Fraktion 4, die das Californium, Einsteinium und Fermium enthielt, wurde erneut mit Fe^{3+} als Träger versetzt, mit NH_3 gefällt, abzentrifugiert und der Niederschlag in 6 M HCl gelöst. Diese Lösung wurde zur Trockne gedampft, in

0,05 M HCl gelöst, an Dowex 50 absorbiert und mit α -Oxyisobutyrat eluiert. Das Eluat wurde in drei Fraktionen gespalten:

Fraktion 4.1: Fermium.

Fraktion 4.2: Einsteinium.

Fraktion 4.3: Californium.

Durch nochmaliges Fraktionieren mit α -Oxyisobutyrat konnten die drei Fraktionen weiter gereinigt werden. Aus der Californiumfraktion wurde ein Präparat erhalten, dessen Zusammensetzung in Tabelle 26, Spalte 3, angegeben ist. Gewichtsmäßig enthielt dieses Präparat 29,5 μg ^{252}Cf (aus Messungen der Spaltaktivität und aus der α -Impulsanalyse).

Die Einsteiniumfraktion lieferte 0,289 μg ^{253}Es . Weiteres ^{253}Es konnte beim Abmelken der Californiumfraktion erhalten werden.

III. Spektrochemie des Californiums

1. Emissionsspektrum des Californiums

J. G. CONWAY u. Mitarb. (48) bestimmten die wichtigsten Linien des Funkenspektrums von Californium unter Verwendung von 0,4 μg Cf mit Hilfe eines 3m-Gitterspektrographen bei einer Dispersion von 5,57 $\text{\AA}/\text{Bogenminute}$. Im Bereich 2000 ... 2500 \AA wurden keine Linien nachgewiesen, die dem Californium zugeschrieben werden können. Im Bereich 3700 \AA ... 4335 \AA wurden 14 Linien dem Californiumspektrum zugeordnet. Tabelle 26 gibt die Wellenlängen dieser Linien an.

Die bisherigen spektroskopischen Befunde deuten darauf hin, daß Cf^{3+} eine ähnliche Konfiguration besitzt wie sein Elementhomolog Dy^{3+} . Die Anregungszustände Cf I und Cf II dürften ähnliche Konfigurationen wie Dy I und Dy II besitzen, nämlich $5f^9 7s^2$ (Cf I) und $5f^9 7s$ (Cf II).

Das Emissionsspektrum des Californiums ist von besonderem Interesse im Hinblick auf die Vermutung, daß Californium in einigen Supernovae vorkommt und deren Abklingen bedingt. Ein Vergleich der Spektren der Supernovae IC 4182 und NGC 1003 mit dem von CONWAY u. Mitarb. (48) vermessenen Spektrum ergab jedoch keinerlei Ähnlichkeit. Dadurch wird jedoch das Vorhandensein von Cf in diesen Sternen nicht ausgeschlossen, denn die sehr unterschiedlichen Anregungsbedingungen müssen zur Ausbildung ganz verschiedener Spektren führen.

Tabelle 26. Bis zum Jahre 1961 bekannte Funkenlinien des Californiums.

[Nach CONWAY u. Mitarb. (48)]

Wellenlänge \AA	Relative Intensität
3706,4	3
3722,2	8
3724,5	4
3743,4	4
3785,6	9
3789,1	10
3844,5	2 breit
3851,6	2 breit
3893,1	9
4266,7	4
4283,8	5
4302,6	2
4307,7	3 breit
4335,2	5

2. Absorptions- und Lumineszenzspektrum

Der erste Versuch, das Absorptionsspektrum des Californiums zu messen, stammt von B. B. CUNNINGHAM (58), (59), (60), (193). In einer Absorptionszelle von 10 cm Länge und 0,3 mm Durchmesser (Volumen 8 μ l) konnte er bei Verwendung von $\sim 1 \mu\text{g Cf}^{3+}$ in HCl zwei breite Absorptionsbanden beobachten (in Tabelle 27 mit „c“ gekennzeichnet). Eine weitere Absorptionsbande konnte CUNNINGHAM im Spektrum einer

Tabelle 27. *Linien des Absorptions- und Lumineszenzspektrums von Californium*

Linie Nr.	Herkunft	Wellenlänge in Luft (Å)	Wellenzahl im Vakuum
1	a	3114	32100
2	b	3448	28990
3	b	3504	28530
4	b	3541	28230
5	b	3587	27870
6	a	4004	24970
7	a, b	4102	24370
8	a	4361	22920
9	a	4583	21810
10	a	5006	19970
11	a	5320	18790
12	d	5750	17390
13	a	5940	16830
14	a	6500	15380
15	a	7200	13890
16	c	7800	12820
17	c	8320	12020
18	a	8400	11900

mit Cf^{3+} beladenen Ionenaustauscherperle beobachten (in Tabelle 27 mit „c“ bezeichnet). Die dabei verwendeten Apparaturen wurden von CUNNINGHAM an mehreren Stellen beschrieben (58), (59), (60), (193).

Das Absorptionsspektrum und das Lumineszenzspektrum des Californiums in einem LaCl_3 -Einkristall wurde von CONWAY u. Mitarb. (47) untersucht. Die im Lumineszenzspektrum durch die Radioaktivität des verwendeten Californiums ($\sim 10\%$ ^{249}Cf , $\sim 50\%$ ^{250}Cf und $\sim 40\%$ ^{252}Cf) erregten Linien sind in Tabelle 27 mit „a“ gekennzeichnet, die von CONWAY u. Mitarb. beobachteten Absorptionslinien mit „b“. Im Lumineszenzspektrum tritt außer den diskreten Linien im Bereich

3000 Å ... 5000 Å ein starkes Kontinuum auf, das durch die Bremsstrahlung des radioaktiven Materials ausgelöst wird. Die Daten gestatteten die Aufstellung eines vorläufigen Termschemas, das mit theoretischen Daten verglichen wurde und mit diesen gut übereinstimmt, obwohl bisher nicht alle auf Grund der Theorie erwarteten Übergänge beobachtet werden konnten.

IV. Chemische Eigenschaften des Californiums

1. Verbindungen des Californiums

CUNNINGHAM (60), (178) führte als erster präparative Untersuchungen an reinen Californiumverbindungen aus. Er benutzte bei seinen Arbeiten ein Präparat aus reinem ^{249}Cf , das er aus zerfallenem ^{249}Bk gewonnen hatte. Es gelang ihm eine Reihe definierter Californiumverbindungen darzustellen.

a) Californium und Sauerstoff. *Californiumoxyd* CfO_x : Beim Versaschen einer Ionenaustauscherperle mit daran absorbiertem Californium bei 1300°C im Sauerstoffstrom entsteht CfO_x als schwarzbraune Substanz. Seine Eigenschaften sind noch nicht näher untersucht, doch handelt es sich wahrscheinlich um ein höheres Oxyd, das möglicherweise Cf^{4+} enthält.

Californium-(III)-oxyd Cf_2O_3 . Bei der Einwirkung von Wasserdampf auf Californium-III-Chlorid oder Californium-III-Oxydchlorid bei 600°C entsteht durch Dampfphasenhydrolyse das Oxyd Cf_2O_3 . Seine Eigenschaften sind noch nicht näher untersucht.

b) Californium und Chlor. *Californium-(III)-chlorid* $CfCl_3$ entsteht aus CfO_x im HCl-Gasstrom bei 450°C als fast farblose¹ kristalline Substanz. Seine Eigenschaften sind noch nicht näher untersucht.

Californium-(III)-oxydchlorid $CfOCl$ bildet sich aus $CfCl_3$ im HCl/ H_2O -Dampfgemisch bei 450°C durch Dampfphasenhydrolyse. Fast farbloses kristallines Salz.

Von allen aufgeführten Californiumverbindungen wurden Röntgenogramme aufgenommen, doch ist über deren Ausdeutung bisher noch nichts veröffentlicht worden.

2. Lösungsschemie des Californiums

Mit Ausnahme der Erfahrungen, die bei der Isolierung wägbarer Mengen von Californium gewonnen wurden, ist über die Lösungsschemie des Elements nur sehr wenig bekannt. Bisher wurden lediglich das Verhalten auf der Ionenaustauschersäule (103), (191), (195), sowie einige Mitfällungsreaktionen in wäßriger Lösung (191) untersucht, wobei nur unwägbare Mengen verwendet wurden.

Unwägbare Mengen von Cf werden an LaF_3 und $La(OH)_3$ nahezu quantitativ mitgefällt. Bei Oxydation mit $0,2\text{ M } (NH_4)_2S_2O_8$ in $1\text{ M HNO}_3 + 0,2\text{ M SO}_4^{2-}$ (10 min Oxydation bei 70°C) werden mit $Zr_3(PO_4)_4$ nur 10% des Californiums mitgefällt, während mit $LaF_3 > 80\%$ zusammen ausfallen. Bei Oxydation mit $NaBiO_3$ (5 min Oxydation bei 60°C) in 5 M HNO_3 verhält sich das Californium in gleicher Weise. Hieraus kann geschlossen werden, daß es in wäßriger Lösung bevorzugt dreiwertig auftritt. Ob höhere oder niedrigere Wertigkeitsstufen in wäßriger Lösung existieren können, kann aus dem bisher (1962) vorliegenden experimentellen Material nicht geschlossen werden.

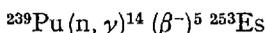
¹ Auf Grund der Absorptionsspektren im Sichtbaren müssen Cf-Salze vermutlich schwach gefärbt sein. Die geringen bisher untersuchten Mengen der reinen Salze dürften jedoch dem Auge fast farblos erscheinen. In den bisher publizierten Arbeiten finden sich keine Angaben über die Farbe.

V. Magnetochemie des Californiums

Die bisher einzigen magnetochemischen Untersuchungen an Californiumverbindungen stammen von B. B. CUNNINGHAM (58), (59), (60). Er bestimmte mit Hilfe einer Quarzpendelwaage (58), (59), (60) die Suszeptibilität von $0,056 \mu\text{g Cf}^{3+}$ -Salz, das an einer Dowex 50-Austauschersäule von $50 \mu\text{g}$ absorbiert war. Aus der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität ergab sich für Cf^{3+} ein magnetisches Moment von 9,2 Bohrschen Magnetonen. Das Ergebnis stimmt am besten mit der Annahme überein, daß Cf ein Glied einer f-Übergangsreihe ist, bei dem keine Dämpfung des Bahndrehimpulses in der kondensierten Phase auftritt. Die Elektronenkonfiguration $5f^9$ wurde durch die Messungen wahrscheinlich gemacht.

E. Einsteinium

Element 99 wurde von A. GHIORSO u. Mitarb. (93) erstmalig in radioaktiven Staubproben gefunden, die anlässlich der Testexplosion „Mike“ von unbemannten Flugzeugen im Innern der Explosionswolke gesammelt worden waren. Größere Mengen konnten später durch das Aufarbeiten von Korallengestein, das von der Oberfläche benachbarter Atolle stammte, gewonnen werden. Bei der Ionenaustauschertrennung der Transuranfraktion wurde in der für das Element 99 erwarteten Elutionsfraktion eine α -Aktivität von 20 Tagen Halbwertszeit gefunden, die dem Isotop ^{253}Es zugeordnet werden konnte. Dieses ^{253}Es war vermutlich durch die Reaktion



entstanden. Die Entdecker nannten das Element zu Ehren des kurz vorher verstorbenen ALBERT EINSTEIN Einsteinium, Symbol Es. ^{253}Es wurde vor kurzem auch in wägbaren Mengen isoliert (86). Für präparative Untersuchungen ist ^{253}Es jedoch zu kurzlebig und daher nicht gut geeignet. Tabelle 28 gibt einen Überblick über die bisher bekannten Isotope des Einsteiniums. Für präparative Zwecke erscheint besonders das Isotop ^{254}Es geeignet, über dessen Darstellung in wägbaren Mengen jedoch bisher nichts bekannt geworden ist. Chemische Untersuchungen an Einsteinium wurden bisher nur an unwägbareren Mengen ausgeführt. Sie beschränkten sich im wesentlichen auf das Verhalten auf der Ionenaustauschersäule. In seinen Lösungen wurde Es bisher nur als Es^{3+} beobachtet (191).

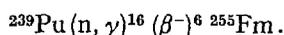
F. Fermium

Element 100 wurde auf die gleiche Weise wie Einsteinium von GHIORSO u. Mitarb. (93) in Staubproben aus der „Mike“-Testexplosion aufgefunden. Es konnte in Gestalt eines α -Strahlers, von 16 Std Halb-

Tabelle 28. Die bis 1961 bekannten Es-Kerne

M	T _{1/2}	Erzeugung	Strahlung und Energie der Strahlung	Spezifische Aktivität	
				Curie/g	Zerf./min/μg
246	einige Minuten	²³⁸ U (¹⁴ N; 6n)	Elektroneneinfang	1,05 · 10 ⁸	2,33 · 10 ¹⁴
247	7,3 min	²³⁸ U (¹⁴ N; 5n)	α, Elektroneneinfang α-Energie: 7,350 MeV		
248	25 min	²⁴⁹ Cf (d, 3n)	α (~0,25%), Elektroneneinfang α-Energie: 6,87 MeV	3,03 · 10 ⁷	6,74 · 10 ¹³
249	2 Std	²⁴⁹ Bk (α, 4n) ²⁴⁹ Cf (d, 2n) ²⁴⁹ Cf (α; p, 3n)	α (~0,13%), Elektroneneinfang α-Energie: 6,76 MeV	6,3 · 10 ⁸	1,40 · 10 ¹³
250	8 Std	²⁴⁹ Bk (α, 3n) ²⁴⁹ Cf (α; p, 2n)	Elektroneneinfang	1,57 · 10 ⁸	3,48 · 10 ¹²
251	1,5 Tage	²⁴⁹ Bk (α, 2n) ²⁵¹ Fm (El. Einf.)	α (~0,52%) Elektroneneinfang α-Energie: 6,480 MeV	3,47 · 10 ⁵	7,70 · 10 ¹²
252	~140 Tage	²⁴⁹ Bk (α, n)	α 6,640 MeV	~3,70 · 10 ⁹	~8,22 · 10 ⁹
253	20,03 Tage	²³⁹ Pu (n, γ) ¹⁴ (β ⁻) ⁵ ²⁵³ Cf (β ⁻) → ²⁵³ Fm (El. Einf.)	α, γ, Spontane Spaltung α-Energien: 6,636 MeV (90,2%) 6,595 MeV (7,7%) 6,545 MeV (1,8%) 6,495 MeV (0,3%) 6,245 MeV (0,1%)	2,58 · 10 ⁴	5,72 · 10 ¹⁰
254	480 Tage	²³⁹ Pu (n, γ) ¹⁵ (β ⁻) ⁵ ²⁵³ Es (n, γ)	α, β ⁻ (?) α-Energie: 6,430 MeV	1,07 · 10 ⁸	2,38 · 10 ⁹
254 m	38,5 Std	²³⁹ Pu (n, γ) ¹⁵ (β ⁻) ⁵	β ⁻ , γ, Spontane Spaltung β ⁻ -Energie: 1,04 MeV γ-Energie: 660 keV	3,34 · 10 ⁵	7,41 · 10 ¹¹
255	24 Tage	²³⁹ Pu (n, γ) ¹⁶ (β ⁻) ⁵	β ⁻	2,14 · 10 ⁴	4,74 · 10 ¹⁰

wertszeit, ²⁵⁵Fm, nachgewiesen werden. Dieses ²⁵⁵Fm war vermutlich durch die folgende Reaktion entstanden:



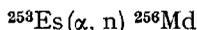
Zu Ehren von ENRICO FERMI nannten die Entdecker das Element Fermium, Symbol Fm. Tabelle 29 gibt die bisher bekannten Fermiumisotope an. Eine Isolierung wägbarer Mengen ist bisher noch nicht erfolgt. Es erscheint wenig wahrscheinlich, daß dies in absehbarer Zeit überhaupt möglich ist, da alle bisher bekannten Isotope des Elements 100 zu kurzlebig sind. Die bisher ausgeführten chemischen Untersuchungen beschränken sich daher ausschließlich auf das Verhalten unwägbarer Mengen auf dem Ionenaustauscher (191).

Tabelle 29. Die bis 1961 bekannten Fm- und Md-Kerne

M	T _{1/2}	Erzeugung	Strahlung und Energie der Strahlung	Spezifische Aktivität	
				Curie/g	Zerf./min/μg
²⁵⁰ Fm	30 min	²³⁸ U (¹⁶ O; 4n) Cf + α	α 7,430 MeV	2,51 · 10 ⁷	5,57 · 10 ¹³
²⁵¹ Fm	7 Std	Cf + α	α (~1%) Elektroneneinfang (~999%) α-Energie: 6,890 MeV	1,78 · 10 ⁶	3,96 · 10 ¹²
²⁵² Fm	22,7 Std	Cf + α	α, Spontane Spaltung α-Energie: 7,040 MeV	5,5 · 10 ⁵	1,22 · 10 ¹²
²⁵³ Fm	4,5 Tage	Cf + α	α, Elektroneneinfang α-Energie: 6,940 MeV	5,2 · 10 ⁴	2,55 · 10 ¹¹
²⁵⁴ Fm	3,24 Std (α) 220 Tage für Spontane Spaltung	²³⁹ Pu (n, γ) ¹⁵ (β ⁻) ⁶ Cf + α ²⁵⁴ Es (β ⁻) →	α, γ, Spontane Spaltung α-Energie: 7,210 MeV γ-Energien: 94 Kev, 42 keV	3,81 · 10 ⁶	8,46 · 10 ¹²
²⁵⁵ Fm	21,5 Std	²³⁹ Pu (n, γ) ¹⁶ (β ⁻) ⁶ ²⁵⁵ Es (β ⁻) →	α, Spontane Spaltung α-Energie: 7,08 MeV	5,7 · 10 ⁵	~1,27 · 10 ¹²
²⁵⁶ Fm	3–4 Std	²⁵⁵ Es (n, γ) ²⁵⁶ Es (β ⁻) →	Spontane Spaltung	3,06 · 10 ⁶	1,02 · 10 ¹³ Neutronen
²⁵⁶ Md	~30 min	²⁵³ Es (α, n)	Elektroneneinfang	2,45 · 10 ⁷	1,81 · 10 ¹³

G. Mendeleevium

Element 101 wurde von A. GHIORSO, B. G. HARVEY, G. R. CHOPPIN, S. G. THOMPSON und G. T. SEABORG (88) entdeckt. Sie fanden es beim Beschuß von ²⁵³Es mit α-Teilchen aus dem Cyclotron. Dabei tritt die Reaktion:

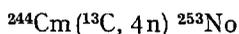


auf. ²⁵⁶Md zerfällt durch Elektroneneinfang mit einer Halbwertszeit von ~30 min zu ²⁵⁶Fm, das sich durch seine spontane Spaltung nachweisen läßt. Der Name Mendeleevium, Symbol Md, wurde zu Ehren von DIMITRIJ I. MENDELEJEV gewählt. Die bisher bekannten Nuklide des Mendeleeviums (Tabelle 31) lassen eine Isolierung in wägbaren Mengen nicht zu. Alle bisher bekannten chemischen Eigenschaften wurden daher an unwägbareren Mengen gewonnen. Die einzige einigermaßen gut bekannte Eigenschaft ist das Verhalten an der Ionenaustauschersäule. In seinen Lösungen scheint Md vorwiegend dreiwertig aufzutreten.

H. Nobelium

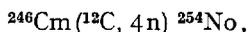
Der erste Versuch, Element 102 nachzuweisen, stammt von P. FIELDS u. Mitarb. (74). Sie beschossen ²⁴⁴Cm mit ¹³C-Ionen aus dem Cyclotron und beobachteten eine α-Aktivität von 10 min Halbwertszeit mit einer

Energie von 8.5 MeV. Die Aktivität wurde dem ^{253}No oder ^{251}No zugeschrieben, das nach einer der beiden Reaktionen



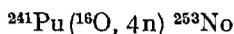
entstanden sein sollte. GHIORSO u. Mitarb. (91) konnten jedoch diese Befunde nicht bestätigen.

GHIORSO u. Mitarb. konnten jedoch eindeutig bei Verwendung einer neuartigen Rückstoßmethode (145), bei der die auf einem Transportband aufgesammelten Rückstoßatome aus der Kernreaktion in einer Reihe von Impulsanalysatoren gemessen werden, das Isotop ^{254}No nachweisen (92), das mit einer Halbwertszeit von ~ 3 sec durch α -Emission zerfällt. Es konnte durch das Auftreten seiner Tochtersubstanz ^{250}Fm , das chemisch abgetrennt wurde, nachgewiesen werden. ^{254}No entsteht vermutlich durch die Reaktion



da GHIORSO u. Mitarb. von einem Gemisch der Curiumisotope ^{244}Cm (95 %) und ^{246}Cm (4,5 %) ausgingen, das mit ^{12}C -Ionen beschossen wurde. Die Entdecker bezeichneten das Element 101 zu Ehren ALFRED NOBELS als Nobelium, Symbol No.

Von FLEROV u. Mitarb. (76) wurde noch ein zweites Nuklid des Nobeliums, ^{253}No , beim Beschuß von ^{241}Pu mit ^{16}O -Ionen aufgefunden. Es dürfte nach der Reaktion



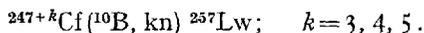
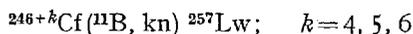
entstanden sein.

Die bisher bekannten Isotope des Nobeliums sind extrem kurzlebig. Eine chemische Manipulation im üblichen Sinne ist daher so gut wie ausgeschlossen. Bei allen Nachweisen ist man daher auf physikalische Verfahren, wie z. B. Untersuchungen von Rückstoßatomen usw. angewiesen. Ob es je möglich sein wird, ein Isotop des Elements 102 darzustellen, das genügend lange Lebensdauer besitzt, um „normales“ chemisches Arbeiten zu ermöglichen, steht noch offen.

I. Lawrencium

Element 103, nach der Aktinidentheorie von SEABORG das letzte Glied der Aktinidenreihe, wurde von A. GHIORSO u. Mitarb. (90) im Frühjahr 1961 synthetisiert. Sie bestrahlten $3 \mu\text{g}$ eines Gemisches von Cf-Isotopen (3,3 % ^{249}Cf ; 32,8 % ^{250}Cf ; 12,3 % ^{251}Cf und 50,8 % ^{252}Cf) mit ^{10}B - und ^{11}B -Ionen aus einem Linearbeschleuniger. Sie beobachteten eine α -Aktivität von 8,6 MeV, die mit einer Halbwertszeit von 8 ± 2 sec

abklang. Vermutlich handelt es sich um ^{257}Lw , das durch eine der beiden folgenden Reaktionen entstanden ist:



Das Element 103 wurde zu Ehren des 1958 verstorbenen Direktors des Radiation Laboratory in Berkeley, ERNEST O. LAWRENCE, als Lawrencium, Symbol Lw, bezeichnet.

Die Kurzlebigkeit des einzigen bisher bekannten Nuklids läßt chemische Manipulationen im üblichen Sinne nicht zu. Man ist beim Studium der Eigenschaften des Elements 103 auf physikalische Verfahren, wie Untersuchung von Rückstoßatomen usw. angewiesen. Inwieweit langlebige, für ein Arbeiten mit wägbaren Mengen geeignete Isotope darstellbar sein werden, steht noch offen.

K. Sicherheitsmaßnahmen

Beim Arbeiten mit Americium, Curium, Berkelium und Californium sind aufs sorgfältigste alle Sicherheitsmaßnahmen zu beachten, die für das Arbeiten mit stark α -aktivem Material erforderlich sind. Das heißt alle präparativen Arbeiten mit reinen Verbindungen sind in Gloveboxen auszuführen. Derartige Gloveboxanlagen sind an verschiedener Stelle beschrieben worden (131), (142), (207), (210), und es würde zu weit führen, auf alle Einzelheiten hier einzugehen.

Für Separationen von Am und Cm aus bestrahltem Pu muß überdies die auftretende γ -Aktivität der Spaltprodukte berücksichtigt werden. Dann ist in Manipulatorboxen im Innern von heißen Zellen zu arbeiten. Entsprechende Anlagen beschreiben L. B. WENNER (212), (213), N. B. GARDEN (87a), W. RUEHLE jr. (168), P. R. FIELDS u. H. YOUNGQUIST (75) sowie FERGUSON (73).

Auch beim Arbeiten in der einfachen Glovebox mit reinen Am- und Cm-Präparaten muß berücksichtigt werden, daß solche Präparate eine weiche Eigen- γ -Strahlung emittieren. Es wird daher empfohlen, die Glovebox mit einer leichten Bleiarmierung und Schutzfenster zu versehen (210) und außerdem spezielle Bleigummihandschuhe zu verwenden, z.B. die Rad Bar-Handschuhe der Charleston Rubber Company in Charleston, S.C.

Literatur

- AKIMOTO, Y.: Preparation of AmO and PuO. Chemistry Division Progress Report, UCRL-9093 (Dez. 1959), S. 74.
- B. B. CUNNINGHAM, D. B. MCWHAN and J. C. WALLMANN: The Preparation of Americium Metal, Curium Metal, Americium Nitride and Americium Monoxide. Chemistry Division Semiannual Progress Report, Dec. 1958 through May 1959, UCRL-8867 (Juli 1959), S. 59ff.

3. ARMSTRONG, D. E., L. B. ASPREY, J. S. COLEMAN, T. K. KEENAN, L. E. LAMAR and R. A. PENNEMAN: Purification of Gram Amounts of Americium. Report LA-1975 (21. Mai 1956).
4. — — — — — Ion Exchange Separation of Gram Quantities of Americium from a Kilogram of Lanthanum. A.I.Ch.E. Journal **3**, 286 (1957).
5. ASPREY, L. B.: New Compounds of Quadrivalent Americium. J. Amer. chem. Soc. **76**, 2019 (1954).
6. — J. S. COLEMAN, T. K. KEENAN u. R. A. PENNEMAN: Unveröffentlichte Untersuchungen. Zit. bei R. A. PENNEMAN and T. K. KEENAN, The Radiochemistry of Americium and Curium. Report NAS-NS-3006 (1960).
7. —, and B. B. CUNNINGHAM: Equilibria in the Oxide Systems of Praseodymium and Americium. Report UCRL-329 (Rev) (April 14, 1949).
8. —, and T. K. KEENAN: Tetravalent Americium and Curium; The Absorption Spectra of the Tri- and Tetrafluorides of these Elements. J. Inorg. Nucl. Chem. **7**, 27 (1958).
9. —, and F. H. ELLINGER: The First Crystallographic Data for Curium Compounds. Report AECD-3627 (1953).
10. — — SH. FRIED and W. H. ZACHARIASEN: Evidence for Quadrivalent Curium: X-Ray Data on Curium Oxide. J. Amer. chem. Soc. **77**, 1707 (1955).
11. — — — — Evidence for Quadrivalent Curium: Curium Tetrafluoride. J. Amer. chem. Soc. **79**, 5825 (1957).
12. — — and W. H. ZACHARIASEN: Preparation, Identification and Crystal Structure of a Pentavalent Americium Compound. J. Amer. chem. Soc. **76**, 5235 (1954).
13. —, and R. A. PENNEMAN: First Observation of Aqueous Tetravalent Americium. J. Amer. chem. Soc. **83**, 2200 (1961).
14. — — Preparation and Properties of Aqueous Tetravalent Americium. Inorg. Chem. **1**, 134 (1962).
15. —, and S. E. STEPHANOU: The Auto-reduction of Am(VI) and Am(V) in Dilute Acid. Report AECU-924 (10. Nov. 1950).
16. — — and R. A. PENNEMAN: A New Oxidation State of Americium, Am(VI). Report AECU-927 (29. Sept. 1950).
17. — — — Hexavalent Americium. J. Amer. chem. Soc. **73**, 5715 (1951).
18. — — — A New Valence State of Americium, Am(VI). Report AECD-2950 (LADC-739). J. Amer. chem. Soc. **72**, 1425 (1950).
19. BAUMBACH, H. L., SH. FRIED, Z. V. JASAITIS, P. L. KIRK, H. P. ROBINSON, R. S. ROSENFELS and E. F. WESTRUM, jr.: Technical and Experimental Aspects of Metal Production on the Microgram and Milligram Scale. Report CT-3899 (Mai 1946).
20. BAYBARZ, R. D.: Preparation of Americium Dioxide by Thermal Decomposition of Americium Oxalate in Air. Report ORNL-3003 (1960).
21. — Separation of Transuranium Elements by Phosphonate Extraction. Trans. Amer. Nucl. Soc. **5**, 18 (1962).
22. —, and R. E. LEUZE: Separation of Transplutonium and Rare Earth Elements by Liquid-Liquid Extraction. Report CF-60-3-22 (6. Juni 1960). Nucl. Sci. Eng. **11**, 90 (1961).
23. —, and H. B. KINSER: Separation of Transplutoniums from Lanthanides by Tertiary Amine Extraction. Part II. Contaminant Ions. Report ORNL-3244 (1962).
24. —, and BOYD WEAVER: Separation of Transplutoniums from Lanthanides by Tertiary Amine Extraction. Report ORNL-3185 (4. Dez. 1961).

25. BAYBARZ, R. D., BOYD WEAVER and H. B. KINSER: Separation of Transuranium Elements from Rare Earths by Tertiary Amine Extraction. *Trans. Amer. Nucl. Soc.* **5**, 17 (1962).
- 25a. BEDOV, V. B., and V. N. KOSYAKOV: Electrodeposition of Pu, Am, and Cm. Report A/conf. 8/P/675. Proceedings, 1st Internat. Conference on the peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1955, Vol. 7, S. 369ff.
26. BENTLEY, W. C., H. DIAMOND, P. R. FIELDS, A. M. FRIEDMAN, J. E. GINDLER, D. C. HESS, J. R. HUIZENGA, M. G. INGRAM, A. H. JAFFEY, L. B. MAGNUSSON, W. M. MANNING, J. F. MECH, G. L. PYLE, R. SJOBLON, C. M. STEVENS and M. H. STUDIER: The Formation of Higher Isotopes and Higher Elements by Reactor Irradiation of Pu²³⁹; Some Nuclear Properties of the Heavier Isotopes. Report A/Conf. 8/P/809. Proceedings, 1st Internat. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1955, Vol. 7, S. 261ff.
27. BROIDO, A.: The Vapor Phase Hydrolysis of the Trichlorides of Lanthanum, Praseodymium, Samarium, and Americium. Diss. Berkeley 1950. Report UCRL-666 (AECD-3012) (1950).
28. —, and B. B. CUNNINGHAM: Heat and Free Energy of the Reaction: $\text{AmCl}_3(\text{c}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{AmOCl}(\text{c}) + 2\text{HCl}(\text{g})$. Report UCRL-802 (AECD-2918) (14. Juli 1950).
29. BROOKSBANK, R. E., J. L. MATHERNE and W. R. WHITSON: Terminal Report on the Recovery of Plutonium and Americium from Hanford Metallurgical Waste in the ORNL Metal Recovery Plant. Report ORNL-1850 (16. Febr. 1955) (klassifiziert).
30. BUTLER, J. P., T. A. EASTWOOD, H. G. JACKSON, T. L. COLLINS, M. E. JONES, F. M. ROURKE and R. P. SCHUMAN: Review of the Joint AECL-KAPL-Studies of the Transuranium Elements. Report KAPL-1781 (2. Juli 1957).
31. —, and J. S. MERRITT: A Batch Process for the Recovery of Am²⁴¹ from Kilogram Amounts of Plutonium. Report CRC-661 (AECL-353) (Aug. 1956).
32. CAMPBELL, D. O.: The Isolation and Purification of Americium. Report ORNL-1855 (April 1956).
33. CARNALL, W. T.: Privatmitt. an F. WEIGEL.
34. — Separation of Am and Cm from Fission Products and Other Actinide Elements. Procedure 10 in R. A. PENNEMAN and T. K. KEENAN, *The Radiochemistry of Americium and Curium*. Report NAS-NS-3006 (Jan. 1960).
35. —, and P. R. FIELDS: A Study of the Complexes of Curium (III) by Absorption Spectrometry. *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4445 (1959).
36. — — D. C. STEWART and T. K. KEENAN: The Absorption Spectrum of Aqueous Curium (III). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **6**, 213 (1958).
37. — SH. FRIED and A. L. HARKNESS: The α -Half Lives of ²⁴⁴Cm, ²⁴⁵Cm and ²⁴⁶Cm. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **17**, 12 (1961).
38. CARNIGLIA, S. C.: Vapor Pressures of Americium Trifluoride and Americium Metal. Diss. Berkeley 1953. Report UCRL-2389 (1953).
39. — unveröffentlicht. Zit. bei D. H. TEMPLETON and C. H. DAUBEN, *Crystal Structures of Americium Compounds*. *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 4560 (1953).
40. —, and B. B. CUNNINGHAM: Vapor Pressure of Americium Trifluoride, Heats and Free Energies of Sublimation. *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 1451 (1955).
41. — — The Vapor Pressure of Americium Metal. *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 1502 (1955).
42. — — Twin Knudsen Effusion Apparatus for Small Samples of Radioactive Materials. *Rev. Sci. Instr.* **26**, 485 (1955).

43. CHOPPIN, G. R., B. G. HARVEY and S. G. THOMPSON: A New Eluant for the Separation of the Actinide Elements. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **2**, 66 (1956).
44. CHUDINOV, E. G., and D. YA. CHOPOROV: Vapor Pressure of Tetrafluorides of Uranium, Neptunium, Plutonium and Americium. *Zit. bei G. N. YAKOVLEV and V. N. KOSYAKOV, The Chemistry of Americium. Report A/Conf. 15/P/2127. Proceedings, 2nd Internat. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol. 28, S. 383.*
45. — Heats of Sublimation of Tetrafluorides of Uranium, Neptunium, Plutonium, and Americium. Orig. Russisch, AEC File No. NP-7516. Engl. Übers. von H. J. CHICK: Report AEC-tr-3871.
46. COLEMAN, J. S., R. A. PENNEMAN, T. K. KEENAN, L. E. LAMAR, D. E. ARMSTRONG and L. B. ASPREY: An Anion Exchanger Process for Gram Scale Separation of Americium from Rare Earths. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 327 (1957).
47. CONWAY, J. G., E. K. HULET, J. B. GRUBER, R. J. MORROW and R. C. GUTMACHER: Absorption and Self Luminescence Spectra of Cf^{3+} ($5f^9$). Report UCRL-9654 (Mai 1961). *J. chem. Phys.* **36**, 189 (1962). Chemistry Division Annual Progress Report for 1961, Report UCRL-10023 (Jan. 1962), S. 179ff.
48. — E. K. HULET and R. J. MORROW: The Emission Spectrum of Californium. Report UCRL-9776. *J. opt. Soc. Amer.* **52**, 222 (1962). Chemistry Division Annual Progress Report for 1961, Report UCRL-10023 (Jan. 1962), S. 182ff.
49. —, and R. D. MCLAUGHLIN: Isotope Shift and Wavelengths of the Curium Spectrum. Report UCRL-3037. *J. opt. Soc. Amer.* **46**, 91 (1956).
50. —, and M. F. MOORE: Spectral Lines of Curium from 3100 Å to 4200 Å. Report UCRL-78 (April 7, 1948).
51. — — and W. W. T. CRANE: The Emission Spectrum of Curium. Report UCRL-815 (AECD-2917) (22. Juli 1950).
52. — J. C. WALLMANN, B. B. CUNNINGHAM and G. V. SHALIMOFF: Fluorescence Spectra of Uranium, Neptunium and Curium. Report UCRL-3940. *J. chem. Phys.* **27**, 1416 (1957).
53. CRANE, W. W. T.: Some Physical and Chemical Properties of Curium. Diss. Berkeley 1951. Report UCRL-1220 (AECD-3161) (16. April 1951).
54. — J. C. WALLMANN and B. B. CUNNINGHAM: The Magnetic Susceptibilities of Some Compounds of Americium and Curium. Report UCRL-846 (1. Aug. 1950).
55. CUNNINGHAM, B. B.: The First Isolation of Americium 241 as a Pure Compound. — Microchemical Observations on the Chemistry of Americium. The Specific Activity and Half Life of Americium 241. Report CC-3876 (1946).
56. — The First Isolation of Americium as a Pure Compound. — Microgram Scale Observations on the Chemistry of Americium. Paper 19. 2. in SEABORG, G. T., J. J. KATZ and W. M. MANNING, *The Transuranium Elements. National Nuclear Energy Series, Div. IV, Vol. 14 B, S. 1363. New York: McGraw Hill 1949.*
57. — Microchemical Methods Used in Nuclear Chemical Research. Report UCRL-424 (30. Aug. 1949). *Nucleonics* **5**, No. 11, 62 (1949).
58. — Berkelium and Californium. *J. chem. Educ.* **36**, 36 (1959).
59. — Submicrogram Methods used in Studies of the Synthetic Elements. Chemistry Division Annual Report 1960. Report UCRL-9566, S. 210ff. (Febr. 1961).
60. — Submicrogram Methods used in Studies of the Synthetic Elements. Microchemical Journal. Symposium Issue S. 69—93 (1961).

61. CUNNINGHAM, B. B., and L. B. ASPREY: The First Isolation of Americium in the Form of Pure Compounds. The Specific Alpha Activity and Half Life of Am^{241} . Report UCRL-810 (AECD-2946) (Juli 1950).
62. DAY, P. P.: Electromagnetic Spectrum of Am^{241} . Phys. Rev. **97**, 689 (1955).
63. DIAMOND, H., P. R. FIELDS, J. MECH, M. G. INGRAM and D. C. HESS: The Half Life of Am^{243} . Report ANL-5063 (AECD-3543; ANL-WMM-1109) (Juni 1953).
64. — L. B. MAGNUSON, J. F. MECH, C. M. STEVENS, A. M. FRIEDMAN, M. H. STUDIER, P. R. FIELDS and J. R. HUIZENGA: Berkelium and Californium Isotopes Produced in Neutron Irradiation of Plutonium. Phys. Rev. **96**, 1576 (1954).
65. — K. STREET jr., and G. T. SEABORG: An Anion Exchange Study of Possible Hybridized 5f Bonding in the Actinides. Report UCRL-1434, Report UCRL-1434 (Rev.) (AECD-3517) (28. Aug. 1951). J. Amer. chem. Soc. **76**, 1461 (1954).
66. ELLINGER, F. H.: Unveröffentlichte Ergebnisse. Zit. bei J. J. KATZ and G. T. SEABORG, The Chemistry of the Actinide Elements, S. 349. London: Methuen 1957.
67. — Zit. bei L. H. JONES, Infrared Spectra and Structure of the Crystalline Sodium Acetate Complexes of U(VI), Np(VI), Pu(VI) and Am(VI). A Comparison of Metal Oxygen Bond Distance and Bond Force Constant in this Series. Report AECU-3088 (1954). J. chem. Phys. **23**, 2105 (1955).
68. —, and W. H. ZACHARIASEN: The Crystal Structure of KPuO_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{PuO}_2\text{CO}_3$, and $\text{RbAmO}_2\text{CO}_3$. J. phys. Chem. **58**, 405 (1954).
69. ERWAY, N. D., and O. C. SIMPSON: The Vapor Pressure of Americium. J. chem. Phys. **18**, 953 (1950).
70. EYRING, L., B. B. CUNNINGHAM and H. R. LOHR: Thermochemical Studies of Oxides of Praseodymium and Americium and the Estimation of the Pr^{3+} - Pr^{4+} , Am^{3+} - Am^{4+} Oxidation Potentials. Report UCRL-327 (Rev.) (19. Apr. 1949).
71. — H. R. LOHR and B. B. CUNNINGHAM: Heats of Reaction of Some Oxides of Americium and Praseodymium with Nitric Acid and an Estimate of the Potentials of the Am(III)-Am(IV) and Pr(III)-Pr(IV) Couples. Report UCRL-791 (AECD-2897). J. Amer. chem. Soc. **74**, 1186 (1952).
72. FEAY, C. D.: Some Chemical Properties of Curium. Diss. Berkeley 1954. Report UCRL-2547 (12. Apr. 1954).
73. FERGUSON, D. E.: Transuranium Quarterly Progress Report for Period Ending Febr. 28, 1962. Report ORNL-3290 (28. Febr. 1962).
74. FIELDS, P. R., A. M. FRIEDMAN, J. MILSTED, H. ARTERLING, W. FORSLING, L. W. HOLM and B. ÅSTRÖM: Production of the New Element 102. Phys. Rev. **107**, 1460 (1957).
75. —, and C. H. YOUNGQUIST: Hot Laboratory Facilities for a Wide Variety of Radiochemical Problems. Report A/Conf. 8/P/725. Proceedings, 1st Internat. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1955, Vol. 7, S. 44.
76. FLEROV, G. N.: Heavy Ion Reactions. Report A/Conf. 15/P/2299. Proceedings, 2nd Internat. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol. 14, S. 151.
77. FRED, M., N. H. NACHTRIEB and F. S. TOMKINS: Spectrochemical Analysis by the Copper Spark Method. Report MDCC-345. J. opt. Soc. Amer. **37**, 279 (Apr. 1947).

78. FRED, M., R. R. RUSSELL, W. W. MARSHALL, H. H. NACHTRIEB and L. CORVIN: Quantitative Spectrochemical Analysis by the Copper Spark Method. Report CK-2254 (8. Febr. 1945).
79. —, and B. F. SCRIBNER: Spectrochemical Methods: Kap. 26 in C. J. RODDEN, Analytical Chemistry of the Manhattan Project. National Nuclear Energy Series Div. VIII, Vol. 1. New York: McGraw Hill 1950.
80. —, and F. S. TOMKINS: Nuclear Spin of $^{95}\text{Am}^{241}$. Report AECD-3642 (ANL-OCS-288). Phys. Rev. **89**, 318 (1953).
81. — — Preliminary Term Analysis of AmI and AmII Spectra. J. opt. Soc. Amer. **47**, 1076 (1957).
82. FRIED, SH.: The Dry Chemistry of Americium. Report CC-3786 (22. Apr. 1947).
83. — The Chemistry of Americium Compounds. Report AECD-1930 (März 1948).
84. — The Preparation of Anhydrous Americium Compounds. J. Amer. chem. Soc. **73**, 416 (1951).
85. — The Extraction of Heavy Elements from Irradiated Cm 244 . Report UCRL-9881 (1962).
86. —, and H. SCHUMACHER: Isolation of Transcurium Elements. In: Chemistry Division Annual Report 1964, S. 64 ff., Report UCRL-10023.
87. —, and W. H. ZACHARIASEN: The Chemistry and Crystal Chemistry of Heavy Element Compounds. Report A/Conf. 8/P/730. Proceedings, 1st Internat. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1955, Vol. 7, S. 235 ff.
- 87a. GARDEN, N. B.: Laboratory Handling of Active Material. Report A/Conf. 8/P/722. Proceedings, 1st Internat. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1955, Vol. 7, S. 62.
88. GHIORSO, A., B. G. HARVEY, G. R. CHOPPIN, S. G. THOMPSON and G. T. SEABORG: New Element Mendelevium, Atomic Number 101. Report UCRL-2943. Phys. Rev. **98**, 1518 (1955).
89. — R. A. JAMES, L. O. MORGAN and G. T. SEABORG: Preparation of Transplutonium Isotopes by Neutron Irradiation. Report UCRL-608 (AECD-2822) (28. Febr. 1950). Phys. Rev. **78**, 472 (1950).
90. — T. SIKKELAND, A. E. LARSH and R. M. LATIMER: The New Element Lawrencium, Atomic Number 103. Report UCRL-9645 (10. Apr. 1964).
91. — — J. R. WALTON and G. T. SEABORG: Attempts to Confirm the 10 Minute Isotope of 102. Report UCRL-8313 (4. Juni 1958). Physic. Rev. Letters **1**, 17 (1958).
92. — — — Discovery of Element 102. Report UCRL-8314 (4. Juni 1958). Physic. Rev. Letters **1**, 18 (1958).
93. — S. G. THOMPSON, G. H. HIGGINS, G. T. SEABORG, M. H. STUDIER, P. R. FIELDS, S. M. FRIED, H. DIAMOND, J. F. MECH, G. L. PYLE, J. R. HUIZENGA, A. HIRSH, W. M. MANNING, C. I. BROWNE, H. L. SMITH and R. W. SPENCE: New Elements Einsteinium and Fermium. Report UCRL-3036. Phys. Rev. **99**, 1048 (1955).
94. GRAF, P., B. B. CUNNINGHAM, C. H. DAUBEN, J. C. WALLMANN, D. H. TEMPLETON and H. RUBEN: Crystal Structure and Magnetic Susceptibility of Americium Metal. Report UCRL-3280 (3. Febr. 1956). J. Amer. chem. Soc. **78**, 2340 (1956).
95. GRUEN, D. M., J. G. CONWAY, R. D. McLAUGHLIN and B. B. CUNNINGHAM: The Fluorescence Spectrum of Am^{3+} in LaCl_3 . Report UCRL-3270 (27. Jan. 1956). J. chem. Phys. **24**, 1115 (1956).
96. — SH. FRIED, P. GRAF and R. L. McBETH: The Chemistry of Fused Salts. Report A/Conf. 15/P/940. Proceedings, 2nd Internat. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol. 28, S. 113, S. 117.

97. GUNN, S. R.: Thermodynamics of the Aqueous Ions of Americium. Diss. Berkeley 1954. Report UCRL-2441 (7. Apr. 1954).
98. —, and B. B. CUNNINGHAM: The Heats of Formation of $\text{AmO}_2^+(\text{aq})$ and $\text{AmO}_2^{+}(\text{aq})$ in 1 M HClO_4 . Report UCRL-3423. J. Amer. chem. Soc. **79**, 1563 (1957).
- 98a. HALL, G. R., and P. D. HERNIMAN: The Separation and Purification of Americium 241 and the Absorption Spectra of Tervalent and Quinquevalent Americium Solutions. J. chem. Soc. [London] **1954**, 2214.
99. —, and T. L. MARKIN: The Alpha Half Life of Americium 241. J. Inorg. Nucl. Chem. **4**, 137 (1957).
100. — — The Self Reduction of Americium (V) and (VI) and the Disproportionation of Am(V) in Aqueous Solution. J. Inorg. Nucl. Chem. **4**, 296 (1957).
101. HANNA, A. C., and O. J. C. RUNNALLS: Measurement of the Neutron Yields from Actinide Beryllium Alloys. Can. J. Phys. **34**, 959 (1956).
102. HERNIMAN, P. D.: The Separation and Purification of Milligram Quantities of Americium. Report AERE-C/R-1113 (Jan. 1953).
103. HIGGINS, G. H.: The Radiochemistry of the Transcurium Elements. Report NAS-NS-3031 (25. Okt. 1960).
104. —, and W. W. T. CRANE: The Production and Chemical Isolation of Curium 242 in Thousand Curie Quantities. Report UCRL-5020; Report A/Conf. 15/P/1883. Proceedings, 2nd Internat. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol. 17, S. 245.
105. — — Large Scale Method for the Production and Purification of Curium. US Patent 2, 887, 358 (19. Mai 1959).
106. HINDMAN, J. C.: Reaction Kinetics of the Actinide Elements. Report A/Conf. 15/P/941. Proceedings, 2nd Internat. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol. 28, S. 349ff.
107. HOFF, R. W.: Unveröffentlichte Arbeiten. Zit. bei HULET, E. K., R. GUTMACHER and M. S. COOPS, Group Separation of the Actinides from the Lanthanides by Anion Exchange. Report UCRL-5639 (2. Apr. 1960).
108. — H. JOFFE, T. O. PASSELL, F. S. STEPHENS jr., E. K. HULET and S. G. THOMPSON: Radioactive Decay of the Isomers of Americium 242. Report UCRL-2980. Phys. Rev. **100**, 1403 (1955).
109. HOWE, P. W., T. C. PARSONS and L. E. MILES: The Water Shielded Cave Facility for Totally Enclosed Master-Slave Operations at Lawrence Radiation Laboratory. Report UCRL-9657 (9. Okt. 1961).
110. HULET, E. K.: An Investigation of the Isotopes of Berkelium and Californium. Diss. Berkeley 1953. Report UCRL-2283 (Juli 1953).
111. — R. GUTMACHER and M. S. COOPS: Group Separation of the Actinides from the Lanthanides by Anion Exchange. Report UCRL-5639 (2. Apr. 1960); Vortrag von E. K. HULET auf dem XVII. Internat. Kongr. für Reine und Angewandte Chemie, München 1959. J. Inorg. Nucl. Chem. **17**, 350 (1961).
112. ISAAC, N., and J. W. WILKINS: Specific Activities of Nuclides $Z > 87$. Report ANL-6042 (Sept. 1959).
113. JONES, L. H., and R. A. PENNEMAN: Infrared Spectra and Structure of Uranyl and Transuranium (V) and (VI) Ions in Aqueous Perchloric Acid Solution. Report LADC-1144 (AECD-3363). J. chem. Phys. **21**, 542 (1953).
114. JONES, M. E.: The Vapor Pressure of Americium Trifluoride. M. S. Diss. Berkeley 1951. Report UCRL-1438 (AECD-3270) (Aug. 1951).
115. —, and B. B. CUNNINGHAM: Some Comments on the Oxidation Potential of the Bk-III-IV-Couple. Report UCRL-845 (AECD-2913) (1. Aug. 1950).

116. JONES, M., R. P. SCHUMAN, J. P. BUTLER, G. COWPER, T. A. EASTWOOD and H. G. JACKSON: Isotopes of Einsteinium and Fermium Produced by Neutron Irradiation of Plutonium. Report AECL-287. Phys. Rev. **102**, 203 (1956).
117. KEENAN, T. K.: Americium and Curium. J. chem. Educ. **36**, 27 (1959).
118. — Rapid and Efficient Purification of Americium. J. Inorg. Nucl. Chem. **20**, 185 (1961).
119. — First Observation of Aqueous Tetravalent Curium. J. Amer. chem. Soc. **83**, 3719 (1961).
120. KOCH, C. W.: Thermodynamics of the Trichlorides and Oxychlorides of some of the Lanthanide and Actinide Elements. Diss. Berkeley 1953. Report UCRL-2286 (Sept. 1953).
121. —, and B. B. CUNNINGHAM: The Vapor Phase Hydrolysis of the Actinide Halides I. Heat and Free Energy of the Reaction $\text{AmCl}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{AmOCl}(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{g})$. Report UCRL-2006 (AECD-3493) (1952). J. Amer. chem. Soc. **76**, 1470 (1954).
122. KRUSE, F. H., and L. B. ASPREV: A Crystalline Fluoride Complex of Tetravalent Americium. Inorg. Chem. **1**, 137 (1962).
123. LATIMER, W. M.: Oxidation Potentials, 2nd. Ed., S. 311. New York: Prentice Hall 1952.
124. LEUZE, R. E.: Chemical Processing Requirements for Transuranium Element Production. Trans. Amer. Nucl. Soc. **5**, No. 1, 16 (1962).
125. LLOYD, M. H., and R. E. LEUZE: Anion Exchange Separation of Trivalent Actinides and Lanthanides. Report CF-60-3-23 (1960). Nucl. Sci. Eng. **11**, 274 (1961).
126. — Am-Cm Recovery from Plutonium Process Waste. Trans. Amer. Nucl. Soc. **5**, No. 1, 17 (1962).
127. LOHR, H. R.: Heats of Formation of Some Aqueous Ions of Americium. Diss. Berkeley 1950. Report UCRL-686 (AECD-3011) (1950).
128. —, and B. B. CUNNINGHAM: The Heat of Reaction of Americium Metal with 1,5 M Hydrochloric Acid and a Note on the Heats of Formation of $\text{La}^{3+}(\text{aq})$ and $\text{Pr}^{3+}(\text{aq})$. Report UCRL-803 (AECD-2902). J. Amer. chem. Soc. **73**, 2025 (1951).
129. MANNING, T. E., M. FRED and F. S. TOMKINS: Nuclear Moments of Am^{241} and Am^{243} . Phys. Rev. **102**, 1108 (1956).
130. MANNING, W. M., M. H. STUDIER, H. DIAMOND and P. R. FIELDS: Curium 244 and Curium 245. US Patent 2, 859, 095.
131. MARAMAN, W. J.: Recent Developments in Facilities for Handling Intense Alpha Sources. Report A/Conf. 15/P/1829. Proceedings, 2nd Internat. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol. 17, S. 676.
132. — A. J. BEAUMONT, E. L. CHRISTENSEN, A. V. HENRICKSON, J. A. HERRMANN, K. W. R. JOHNSON, L. J. MULLINS and R. S. WINCHESTER: Calcium Oxalate Carrier Precipitation of Pu [and Am]. Report LA-1692 (1954).
133. — and R. S. WINCHESTER: Plant Scale Concentration of Am and Pu (III) using Tributyl Phosphate. Report LA-1699 (1954).
134. MARKIN, T. L.: The Thermal Decomposition of Americium-III-Oxalate. J. Inorg. Nucl. Chem. **7**, 290 (1958).
135. MARRUS, R.: Hyperfine Structure Measurements on Some Transuranic Elements. Diss. Berkeley 1958. Report UCRL-8547 (1958).
136. MARTIN, Co. (anonym): Curium 242 for Direct Conversion Generators. Nucleonics **19**, No. 10 (Okt. 1961) (Reklameseite). Nucl. Sci. Eng. **10**, No. 2, Juni 1961 (Reklameseite).

137. MARTIN, Co. (anonym): Radioactive Materials Laboratory Safety Report, Martin Nuclear Facility, Quehanna Site. Report MND-2410 (Sept. 1960).
138. MATHERNE, J. L., R. E. BROOKSBANK, D. O. CAMPBELL, J. M. CHANDLER, C. D. HYLTON, R. E. LEUZE, W. H. LEWIS and W. R. WHITSON: ORNL Metal Recovery Plant Processing Clementine Reactor Fuel Elements. Terminal Report. Report ORNL-1941 (7. Sept. 1955) [Deklasiifiziert mit Löschungen als ORNL-1941 (Del.)].
139. McWHAN, D. B.: Crystal Structure and Physical Properties of Americium Metal. Diss. Berkeley 1961. Report UCRL-9695 (Mai 1961).
140. — J. C. WALLMANN, B. B. CUNNINGHAM, L. B. ASPREY and F. H. ELLINGER: Preparation and Crystal Structure of Americium Metal. Report UCRL-9115 (Apr. 1960). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **15**, 185 (1960).
141. *Metallurgical Laboratory, University of Chicago*: Chemistry Division Summary Report for Aug. 1944. Report CS-2135 (13. Sept. 1944).
142. METZ, C. F.: Analytical Chemical Laboratories for the Handling of Plutonium. Report A/Conf. 15/P/533. Proceedings, 2nd Internat. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol. 17, S. 681.
143. MILHAM, R. C.: The Preparation of an Americium Gamma Source. Report DP-173 (1956).
144. MILSTED, J.: The Isolation of Americium 241. Report AERE-C/R-1102 (1953).
145. MOSIER, D.: Instrumentation for the Identification of Element 102. Report UCRL-8722 (April 1959).
146. NAIRN, J. S., D. A. COLLINS, H. A. C. MCKAY and A. G. MADDOCK: The Extraction of Actinide Elements from Wastes. Report A/Conf. 15/P/1458. Proceedings, 2nd Internat. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol. 17, S. 216ff.
147. NAITO, K.: A Method of Purification of Americium. Report UCRL-8748 (1959).
148. NIGON, J. P., R. A. PENNEMAN, E. STARITZKY, T. K. KEENAN and L. B. ASPREY: Alkali Carbonates of Np(V), Pu(V), and Am(V). *J. phys. Chem.* **58**, 403 (1954).
149. OFTEDAL, I.: Über die Kristallstruktur von Tysonit und einigen künstlich dargestellten Lanthanidenfluoriden. *Z. phys. Chem. B* **5**, 272 (1929).
150. — Zur Kristallstruktur von Tysonit (Ce, La ...) F₃. *Z. phys. Chem. B* **13**, 190 (1931).
151. OGANOV, M. N., A. R. STRIGANOV and YU. P. SOBOLEV: The Atomic Spectrum of Americium. *Optika i Spektroskopiya* **1**, 965 (1956). Orig. Russ.; Engl. Übers. als Report AEC-tr 2919.
152. PAULING, L., and M. D. SHAPPELL: Die Kristallstruktur von Bixbyit und die C-Modifikation der Sesquioxide. *Z. Krist.* **75**, 128 (1930).
153. PENNEMAN, R. A., and L. B. ASPREY: The Formal Potential of the Am(V)-Am(VI) couple. Report AECU-936.
154. — — A Review of Americium and Curium Chemistry. Report A/Conf. 8/P/838. Proceedings, 1st Internat. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1955, Vol. 7, S. 355ff.
155. — J. S. COLEMAN and T. K. KEENAN: Alkaline Oxidation of Americium; Preparation and Reactions of Am(IV) Hydroxide. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **17**, 138 (1961).
156. —, and T. K. KEENAN: The Radiochemistry of Americium and Curium. Report NAS-NS-3006 (1960).
157. PEPPARD, D. F.: Isolation of Berkelium by Solvent Extraction of the Tetra-valent Species. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **4**, 344 (1957).

158. PEPPARD, D. F., and G. W. MASON: Separation of Am from Cm by Solvent Extraction. Procedure 7, S. 34 in R. A. PENNEMAN and T. K. KEENAN, The Radiochemistry of Americium and Curium. Report NAS-NS-3006 (1960).
159. PHIPPS, T. E., G. W. SEARS, R. L. SEIFERT and O. C. SIMPSON: The Vapor Pressure of Plutonium Halides. J. chem. Phys. **18**, 713 (1950); Paper 6.1a in SEABORG, G. T., J. J. KATZ and W. M. MANNING, The Transuranium Elements. National Nuclear Energy Series Div. IV, Vol. 14 B. New York: McGraw Hill 1949.
160. — — and O. C. SIMPSON: The Volatility of Plutonium Dioxide. J. chem. Phys. **18**, 724 (1950); Paper 6.1b in SEABORG, G. T., J. J. KATZ and W. M. MANNING, The Transuranium Elements. National Nuclear Energy Series Div. IV, Vol. 14 B. New York: McGraw Hill 1949.
161. — R. L. SEIFERT and O. C. SIMPSON: Vapor Pressure Measurements on Plutonium Metal and Plutonium Compounds. Report CN-3223 (26. Sept. 1945).
162. PRESSLY, R. S.: Separation of Americium and Promethium. Report ORNL-2202 (1957).
163. RABI, I. I., J. R. ZACHARIAS, S. MILLMAN and P. KUSCH: A New Method of Measuring Nuclear Magnetic Moment. Phys. Rev. **53**, 318 (1938).
164. RABIDEAU, SH., L. B. ASPREY, T. K. KEENAN and T. W. NEWTON: Chemistry of Plutonium, Americium and Curium. Report A/Conf. 15/P/2247. Proceedings, 2nd Internat. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol. 28, S. 361 ff.
165. RAINEY, R. H.: Development of the Amex Process for Americium Recovery. Report ORNL-1697 (Mai 1954) (klassifiziert).
166. REYNOLDS, F. L., E. K. HULET and K. STREET: Mass Spectrographic Identification of Cm²⁴³ and Cm²⁴⁴. Report UCRL-758 (AECD-2899) (20. Juni 1950).
167. ROGOSA, G. L., and W. F. PEED: L-X-Ray Energies of Np, Pu and Am. Phys. Rev. **101**, 591 (1956).
168. RUEHLE jr., W.: Separating Transplutonium Isotopes from Irradiated Plutonium. Nucleonics **12**, No. 11, 84 (Nov. 1954).
169. RUNNALLS, O. J. C.: Alloying Active Metals with Aluminium or Beryllium. US Patent 2.809.887 (Okt. 15, 1957).
170. — The Preparation of Plutonium-Aluminum Alloys. Report AECL-458 (Dez. 1953). Reactor Science and Technology **3** (TID-2010), 25—42 (1953).
171. — The Preparation of Plutonium Aluminum and other Plutonium Alloys. Report AECL-543 (Jan. 1958).
172. — Neutron Yields from Actinide Beryllium Alloys. Can. J. Phys. **34**, 949 (1956).
173. —, and R. R. BOUCHER: Neutron Yields from Am-Be-Alloys. Nature **176**, 1019 (1955).
174. RYAN, V. A., and J. W. PRINGLE: Preparation of Pure Americium. Report RFP-130 (1960).
175. SEABORG, G. T.: The Chemical and Radioactive Properties of the Heavy Elements. Chemical and Engineering News **23**, 2190 (1945).
176. — Plutonium and Other Transuranium Elements. Report MDDC-505. Chemical and Engineering News **25**, 358 (1947).
177. — The Transuranium Elements. Silliman Lectures, held at Yale University in May 1957. New Haven, Conn. Yale University Press; Reading, Mass.: Addison Wesley Publish. Co 1958.

178. SEABORG, G. T.: The Transuranium Elements. Nucl. Sci. Eng. 9, 475 (1961).
179. — R. A. JAMES and A. GHIORSO: The New Element Curium (Atomic Number 96). Paper 22.2 in G. T. SEABORG, J. J. KATZ and W. M. MANNING, The Transuranium Elements. National Nuclear Energy Series, Div. IV, Vol. 14 B, S. 1554. New York: McGraw Hill 1949.
180. — — and L. O. MORGAN: The New Element Americium (Atomic Number 95). Report AECD-2185; Paper 22.1 in G. T. SEABORG, J. J. KATZ and W. M. MANNING, The Transuranium Elements. National Nuclear Energy Series Div. IV, Vol. 14 B, S. 1525. New York: McGraw Hill 1949.
181. — — — and A. GHIORSO: In Report CS-2741, im Wortlaut zit. bei G. T. SEABORG, The Transuranium Elements. Silliman Lectures, S. 80ff. New Haven, Conn. Yale University Press; Reading, Mass.: Addison Wesley Publish. Co. 1958.
182. — — and J. J. KATZ: The Actinide Elements. National Nuclear Energy Series Div. IV, Vol. 14 A. New York: McGraw Hill 1954.
183. — — and W. M. MANNING: The Transuranium Elements—Research Papers. National Nuclear Energy Series Div. IV, Vol. 14 B. New York: McGraw Hill 1949.
184. SHUCK, A. B.: The Manufacture of Aluminum-Clad Aluminum-Plutonium Alloy Irradiation Specimens. Report ANL-5043 (17. Apr. 1952).
185. STARITZKY, E.: Unveröffentlichte Arbeiten. Zit bei D. C. FEAY, Some Chemical Properties of Curium. Diss. Berkeley 1954. Report UCRL-2547 (12. Apr. 1954).
186. — — and A. L. TRUITT: Optical Properties of Uranium, Plutonium, and Related Elements. Chapt. 19 in G. T. SEABORG and J. J. KATZ, The Actinide Elements. National Nuclear Energy Series Div. IV, Vol. 14 A. New York: McGraw Hill 1954.
187. STEPHANOU, S. E., L. B. ASPREY and R. A. PENNEMAN: The Disproportionation of Americium (V). Report AECU-925 (17. Nov. 1950).
188. — J. P. NIGON and R. A. PENNEMAN: The Solution Absorption Spectra of Americium (III), (V) and (VI). J. chem. Phys. 21, 42 (1953).
189. STOVER, B. J., and J. G. CONWAY: The Absorption Spectrum of Hydrated Americium Chloride. Report UCRL-1778 (AECD-3403). J. chem. Phys. 20, 1490 (1952).
190. — — and B. B. CUNNINGHAM: The Solution Absorption Spectrum of Americium. Report UCRL-854 (AECD-2915). J. Amer. chem. Soc. 73, 491 (1951).
191. STREET jr., K., S. G. THOMPSON and G. T. SEABORG: Chemical Properties of Californium. Report UCRL-752 (AECD-2891) (12. Juni 1950). J. Amer. chem. Soc. 72, 4832 (1950).
192. TEMPLETON, D. H., and C. H. DAUBEN: Crystal Structures of Americium Compounds. Report UCRL-2101 (AECD-3521). J. Amer. chem. Soc. 75, 4560 (1953).
193. THOMPSON, S. G., and B. B. CUNNINGHAM: First Macroscopic Observations of the Chemical Properties of Berkelium and Californium. Report UCRL-8073 Rev. (Suppl.). Proceedings, 2nd Internat. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol. 28, S. 346ff.
194. — A. GHIORSO and G. T. SEABORG: The New Element Berkelium (Atomic Number 97). Report UCRL-669 (AECD-2880) (26. Apr. 1950). Phys. Rev. 80, 781 (1950).
195. — B. G. HARVEY, G. R. CHOPPIN and G. T. SEABORG: Chemical Properties of Elements 99 and 100. Report UCRL-2591 (Rev.). J. Amer. chem. Soc. 76, 6229 (1954).

196. THOMPSON, S. G., B. G. HARVEY and T. C. PARSONS: Privatmitteilung. Zit. bei J. J. KATZ and G. T. SEABORG, *The Chemistry of the Actinide Elements*. London: Methuen 1957.
197. —, and H. L. MUGA: Production and Research on Transcurium Elements. Report UCRL-8073 Rev.; Report A/Conf. 15/P/825. Proceedings, 2nd Internat. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol. 28, S. 331 ff.
198. — B. B. CUNNINGHAM and G. T. SEABORG: Chemical Properties of Berkelium. Report UCRL-607 (AECD-2821) (24. Febr. 1950). *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 2798 (1950).
199. — K. STREET jr., A. GHIORSO and G. T. SEABORG: The New Element Californium (Atomic Number 98). Report UCRL-760 (AECD-2885). *Phys. Rev.* **80**, 790 (1950).
200. THORNE, R. P.: The Spark Spectrum of Americium. *Spectrochim. Acta* **8**, 71 (1956).
201. — The Emission Spectrum of Americium. Report AERE-C/R-1309 (28. Dez. 1953).
202. TOMKINS, F. S., and M. FRED: The Spectra of the Heavy Elements. Report AECD-2478 (ANL-FST-380) (29. Dez. 1948). *J. opt. Soc. Amer.* **39**, 357 (1949).
203. — Preliminary Term Analysis of Am I and Am II Spectra. Vortrag, gehalten auf der 39. Tagg. der Optical Society of America. Kurzreferat in *J. opt. Soc. Amer.* **44**, 824 (1954).
204. WALLMANN, J. C.: The Crystal Structures and Some Properties of Americium and Curium. Vortrag, gehalten auf dem XVII. Kongr. für Reine und Angewandte Chemie, München 1959.
205. — W. W. T. CRANE and B. B. CUNNINGHAM: The Preparation and Some Properties of Curium Metal. Report UCRL-844 (AECD-2912). *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 493 (1951).
206. —, and B. B. CUNNINGHAM: Submilligram Scale Production of Actinide Element Metal Chemistry Division Progress Report UCRL-8369 (1958).
207. WALTON, G. N.: Glove Boxes and Shielded Cells. London: Butterworths Scientific Publications 1958.
208. WEIGEL, F.: The Isolation of Americium 241 in 100 Milligram Quantities from Large Amounts of Impurities. Report UCRL-3934 (Sept. 1957).
209. — Die Isolierung von Americium 241 in Mengen von 100 mg aus großen Mengen von Verunreinigungen. *Z. anorg. Chemie* **294**, 294 (1958).
210. — A Versatile University Laboratory for Studies on the Basic Chemistry of Alpha Emitters. Proceedings, 8th Hot Laboratory and Equipment Conference, San Francisco, Calif., 13—15. Dez. 1960. Report TID-7599, S. 210 ff. (1960).
211. WEINSTOCK, B., and J. G. MALM: The Properties of Plutonium Hexafluoride. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **2**, 380 (1956) (vgl. insbes. S. 382).
212. WERNER, L. B.: Isolation and Properties of Curium. Diss. Berkeley 1948. Report UCRL-156 (Rev.) (AECD-2729) (28. Juli 1948).
213. —, and I. PERLMAN: Isolation and Properties of Curium. Report UCRL-156 (28. Juli 1948).
214. — First Isolation of Curium. Report UCRL-156 (2nd Rev.) (AECD-3155) (9. Febr. 1951). *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 5215 (1951).
215. — The Preparation and Isolation of Curium. Paper 22.5 in G. T. SEABORG, J. J. KATZ and W. M. MANNING, *The Transuranium Elements*. National Nuclear Energy Series Div. IV, Vol. 14 B, S. 1586. New York: McGraw Hill 1949.

216. WERNER, L. B., and I. PERLMAN: The Pentavalent State of Americium. Report UCRL-818 (AECD-2898) (24. Juli 1950). *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 495 (1951).
217. WESTRUM jr., E. F.: Thermochemical Measurements on the Transuranium Elements. Report AECD-1903 (MDDC-1773).
218. —, and L. EYRING: The Preparation and some Properties of Americium Metal. Report UCRL-1055 (13. Mai 1951). *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 3396 (1951).
219. — The Melting Point and the Density of Neptunium Metal. — A Micro Melting Point Apparatus for Metals. Report UCRL-1056 (22. Dez. 1950). *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 3399 (1951).
220. WILSON, A. J. C.: X-Ray Optics. London: Methuen 1949.
221. WINOCUR, J.: Some Nuclear and Electronic Ground State Properties of Pa²³³, Am²⁴¹, and 16 hr Am²⁴². Diss. Berkeley 1960. Report UCRL-9174 (13. Apr. 1960).
222. YAKOVLEV, G. N., and D. S. GORBENKO-GERMANOV: Coprecipitation of Americium (V) with Double Carbonates of Uranium (VI) or Plutonium (VI) with Potassium. Report A/Conf. 8/P/677. Proceedings, 1st Internat. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1955, Vol. 7, S. 306ff.
223. — — R. A. ZENKOVA, V. M. RAZBITNOI and K. S. KASANSKII: A Study of the Double Sulfates of Americium by Means of their Crystalline Absorption Spectra (Orig. Russ.). *Schurn. Obschtscheij Chimii* **28**, 2624 (1958).
224. —, and V. N. KOSYAKOV: Spectrophotometric Studies of the Behavior of Americium Ions in Solutions. Report A/Conf. 8/P/676. Proceedings, 1st Internat. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1955, Vol. 7, S. 363ff.
225. — — An Investigation of the Chemistry of Americium. Report A/Conf. 15/P/2127. Proceedings, 2nd Internat. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Vol. 28, S. 373ff.
226. YOUNGQUIST, C. H., and P. R. FIELDS: Hot Laboratory Problems in Isolating Gram Quantities of Transplutonium Elements. Proceedings, 6th Hot Laboratory Conference, Chicago 1958, Suppl., S. 48ff. (1958).
227. ZACHARIASEN, W. H.: University of Chicago Metallurgical Laboratory. Physics and Metallurgy Division Report for Month of April 1946. Report CP-3497 (27. Apr. 1946).
228. — Crystal Chemical Studies of the 5f Series of Elements. I. New Structure Types. Report AECD-2093. *Acta Cryst.* **1**, 265 (1948).
229. — Crystal Radii of the Heavy Elements. Report MDDC-1572. *Phys. Rev.* **73**, 1104 (1948).
230. — The UCl₃-Type of Crystal Structure. *J. chem. Phys.* **16**, 254 (1948).
231. — The Crystal Structure of Sodium Plutonyl and Sodium Neptunyl Acetates. Paper 20.7 in G. T. SEABORG, J. J. KATZ and W. M. MANNING, *The Transuranium Elements*. National Nuclear Energy Series Div. IV, Vol. 14 B, S. 1486. New York: McGraw Hill 1949.
232. — Crystal Chemical Studies of the 5f Series of Elements. VI. The Ce₂S₃-Ce₃S₄ Type of Structure. *Acta Cryst.* **2**, 57 (1949).
233. — Crystal Chemical Studies of the 5f Series of Elements. XIV. Oxyfluorides XOF. *Acta Cryst.* **4**, 231 (1951).
234. — Crystal Chemical Studies of the 5f Series of Elements. XII. New Compounds Representing known Structure Types. *Acta Cryst.* **2**, 388 (1949).

235. BLOOM, J.: 13 Watt Curium Fueled Thermoelectric Generator for Hard Lunar Impact Mission. Report MND-P-2374 (Aug. 1960).
236. — 13 Watt Curium Fueled Thermoelectric Generator for a Six Month Space Mission. Report MND-P-2373 (Juli 1960).
237. RIGGS, C. O.: Curium Fueled Generators for Lunar and Space Missions. Report MND-P-2366 (Juni 1960).
238. WEDDELL, J. B., and J. BLOOM: 160 Watt Curium-242 Fueled Thermoelectric Generator-Conceptual Design. Report MND-P-2342 (Mai 1960).

(Abgeschlossen im November 1962)

Dr. FRITZ WEIGEL, München, Radiochemische Abteilung des Instituts für
Anorganische Chemie der Universität

Natürlich vorkommende Acetylenverbindungen

Von

F. BOHLMANN, H. BORNOWSKI und CHR. ARNDT

Mit 12 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Seite

I. Einleitung	139
II. Allgemeine Verbreitung und Isolierung	140
III. Methoden der Strukturaufklärung	141
1. Physikalische Methoden	141
2. Chemische Methoden	150
IV. Acetylenverbindungen aus höheren Pflanzen	152
1. Caprinsäurederivate	153
2. C ₁₃ -Kohlenwasserstoffe	157
3. Kohlenwasserstoffe mit anderer C-Zahl	163
4. Alkohole und ihre Derivate	168
5. Ketone	182
6. Epoxyde	187
7. Amide	191
8. Verbindungen mit zwei funktionellen Gruppen	195
9. Aromatische Verbindungen mit mehreren funktionellen Gruppen	205
10. Heterocyclisch substituierte Verbindungen	209
11. Bicyclische Enolätherpolyine	220
12. Stearinsäurederivate	227
V. Acetylenverbindungen aus niederen Pflanzen	231
1. Cellocidin	232
2. Mycomycin	232
3. Biformin	233
4. Agrocycin	234
5. Diatretin 1 und 2	235
6. Nemotin und Nemotinsäure	236
7. Odysin und Odysinsäure	237
8. Polyine aus Polyporus anthracophilus	238
9. Polyine aus Coprinus quadrifidus	242
10. Polyine aus Pleurotus ulmarius	244
11. Polyine aus Merulius lacrymans und Polyporus guttulatus	245
12. Marasin	246
13. Acetylenverbindungen aus Drosophila subatrata	246
14. Dicarbonsäure aus Poria sinuosa	248
15. Junipal	248
Nachtrag	249
VI. Die Bedeutung der Acetylenverbindungen für die Pflanzensystematik	250
VII. Zur Biochemie der Acetylenverbindungen	255
Literatur	261

I. Einleitung

Die überraschende Erkenntnis, daß in der belebten Natur Acetylenverbindungen weit verbreitet sind, ist relativ jungen Datums, obwohl bereits im vorigen Jahrhundert derartige Verbindungen isoliert, aber nicht als solche erkannt worden sind. Bereits 1826 haben BRETZ und ELIÉSON (70) Kristalle aus dem ätherischen Öl von *Artemisia vulgaris* L. erhalten, bei denen es sich zweifellos um Dehydromatricariaester (XX) handelte. Ferner wurde dem von SEMMLER (191) isolierten Carlinaoxyd (CCLXVIII) erst 1933 die richtige Struktur zugeordnet. Die Struktur der Taririnsäure (CCCLIX) konnte bereits 1902 durch ARNAUD (16), (17) sichergestellt werden.

Die beiden ersten aufgeklärten natürlich vorkommenden Diacetylenverbindungen sind der Lachnophyllumester (I), dessen Struktur von einem russischen Arbeitskreis aufgeklärt wurde (225), und der Matricariaester (XI), dessen Aufbau von SÖRENSEN (210) im Jahre 1941 bewiesen wurde.

SÖRENSEN und seine Mitarbeiter haben dann, angeregt durch das Auffinden dieser Verbindung, bei den Compositen mit großem Erfolg nach weiteren Polyinen gesucht.

Aber erst etwa 10 Jahre später, nachdem von mehreren Arbeitskreisen die wichtigsten Grundlagen der Polyin-Chemie von der synthetischen Seite her geschaffen waren (31), (152), (157), begann es sich zu zeigen, daß Acetylenverbindungen im Pflanzenreich relativ weit verbreitet sind. Obwohl heute erst ein kleiner Teil der höheren und niederen Pflanzen untersucht ist, sind aus beiden Pflanzengruppen bereits mehr als 150 verschiedene Acetylenverbindungen isoliert und in ihrer Struktur geklärt worden.

Die späte Entdeckung dieser Verbindungen dürfte verschiedene Gründe haben. In den meisten Fällen ist die Konzentration der Acetylenverbindungen in den Pflanzen sehr gering, so daß die Isolierung und Reindarstellung ganz besonders schonende und wirksame Trennmethoden erfordern. Zum anderen sind die Verbindungen oftmals außerordentlich instabil, was die Isolierung weiter erschwert. Die z. T. recht charakteristischen UV-Spektren (s. S. 141) der Polyine erleichtern andererseits jedoch die Entdeckung solcher Substanzen.

Das Gebiet der natürlichen Acetylenverbindungen befindet sich noch in stürmischer Entwicklung, so daß ein systematischer Überblick noch nicht möglich ist. Beim Abfassen der letzten Zusammenstellung (57) vor 6 Jahren waren etwa 50 Verbindungen bekannt. Da die Zahl sich inzwischen verdreifacht hat, erscheint eine erneute zusammenfassende Darstellung dieser Verbindungsklasse gerechtfertigt. In der Zwischenzeit sind kurze Zusammenfassungen von JONES (148) und von SÖRENSEN (207) erschienen.

II. Allgemeine Verbreitung und Isolierung

Etwa zwei Drittel der heute bekannten natürlich vorkommenden Acetylenverbindungen sind aus höheren Pflanzen (bisher nur aus Angiospermen) isoliert worden. Der Rest entstammt niederen Pflanzen, insbesondere Basidiomyceten-Arten. Innerhalb der Angiospermen sind wiederum nur wenige Familien eingehend untersucht. Besonders zahlreich sind die Acetylene bei den Compositen zu finden, dann folgen die Umbelliferen, die Araliaceen und vereinzelte Vorkommen in den verschiedensten Familien. Während die drei ersten Familien botanisch nahe verwandt sind, ist kein botanischer Zusammenhang mit den anderen Familien bekannt.

In Mikroorganismen erfolgte die Entdeckung der Polyine bei der Suche nach neuen Antibiotika. Auch hier ist naturgemäß erst ein kleiner Teil der bekannten Arten systematisch untersucht. Die Polyine sind hier meistens aus den Kulturflüssigkeiten der betreffenden Pilzkulturen gewonnen worden.

Die Isolierung der Acetylenverbindungen erfolgt heute fast ausschließlich durch Extraktion der zerkleinerten Pflanzenteile bzw. der Kulturflüssigkeiten bei den Mikroorganismen, während früher auch die zur Gewinnung der ätherischen Öle übliche Wasserdampfdestillation benutzt wurde. Die Extraktion der Pflanzenteile geschieht in der Kälte mit relativ unpolaren Lösungsmitteln wie Petroläther oder Äther. Eine besonders gute Zerkleinerung des Pflanzenmaterials ist meistens nicht notwendig, da die Acetylenverbindungen in der Regel in Ölgängen in gelöster Form vorliegen, so daß bereits grob geschnittenes Material leicht vollständig extrahiert wird.

In den meisten Fällen treten die Acetylenverbindungen in freier Form gelöst in Pflanzenölen auf, nur bei den Acetylenfettsäuren handelt es sich um Glyceride. Die Konzentration schwankt in sehr weiten Grenzen. So bestehen die Fettsäuren des Samenfettes von *Picramnia* Sow Aubl. zu 89% aus Taririnsäure (CCCLIX) (212), während in anderen Fällen die Konzentration einzelner Verbindungen oft nur 10^{-4} bis 10^{-5} % beträgt.

Die schonend eingedampften Extrakte enthalten in der Regel ein sehr komplexes Gemisch der verschiedensten Substanzen, so daß mühsame Trennoperationen zur Reindarstellung der interessierenden Verbindungen notwendig sind. In erster Linie hat sich hier die Säulenchromatographie an Aluminiumoxyd oder Kieselgel bewährt. Bei polareren Verbindungen ist oft auch die Gegenstromverteilung recht brauchbar, wenn die Substanzen nicht zu viele Doppelbindungen enthalten. Die Untersuchung der erhaltenen Fraktionen geschieht meistens durch UV-Spektroskopie. In manchen Fällen versagt jedoch diese Methode, so daß auch die IR-Spektren herangezogen werden müssen.

Die Reindarstellung einzelner Substanzen erfordert oft eine mehrfache Wiederholung der Trennoperationen, da vielfach chemisch außerordentlich ähnliche Verbindungen nebeneinander vorkommen. Häufig sind die isolierten Acetylenverbindungen kristallin und können durch Kristallisation bei tiefer Temperatur unter Lichtausschluß weiter gereinigt werden. Die rein vorliegenden Verbindungen sind meistens besonders gegen Licht und Wärme extrem instabil. Sie verwandeln sich in kurzer Zeit in unlösliche, tiefgefärbte Polymerisate. In Lösung ist dagegen die Stabilität recht gut. Einfache Polyine können sogar gaschromatographisch getrennt werden. Auf diese Weise läßt sich z. B. der Lachnophyllumester (I) von Matricariaester (XI) trennen. Bei Verbindungen mit mehreren Doppelbindungen kommt naturgemäß auch die Sauerstoffempfindlichkeit hinzu.

Bei der Charakterisierung der reinen Substanzen können alle diese Faktoren Schwierigkeiten bereiten. Oftmals ist eine einwandfreie CH-Analyse und die Messung eines quantitativen UV-Spektrums nicht möglich, da die Substanzen zu instabil sind. In vielen Fällen können auch keine Schmelzpunkte angegeben werden, da die Verbindungen unterhalb des Schmelzpunkts explodieren. Die für die Charakterisierung und Strukturermittlung wichtigsten Punkte werden im folgenden Abschnitt gesondert besprochen.

III. Methoden der Strukturaufklärung

Für die Strukturaufklärung neuer Acetylenverbindungen, die meistens nur in recht kleiner Menge vorliegen, sind sowohl spezielle chemische als auch physikalisch-chemische Methoden wertvoll. Je kleiner die verfügbare Menge ist, um so wichtiger wird natürlich die Ausnutzung aller nur möglichen physikalischen Methoden, da bei diesen praktisch kein Substanzverlust auftritt. In günstigen Fällen ist eine Strukturermittlung noch mit 1–3 mg möglich gewesen (34), (36), (50).

1. Physikalische Methoden

a) **UV-Spektroskopie.** Besonders wertvoll für die Auffindung und Charakterisierung von Polyinen ist die Eigenschaft dieser Verbindungen, daß sie sehr charakteristische UV-Spektren zeigen. Durch die Untersuchung der Gesetzmäßigkeiten der UV-Absorption einer großen Zahl von synthetisch dargestellten Verbindungen (31), (157) ist es möglich, bereits weitgehende Rückschlüsse über die Natur eines neuen Polyins aus seinem UV-Spektrum zu ziehen.

Polyine unterscheiden sich typisch durch den unterschiedlichen Bandenabstand von Polyenen. Bei den Polyinen beobachtet man einen Abstand der meist sehr scharfen Absorptionsbanden von etwa 2000/cm,

während der Abstand bei den Polyenen etwa 1500/cm beträgt. Bei Polyinenen mit wenigstens zwei konjugierten Dreifachbindungen ist der Abstand ebenfalls 2000/cm. Charakteristisch für Polyine und Polyinene ist weiterhin das Auftreten von zwei deutlich verschiedenen Bandengruppen. Die kurzwellige Gruppe ist in der Regel sehr viel intensiver, besonders bei den reinen Polyinen. Die Abb. 1—3 mögen als Beispiele eine Anschauung vom Kurventyp derartiger Spektren geben.

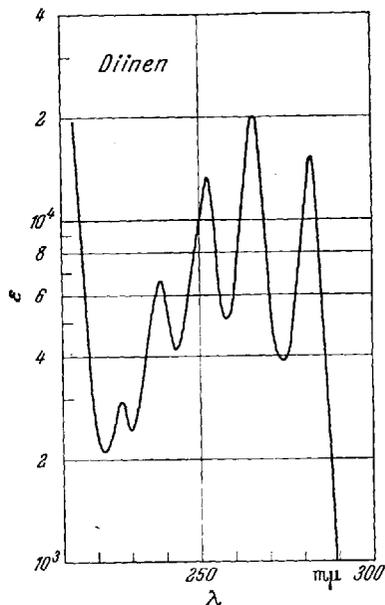


Abb. 1. UV-Spektrum eines Diinens (in Äther)

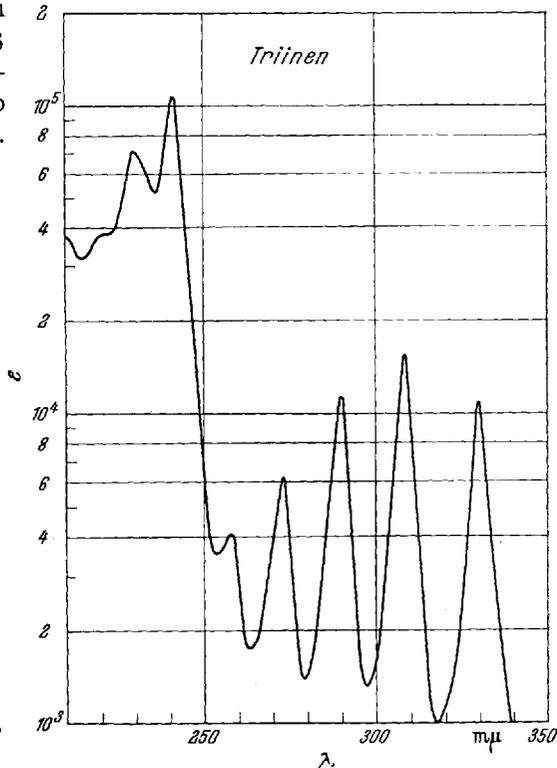


Abb. 2. UV-Spektrum eines Triinens (in Äther)

Über die Lage und Höhe der Banden der verschiedenen bekannten Typen unterrichtet die Tabelle 1.

Die aus Tabelle 1 zu entnehmenden Maxima werden durch die Art der Substitutionen an den Enden der Ketten geringfügig verändert. Ein besonders deutlicher Einfluß wird z. B. bei Substitutionen mit einem Epoxydring beobachtet (3—5 μ), auch eine allylständige OH-Gruppe hat einen geringen bathochromen Effekt. Beim Ersatz einer C=C-Doppelbindung durch einen Phenylrest werden die Maxima beider Bandengruppen ins Langwellige verschoben, wobei besonders die kurzwelligen Maxima beeinflusst werden (etwa 10—15 μ). Der Thierylrest und auch der Furylrest bewirken eine etwas stärkere Verschiebung der Maxima ins

Langwellige. Der Ersatz einer $C=C$ -Bindung durch eine Carbonylgruppe verschiebt die Maxima der langwelligeren Gruppe nur wenig nach höheren Wellenlängen, während die kurzwelligen Banden um etwa $5-10\text{ m}\mu$ nach kürzeren Wellen verschoben werden. Eine zweite Carbonylgruppe am anderen Ende des Chromophors ist praktisch ohne Einfluß auf das Spektrum. Eine Nitrilgruppe kann eine $C\equiv C$ -Bindung ersetzen ohne

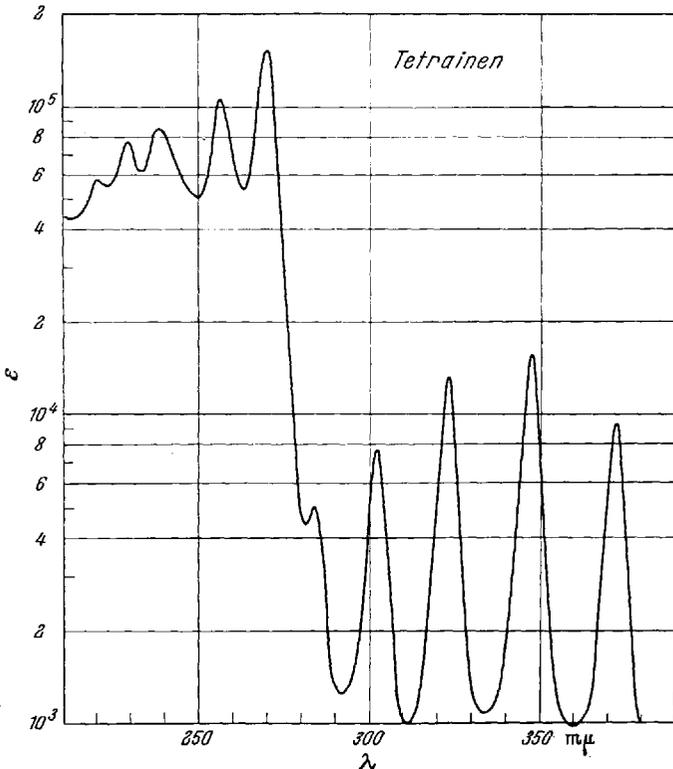


Abb. 3. UV-Spektrum eines Tetraäthylens (in Äther)

den Typ des Spektrums zu ändern, allerdings werden die Banden um etwa $10\text{ m}\mu$ ins Kurzwellige verschoben (56). Eine Amidgruppe entspricht etwa einer Estergruppe, die Maxima sind etwa $2\text{ m}\mu$ kürzerwellig.

Ein Blick auf die Tabelle 1 zeigt, daß selbst sehr ähnliche Chromophore wie etwa ein Entriäthylens und ein Triäthylens leicht durch ihr UV-Spektrum zu unterscheiden sind, das Kurvenbild ist deutlich verschieden, wie aus Abb. 4 und 5 zu ersehen ist.

Bei komplexen Systemen sind naturgemäß die Verhältnisse unklarer. Wenn nur noch eine $C\equiv C$ -Bindung im Chromophor vorhanden ist, kann

Tabelle 1. UV-Maxima von Polyinenen: R-(CH=CH)_n-(C≡C)_{n'}-(CH=CH)_{n''}-R; λ_{max} in mμ (ε × 10⁻³)

n	n'	n''	1. Bandengruppe			2. Bandengruppe		
			266 (20)	238 (6)	230 (2)	208 (42)	235 (30)	230 (31)
1	1	0	223 (15)					
1	1	1	275 (16)					
0	2	0	255 (0,2)	230 (0,3)				
1	2	0	280 (15)	251 (13)		244 (23)		
1	2	1	311 (17)	276 (14)		267 (29)	252 (33)	
2	2	1	337 (29)	316 (40)		252 (22)	242 (13)	
3	2	0	336 (65)	319 (63)		290 (33)	276 (34)	
2	2	2	359 (43)	334 (45)		274 (27)	264 (32)	
3	2	1	354 (42)	330 (57)				
3	2	3	405 (55)	374 (60)	326 (47)			
4	2	4	435 (65)	400 (76)	240 (0,1)			
0	3	0	307 (0,1)	286 (0,2)	257 (4)	210 (150)		
1	3	0	328 (11)	307 (17)		242 (110)	231 (80)	
1	3	1	353 (19)	328 (27)		266 (59)	253 (71)	235 (45)
2	3	0	348 (34)	325 (42)		268 (110)	258 (60)	246 (27)
2	3	1	369 (29)	342 (39)	309 (20)	289 (81)	273 (96)	242 (66)
3	3	0	356 (47)	333 (52)		283 (92)	271 (47)	265 (32)
0	4	0	355 (0,1)	330 (0,2)		235 (275)	225 (200)	213 (90)
1	4	0	374 (12)	347 (19)	285 (7)	272 (155)	258 (108)	239 (81)
1	4	1	396 (7)	366 (14)		294 (75)	274 (100)	260 (70)
2 ¹	4	0	402 (15)	372 (23)		300 (85)	286 (89)	266 (76)
0	5	0	394 (0,15)	364 (0,25)		265 (440)	251 (310)	239 (125)
1	5	0	410 (—)	378 (—)	308 (—)	285 (—)	265 (—)	—
1	5	1	433 (8)	398 (15)	367 (13)	312 (94)	297 (145)	280 (123)
0	6	0	430 (0,1)	395 (0,2)	367 (0,2)	288 (500)	272 (350)	258 (140)

¹ Tetraenol.

auf Grund des UV-Spektrums keine Aussage über das Vorhandensein der Dreifachbindung gemacht werden. Auch durch Überlagerung kann die

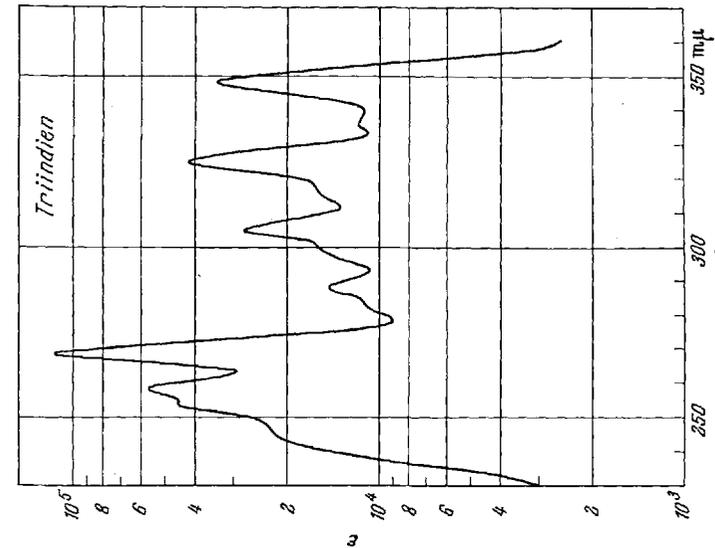


Abb. 5. UV-Spektrum eines Triindien (in Äther)

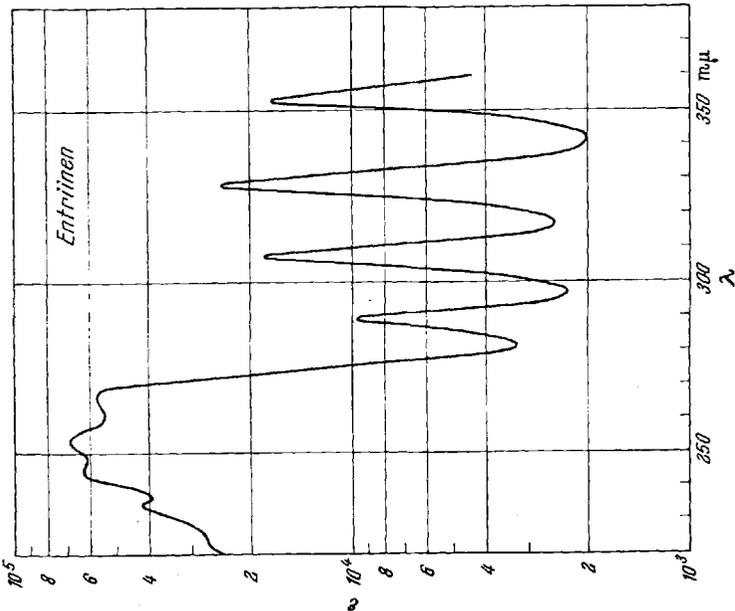


Abb. 4. UV-Spektrum eines Entrinien (in Äther)

Ausdeutung erschwert werden. Im Kapitel IV, Abschnitt 10 und 11 sind zahlreiche derartige Fälle zu finden. Hier müssen andere Methoden, wie z. B. das IR-Spektrum mit herangezogen werden. Wenn die Zahl der

Doppelbindungen größer ist als die der $C\equiv C$ -Bindungen, werden die UV-Spektren wieder denen eines Polyens ähnlich. In Abb. 6 ist das Spektrum eines Diintriens wiedergegeben.

Der Bandenabstand ist jedoch auch in diesen Fällen noch der eines Polyins.

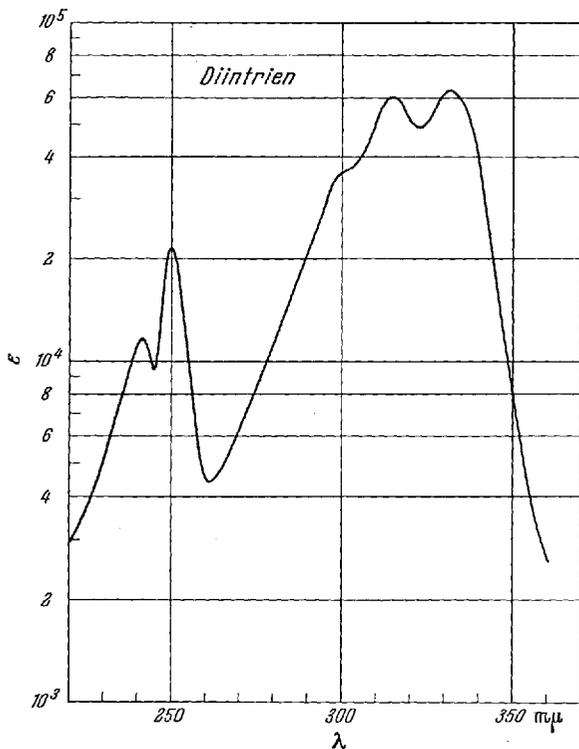
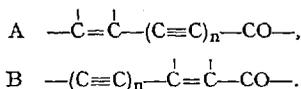


Abb. 6. UV-Spektrum eines Diintriens (in Äther)

b) IR-Spektroskopie. Für die Strukturermittlung neuer Acetylenverbindungen ist natürlich auch das IR-Spektrum ein wertvolles Hilfsmittel, wenngleich selten präzise Aussagen über das chromophore System zu erhalten sind. Für die Erkennung der funktionellen Gruppen ist jedoch diese Methode unentbehrlich. Bei komplexen Systemen ist häufig auch nur aus dem IR-Spektrum die Anwesenheit einer $C\equiv C$ -Bindung an der Bande bei $2250-2100/cm$ zu ersehen. Die Intensität dieser Bande ist außerordentlich verschieden. Naturgemäß wird die Bande besonders durch Konjugation mit Carbonylgruppen sehr verstärkt, aber auch andere polare Gruppen zeigen diesen Effekt.

Bei Polyincarbonylverbindungen kann die Intensität der $C\equiv C$ -Bande Aufschluß über die Lage der $C\equiv C$ -Bindungen im chromophoren System

geben. Je geringer der Abstand zwischen CO-Gruppe und C≡C-Bindung ist, desto intensiver wird die C≡C-Bande. Das gleiche gilt für die C=C-Bindung, so daß eine Unterscheidung von Typ A und B sehr leicht ist:



Naturgemäß ist auch die Erkennung einer Acetylen-H-Bande eine wertvolle Möglichkeit der IR-Spektroskopie. In Abb. 7 ist das IR-Spektrum eines Polyins mit freiem Acetylenwasserstoff wiedergegeben.

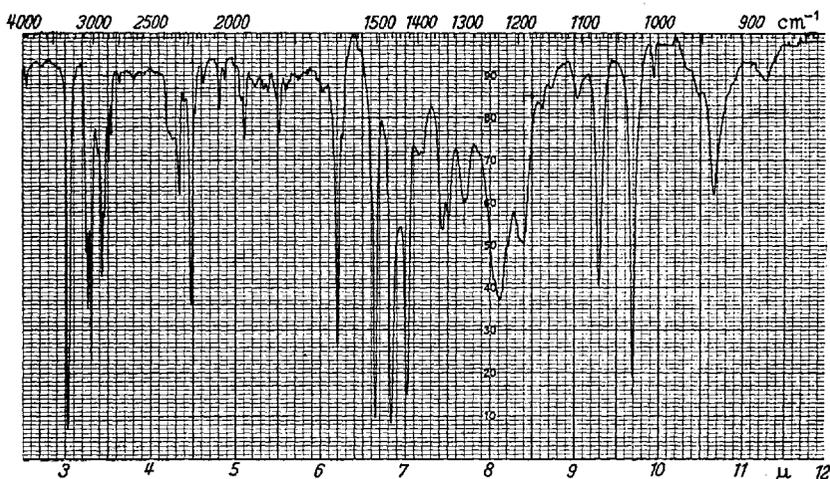
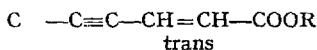
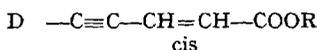


Abb. 7. IR-Spektrum von Benzylidiacetylen (LXVI) (in Tetrachlorkohlenstoff)

Die intensive, bei 3300/cm liegende Bande ist auch in Spektren von Alkoholen, die an der gleichen Stelle die breite Assoziationsbande zeigen, leicht erkennbar. Wichtige Aufschlüsse sind oftmals auch für das Vorliegen ganzer Atomgruppierungen aus dem IR-Spektrum zu entnehmen (2). So erkennt man z. B. ohne Schwierigkeiten das Vorliegen des Typs C bzw. D an den wenig durch das übrige Molekül beeinflussten charakteristischen Banden¹:



2200 (s) 1740 (s) 1630 (s) 1315 (s) 1280 (s) 1210 (s) 1175 (s) 1045 (m) 1020 (m)
960 (s)/cm,



2200 (s) 1740 (s) 1620 (s) 1210 (s) 1175 (s)/cm.

¹ Angaben in Klammern beziehen sich hier und im folgenden auf die Intensität: s = stark, m = mittel, w = schwach.

In Abb. 8 und 9 sind die IR-Spektren von zwei derartigen Estern wiedergegeben.

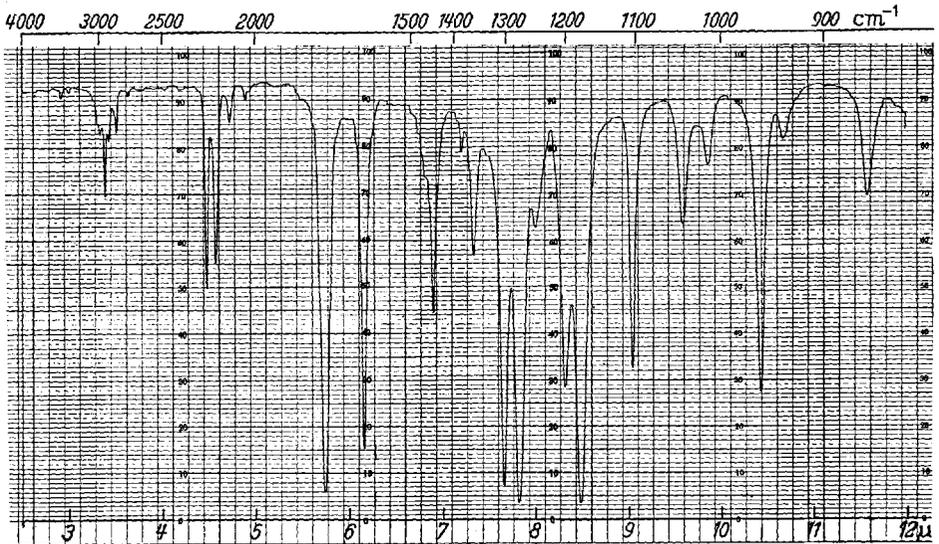


Abb. 8. IR-Spektrum von trans-Dehydromatricariaester (XXI) (in Tetrachlorkohlenstoff)

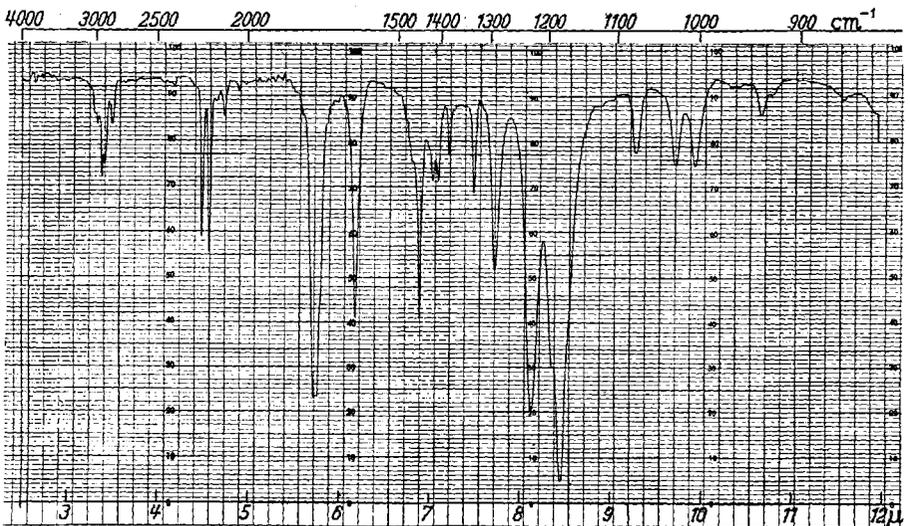


Abb. 9. IR-Spektrum von cis-Dehydromatricariaester (XX) (in Tetrachlorkohlenstoff)

Ebenso kann man in der Regel entscheiden, ob die Endgruppe $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ oder $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-$ vorliegt. Erstere hat eine Bande bei 1375–80 (m), letztere bei 1365–70 (m)/cm.

Nur im IR-Spektrum erkennbar ist weiterhin die Allen-Gruppe an der Bande bei etwa 1950/cm. Auch hier ist naturgemäß die Intensität sehr verschieden. Die Art von C=C-Doppelbindungen läßt sich ebenfalls am besten durch das IR-Spektrum ermitteln. Die trans-disubstituierte C=C-Bindung neben einer C≡C-Gruppe liegt bei etwa 950/cm, also etwas langwelliger als bei einfachen Olefinen. Trans,trans-Dien-acetylene zeigen eine Bande bei 980/cm. Vinylgruppen besitzen Banden, deren Lagen sehr vom übrigen Molekül abhängig sind, wie folgende Aufstellung zeigt:

$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	990 (m) 910 (s)/cm
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	920—940 (s)/cm
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	990 (s) 945 (s) 910 (s)/cm
trans	
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$	980 (s) 965 (m)/cm

In Abb. 10 ist das Spektrum des Falcarinons (CXLV) wiedergegeben. Äthylenoxyde weisen in der Regel eine starke Bande bei 850—880/cm

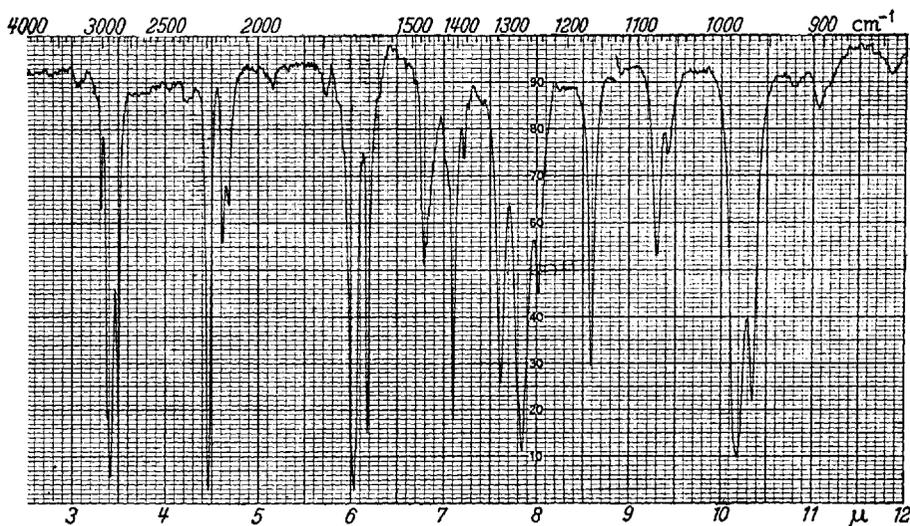


Abb. 10. IR-Spektrum des Falcarinons (CXLV) (in Tetrachlorkohlenstoff)

auf, während der häufig vorkommende monosubstituierte Thienylrest an der Bande bei 850—70/cm zu erkennen ist. Da auch der Furylrest im Bereich von 870—90/cm eine Bande zeigt, erkennt man jedoch schon, wie vorsichtig man bei der Ausdeutung von IR-Spektren sein muß. So bereitet oft das Erkennen einer cis-disubstituierten C=C-Bindung Schwierigkeiten. Diese Gruppe zeigt in der Regel eine Bande bei 720—660/cm, also im Bereich, wo auch die Phenylverbindungen starke Banden aufweisen. Meistens ist eine Entscheidung nur unter Zuhilfenahme anderer Methoden möglich.

Eine weitere wichtige Anwendung der IR-Spektroskopie ist die Identitätsbestimmung von Syntheseprodukten mit natürlichen Polyinen, wenn eine Schmelzpunktsbestimmung wegen der Instabilität der Verbindungen nicht möglich ist.

c) **Weitere Methoden.** Neben der UV- und IR-Spektroskopie sind alle anderen physikalischen Methoden von zweitrangiger Bedeutung. Die Raman-Spektroskopie ist nur einmal, beim Carlinaoxyd (CCLXVIII), angewandt worden (176). Dagegen dürfte in Zukunft die kernmagnetische Resonanz ein neues wichtiges Hilfsmittel werden. Das bisher vorliegende Material ist jedoch noch nicht ausreichend, um schon jetzt weitgehende Regeln aufstellen zu können. Bei einzelnen Verbindungen werden später Beispiele angegeben.

Ein gewisses Problem ist in der Polyinchemie die Molekulargewichtbestimmung, da die üblichen Methoden wegen der Instabilität der Substanzen kaum brauchbar sind. Wertvolle Dienste leistet eine im Org. Chem. Institut der Technischen Universität Berlin (61) entwickelte Mikromethode, die es gestattet, durch Anwendung eines Thermistors in Verbindung mit einem Kompensationsschreiber mit 1–2 mg Substanz durch Bestimmung der Gefrierpunktsdepression in Benzol relativ exakte Molekulargewichte zu ermitteln.

Eine weitere wichtige Methode zur Identifizierung der perhydrierten Polyine ist die Gaschromatographie. Erst mit Hilfe dieser Methode ist in manchen Fällen die Strukturaufklärung von neuen Polyinen mit 1–3 mg Substanz möglich geworden. Einfache, bekannte Polyine lassen sich sogar direkt gaschromatographisch identifizieren.

Bei Polyinensäuren ist schließlich auch die Ermittlung des P_K -Wertes von Bedeutung. Säuren, bei denen die Carbonylgruppe direkt an einer $C\equiv C$ -Bindung steht, sind erheblich saurer als solche mit Carboxylgruppe neben einer $C=C$ -Bindung oder einem gesättigten C-Atom. α,β -Acetylen-säuren zeigen P_K -Werte von 1,7–2,7, während α,β -Äthylensäuren Werte von 3,7–4,2 aufweisen (174).

Zu erwähnen ist schließlich noch, daß viele natürlich vorkommende Acetylenverbindungen optisch aktiv sind. Die Messung der Drehung kann in gewissen Fällen Aufschluß über die Stellung von Substituenten geben.

2. Chemische Methoden

Die zahlreichen Aussagen, die bereits durch physikalische Methoden zu erhalten sind, lassen meistens nur noch wenige Fragen offen, so daß oft wenige chemische Reaktionen genügen, um eine endgültige Klärung der Struktur zu bringen. Wie bereits erwähnt, ist die Perhydrierung der Acetylenverbindung und die gaschromatographische Identifizierung des Hydrierungsproduktes eine unentbehrliche Methode geworden. In

manchen Fällen ist jedoch bei der Hydrierung Vorsicht geboten, da allylständige OH-Gruppen z. B. mit Platin leicht eliminiert werden (150). Mit Palladium als Katalysator sind solche Fälle nicht beobachtet. Bei der Hydrierung von Polyinen-Epoxyden sind Hydrierungen und Isomerisierungen beobachtet worden (34). Neben dem perhydrierten Epoxyd entsteht der Alkohol und das Keton.

Auch die partielle Hydrierung mit speziellen Katalysatoren (170) ist oftmals von Interesse. Aus den Polyinenen erhält man so die Polyene, deren UV-Spektren sofort die Zahl der konjugierten ungesättigten Bindungen erkennen lassen.

Der oxydative Abbau von Polyinenen wird entweder mit Ozon oder über die Epoxydierung, Hydrolyse zum Diol und Perjodat-Spaltung durchgeführt. Beide Reaktionen sind partiell durchführbar, da die $C\equiv C$ -Bindung viel schwerer reagiert als die $C=C$ -Bindung (62). Die Identifizierung der Spaltstücke geschieht nach den üblichen Methoden wie Papierchromatographie und Dünnschichtchromatographie.

Der oxydative Abbau mit Permanganat ist nur in wenigen Fällen von Interesse, da die Bruchstücke in der Regel zu klein werden. Lediglich wenn größere gesättigte Gruppierungen oder Phenylreste im Molekül vorhanden sind, ist diese Methode nützlich.

Bei Polyinenen mit Diengruppierung ist die Dien-Synthese zur Gewinnung kristalliner Derivate sowie eventuell zur Klärung des Chromophors herangezogen worden. So war z. B. das UV-Spektrum eines En-triin-diens nicht bekannt, das Maleinsäureanhydrid-Addukt zeigt jedoch im UV-Spektrum den typischen En-triin-Chromophor. Auch die Entscheidung, ob ein Dien trans,trans- oder cis,trans-konfiguriert ist, läßt sich meistens an der Geschwindigkeit der Adduktbildung gut erkennen.

In manchen Fällen ist die Alkali-Isomerisierung von Interesse. Substanzen mit Allengruppierung werden oft sehr rasch zu den entsprechenden Acetylenverbindungen isomerisiert (79), (88). Auch die Alkali-katalysierte Methanol-Anlagerung kann wertvolle Rückschlüsse über das entsprechende Polyin liefern. Diese Reaktion geht um so schneller, je mehr konjugierte $C\equiv C$ -Bindungen vorhanden sind (63), (66). Ganz allgemein zeigen die Polyine mit steigender Zahl konjugierter $C\equiv C$ -Bindungen immer größere Neigung zu Reaktionen mit nucleophilen Reagentien, während elektrophile Reaktionen sehr erschwert werden (49), (63).

Als endgültiger Strukturbeweis ist in manchen Fällen immer noch die Synthese notwendig. Einige bewährte synthetische Methoden seien kurz geschildert.

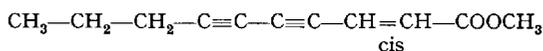
Die wichtigste Reaktion zum Aufbau der natürlich vorkommenden Acetylenverbindungen ist die oxydative Verknüpfung von zwei verschiedenen Acetylenverbindungen mit freiem Acetylenwasserstoff.

besonders die Familien *Compositae* und *Umbelliferae*, die reich an Acetylenverbindungen sind. Jedoch liegt bis heute zu wenig Untersuchungsmaterial aus anderen Familien vor, so daß sich dieser Befund durchaus verschieben kann.

Bei den Compositen sind historisch zunächst die Derivate der Caprinsäure zu erwähnen, da hier die am längsten bekannten natürlich vorkommenden Polyacetylenverbindungen zu finden sind.

1. Caprinsäurederivate

a) **cis- und trans-Lachnophyllumester.** Im Jahre 1935 erhielten WILJAMS, SMIRNOW und GOLMOW (225) aus dem ätherischen Öl der innerasiatischen Composite *Lachnophyllum gossypinum* BGE. beim Abkühlen eine kristalline Verbindung, die zu ihrer Überraschung beim Destillieren explodierte. Aus dem Ergebnis der Hydrierung, die zu Caprinsäuremethylester führte, der Salpetersäureoxydation und des Alkaliabbaus schrieben sie der Verbindung die Formel I mit einer 2-cis-Doppelbindung zu. Die Verbindung ist sehr verbreitet im Tribus *Astereae*.

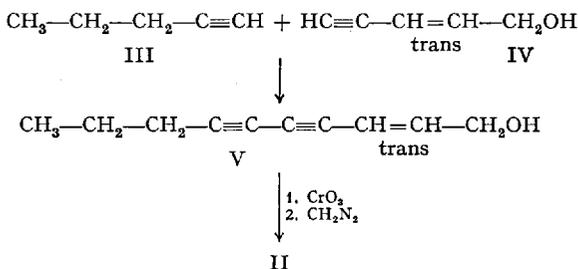


I Lachnophyllumester

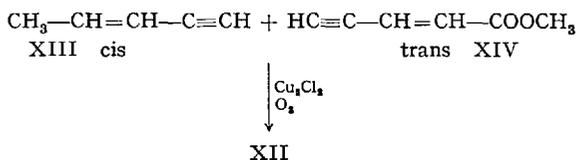
Die bei 32° schmelzenden Kristalle zeigen ein UV-Spektrum mit Maxima bei 309,4; 291,3; 276; 224,5 m μ ($\epsilon = 15\,800, 14\,400, 9\,500, 35\,400$) (in Hexan).

Der entsprechende 2-trans-Lachnophyllumester (II) konnte aus den Wurzeln von *Bellis perennis* L. als bei 18,5—19° schmelzende Kristalle isoliert werden mit Maxima bei 305,3; 287,2; 271; 256,8; 223,5 m μ ($\epsilon = 30\,100, 29\,000, 16\,500, 6\,850, 44\,000$) (in Hexan) (142).

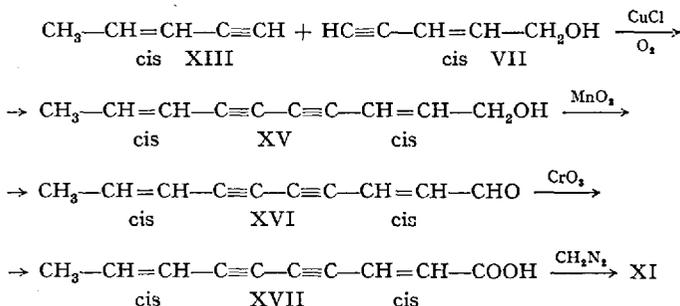
Die Synthese der trans-Verbindung (II) gelang auf folgendem Wege (72): Oxydative Kupplung von Pentin-(1) (III) mit 2-trans-Penten-(2)-in-(4)-ol-(1) (IV) führt zum Decadiin-(4,6)-en-(2)-ol-(1) (V), das nach Chromsäureoxydation und anschließender Veresterung mit Diazomethan den gewünschten 2-trans-Lachnophyllumester (II) lieferte.



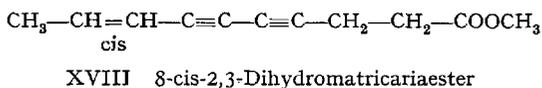
(XIV) dargestellt wurde (71). Auch dieser Ester kommt im Tribus *Asterea* vor.



Die Synthese des Esters mit zwei cis-Doppelbindungen (XI) ist ebenfalls von BELL, JONES und WHITING (21) durchgeführt worden:

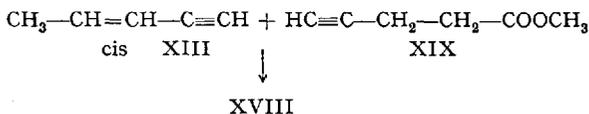


c) **Dihydromatricariaester.** Ein weiterer Begleiter des Matricariaesters in verschiedenen Compositen, der jedoch mengenmäßig meist sehr hinter diesem zurücktritt, ist der von SÖRENSEN u. Mitarb. (19) in *Matricaria inodora* gefundene 8-cis-2,3-Dihydromatricariaester (XVIII).



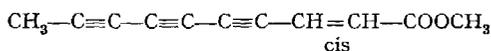
Der Ester ist bei Zimmertemperatur flüssig und zeigt ein UV-Spektrum mit Maxima bei 281; 265; 251,4; 238,4; 227,5 m μ ($\epsilon = 11350, 15140, 11100, 4900, 2400$) (in Hexan).

Synthetisch dargestellt wurde er von SÖRENSEN und CHRISTENSEN (95) durch Kupplung von 3-cis-Penten-(3)-in-(1) (XIII) mit Butin-(3)-carbonsäure-(1)-methylester (XIX).



d) **cis- und trans-Dehydromatricariaester.** Aus dem Öl der Wurzeln von *Artemisia vulgaris* L., dem gewöhnlichen Beifuß, konnten STAVHOLT und SÖRENSEN (211) einen bei 113° schmelzenden Ester mit

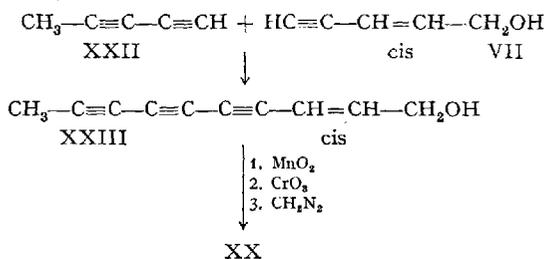
UV-Maxima bei 348, 324, 304, 287, 256 und 244 μ isolieren, der auch bei der Perhydrierung Caprinsäuremethylester lieferte und dessen hauptsächlich durch spektroskopische Untersuchungen geführte Strukturaufklärung die Formel XX erbrachte (54).



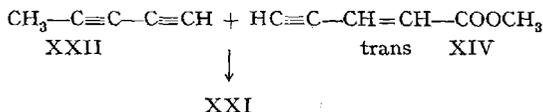
XX cis-Dehydromatricariaester

Diesen Ester hatten offenbar schon vor über hundert Jahren BRETZ und ELIESON (70) in Händen, ohne jedoch nähere Untersuchungen durchzuführen. Auch die 2-trans-Form (XXI) dieses Esters konnte in der Natur gefunden werden, und zwar gelang SÖRENSEN, BRUUN, HOLME und SÖRENSEN (198) die Isolierung aus dem Öl der Wurzeln von *Matricaria inodora* L. in Form schwachgelber Kristalle vom Schmelzpunkt 105,5–106°. $\lambda_{\text{max}} = 343,5; 320,4; 300,8; 283,5; 268; 255; 244,7 \mu$ ($\epsilon = 35970, 45290, 32810, 15170, 8630, 106200, 71800$) (in Hexan).

Die Synthese des cis-Esters (XX) (21) erfolgte durch oxydative Kupplung von Methylodiacetylen (XXII) mit 2-cis-Penten-(2)-in-(4)-ol-(1) (VII) zum Decatriin-(4,6,8)-en-(2)-ol-(1) (XXIII) und anschließender Braunsteinoxydation zum Aldehyd, Chromsäureoxydation zur Säure und Veresterung mit Diazomethan.



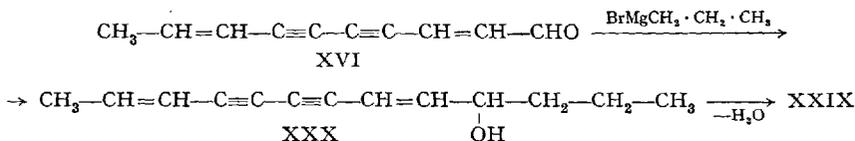
Der trans-Ester (XXI) wurde durch Kupplung von Methylodiacetylen (XXII) mit 1-trans-Buten-(1)-in-(3)-carbonsäure-(1)-methylester (XIV) erhalten (94).



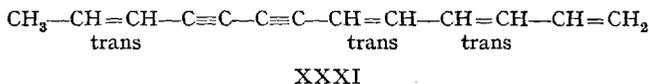
Beide Ester sind besonders im Tribus Anthemideae in vielen Arten anzutreffen.

e) trans,trans-, cis,trans- und Dihydromatricarianol-acetat. Ein den C_{10} -Eestern nahe verwandter C_{10} -Alkohol ist das aus einigen Com-

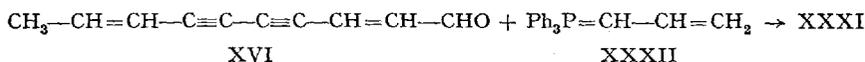
Die farblosen Kristalle zeigen UV-Maxima bei 335,5; 314; 294,5; 278; 265; 249 m μ ($\epsilon = 28600, 39400, 28700, 16400, 26700, 31200$) (in Äther). Zur endgültigen Sicherung der Struktur wurde das Aethusin (XXIX) von BOHLMANN u. Mitarb. (33) synthetisiert. Die Reaktion von Matricarinal (XVI) mit n-Propylmagnesiumbromid ergibt das racemische bei 32° schmelzende ebenfalls natürlich vorkommende Carbinol (XXX), aus dem durch Wasserabspaltung das Aethusin (XXIX) erhalten wird.



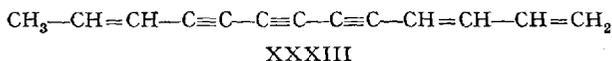
b) **Endiinrien aus Coreopsis-Arten.** Blätter und Stengel einiger Coreopsis-Arten enthalten einen C₁₈-Kohlenwasserstoff, dessen Struktur XXXI von SÖRENSEN und SÖRENSEN (200) durch UV-Spektrum, Perhydrierung sowie durch das En-diin-en-Spektrum des Maleinsäureanhydrid-Addukts geklärt wurde.



Das UV-Spektrum der bei 71–72° schmelzenden gelblichen Kristalle zeigt Maxima bei 353,3; 330; 310; 274; 264 m μ ($\epsilon = 42200, 57200, 36000, 26700, 32000$) (in Petroläther). Dieser Kohlenwasserstoff (XXXI) wurde von BOHLMANN und MANNHARDT (55) durch Wittig-Reaktion von Matricarinal (XVI) mit dem aus Allylbromid erhaltenen Ylid XXXII synthetisch dargestellt, wodurch die Konstitution endgültig sichergestellt wurde.

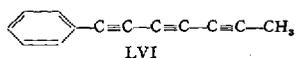


c) **Entriindien.** Ebenfalls in Coreopsis-Arten wurde von SÖRENSEN und SÖRENSEN (202) ein Kohlenwasserstoff XXXIII gefunden, der sich von XXXI nur durch den Ersatz einer Doppel- durch eine Dreifachbindung unterscheidet.

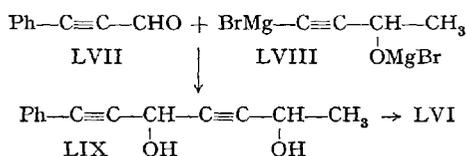


Offenbar die gleiche bei 51° schmelzende Verbindung konnte von BOHLMANN und HERBST (40) auch aus den Wurzeln von *Centaurea macrocephala* Puschk. isoliert und in ihrer Konstitution durch Synthese gesichert werden (40).

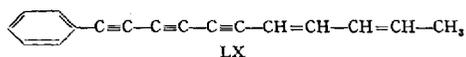
1-Phenyl-n-heptan und Vergleich des UV-Spektrums, $\lambda_{\max} = 331; 310; 290,5; 273,5; 259; 250; 238 \mu$ (in Hexan) mit dem des bekannten 1-Phenyl-octatriin-(1,3,5) (73) führten zur Aufstellung der Struktur LVI, die sich durch Synthese erhärten ließ.



Die Reaktion von Phenylpropargylaldehyd (LVII) mit der Grignard-Verbindung von Butin-(1)-ol-(3) (LVIII) führte zum 1-Phenylheptadiin-(1,4)-diol-(3,6) (LIX), das über sein Dichlorid in 1-Phenylheptatriin umgewandelt wird.

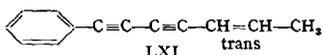


h) Phenylheptadiinen. Aus drei *Coreopsis*-Arten, *C. tinctoria* NUTT, *C. Drummondii* TORR u. GRAY und *C. cardaminifolia* atrosanguinea konnten SÖRENSEN und SÖRENSEN (200) neben bekannten Polyinen noch eine weitere Acetylenverbindung isolieren, die durch die Anwesenheit eines aromatischen Kernes ausgezeichnet ist. In den Blüten der drei *Coreopsis*-Arten und in einer *Xanthium*-Art wurde ein Kohlenwasserstoff nachgewiesen, dessen Struktur anfangs nach UV-Spektrum und Hydrierung wie LX angenommen wurde.



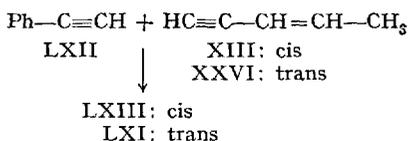
Die von BOHLMANN (30) durchgeführte Synthese der all-trans-Verbindung ergab ein bei 64° schmelzendes Produkt, das zwar einige Ähnlichkeiten im UV-Spektrum zeigte, aber ohne Zweifel von dem aus den Blüten der *Coreopsis*-Arten gewonnenen Kohlenwasserstoff verschieden war. Bei genauerer Untersuchung des Perhydrierungsproduktes fanden SÖRENSEN und SÖRENSEN (202), daß es sich um ein Gemisch zweier Komponenten handelte, von denen eine als n-Tridecan identifiziert werden konnte. Diese Tatsache, daß es sich um ein Gemisch handelte, war bis dahin übersehen worden, da beide Verbindungen offenbar in allen untersuchten Gartenvarietäten von *Coreopsis* im selben Mengenverhältnis auftreten und demzufolge keine Unterschiede in der Intensität der UV-Maxima festzustellen waren. Durch Feinchromatographie konnten beide Komponenten kristallin erhalten werden. Die eine erwies sich als das Trideca-triin-(5,7,9)-trien-(1,3,11) (XXXIII). Für die zweite, nach dem IR-Spektrum phenylhaltige, bei $25-27^\circ$ schmelzende Verbindung wurde durch UV-Spektrenvergleich mit dem bekannten

1-Phenylheptadiin-(1,3)-en-(5)-ol-(7)-acetal die Struktur eines 1-Phenylheptadiin-(1,3)-ens-(5) (LXI) angenommen.



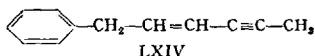
Diese Vermutung ließ sich durch Synthese bestätigen (197). Oxydative Kupplung von Phenylacetylen (LXII) mit cis- (XIII) bzw. trans-Penten-(3)-in-(1) (XXVI) führte zu den cis-trans-isomeren Phenyl-diinenen, von denen die trans-Verbindung (LXI) mit dem Naturstoff im UV-Spektrum, $\lambda_{\text{max}} = 318; 297,5; 279,5; 264,5; 252,5; 241 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 19300, 22650, 18200, 11750, 26900, 29000$) (in Äthanol), identisch war.

Das synthetische cis-Phenylheptadiin-en (LXIII) zeigte Maxima bei 319, 299, 280, 265, 252, 241 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 20400, 24000, 17800, 10800, 32400, 33900$) (in Äthanol).



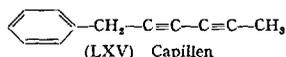
3. Kohlenwasserstoffe mit anderer C-Zahl

a) Phenylhexadiin. Neben diesen weitverbreiteten C_{13} -Kohlenwasserstoffen sind auch andere mit wechselnder Zahl von Kohlenstoffen aufgefunden worden. TREIBS (220) erhielt bei der Wasserdampfdestillation der Wurzeln von der zur Familie Gramineae gehörenden *Agropyrum repens* L. ein Öl, das zu 95 % aus einer einheitlichen bei 0–1° schmelzenden Verbindung bestand, die sich zwischen 140–143° destillieren ließ. Er nannte sie Agropyren und schrieb ihr nach den Ergebnissen der Hydrierung und des Ozonabbaues die Formel LXIV zu.



Eine von CYMERMAN-CRAIG, DAVIS und LAKE (104) durchgeführte Synthese der trans-Verbindung zeigte jedoch von natürlichen Agropyren deutlich verschiedene Eigenschaften.

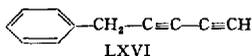
Die Annahme, daß es sich um die entsprechende cis-Verbindung handelt, konnte von R. HARADA (124) widerlegt werden, der aus *Artemisia capillaris* THUMB. das von ihm benannte Capillen (LXV) isolierte und synthetisch darstellte. Es ist mit dem von W. TREIBS (105) gefundenen Agropyren identisch (105).



Die gleiche Verbindung (LXV) isolierten BOHLMANN und KLEINE (51) aus dem Estragon — *Artemisia Dracunculus* L. Sie zeigt ein UV-

Spektrum mit Maxima bei 267; 263,5; 257; 252; 238,5; 206,5; 196 μ . ($\epsilon = 165, 220, 330, 440, 560, 12800, 22000$) (in Äther).

b) Phenylpentadiin. Als Begleitsubstanz von Capillen (LXV) und von diesem nur durch Hochvakuumdestillation trennbar, tritt ein weiterer Acetylenkohlenwasserstoff mit Phenylrest auf, der von BOHLMANN und KLEINE (51) isoliert werden konnte. Die Verbindung zeigt im IR-Spektrum eine Bande, die nur einer $-C\equiv C-H$ -Gruppe zuzuordnen ist. Die katalytische Hydrierung ergab, wie gaschromatographisch nachgewiesen werden konnte, *n*-Amylbenzol, während das UV-Spektrum das Vorliegen eines Diins vermuten ließ. Da die oxydative Dimerisierung zu einem kristallinen Produkt führte, das nach dem UV-Spektrum einen Tetrain-Chromophor besitzt, war der neuen Verbindung die Struktur LXVI zuzuordnen.

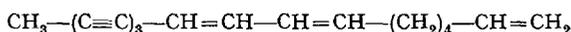


UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 267; 263,5; 257; 252; 247; 238; 226; 206,5; 196 \mu$ ($\epsilon = 115, 184, 269, 397, 309, 563, 658, 12300, 18900$) (in Hexan). Damit war erstmals auch aus höheren Pflanzen ein Polyin mit endständiger Acetylengruppierung isoliert worden, wie sie bis dahin nur in den Kulturflüssigkeiten von Mikroorganismen relativ häufig anzutreffen waren. Die endgültige Bestätigung der Struktur LXVI dieses neuen Polyin-Kohlenwasserstoffs brachte die Synthese, die durch Umsetzung von Diacetylen-monomagnesiumbromid mit Benzylchlorid durchgeführt wurde.

c) Centaur X₃ (trans,trans- und cis,trans-). Bei der Untersuchung der oberirdischen Teile von *Centaurea cyanus* L. fand LÖFGREN (138), (171) Substanzen mit sehr charakteristischen UV-Spektren. Durch Gegenstromverteilung konnte das Gemisch grob getrennt werden, ohne daß eine Isolierung der einzelnen Verbindungen gelang. Eine als Centaur X₃ bezeichnete Verbindung ist offenbar auch in anderen Pflanzen zu finden. Aus dem Öl der *Artemisia vulgaris* isolierten STAVHOLT und SÖRENSEN (211) neben anderen Acetylenverbindungen einen öligen Kohlenwasserstoff, dessen Struktur sie jedoch nicht weiter untersuchten. Das UV-Spektrum war sehr ähnlich dem des Centaur X₃.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde daher von BOHLMANN u. Mitarb. (47) näher untersucht. Nach Feinchromatographie und anschließender Tieftemperatur-Kristallisation konnte die Substanz als bei 18° schmelzende Nadeln rein erhalten werden. Sie zeigte ein UV-Spektrum mit Maxima bei 347; 335,5; 324,5; 305,5; 288; 269; 258,5 μ ($\epsilon = 35100, 12200, 40300, 25100, 12700, 101000, 49700$) (in Petroläther), das einem En-triin-en- bzw. Triin-dien-Chromophor zuzuordnen war. Durch IR-

Spektrum, Bildung eines Maleinsäureanhydrid-Addukts und Ozonisierung konnte die Konstitution LXVII aufgeklärt werden.



LXVII: trans,trans Centaur X₃

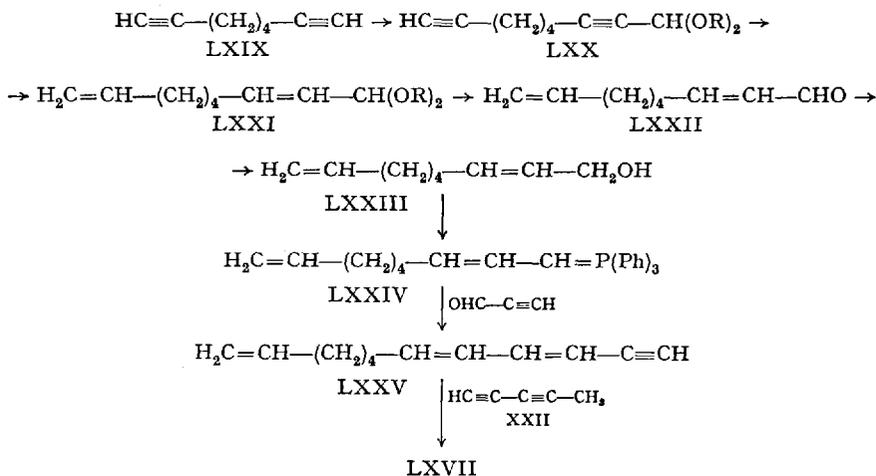
LXVIII: trans,cis

Aus der Mutterlauge der Tieftemperatur-Kristallisation von LXVII konnte durch Chromatographie eine nur wenig unpolare Verbindung abgetrennt werden, deren UV-Spektrum praktisch mit dem von LXVII identisch war. Lediglich im IR-Spektrum zeigt der neue Kohlenwasserstoff eine zusätzliche Bande bei 940/cm, was auf eine cis-trans-Isomerie hindeutete. Tatsächlich konnte das Isomere durch UV-Bestrahlung in LXVII überführt werden, was die Annahme einer cis-Verbindung bestätigte.

Die von LÖFGREN (138), (171) beschriebene Substanz ist mit der oben beschriebenen identisch, wie BOHLMANN u. Mitarb. (47) zeigen konnten.

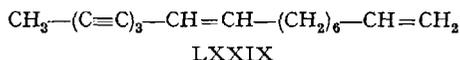
Zur endgültigen Sicherung und Klärung der Lage der Doppelbindung in LXVII wurden beide Verbindungen von BOHLMANN u. Mitarb. (48) synthetisch dargestellt.

Aus der Mono-Grignard-Verbindung des Octa-diins-(1,7) (LXIX) erhält man mit Orthoameisensäureester glatt das Acetal LXX, das nach partieller Hydrierung mit Lindlar-Katalysator über das Acetal LXXI zum Aldehyd LXXII führt. Nach Reduktion mit Lithiumalanat wird der so erhaltene Alkohol LXXIII mit Phosphortribromid in sein Bromid überführt, das über das Phosphoniumsalz das Ylen LXXIV liefert. Wittig-Reaktion mit Propargylaldehyd führt zur Acetylenverbindung LXXV, bei deren oxydativen Verknüpfung mit Methylacetylen (XXII) man neben den Dimerisierungsprodukten der Kupplungskomponenten den Kohlenwasserstoff LXVII erhält.



In gleicher Weise wie bei der Darstellung von Centaur X_3 wurde das Ylen LXXVII mit Matricarianal (XVI) durch Wittig-Reaktion verknüpft und ergab in befriedigender Ausbeute den Kohlenwasserstoff LXXVIII, der nach sorgfältiger Chromatographie aus Petroläther kristallisierte, während die gleichzeitig auftretende Δ^{10} -Mono-cis-Verbindung bei Zimmertemperatur flüssig ist. Die UV- und IR-Spektren der all-trans-Verbindung sind völlig identisch mit denen des aus *Centaurea ruthenica* L. isolierten Kohlenwasserstoffs Centaur X_4 (LXXVIII).

e) **Kohlenwasserstoffe nicht geklärter Struktur.** Neben diesen Polyin-Kohlenwasserstoffen, deren Strukturen aufgeklärt und durch Synthese erhärtet werden konnten, traten bei der Untersuchung einiger Pflanzenextrakte Inhaltsstoffe auf, die nach ihren Spektren ebenfalls Kohlenwasserstoffe mit Acetylenbindungen darstellen. Die minimalen Substanzmengen, die man von ihnen isolieren konnte, erlaubten bis jetzt jedoch noch keine eindeutige Zuordnung ihrer Struktur. So erhielten BOHLMANN, INHOFFEN und HERBST (47) bei der Kristallisation von LXVII aus den Mutterlaugen neben LXVIII wenige Milligramm einer Verbindung, die nach ihrem UV-Spektrum mit Maxima bei 330; 308,5; 290; 273; 258; 243,5; 231,5 $m\mu$ (in Petroläther) das chromophore System eines Triin-ens besitzt. Das IR-Spektrum zeigt das Vorliegen einer cis-Doppelbindung und einer Vinylgruppierung. Kettenlänge und Lage des Chromophors konnten jedoch aus Substanzmangel bis jetzt nicht bestimmt werden. In Analogie zu LXVII liegt vielleicht der entsprechende C_{17} -Kohlenwasserstoff folgender Struktur vor:



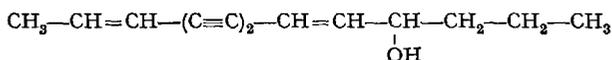
Bei der Auftrennung der unpolaren Anteile aus *Centaurea macrocephala* PUSCHK. erhielten BOHLMANN u. Mitarb. (59) zwischen dem Hauptbestandteil XLIV und dem En-triin-dien XXXIII wenige Milligramme eines Kohlenwasserstoffs, dessen Struktur nicht geklärt werden konnte. Das UV-Spektrum mit Banden bei 377, 354, 328, 307, 286, 270, 265, 257 $m\mu$ ($\log E = 0,46; 0,48; 0,38; 0,35; 11,8; 13,0; 15,2; 11,1$) (in Äther) spricht für das Vorliegen eines Tetrain-ens. Die extremen Extinktionsunterschiede der ersten und zweiten Bandengruppe sind typisch für ein derartiges System.

Russische Autoren [zitiert bei SÖRENSEN (207)] fanden bei erneuter Untersuchung von *Artemisia capillaris* neben dem Capillen (LXV) einen zweiten Kohlenwasserstoff mit der Summenformel $C_{12}H_{12}$, dem sie die Struktur eines 1-Phenyl-hexen-(2)-ins-(4) zuordnen, was der alten „Agropyren“-Formel (LXIV) entsprechen würde. Nähere Angaben fehlen jedoch.

4. Alkohole und ihre Derivate

a) **Aethusanol A.** Neben dem Aethusin (XXIX) isolierten BOHLMANN, ARNDT, BORNOWSKI und HERBST (33) aus *Aethusa cynapium* L. zwei weitere polare Verbindungen. Das bei der Chromatographie nach XXIX eluierte Polyin zeigt ein UV-Spektrum von $\lambda_{\max} = 313; 293; 276,5; 262; 247,5; 237; 230 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 23\,100, 28\,600, 19\,100, 9\,800, 25\,800, 35\,800, 35\,600$) (in Äther), das die Anwesenheit eines En-diin-en-Chromophors erkennen ließ. Das IR-Spektrum ist im Typ dem des Aethusins (XXIX) sehr ähnlich und zeigt außerdem noch eine OH-Bande, die vermutlich einem sekundären Alkohol zuzuordnen ist, da die Verbindung optische Aktivität zeigt. $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = +14,4^{\circ}$ (in Methanol).

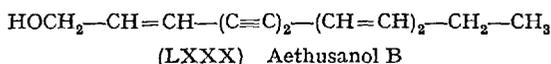
Da die Verbindung auch nach mehrfacher Chromatographie nicht kristallin erhalten werden konnte, wurde sie über den Azobenzolcarbonsäureester gereinigt, der im Gegensatz zum rechtsdrehenden freien Alkohol polarisiertes Licht nach links dreht, $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -125^{\circ}$ (in Methanol). Da die Braunstein-Oxydation des Alkohols zu einem Keton führt, muß die OH-Gruppe in Allylstellung zum ungesättigten System stehen, was durch das UV- und IR-Spektrum des kristallinen Ketons bestätigt wird. Bei der Perhydrierung des Alkohols erhält man ein Carbinol, das nach dem Gaschromatogramm ein sekundärer C_{13} -Alkohol sein muß. Da außerdem die Ozonisierung des Azobenzolcarbonsäureesters Acetaldehyd ergibt, muß für diesen Polyinalkohol, der Aethusanol A genannt wurde, die Konstitution XXX angenommen werden, die durch Synthese sichergestellt werden konnte (s. S. 158).



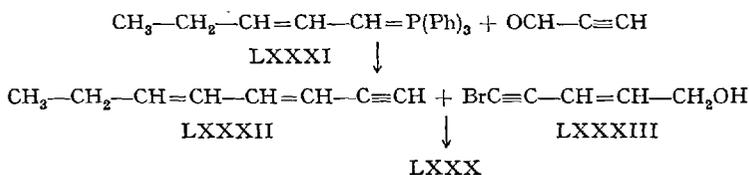
(XXX) Aethusanol A

b) **Aethusanol B und verwandte Verbindungen.** Das dritte Polyin aus *Aethusa cynapium* L. konnte kristallin erhalten werden und zeigt ein dem Aethusin (XXIX) in seiner Bandenlage völlig entsprechendes UV-Spektrum, $\lambda_{\max} = 335,5; 314,5; 295; 278,5; 265,5; 249,5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 27\,300, 37\,700, 27\,600, 15\,800, 27\,600, 30\,100$) (in Äther). Das IR-Spektrum zeigt wiederum die Anwesenheit einer OH-Gruppe, die offenbar primär und allylständig ist, da sich der Alkohol mit Braunstein zu einer Verbindung oxydieren läßt, die das UV-Spektrum eines Diin-en-Chromophors zeigt. Die Perhydrierung führt zu einem Alkohol, der gaschromatographisch und durch Vergleich der Azobenzolcarbonsäureester eindeutig als n-Tridecanol-(1) zu identifizieren ist. Das Polyin gibt mit Maleinsäureanhydrid ein Addukt, das nach dem UV-Spektrum nur noch einen Diin-en-Chromophor besitzt und bei der Ozonisierung keinen Propion-

aldehyd ergibt, womit für das dritte Polyin der Hundspetersilie, das Aethusanol B genannt wurde, die Konstitution LXXX anzunehmen ist.

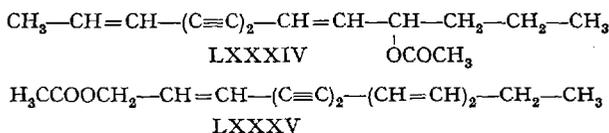


Das bei 69—72° schmelzende Aethusanol B läßt sich auf folgende Weise darstellen: Durch Wittig-Reaktion des Ylens LXXXI aus dem Phosphoniumsalz von 1-Brom-penten-(2) mit Propargylaldehyd erhält man Octadien-(3,5)-in-(1) (LXXXII), das nach der Methode von CHODKIEWICZ (92) mit 5-Brom-penten-(2)-in-(4)-ol-(1) (LXXXIII) zur gewünschten Verbindung LXXX gekuppelt wird.



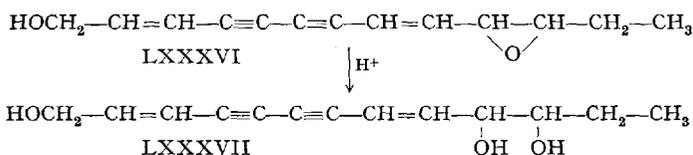
Bei Untersuchungen zur Deutung der biogenetischen Zusammenhänge von Polyin-Inhaltsstoffen stießen BOHLMANN und KOCH (53) bei der Feinfraktionierung des Extraktes aus *Aethusa cynapium* L. auf relativ kleine Mengen weiterer, den bekannten *Aethusa*-Verbindungen sehr ähnlichen Polyinen. Nach der Elution von Aethusin (XXIX) wurde eine weitere unpolare Verbindung erhalten, die sich durch saure Behandlung in ein polares Polyin mit Maxima bei 311,5; 292; 274,5 μ (in Äther) überführen ließ. Es lag vermutlich das Epoxyd des Aethusins vor (s. S. 191), das durch saure Behandlung zum entsprechenden Glykol gespalten wird.

Anschließend treten zwei weitere Inhaltsstoffe auf, die im IR-Spektrum die für ein O-Acetat typischen Banden bei 1750 und 1240/cm anzeigen und als die Acetate von Aethusanol A und B anzusprechen sind (LXXXIV und LXXXV).

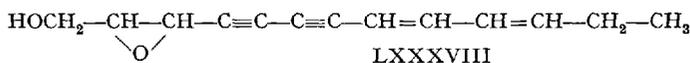


Nach dem Aethusanol B (LXXX) wurde stets ein Übergang des UV-Spektrums zum En-dien-en-Typ beobachtet, der jedoch immer dem Aethusanol B-Spektrum überlagert war, so daß eine völlige Abtrennung auch bei wiederholter Rechromatographie nicht möglich war. In einem Falle wurde eine Fraktion erhalten, die etwa 100 γ der nach dem UV-Spektrum reinen Verbindung enthielt, jedoch vermischt mit Begleitstoffen ohne selektive UV-Absorption. Das UV-Spektrum dieser

Verbindung ist vom En-diin-en-Typ um 3–4 μ ins langwellige Gebiet verschoben [$\lambda_{\max} = 316; 296,5; 279; 264,5; 250,5; 238 \mu$] (in Äther)] wie es bei einer in Konjugation zum Chromophor erfolgten Substitution zu erwarten ist. Mit 2n Schwefelsäure in Dioxan tritt in wenigen Minuten eine Verschiebung des UV-Spektrums zum En-diin-en-Typ auf, wodurch die Annahme berechtigt erscheint, daß es sich um das Aethusanol B-Epoxyd (LXXXVI) handelt, das durch Säuren zum entsprechenden Glykol LXXXVII gespalten wird.

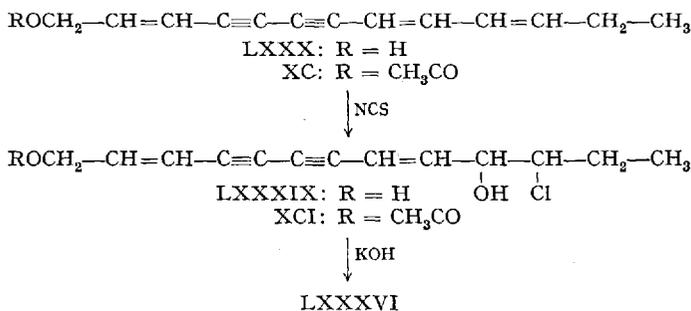


Bei Versuchen zur synthetischen Darstellung von LXXXVI (53) durch direkte Epoxydierung von Aethusanol B (LXXX) mit Monoperphthalsäure entsteht zwar ein Produkt mit den erwarteten Eigenschaften, doch zeigt die noch ziemlich starke Dienbande bei 990/cm, daß die Epoxydierung nicht eindeutig verläuft und neben dem gewünschten Epoxyd das Isomere LXXXVIII entsteht.



Eine eindeutig verlaufende Synthese gelang jedoch (53), als man feststellte, daß eine Anlagerung von HOCl an Aethusanol B (LXXX) ausschließlich einseitig an der zweiten Dien-Doppelbindung erfolgt und zwar einheitlich in der Weise, daß die OH-Gruppe des Chlorhydrins in Allylstellung zum Chromophor steht (LXXXIX).

Zur präparativen Anwendung dieser Methode wurde LXXX in sein Acetat (XC) übergeführt, das bei der Reaktion mit N-Chlorsuccinimid in tert.-Butanol das Aethusanol-B-acetat-chlorhydrin (XCI) liefert. Bei der anschließenden Behandlung mit Alkali wird das gewünschte Epoxyd LXXXVI gebildet.



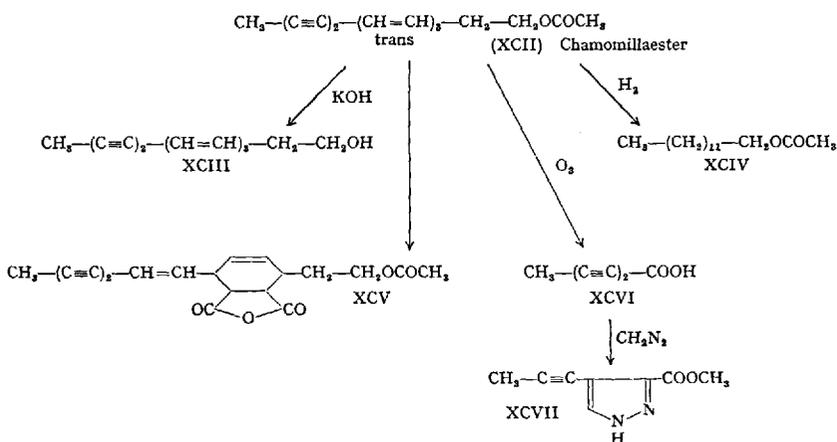
Bei der Isolierung größerer Mengen LXXX wurde eine weitere kristalline Substanz erhalten (53), deren UV-Spektrum in bezug auf die Bandenlage mit dem von LXXX identisch ist, während die Extinktionswerte etwa 10% niedriger liegen. Der Schmelzpunkt dieser, Aethusanol C genannten Verbindung liegt mit $99,5-101,5^\circ$ um 20° höher als der für LXXX gefundene. Dieser Polyinalkohol wird durch aktiven Braunstein nicht oxydiert und mit p-Toluolsulfonsäure erfolgt keine im UV-Spektrum erkennbare Dehydratisierung. Das Polyin besitzt also keine allylständige oder in Nachbarschaft zur Allylstellung befindliche Hydroxylgruppe. Bei der Ozonolyse läßt sich als einzige flüchtige Komponente Acetaldehyd nachweisen, während bei der Perhydrierung und nachfolgender Acetylierung ein Produkt erhalten wird, das bei der Gaschromatographie einen mit dem von Pentadecanol-(2)-acetat identischen Retentionsfaktor hat. Auf Grund dieser Ergebnisse muß für das Aethusanol C die Struktur eines sekundären C_{15} -Alkohols mit dem chromophoren System eines En-diin-diens angenommen werden, die jedoch noch nicht eindeutig geklärt werden konnte.

c) all-trans- und mono-cis-Chamomillaester. Wie schon SÖRENSEN, BRUUN, HOLME und SÖRENSEN (198) festgestellt haben, kommt der Matricariaester (XI) nur in den für die Gattung *Matricaria* L. nicht typischen Arten der Sektion *Chamaemelum* O. HOFFMANN wie z. B. in *Matricaria inodora* L., *M. maritima* L. und *M. oreades* BOISS. vor. Aus diesem Grunde untersuchten BOHLMANN, BORNOWSKI und HERBST (38) die typischen Arten dieser Gattung wie z. B. die echte Kamille — *Matricaria chamomilla* L. aus der Sektion *Chamomilla* HAJEK — und die strahlenlose Kamille — *Matricaria matricarioides* L. aus der Sektion *Lepidotheca* HAJEK.

Die sorgfältige chromatographische Trennung des Öles aus den Wurzeln von *Matricaria matricarioides* L. ergibt einige Milligramm einer bei $68,5^\circ$ schmelzenden Verbindung mit einem UV-Spektrum von $\lambda_{\max} = 331,5; 314,5; 299; 250,5; 240,5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 62800, 60600, 36000, 21500, 11700$) (in Äther), das einem Diin-trien-Chromophor zuzuordnen ist. Das IR-Spektrum zeigt eine Estergruppierung, die sich vorsichtig zu dem ebenfalls kristallisierenden Alkohol XCIII verseifen läßt. Perhydriert man den Ester, so erhält man ein Acetat (XCIV), das durch gaschromatographischen Vergleich als n-Tridecanol-(1)-acetat identifiziert werden kann.

Da nach dem UV-Spektrum ein Diin-trien-Chromophor vorliegen muß und die Kettenlänge zu C_{13} bestimmt war, mußte lediglich die Lage dieses Chromophors in der Kette festgelegt werden. Dieses Problem konnte relativ einfach geklärt werden. Partielle Ozonisierung liefert nach oxydativer Aufarbeitung eine Verbindung mit dem typischen

UV-Spektrum einer Diacetylcyclohexensäure, die als Hexadiin-(2,4)-säure-(1) (XCVI) identifiziert und zur Charakterisierung als Pyrazol-derivat mit Diazomethan in den 4-Propinyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-methylester (XCVII) übergeführt wird, womit die Konstitution XCII des Naturstoffes feststeht, der naturgemäß auch glatt ein Maleinsäure-anhydrid-Addukt (XCV) mit dem UV-Spektrum eines Diin-ens gibt.

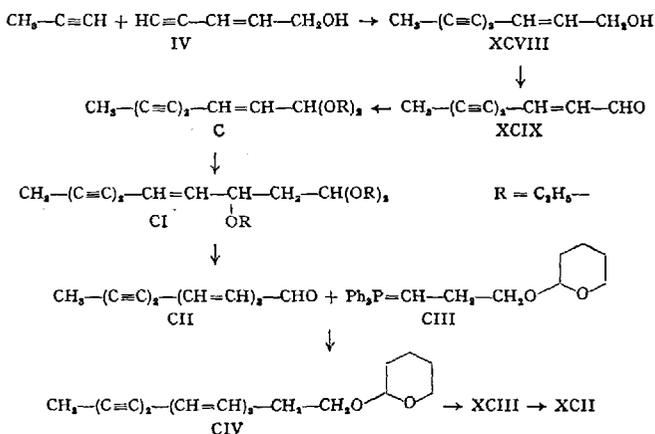


Der Naturstoff liegt eindeutig als all-trans-Verbindung vor, während CHRISTENSEN (93) über ein bei 42° schmelzendes Polyin mit UV-Maxima bei 333, 317 und 251 m μ berichtet, das er ebenfalls aus *Matricaria matricarioides* L. isoliert hat und dem er die Struktur eines Mono-cis-XCII zuordnet. Da bei erneuter Prüfung von frischen Pflanzen der Ester eindeutig als all-trans-Verbindung vorliegt, muß offenbar Jahreszeit und Ursprung des verwendeten Pflanzenmaterials für das cis-trans-Verhältnis verantwortlich gemacht werden.

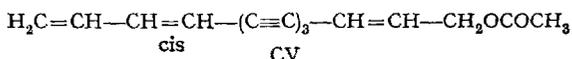
Zur endgültigen Sicherung der Konstitution des neuen all-trans-Tridecadiin-(9,11)-trien-(3,5,7)-ol-(1)-acetats — des „Chamomillaesters“ (XCII) — ist er auf folgendem Wege synthetisch hergestellt worden (38). Bei der oxydativen Kupplung von Propin mit Penten-(2)-in-(4)-ol-(1) (IV) erhält man neben Hexadiin-(2,4) und Decadien-(2,8)-diin-(4,6)-diol-(1,10) den Alkohol XCVIII, der mit aktivem Braunstein zum Aldehyd XCIX oxydiert und mit Orthoameisensäureester in das Acetal C übergeführt wird. Kondensation mit Äthylvinyläther liefert das Ätheracetal CI, aus dem durch saure Hydrolyse in Dioxan/Wasser mit 85%iger Phosphorsäure der Aldehyd CII erhalten wird.

Die Darstellung des zur Wittig-Reaktion dieses Aldehyds zum Alkohol XCIII erforderlichen Ylens CIII gelingt auf folgendem Wege. 3-Brompropanol-(1) wird mit Dihydropyran in den [γ -Brom-propyl]-[tetrahydropyranyl-(2)]-äther und anschließend über das entsprechende

Phosphoniumsalz in CIII übergeführt. Wittig-Reaktion mit dem Aldehyd CII liefert dann den Äther CIV, der sauer zum Alkohol XCIII gespalten wird. Das Acetat dieses Alkohols stimmt in allen Eigenschaften mit dem natürlichen Ester XCII überein.



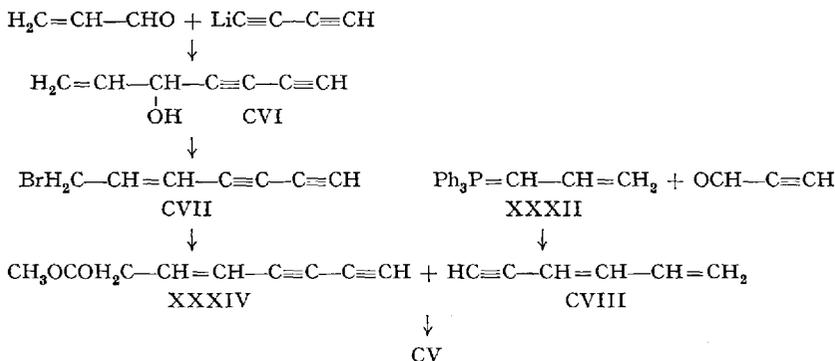
d) **Carlinaacetat.** Ein weiterer sehr instabiler C₁₃-Alkohol, der in der Natur ebenfalls als Acetat vorliegt, wurde von SÖRENSEN und SÖRENSEN (201) in der gemeinen Eberwurz — *Carlina vulgaris* L. — aufgefunden. Sie isolierten eine schwachgelbliche Flüssigkeit, die sich im Hochvakuum destillieren ließ und anschließend bei -15° schmolz. Das UV-Spektrum von λ_{max} = 368,5; 342; 330; 319,5; 308,5; 300; 289; 272,5; 241,5; 234,5 mμ (ε = 28900, 39000, 19500, 30600, 19500, 24000, 81400, 95600, 66400, 49000) (in Petroläther) deutete auf das Vorliegen eines Dien-triin-en-Chromophors, während im IR-Spektrum das Vorliegen einer Acetatgruppierung zu erkennen war. Das UV-Spektrum des Maleinsäureanhydrid-Addukts ließ deutlich einen Triin-en-Chromophor erkennen und Perhydrierung des natürlichen Esters lieferte Tridecanolacetat. Dem Naturstoff war also die Struktur CV zuzuordnen, was BOHLMANN und INHOFFEN (45) durch Synthese bestätigen konnten.



Formell kommen für den Aufbau der C₁₃-Kette die beiden Wege C₄ + C₉ und C₆ + C₇ in Betracht. Bei dem ersten Weg traten instabile Verbindungen auf, die eine weitere Synthese unmöglich machten, so daß der Weg über eine gemischte oxydative Dimerisierung einer C₆- und C₇-Acetylenverbindung beschritten wurde.

Das C₇-Acetat XXXIV erhält man aus dem Mono-Lithiumsalz des Diacetylen und Acrolein über das Carbinol CVI und das Bromid CVII.

Die zweite erforderliche C_6 -Komponente, das Hexadien-(3,5)-in-(1) (CVIII) erhält man durch Wittig-Reaktion des Ylids aus Triphenylallyl-phosphoniumbromid (XXXII) mit Propargylaldehyd. Die Isolierung dieses flüchtigen Kohlenwasserstoffs gelingt über das Kupfersalz, das mit Natriumcyanid gespalten werden kann. Die oxydative Dimerisierung liefert neben Dodeca-tetraen-(1,3,9,11)-diin-(5,7) und dem Diacetat des Tetradeca-tetraen-(4,6,8,10)-dien-(2,12)-diol-(1,14) das gesuchte Triin-trien-acetat CV.

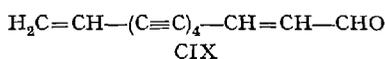


Das Acetat CV konnte nach sorgfältiger chromatographischer Reinigung kristallin erhalten werden. Es zeigt praktisch das gleiche charakteristische UV-Spektrum wie der Naturstoff, und auch das IR-Spektrum ist identisch bis auf das Fehlen einer Bande bei $750/\text{cm}$, die sicher einer cis-Doppelbindung zuzuordnen ist. Außerdem schmilzt der Naturstoff bei -15° , während das synthetische Acetat einen Schmelzpunkt von 31° besitzt. Nimmt man dazu die Beobachtung von SÖRENSEN und SÖRENSEN, daß man erst nach Bestrahlung ein Addukt mit Maleinsäureanhydrid erhält, so ist die Annahme naheliegend, daß im Naturstoff ein cis-trans-Dien vorliegt, die 10,11-Doppelbindung also cis-Struktur besitzt. Demnach ist der Ester aus *Carlina vulgaris* L. ein 10-cis-Trideca-triin-(4,6,8)-trien-(2,10,12)-ol-(1)-acetat (CV).

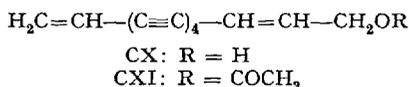
e) **Polyine aus Bidens-Arten.** Schon SÖRENSEN u. Mitarb. (199) konnten bei Compositen eine Verbindung mit dem langwelligsten Maximum bei etwa $400 \text{ m}\mu$ nachweisen, die bei sorgfältiger Chromatographie der Wurzelextrakte von Vertretern des Tribus Heliantheae relativ häufig in sehr geringer Konzentration auftritt. Bei der sorgfältigen Untersuchung der Polyine aus *Bidens leucanthus* L. ist BOHLMANN, ARNDT, BORNOWSKI und KLEINE (36) erstmals die Isolierung dieses Polyins gelungen.

Bei der Chromatographie erhält man nach einer sehr kleinen Menge des weitverbreiteten En-tetraen-ens XLIV anschließend die gesuchte

Verbindung im Gemisch mit einem Tetrain-ester. Nach sorgfältiger Reinigung gelingt es, das Polyin rein zu erhalten. Die äußerst instabile Verbindung zeigt ein UV-Spektrum mit Maxima bei 402; 372; 348; 321,5; 300; 286; 265,5; 253 m μ ($\epsilon = 15\,300, 23\,300, 17\,500, 11\,000, 85\,000, 89\,000, 76\,000, 68\,000$) (in Hexan), die gegenüber denen eines En-tetrain-ens um etwa 10 m μ ins Langwellige verschoben sind, während das IR-Spektrum deutlich das Vorliegen einer Aldehydgruppe erkennen läßt. Die Verbindung läßt sich mit Natriumborhydrid zu einem Alkohol mit dem typischen UV-Spektrum eines En-tetrain-ens reduzieren, der sich durch Braunstein-Oxydation wieder zum Naturstoff dehydrieren läßt. Die Perhydrierung führt zu einem Carbinol, das als Acetat gaschromatographisch eindeutig als n-Tridecanol identifiziert wurde. Nach diesen Befunden ist dem Naturstoff die Struktur CIX zuzuordnen, womit erstmals die Existenz eines Polyinaldehyds in höheren Pflanzen nachgewiesen werden konnte.



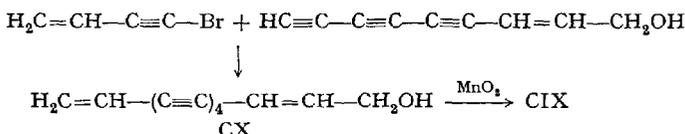
Wie bereits erwähnt, erhält man bei der Chromatographie im Gemisch mit dem Aldehyd CIX ein Tetrainacetat mit UV-Maxima bei 391, 361, 336, 314, 287, 270 m μ (in Äther). Durch sehr vorsichtige alkalische Verseifung kann man dieses in einen Alkohol (CX) überführen, der mit dem Reduktionsprodukt von CIX identisch ist. Diese zweite Verbindung, die noch mit einem weiteren, sehr schwer abzutrennenden Ester verunreinigt ist, hat demnach die Struktur CXI.



Der als Verunreinigung von CXI auftretende Ester kann durch mehrfache Chromatographie als bei 41° schmelzende Kristalle mit dem UV-Spektrum eines Phenyl-diin-ens abgetrennt werden und erweist sich als das bereits von SÖRENSEN und SÖRENSEN (200) isolierte Phenyl-diinen-acetat (CXXXV). Auch der freie Alkohol CX konnte aus den polaren Anteilen des Wurzelextraktes von *Bidens leucanthus* L. in sehr geringer Menge isoliert und durch sein UV-Spektrum, $\lambda_{\text{max}} = 391; 361,5; 336,8; 315; 287; 271; 258$ m μ ($\epsilon = 9200, 14800, 12400, 7700, 86300, 116000, 81000$) (in Äther), und Vergleich des durch Mangandioxyd-Oxydation erhaltenen Aldehyds mit CIX eindeutig identifiziert werden.

Die endgültige Bestätigung der Strukturen von CIX und CX brachten die Synthesen von BOHLMANN u. Mitarb. (36). Als Ausgangsmaterial diente ein bereits früher dargestelltes Triin-en-ol (s. S. 242), das durch Verknüpfung mit Brombutenin den Alkohol CX lieferte. Durch

vorsichtige Braunstein-Oxydation erhielt man den Aldehyd CIX. Beide Verbindungen stimmten völlig mit dem Naturstoff überein:



Die äußerst geringe Konzentration, in der diese Verbindungen auftreten, wird aus folgender Tabelle deutlich:

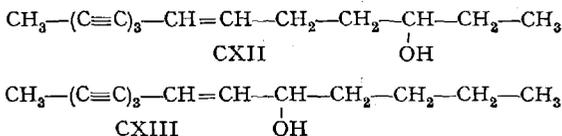
Tabelle 2. Ungefähre Konzentration der Polyine in den frischen Wurzeln von *Bidens leucanthus* L.

XLIV	CIX	CX	CXI	CXXXV
0,0005 % ₀₀	0,005 % ₀₀	0,01 % ₀₀	0,01 % ₀₀	0,005 % ₀₀

Die Blätter von *Bidens leucanthus* L. enthalten außerdem das bereits von SÖRENSEN und SÖRENSEN (203) isolierte Phenylheptatriin LVI. [Über die Polyine aus *Bidens ferulaefolia* DC. und *Bidens radiata* THUILL. vergleiche auch (146).]

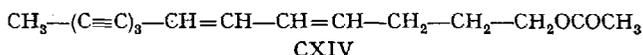
f) **Triin-dien-acetat aus *Tanacetum vulgare* L.** Bei der Untersuchung des Rainfarns — *Tanacetum vulgare* L. — einer Pflanze, die mit einigen anderen mehrjährigen Arten aus botanischen Gesichtspunkten von der übrigen Gattung *Chrysanthemum* abgetrennt worden ist, gelang BOHLMANN, ARNDT und BORNOWSKI (32) die Isolierung einiger neuer Polyine.

Die Ätherfraktionen der Hauptchromatographie enthalten ein Gemisch mehrerer Substanzen, die nach dem UV-Spektrum einen Triin-en und einen Triin-dien-Chromophor besitzen. Es zeigte sich, daß zwei ursprünglich vorhandene Ester bei der Chromatographie verseift werden. Das Triin-en konnte nur als Azobenzolcarbonsäureester kristallin erhalten werden, die geringe Menge hat jedoch eine Klärung der Struktur nicht möglich gemacht. Die Gaschromatographie des perhydrierten Alkohols deutet auf einen sekundären C₁₄-Alkohol hin, jedoch ist der Naturstoff mit den beiden synthetisch dargestellten Alkoholen CXII und CXIII nicht identisch.

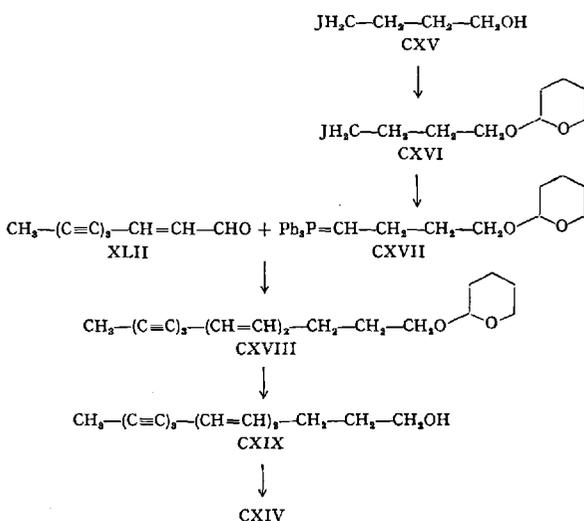


Das Triin-dien-acetat konnte nach mehrfacher Chromatographie als bei 36–37° schmelzende Kristalle rein erhalten werden, die ein UV-

Spektrum mit Maxima bei 348; 325; 305,5; 288; 268,5; 258 μ ($\epsilon = 33900, 41600, 27500, 14600, 114500, 56300$) (in Äther) zeigen. Verseifung dieses Esters unter besonders milden Bedingungen führt zu einem Alkohol (CXIX), der einen gut kristallisierenden Azobenzolcarbonsäureester gibt. Die Ozonolyse dieses Azoesters liefert keinen Acetaldehyd, sondern führt zu einem Aldehyd mit stickstoffhaltigem Rest. Perhydriert man den Alkohol CXIX, so erhält man eindeutig n-Tetradecanol, was ein gaschromatographischer Vergleich mit authentischem Material zeigt. Diese Ergebnisse machen die Konstitution CXIV für das neue Polyin wahrscheinlich, was sich durch eine von BOHLMANN und BORNOWSKI (37) durchgeführte Synthese bestätigen ließ.

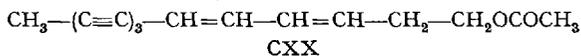


Als geeignetes Ausgangsmaterial zur Darstellung von CXIV dient der bereits beschriebene Aldehyd XCIX, der durch eine Wittig-Reaktion mit der fehlenden Kette verknüpft wird. Zum Aufbau dieser Kette wird 4-Chlorbutanol über das Jodid CXV in den Tetrahydropyranyläther CXVI übergeführt. Nach Darstellung des Phosphoniumsalzes erhält man mit Butyllithium das Ylen CXVII, dessen Wittig-Reaktion mit dem Aldehyd XCIX den Äther CXVIII liefert. Durch saure Spaltung zum Alkohol CXIX und anschließende Veresterung mit Acetanhydrid erhält man schließlich das gewünschte Acetat CXIV, das in allen Eigenschaften mit denen des Naturstoffs übereinstimmt.

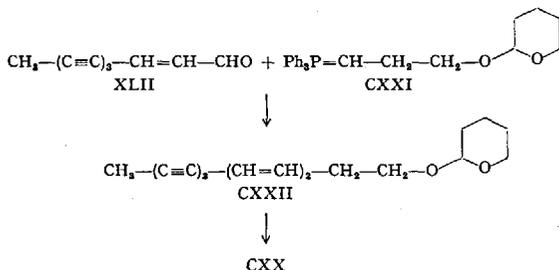


Das Triin-dien CXIV konnte inzwischen auch aus *Artemisia vulgaris* L. und aus einer *Coreopsis*-Art isoliert werden (69).

g) **Triin-dien-acetat** aus *Chrysanthemum leucanthemum* L. Aus einer Gartenhybride von *Chrysanthemum leucanthemum* L. konnten BOHLMANN u. Mitarb. (43) zehn verschiedene Polyine isolieren. Unter ihnen tritt ebenfalls ein Ester mit dem UV-Spektrum eines Triin-dien-Chromophors auf, $\lambda_{\max} = 347,5; 325; 305,5; 287,5; 267,5; 257,5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 36300, 43800, 28500, 15000, 117000, 60300$) (in Äther). Durch Verseifung erhält man daraus einen bei $95-97^\circ$ schmelzenden Alkohol, dessen Hydroxylgruppe mit Mangandioxyd nicht oxydierbar ist, also nicht allylständig zum chromophoren System steht. Die Perhydrierung des Carbinols liefert n-Tridecanol-(1), wie sich gaschromatographisch durch Vergleich der Acetate sicherstellen läßt. Das gleiche Acetat erhält man auch durch Perhydrierung des Naturstoffs. Somit besitzt das neue Polyin vermutlich die Struktur eines Tridecatriin-(7,9,11)-dien-(3,5)-ol-(1)-acetats (CXX) und unterscheidet sich damit von dem aus *Tanacetum vulgare* L. isolierten Triin-dien-acetat CXIV nur durch die um eine CH_2 -Gruppe verkürzte Kette.



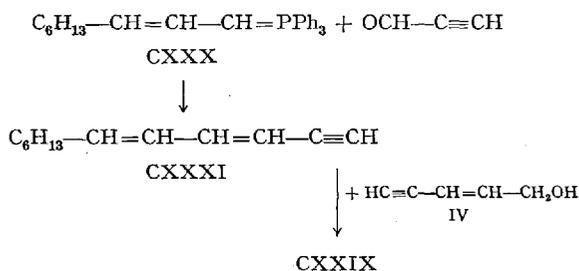
Die Annahme dieser Struktur läßt sich durch Synthese (43) sicherstellen. Durch Umsetzung des Aldehyds XLII mit dem Ylen CXXI erhält man den Tetrahydropyranyläther CXXII, dessen saure Hydrolyse und anschließende Veresterung mit Acetanhydrid CXX ergibt.



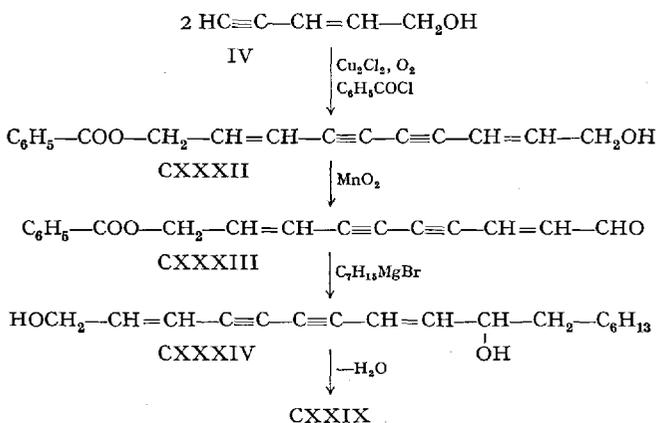
h) **Cicutol**. LYTHGOE u. Mitarb. (12) isolierten aus dem zur Familie der Umbelliferen gehörenden Wasserschierling, *Cicuta virosa* L., zwei Polyacetylenverbindungen, den überaus toxischen Giftstoff des Schierlings, das Cicutoxin, und daneben in etwa dreimal größerer Menge eine weitere Acetylenverbindung, das bei 66° schmelzende Cicutol (CXXIII), das sich als nicht so stark giftig erwies. Das UV-Spektrum mit Banden bei $335; 318,5; (302); (287); 252; 242 \text{ m}\mu$ [$\epsilon = 61200, 60600, (35600), (17500), 20800, 14100$] (in Petroläther), die für das Vorliegen eines Polyin-ens sprachen, konnte zunächst nicht gedeutet werden. Durch partielle Hydrierung mit Lindlar-Katalysator entstand jedoch, nach Aufnahme von 2 Molen Wasserstoff, eindeutig ein Pentaen, wie aus dem

Da die Lage des chromophoren Systems in CXXIX nicht direkt durch Abbau bestimmt, sondern aus Analogiegründen genauso wie in den als Begleitsubstanzen auftretenden Polyinen angenommen worden war, wurde das Oenanthetol zur eindeutigen Festlegung der Struktur von BOHLMANN und VIEHE (67) synthetisiert.

Das gleichlaufend zur Cicutol-Synthese dargestellte Ylen CXXX wird in einer Wittig-Reaktion mit Propinal zum Dodecadien-(3,5)-in-(1) (CXXXI) umgesetzt, dessen oxydative Kupplung mit Pentin-(4)-en-(2)-ol-(1) (IV) neben den Dimerisierungsprodukten der Kupplungskomponenten das mit Oenanthetol (CXXIX) identische Produkt liefert:

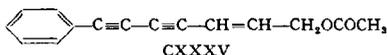


Das Oenanthetol wurde auch von LYTHGOE u. Mitarb. (139) auf folgendem Wege synthetisiert:

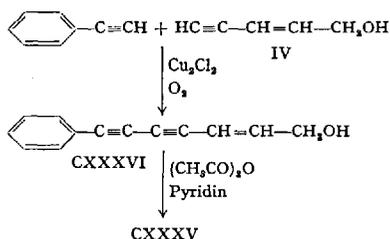


k) Phenylidiinen-acetat. Aus den Wurzeln und Blättern von *Coreopsis tinctoria* NUTT., *C. Drummondii* TORR et GRAY und *C. cardaminifolia* atosanguinea isolierten SÖRENSEN und SÖRENSEN (200) neben den bekannten Polyinen (XXXI, XLIII, XLIV) ein Acetat mit UV-Maxima bei 317,5; 298; 284; 263; 253; 245; 222 m μ . ($\epsilon = 27600, 32400, 25700, 15200, 40800, 37200, 32000$) (in Hexan), das nach dem IR-Spek-

trum einen Phenylrest enthält und dem sie die Konstitution CXXXV zuordneten.

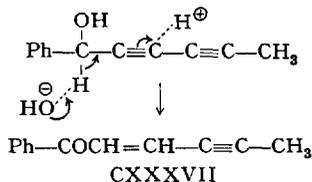


Der Ester bildet farblose Kristalle und schmilzt bei 45–46°. Die Synthese wurde von BRUUN, SKATTEBÖL und SÖRENSEN (73) auf einem Wege durchgeführt, der aus nachstehendem Formelschema ersichtlich wird:

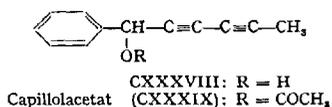


Die Verbindung kommt auch in Bidens-Arten vor (36).

1) **Phenylidiinacetat.** Ein weiteres Acetat mit Phenylrest wird von BOHLMANN und KLEINE (51) beschrieben. Sie erhalten aus den unpolaren Anteilen des Wurzelextraktes von *Chrysanthemum frutescens* L. als Hauptprodukt ein Öl, das in einer Konzentration von etwa 0,2%, bezogen auf lufttrockene Wurzeln, vorkommt. Die Verbindung, die auch nach mehrfacher Chromatographie nicht kristallin erhalten werden konnte, ist optisch aktiv und zeigt eine Drehung von $[\alpha]_{546}^{21}$: +52° (in Äther). Im UV-Spektrum sind nur sehr schwache Maxima bei 257, 243 μ ($\epsilon = 830, 1230$) (in Äther) zu erkennen, während aus dem IR-Spektrum auf das Vorhandensein von Acetylenbindungen und einer O-Acetatgruppe zu schließen ist. Durch vorsichtige alkalische Verseifung erhält man einen bei 106° schmelzenden Alkohol (CXXXVIII), der ebenfalls optisch aktiv ist und dessen UV-Maxima von 255 und 241 μ auf einem zum Kurzwelligen aufsteigenden Ast liegen. Diese Banden können von einem Diin-System herrühren, während nach dem IR-Spektrum das Vorliegen eines Phenylrestes vermutet werden kann, was auch den Anstieg nach kurzen Wellen im UV-Spektrum deuten würde. Führt man die Verseifung mit 1n Natronlauge bei 50° durch, so erhält man ein Keton (CXXXVII), dessen Struktur durch Synthese sichergestellt wurde. Der Mechanismus der Ketonbildung ist in folgendem Schema wiedergegeben:

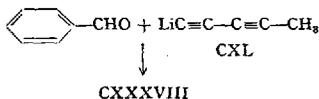


Die Braunstein-Oxydation des Alkohols führt zu einem Keton mit dem UV-Spektrum eines Diin-ons, das neben der CO-Gruppe noch einen Chromophor angeordnet enthält. Die Vermutung, daß es sich hierbei um den Phenylrest handelt, kann durch Oxydation des Hydrierungsproduktes zu Benzoesäure bestätigt werden. Danach sollte dem Polyin, das Capillolacetat genannt wurde, die Formel CXXXIX zukommen.



Der Vergleich des durch Verseifung aus CXXXIX erhaltenen Alkohols CXXXVIII mit einem synthetischen Präparat sichert endgültig die Struktur des Naturstoffs.

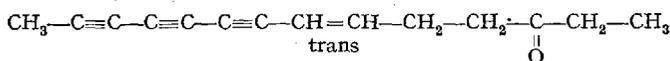
1,4-Dichlorpentin-(2) wird in flüssigem Ammoniak mit Lithiumamid in die Lithiumverbindung des Methylodiacetylen (CXL) übergeführt, deren Umsetzung mit Benzaldehyd das 1-Phenyl-pentadiin-(2,4)-ol-(1) (CXXXVIII) liefert.



Das durch Braunstein-Oxydation erhaltene Keton ist identisch mit dem schon bekannten Capillin (CLX) (127).

5. Ketone

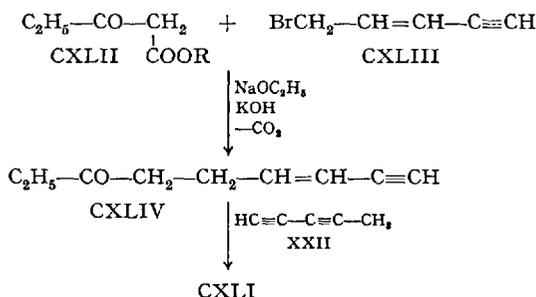
a) Artemisiaketone. Neben dem cis-Dehydromatricariaester (XX) haben STAVHOLT und SÖRENSEN (211) aus den Wurzeln des gewöhnlichen Beifuß — *Artemisia vulgaris* L. — ein C_{14} -Polyin isoliert, das nach seinem IR-Spektrum ein Keton darstellt, während die UV-Maxima bei 329,5; 308; 289; 272,5; 257,5; 242,2; 231 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 13\,700, 20\,000, 15\,000, 8\,200, 4\,300, 125\,000, 76\,300$) (in Petroläther) auf das Vorliegen eines Triin-en-Systems deuten. Die auf $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$ stimmenden Werte der Analyse und die Perhydrierung zu Tetradecanon-(3) führten zur Aufstellung der Formel CXLI (211), die BOHLMANN, MANNHARDT und VIEHE (58) durch Synthese erhärten konnten.



(CXLI) Artemisiaketone

Zur synthetischen Darstellung wurde Natrium-propionylessigester (CXLII) mit Penten-(2)-in-(4)-bromid-(1) (CXLIII) umgesetzt, anschließend alkalisch verseift und durch Destillation zum Keton CXLIV decarboxyliert. Durch oxydative Kupplung mit Methylodiacetylen

(XXII) konnte ein Gemisch von drei Verbindungen erhalten werden, aus dem sich das Keton CXLI durch Chromatographie als bei 57,5° schmelzende Kristalle abtrennen ließ.

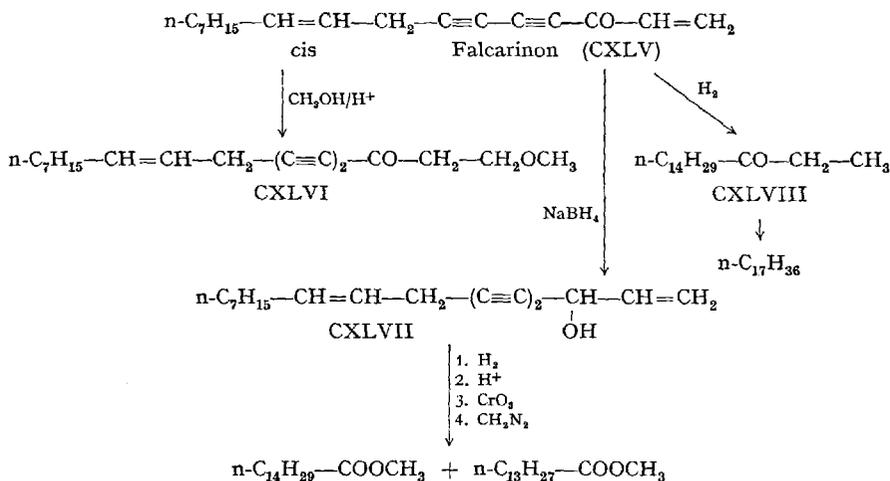


Das Artemisiaketon kommt in zahlreichen anderen Arten des Tribus Anthemideae vor (69).

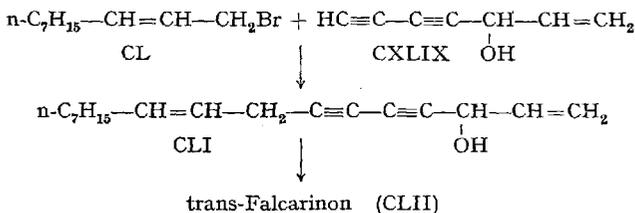
b) Falcarinon und Dehydrofalcarinon. Bei der systematischen Untersuchung von Vertretern der Familie Umbelliferae stießen BOHLMANN, ARNDT, BORNOWSKI und KLEINE (35) auf eine äußerst instabile Verbindung, die beim Versuch der Reinigung durch Chromatographie an Aluminiumoxyd zerstört wurde, sich jedoch bei Verwendung von Kieselgel (p_H 5–6) als Adsorbens abtrennen ließ. Man erhält so eine ölige Verbindung, deren IR-Spektrum die Anwesenheit einer konjugierten Ketogruppe erkennen läßt, die nach der Intensität der $C\equiv C$ -Bande in Nachbarstellung zur Dreifachbindung steht. Der Typ des UV-Spektrums dieser zu $C_{17}H_{22}O$ bestimmten Verbindung mit Maxima bei 290,7; 274,3; 260; 246; 208 $m\mu$ ($\epsilon = 9550, 10750, 6400, 3800, 18400$) (in Hexan) war nicht bekannt, jedoch zeigt das sehr leicht darstellbare Methanol-Additionsprodukt CXLVI ein nach kurzen Wellen verschobenes UV-Spektrum, das im Typ völlig dem eines Diin-ons gleicht. Demnach mußte auch noch eine Doppelbindung in Konjugation zur CO-Gruppe stehen, die besonders stark polarisiert und zur Anlagerung von Methanol befähigt war.

Bei der zur Bestimmung der Kettenlänge durchgeführten Perhydrierung erhält man ein gesättigtes Keton (CXLVIII), das bei einer Wolff-Kishner-Reduktion n-Heptadecan liefert. Zur Klärung der Stellung der CO-Gruppe wird das Polyin mit Natriumborhydrid reduziert, perhydriert und dehydratisiert. Das so erhaltene Olefingemisch liefert bei der Chromsäureoxydation ein Säuregemisch, deren Ester gaschromatographisch als n-Tetradecansäure- und n-Pentadecansäure-methylester identifiziert werden, wonach die Ketogruppe an C_3 anzunehmen ist, was sich durch Vergleich des durch Hydrierung erhaltenen Ketons mit synthetischem n-Heptadecanon-(3) eindeutig festlegen ließ.

Bei der Ozonolyse erhält man zwei flüchtige Aldehyde, die als Dinitrophenylhydrazone trennbar sind und sich als n-Octylaldehyd und Formaldehyd identifizieren lassen. Diese im folgenden Schema wiedergegebenen Ergebnisse sind nur mit der Struktur CXLV für das Polyin-
keton vereinbar:

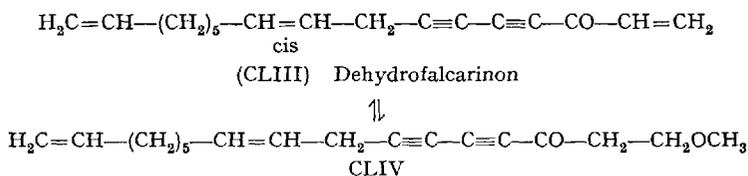


Zur Synthese wurde von BOHLMANN u. Mitarb. (35) Diacetylenmonomagnesiumbromid mit Acrolein zum Heptadiin-(4,6)-en-(1)-ol-(3) (CXLIX) umgesetzt, das als Grignardverbindung mit Decen-(2)-bromid (CL) das Carbinol CLI liefert. Oxydation mit Braunstein führt zu trans-CLII, das im IR-Spektrum praktisch mit dem Naturstoff identisch ist, jedoch im C=C-Gebiet einige Unterschiede zeigt. Deutlicher wird dieses im IR-Spektrum des Methanol-Additionsproduktes, das im Gegensatz zu dem des natürlichen Ketons eine zusätzliche Bande bei 965/cm aufweist, die einer trans-Doppelbindung zuzuordnen ist, womit für den als Falcarinon bezeichneten Naturstoff eine Struktur mit 9,10-cis Doppelbindung (CXLV) anzunehmen ist.



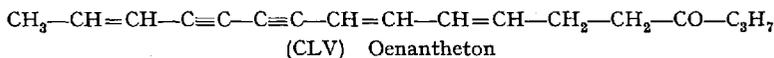
Das Falcarinon (CXLV) kommt auch in den Wurzeln von *Oenanthe pimpinelloides* L., *Sium sisarum* L. sowie weiterer Vertreter der Umbelliferen und auch bei Araliaceen, wie z. B. in *Hedera helix* L. vor.

Bei den Tribus Anthemideae und Heliantheae trifft man mehrfach auf Arten, die eine dem Falcarinon (CXLV) sehr ähnliche Verbindung enthalten. Die Isolierung dieser Substanz gelang BOHLMANN u. Mitarb. (34), jedoch bereitet ihre Reindarstellung erhebliche Schwierigkeiten, da das Polyin bei der Chromatographie von größeren Mengen eines Stoffes mit fast gleicher Polarität begleitet wird. Die Verbindung addiert jedoch wie CXLV sehr leicht Methanol und die so erhaltene, etwas polarere Substanz (CLIV), deren UV- und IR-Spektren praktisch denen des Dihydromethoxy-falcarinons (CXLVI) gleichen, läßt sich chromatographisch reinigen. Durch anschließende Methanol-Abspaltung mit p-Toluolsulfonsäure in Benzol erhält man den Naturstoff CLIII zurück, der ein UV-Spektrum mit $\lambda_{\max} = 291,5; 275; 260,5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 9400, 10700, 6600$) (in Äther) zeigt. Im IR-Spektrum tritt gegenüber dem des Falcarinons (CXLV) eine starke Bande bei $915/\text{cm}$ auf, die einer Vinylgruppe zugeordnet werden kann, während das chromophore System offenbar völlig dem von CXLV entspricht. Zur Aufklärung der Struktur CLIII führten folgende Reaktionen: Die Perhydrierung liefert n-Heptadecanon-(3), während die Ozonisierung des Methanol-Anlagerungsproduktes CLIV Formaldehyd ergibt. Vorsichtige Permanganatoxydation führt zur Pimelinsäure, die gaschromatographisch als Dimethylester identifiziert wird, womit dem als Dehydrofalcarinon bezeichneten Naturstoff die Struktur CLIII zukommt.

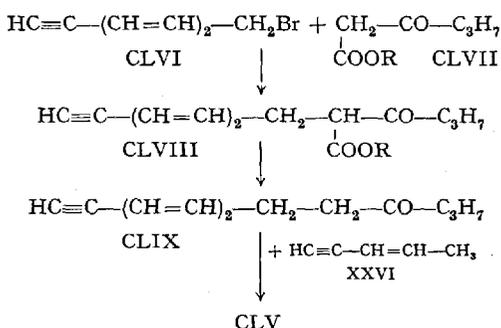


Die 9,10-Doppelbindung muß analog zum Falcarinon (CXLV) cis-Konfiguration besitzen, da die entsprechende Bande für eine transdisubstituierte Doppelbindung im IR-Spektrum nicht vorhanden ist.

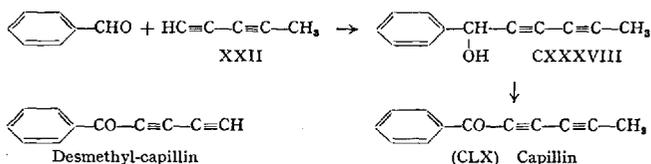
c) **Oenantheton.** Zu bestimmten Jahreszeiten wird das vorher beschriebene Oenanthetol (CXXIX) in Oenanthe crocata L. von einem diesem sehr ähnlichen Keton begleitet, dessen Isolierung ANET, LYTHGOE, SILK und TRIPPETT (12) gelang. Das Polyin zeigt ein UV-Spektrum mit $\lambda_{\max} = 337, 315, 296, 280, 267, 251 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 27000, 37000, 27000, 15000, 25900, 30000$) (in Methanol) und schmilzt bei 46° . Die Strukturklärung erfolgte auf ähnlichem Wege gleichzeitig mit der des Oenanthetols (CXXIX) und führte zur Annahme der Formel CLV, die BOHLMANN und VIEHE (67) durch Synthese bestätigen konnten.



1-Brom-heptadien-(2,4)-in-(6) (CLVI) wurde mit Butyrylessigester (CLVII) zum Ketoester CLVIII umgesetzt, dessen Ketonspaltung zur Verbindung CLIX führt. Oxydative Dimerisierung dieses Ketons (CLIX) mit Penten-(2)-in-(4) (XXVI) liefert neben Tetraeikosatetraen-(7,9,15,17)-diin-(11,13)-dion-(4,21) und Decadien-(2,8)-diin-(4,6) das Oenantheton (CLV).



d) **Capillin und Phenylhexinon.** Ein Polyinketon mit Phenylrest, das sie aus *Artemisia capillaris* THUMB. neben Capillen (LXV) isolieren, wird von IMAI (143) und HARADA (127) beschrieben. Die Capillin genannte, bei 81° schmelzende Verbindung, zeigt ein UV-Spektrum mit Maxima bei 293,5; 277,5; 265 m μ ($\epsilon = 14000, 19800, 16700$) (in Äther) und hat nach Untersuchungen von IMAI die Struktur CLX, die durch die im nachfolgenden Formelschema wiedergegebene Synthese erhärtet werden konnte (128):



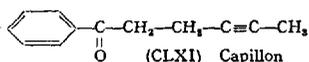
Das Capillin (CLX) steht offenbar in engem biogenetischen Zusammenhang mit dem als Begleitsubstanz auftretenden Capillen (LXV); denn schon CYERMANN-CRAIG, LACK und TREIBS (105) konnten nachweisen, daß LXV durch einfache Luftoxydation durch Angriff an der stark aktivierten CH₂-Gruppe in Capillin (CLX) überzuführen ist.

Dieses Polyinketon konnte außer in der Gattung *Artemisia* L. auch in den Gattungen *Chrysanthemum* L. und *Lonas Adans* aufgefunden werden, die ebenfalls zum Tribus Anthemideae gehören (51).

Aus einer *Chrysanthemum*-Art isolierten BOHLMANN und HERBST (42) das Desmethyl-capillin, dessen Struktur durch Synthese sichergestellt wurde.

Wie IMAI (144) nachweisen konnte, zeigt das Keton CLX eine starke Wirksamkeit gegen einige Dermatophyten.

Ein dem Capillin (CLX) in seiner Struktur nahe verwandtes Keton wird von HARADA (125) beschrieben. Er nennt die kristalline, bei 69–70° schmelzende Verbindung mit einem UV-Maximum bei 243 m μ Capillon und ordnet ihr die Konstitution CLXI zu, deren Beweis ihm durch Synthese (126) gelingt.



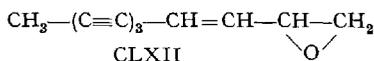
e) Nicht völlig geklärte Verbindungen. Ein weiteres Polyinketon konnte von BOHLMANN, POSTULKA und RUHNKE (59) aus *Centaurea macrocephala* PUSCHK. isoliert werden, jedoch reichte die erhaltene Menge von nur wenigen Milligramm für keine eindeutige Zuordnung der Struktur. Die gelblichen Kristalle schmelzen bei 80° und zeigen ein UV-Spektrum mit Maxima bei 376, 350, 327, 307, 278, 263 m μ ($\log E = 0,22; 0,3; 0,26; 0,22; 1,4; 1,3$) (in Äther). Aus dem IR-Spektrum ist das Vorliegen von Dreifach- und Doppelbindungen sowie einer Keto-Gruppe zu entnehmen, weitere Aussagen lassen sich jedoch über dieses neue Polyin nicht machen.

6. Epoxyde

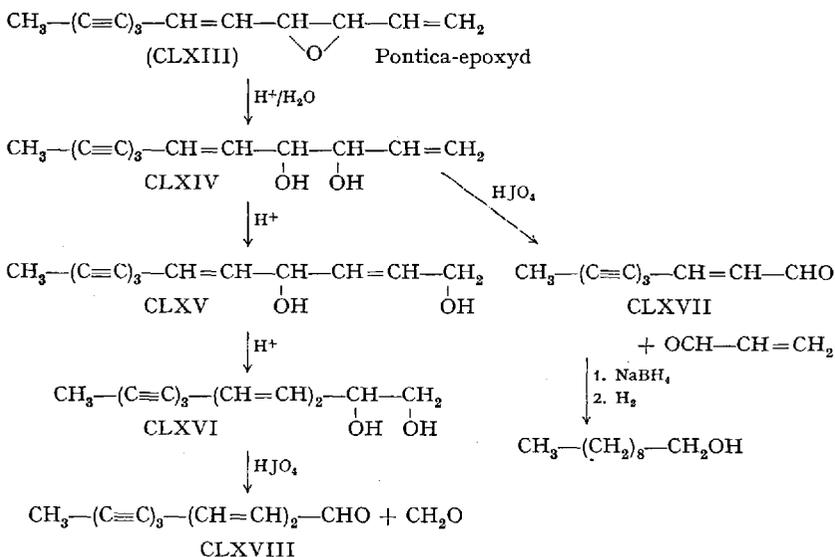
a) Pontica-epoxyd. Bei der Untersuchung zahlreicher Arten der Gattung *Artemisia* L. und *Chrysanthemum* L., die beide zum Subtribus *Chrysantheminae* des Tribus *Anthemideae* gehören und botanisch besonders schwer voneinander zu trennen sind, fanden BOHLMANN, ARNDT und BORNOWSKI (32) im römischen Wermut — *Artemisia pontica* L. — ein neues Polyin.

Die Chromatographie des Wurzelextraktes liefert eine relativ unpolare, bei 66° schmelzende Verbindung, die optisch aktiv ist und eine Drehung von $[\alpha]_D^{23} = +201^\circ$ (in Aceton) zeigt. Das UV-Spektrum mit $\lambda_{\max} = 333,5; 311,5; 292; 275,5; 250,5; (243,5) \text{ m}\mu$ [$\epsilon = 19800, 28300, 21000, 11100, 75000, (64500)$] (in Äther) ist dem eines Triin-ens sehr ähnlich, während das IR-Spektrum neben Doppel- und Dreifachbindung keine weiteren typischen Banden erkennen läßt, die Schlüsse auf die Art der Sauerstoff-Funktion zuläßt, auf deren Vorhandensein die CH-Analyse deutet. Man muß also das Vorliegen einer Äthergruppierung annehmen, und am wahrscheinlichsten ist zunächst ein Furan- oder Epoxydring. Die Verbindung läßt sich glatt durch saure Hydrolyse in ein Diol überführen, das mit Perjodsäure spaltbar ist. Das eine Spaltstück ist Decatriin-(4,6,8)-en-(2)-al-(1), wie durch Vergleich mit einer synthetischen Probe und durch Natriumborhydrid-Reduktion mit

anschließender Perhydrierung zu n-Decanol eindeutig nachgewiesen werden konnte. Die Wasserdampfdestillation der wäßrigen Phase der Perjodsäurespaltung gibt mit Dinitrophenylhydrazin Formaldehyd-dinitrophenylhydrazon, wonach sich für das Polyin die Struktur CLXII ergeben würde.

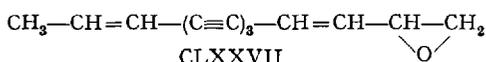


Mit dieser Annahme war jedoch weder das Ergebnis der CH-Analyse noch das IR-Spektrum zu vereinbaren. Eine genaue Überprüfung der Spaltung ergab, daß die Hydrolyse des Epoxyds unter Allylumlagerung zu einem Gemisch zweier Diole führt, einem Triin-en (CLXIV) und einem Triin-dien (CLXVI), und daß neben Formaldehyd eindeutig Acrolein entsteht. Damit dürfte dem neuen Polyin die Konstitution CLXIII zukommen. Die Reaktionen werden durch das nachstehende Schema veranschaulicht. Saure Hydrolyse des Polyins CLXIII führt zum Diol CLXIV, das durch doppelte Allylumlagerung über CLXV in das Diol CLXVI übergeht. Perjodsäurespaltung des Gemisches von CLXIV und CLXVI liefert naturgemäß Formaldehyd neben Acrolein und außerdem die beiden langkettigen Aldehyde mit Triin-en- (CLXVII) und Triin-dien-Chromophor (CLXVIII).

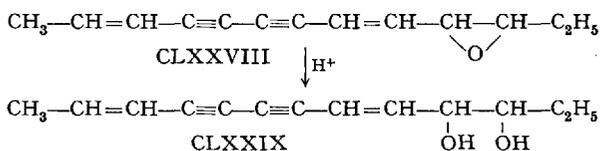


Die Verbindung CLXIII, nach der Pflanze, in der sie zuerst gefunden wurde, Pontica-epoxyd genannt, ist das erste Polyin-epoxyd, das in der Natur aufgefunden werden konnte.

d) **Entriinen-epoxyd.** Das zweite Epoxyd ist weder durch Chromatographie noch durch Tieftemperaturkristallisation von CLXXIV zu trennen. Sie wurden daher gemeinsam hydrolysiert, und das Gemisch der Diole wurde einer Perjodsäurespaltung unterworfen; jedoch auch die so gewonnenen Aldehyde lassen sich nicht voneinander trennen. Reduziert man die Aldehyde aber mit Natriumborhydrid, so tritt bei der Chromatographie eine teilweise Auftrennung des Alkoholgemisches in Dodecaen-(2)-tetraen-(4,6,8,10)-ol-(1) und Dodecadien-(2,10)-triin-(4,6,8)-ol-(1) auf, womit dem zweiten Polyinepoxyd die Struktur CLXXVII zukommt.

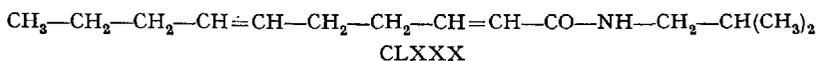


e) **Aethusin-epoxyd.** Das Vorliegen eines Epoxyds des Aethusins (XXIX) in den oberirdischen Teilen von *Aethusa cynapium* L. konnte durch Untersuchungen von BOHLMANN und KOCH (53) wahrscheinlich gemacht werden. Sie fanden bei der Feinchromatographie geringe Mengen einer Verbindung, deren UV-Maxima durch saure Behandlung eine Verschiebung zum En-diin-en-Typ erleiden. Das Epoxyd hat demnach vermutlich die Konstitution CLXXVIII und wird durch saure Behandlung zum Glykol CLXXIX gespalten, doch konnte eine endgültige Klärung der Struktur wegen der geringen Menge der zur Verfügung stehenden Substanz nicht durchgeführt werden.

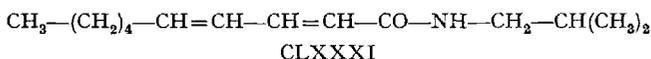


7. Amide

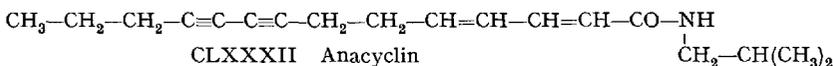
a) **Anacyclin und Dehydroanacyclin.** Schon seit langer Zeit war bekannt, daß die Wurzeln von *Anacyclus pyrethrum* DC. anregende Wirkung auf die Tätigkeit der Speicheldrüsen ausüben sowie als Lindemittel für Bronchitis Verwendung finden können. Außerdem wurde in neuerer Zeit festgestellt, daß die Wurzelextrakte eine bemerkenswerte insektizide Wirksamkeit besitzen (109). Aus diesem Grunde wurden bereits im vorigen Jahrhundert Versuche durchgeführt, den wirksamen Bestandteil der Wurzeln, der anfangs Pyrethrin, später Pellitorin genannt wurde, zu isolieren. Man erhielt jedoch nur eine Anreicherung, und erst GULLAND und HOPTON (121) gelang es, ein „reines Pellitorin“ zu isolieren, dem die Struktur CLXXX zugeordnet wurde.



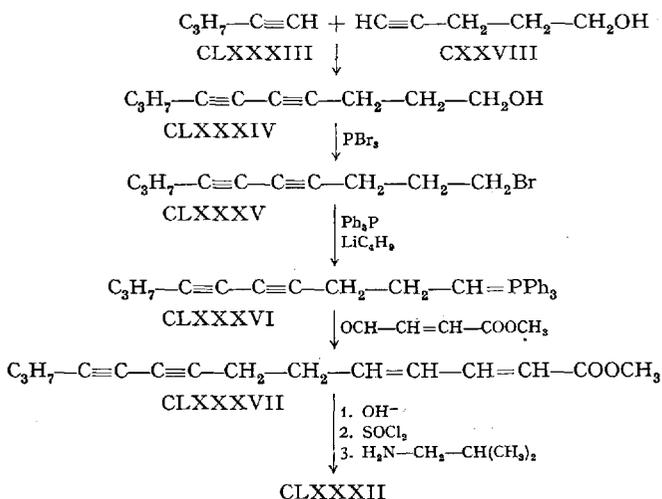
Die daraufhin durchgeführten Synthesen aller vier stereoisomeren Formen von CLXXX zeigt jedoch, daß keine dieser Verbindungen dem natürlichen Pellitorin in den chemischen oder physiologischen Eigenschaften entsprach. CROMBIE (98), (99), (100) konnte daraufhin zeigen, daß das homogen erscheinende Pellitorin ein scharf schmelzendes Gemisch der iso-Butylamide dreier ungesättigter, aliphatischer Säuren verschiedener Kettenlänge war. Den Hauptanteil mit 67% bildet das all-trans-Decadien-(2,4)-säure-isobutylamid (CLXXXI), das auch die wirksame Komponente darstellt.



Zu 23% ist im Pellitorin das iso-Butylamid einer bisher nicht aufgeklärten C_{12} -Säure enthalten und zu 10% das einer C_{14} -Säure, das Anacyclin genannt wurde. Die Struktur dieser bei 121° schmelzenden Verbindung wurde von CROMBIE (100) aufgeklärt. Das UV-Spektrum der Verbindung zeigt ein Maximum bei 258,5 μ . ($\epsilon = 34800$) (in Methanol), das dem Chromophor $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ zuzuordnen ist, während das des Maleinsäureanhydridadduktes auf ein Diin hindeutet. Perhydrierung und Permanganatabbau führte zur Aufstellung der Struktur CLXXXII.

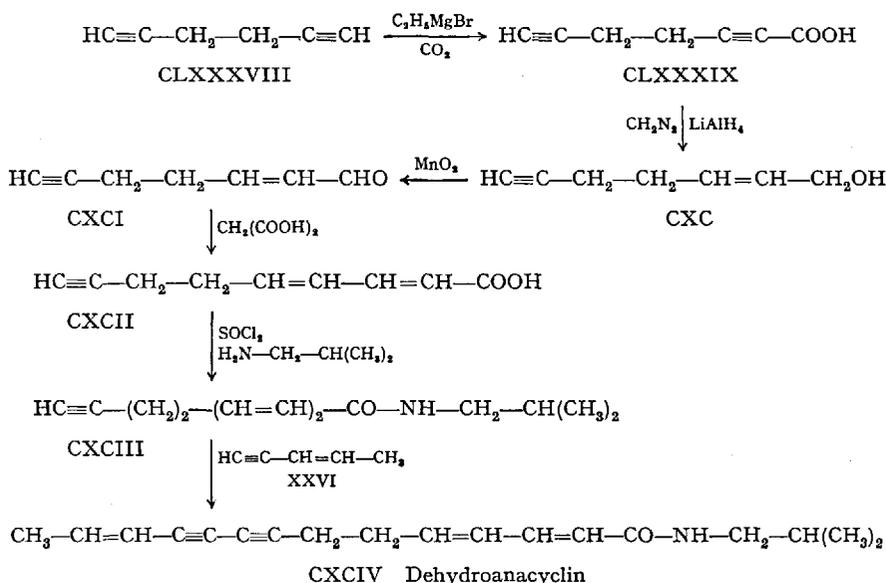


Der Gang der von BOHLMANN und INHOFFEN (46) durchgeführten Synthese, durch die die Struktur des Anacyclins (CLXXXII) bewiesen wurde, ist aus dem nachfolgenden Formelschema ersichtlich:



Anacyclin (CLXXXII) ist lichtempfindlich und bildet bei der Bestrahlung ein rotes Polymerisat. Die Wirkung auf die Speicheldrüsen fehlt ihm ganz, und auch die insektizide Wirksamkeit ist im Vergleich zum Pellitorin gering. Sie läßt sich jedoch durch partielle Hydrierung der Dreifachbindungen zum Tetrahydroanacyclin außerordentlich steigern.

Das Anacyclin enthält zu etwa 4% eine bei 150,5° schmelzende Beimengung mit UV-Maxima bei 283, 267, 255 m μ ($\epsilon = 28000, 52000, 44500$) (in Äthanol), die von CROMBIE (103) als das Dehydroanacyclin (CXCIV) erkannt und auf folgendem Wege synthetisch dargestellt wurde:

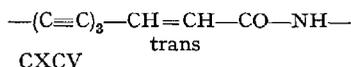


Wurde in die letzte Stufe der Synthese Pentin statt Pentinen (XXVI) eingesetzt, so erhielten sie das Anacyclin (CLXXXII) (103).

b) Dehydromatriciasäure-isobutylamid. In verschiedenen Achillea-Arten der Sektion Ptarmica fanden BOHLMANN und JASTROW (50) ein weiteres Polyin-amid, dessen UV-Spektrum dem des Dehydromatriciaesters sehr ähnlich ist, $\lambda_{\text{max}} = 340; 316,5; 297; 279,5; (263); 252; 241 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 23100, 30600, 21700, 12700, (12100), 70000, 48000$) (in Äther).

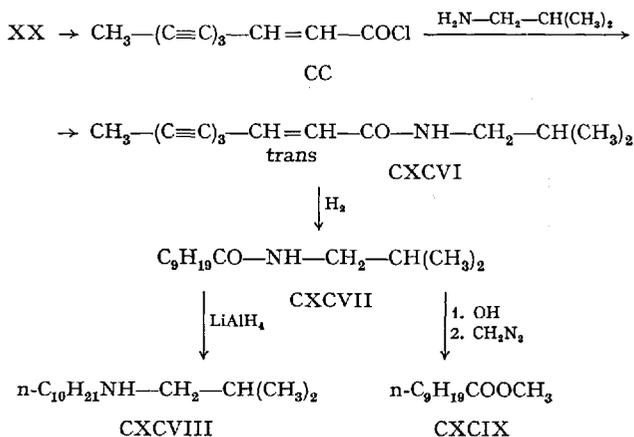
Die Reindarstellung dieser Substanz aus dem Extrakt von Achillea ptarmica fl. pl. ist jedoch relativ schwierig; denn man erhält nach mehrfacher Chromatographie lediglich ein Öl, das die gesuchte Verbindung zu etwa 1% enthält. Durch Gegenstromverteilung im System Petrol-

äther/55% Methanol gelingt es jedoch, geringe Mengen als bei 144–145° schmelzende Kristalle rein zu erhalten. Das IR-Spektrum der Substanz zeigt deutlich das Vorliegen einer sekundären Amidgruppe, die auch die Verschiebung der UV-Maxima gegenüber denen des Dehydromatricariaesters (XX) deuten würde, wenn man als chromophores System CXCXV annimmt,



wobei nach UV- und IR-Spektrum für die Doppelbindung trans-Konfiguration anzunehmen ist.

Zur Bestimmung der Kettenlänge wird der Naturstoff hydriert, verseift und die Säure als Ester gaschromatographisch eindeutig als n-Decansäuremethylester (CXCIX) bestimmt, womit feststeht, daß wie im Dehydromatricariaester (XX) ein Derivat der Decatriin-(4,6,8)-en-(2)-säure vorliegt. Reduziert man das hydrierte Amid CXCXVII mit Lithiumalanat, so erhält man n-Decyl-iso-butylamin (CXCXVIII), womit der Amidrest geklärt ist und demnach dem Naturstoff die Struktur CXCXVI zukommt.



Da die geringe Menge von etwa 3 mg des natürlichen Amids CXCXVI nicht absolut rein erhalten werden konnte, wurde zur endgültigen Sicherung der Struktur CXCXVI synthetisch dargestellt (50).

Bei der Verseifung von cis-Dehydromatricariaester (XX) erhält man unter gleichzeitiger Isomerisierung die trans-Dehydromatricariasäure, die mit Oxalylchlorid in ihr Säurechlorid CC und anschließend durch Umsetzung mit iso-Butylamin in das Amid übergeführt wird, das in allen Eigenschaften mit CXCXVI übereinstimmt.

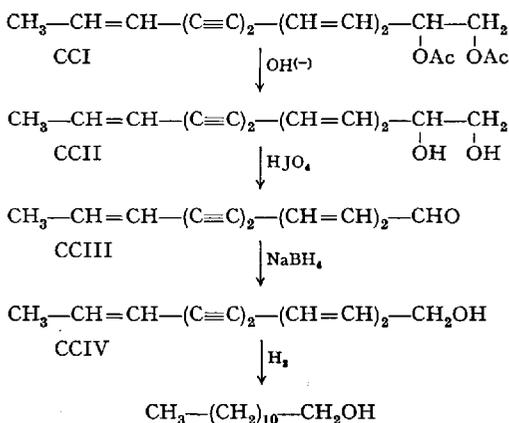
8. Verbindungen mit zwei funktionellen Gruppen

Die in der Hauptsache aus Compositen isolierten Polyine mit zwei funktionellen Gruppen lassen sich teilweise als Hydrolyseprodukte der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Epoxyde auffassen.

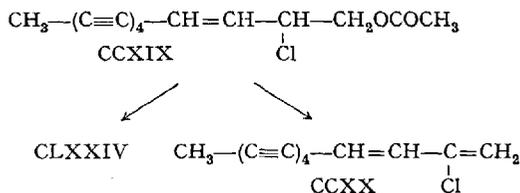
Die Vertreter der Gattung *Centaurea* L. enthalten bis auf die Sektion *Centaureum* als Hauptpolyin den Entetrainen-Kohlenwasserstoff, während in den Arten der Sektion *Centaureum* andere chromophore Systeme vorherrschen (59), (64). Zunächst sollen die Inhaltsstoffe von *Centaurea ruthenica* LAM. beschrieben werden, die der zuletzt erwähnten Sektion angehört.

Weitere ganz andere Verbindungen mit zwei funktionellen Gruppen wurden aus Umbelliferen isoliert.

a) **Endiindien-diol und -diacetat.** Aus den Wurzeln von *Centaurea ruthenica* LAM. isolierten BOHLMANN u. Mitarb. (64) eine kristalline Substanz vom Schmelzpunkt 57°, die sich als optisch aktiv erwies und eine Drehung von $[\alpha]_D^{24} +94,5^\circ$ (in Aceton) zeigte. Die UV-Maxima des Polyins bei 335, 314, 295, 277, 265, 246 μ ($\epsilon = 28600, 37900, 27800, 16600, 34600, 38000$) (in Äther) deuten auf das Vorliegen eines En-diindien-Chromophors hin. Da das IR-Spektrum der zu $C_{17}H_{18}O_4$ bestimmten Verbindung als einzige Sauerstofffunktion die Ester-Carbonylgruppe erkennen läßt, liegt wahrscheinlich ein Diacetat vor. Die Verseifung liefert ein Glykol (CCII), das sich mit Perjodsäure zu einem Aldehyd (CCIII) spalten läßt, dessen UV-Spektrum für ein En-diin-trien spricht. Durch Reduktion mit Natriumborhydrid zum Alkohol CCIV und anschließende Perhydrierung erhält man n-Dodecanol, wie gaschromatographisch sichergestellt werden kann. Auf Grund dieser im nachstehenden Schema zusammengefaßten Reaktionen ergibt sich für das Polyin die Konstitution CCI.



Gemeinsam mit dem Chloracetat CCV, und von diesem nicht vollkommen abzutrennen, kommt auch das Tetrain-en-chloracetat CCXIX vor.



Die Daten von CCXIX lassen sich wegen der ungenügenden Reinheit der erhaltenen Substanz nicht angeben, jedoch erhält man in Analogie zum Chloracetat CCV mit Alkali den charakteristisch absorbierenden Halogenkohlenwasserstoff CCXX und das Epoxyd CLXXIV, die sich von den Reaktionsprodukten des Chloracetats CCV chromatographisch trennen lassen.

Inzwischen konnten die Strukturen von CCXVIII, CCXIX und CLXXIV auch durch Synthesen gesichert werden (69). Durch Umsetzung von CCXIII mit Diacetylen-monomagnesiumbromid erhält man ein Carbinol, das mit Brommethyldiacetylen nach Cadiot gekuppelt wird. Das erhaltene Tetrain ergibt mit Thionylchlorid unter Allylumlagerung das Chloracetat CCXIX, das durch saure Umesterung in das Chlorhydrin CCXVIII und mit Alkali in das Epoxyd CLXXIV überführt wird. Die UV- und IR-Spektren der Syntheseprodukte stimmen mit denen der Naturstoffe völlig überein.

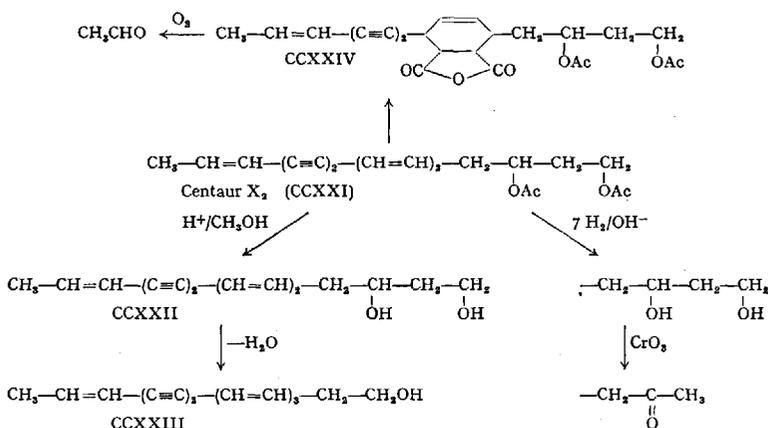
Bei einer umfassenden Untersuchung von etwa 50 *Centaurea*-Arten zeigte es sich, daß nur in drei Vertretern (*Centaurea ruthenica* LAM, *C. tagana* BROT. und *C. alpina* L.), alle aus der Sektion *Centaureum*, die oben besprochenen Polyine vorkommen. Sämtliche anderen Vertreter enthalten als Hauptbestandteil das Enttetrain (XLIV) neben einer großen Zahl anderer Polyine, die im nächsten Kapitel besprochen werden sollen.

d) C₁₅-Endiindiendiacetat. Vor längerer Zeit hatte bereits LÖFGREN (138), (171) bei der Untersuchung der Extrakte der oberirdischen Teile von *Centaurea cyanus* L. Polyine isoliert, von denen ein Teil unpolare und ein Teil polare Natur war. Die beiden polaren Verbindungen, die auf Grund ihres Vorkommens und ihrer unterschiedlichen UV-Spektren als Centaur X₁ und X₂ bezeichnet wurden, ließen sich jedoch, wie BOHLMANN u. Mitarb. (59) zeigen konnten, in insgesamt vier Verbindungen auftrennen, die als Centaur X₁, X₁', X₂ und X₂' bezeichnet wurden. Während es sich bei den unpolaren Verbindungen durchweg um Kohlenwasserstoffe (s. S. 164) handelte, hatte man es bei den polaren Polyinen

mit Estern bzw. Alkoholen zu tun. Mengenmäßig ist Centaur X_2 das Hauptprodukt, es folgen X_2 und X_1 , während X_1 nur in sehr geringer Menge auftritt.

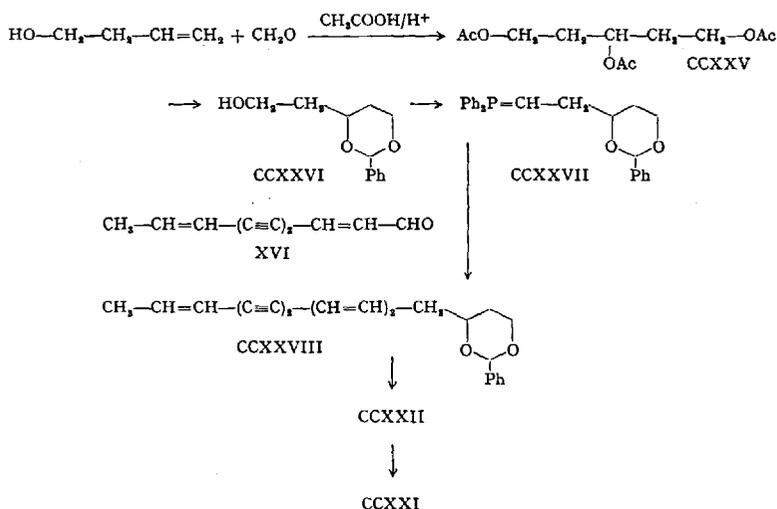
Centaur X_2 ist eine aus Äther kristallisierende Substanz vom Schmelzpunkt $54-56^\circ$. Sie ist optisch aktiv mit einer Drehung von $[\alpha]_D^{20} = -5^\circ$ (in Methanol). Das UV-Spektrum mit Maxima bei 335, 314, 295, 280, 266, 251 $m\mu$ ($\epsilon = 30000, 40500, 29500, 16000, 30000, 34000$) (in Äther) spricht eindeutig für das Vorliegen eines End-dien-dien-Chromophors. Demzufolge läßt sich auch glatt ein Maleinsäureanhydrid-Addukt (CCXXIV) darstellen, dessen Ozonolyse Acetaldehyd liefert. Das IR-Spektrum zeigt die Anwesenheit einer Estergruppe. Da die Elementaranalyse auf eine Verbindung mit vier O-Atomen hindeutet, ist das Vorliegen von zwei Estergruppen wahrscheinlich. Die saure Umesterung liefert auch ein Diol (CCXXII), das sich weder mit Perjodsäure spalten noch mit Mangandioxyd oxydieren läßt. Bei der Wasserabspaltung erhält man dagegen eine Verbindung (CCXXIII) mit dem UV-Spektrum eines En-dien-triens, so daß eine zum Chromophor β -ständige OH-Gruppe anzunehmen ist. Wenn eine C_{15} -Kette vorliegt, wie die Elementaranalyse vermuten läßt, muß demnach die zweite OH-Gruppe entstündig in 1,3-Stellung zur anderen stehen. Diese Annahme läßt sich durch folgendes Ergebnis stützen. Nach Perhydrierung des Diesters, Verseifung zum Diol und Chromsäureoxydation erhält man ein Keton, was nur entstehen kann, wenn die OH-Funktionen in 1,3-Stellung zueinander stehen und intermediär eine β -Ketosäure gebildet wird.

Nach diesen im folgenden Schema zusammengestellten Ergebnissen ist dem Centaur X_2 die Struktur CCXXI zuzuordnen.



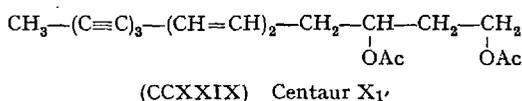
Eine endgültige Bestätigung dieser Struktur für das Centaur X_2 brachte die von BOHLMANN und RUHNKE (60) durchgeführte Synthese.

Ausgehend vom Allylkohol wird durch eine Prins-Reaktion mit Formaldehyd und Eisessig ein Gemisch von Acetaten erhalten. Das als Hauptprodukt entstehende Triacetat CCXXV liefert nach Verseifung zum Triol mit Benzaldehyd das Acetal CCXXVI. Überführung in das Ylen CCXXVII und Wittig-Reaktion mit Matricarinal (XVI) führt zum Acetal CCXXVIII. Durch saure Hydrolyse erhält man daraus das Diol CCXXII, das mit Acetanhydrid glatt das Diacetat CCXXI liefert. Dieses Syntheseprodukt ist in seinem UV- und IR-Spektrum mit Centaur X₂ identisch.



Das als Centaur X₂, bezeichnete Polyin besitzt den gleichen Chromophor, jedoch handelt es sich offenbar um ein Hydroxyacetat, da sich von der Verbindung ein Azoester darstellen läßt und im IR-Spektrum eine Esterbande vorhanden ist.

e) C₁₅-Triindiendiacetat. Die beiden als Centaur X₁ und X_{1'} bezeichneten Polyine sind in ihrer Konstitution noch nicht völlig aufgeklärt. BOHLMANN, POSTULKA und RUHNKE (59) fanden beim Centaur X_{1'} einen Schmelzpunkt von 52–54° und ein UV-Spektrum mit Maxima bei 347, 325, 305, 288, 269 und 259 mμ (ε = 37000, 47000, 31000, 16000, 105000, 62000) (in Äther). Aus Analogiegründen zum vorstehend beschriebenen Centaur X₂ nimmt man auch hier eine 1,3-Stellung der Estergruppen an und schlägt folgende Formel vor:

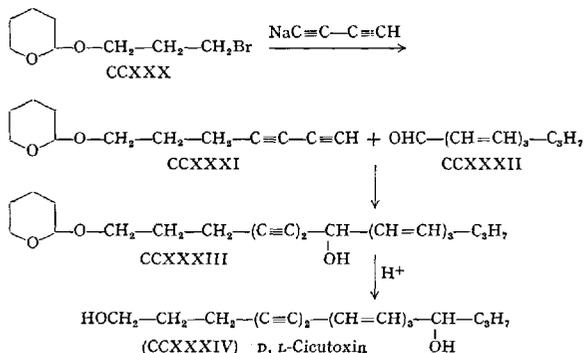


Das Centaur X_1 besitzt den gleichen Chromophor, das IR-Spektrum deutet auf einen Ester hin. Aus Substanzmangel waren auch hier weitere Untersuchungen nicht möglich.

f) **Cicutoxin.** Seit alten Zeiten war die starke Giftigkeit der beiden Umbelliferen *Cicuta virosa* L. und *Oenanthe crocata* L. bekannt (145), (177), jedoch konnten erst LYTHGOE u. Mitarb. (11), (12) die toxischen Inhaltsstoffe beider Pflanzen aufklären und als Acetylenverbindungen identifizieren.

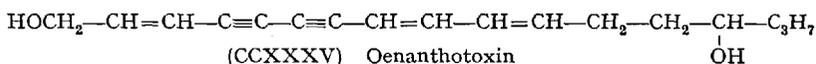
Als Begleiter des auf S. 178 beschriebenen Cicutols (CXXIII) isolierten sie das eigentliche giftige Prinzip der *Cicuta virosa* L., das den Namen Cicutoxin erhielt. Die kristalline Substanz vom Schmelzpunkt 54° ist optisch aktiv ($[\alpha]_D^{15} -14,5^\circ$) (in Äthanol) und zeigt ein UV-Spektrum mit Maxima bei 335,5; 348,5; (303); (287); 252; 242 m μ ($\epsilon = 65000$, 63500, (38500), (17000), 22000, 13000) (in Alkohol). Die Struktur-aufklärung erfolgte nach ähnlichen Methoden wie beim Cicutol (CXXIII) und führte zur Aufstellung der Formel CCXXXIV. Gegenüber dem Cicutol enthält das Cicutoxin also lediglich eine zusätzliche OH-Gruppe an C_{14} .

Das von LYTHGOE u. Mitarb. (139) synthetisch dargestellte D, L-Cicutoxin erwies sich in allen chemischen und pharmakologischen Eigenschaften mit der natürlichen Verbindung identisch. Den Syntheseweg zeigt nachstehendes Formelschema:



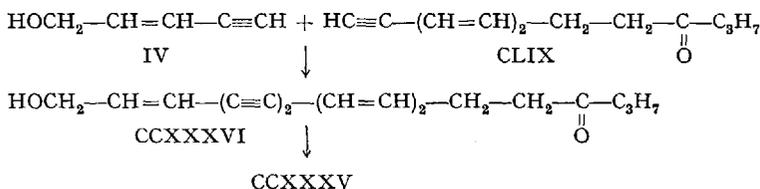
g) **Oenanthotoxin.** Die Erforschung des Giftstoffs aus den Wurzeln von *Oenanthe crocata* L. wurde ebenfalls schon früh aufgenommen (177), (222), aber auch hier gelang relativ spät eine Reindarstellung dieses Naturstoffs. CLARKE, KIDDER und ROBERTSON (97) erhielten bereits ein kristallines Produkt, mit dem sie jedoch nur pharmakologische Untersuchungen durchführten. Erst LYTHGOE u. Mitarb. (11), (12) stellten dann nach den gleichen Untersuchungsmethoden, die sie beim

Cicutoxin angewandt hatten, die Formel CCXXXV für das neue Polyin auf, das Oenanthotoxin genannt wurde.



Das Oenanthotoxin schmilzt bei 87° und zeigt ein UV-Spektrum mit Maxima bei 337,5; 315,5; 296; (281); 267,2; 252; 213, m μ ($\epsilon = 29000$, 40000, 30500, (17500), 29000, 33000, 17500) (in Alkohol), $[\alpha]_D^{15} = +30,5^\circ$ (in Methanol).

Die Synthese des Oenanthotoxin wurde von BOHLMANN und VIEHE (67) durchgeführt. 1-Brom-heptadien-(2,4)-in-(6) (CLVI) wurde mit Butyrylessigester (CLVII) umgesetzt und das aus der resultierenden Verbindung durch Ketonspaltung erhaltene Dodecadien-(3,5)-in-(1)-on-(9) (CLIX) mit Penteninol (IV) oxydativ gekuppelt. Das entstehende Keton ergab nach Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid D, L-Oenanthotoxin.

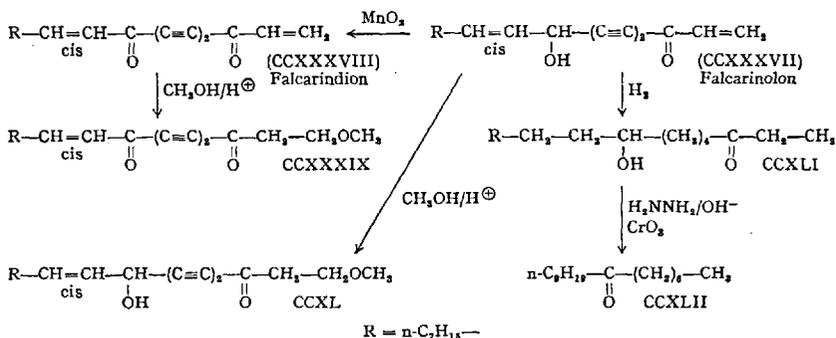


Neben dem Oenanthotoxin (CCXXXV) und dem Oenanthetol (CXXIX) tritt in den Wurzeln von Oenanthe crocata L. noch das auf S. 185 beschriebene Oenantheton (CLV) auf, wobei das jahreszeitlich bedingte, wechselnde Mengenverhältnis dieser drei strukturell ähnlichen Polyine auffallend ist. Während im Spätherbst gesammelte Wurzeln fast nur Oenanthotoxin enthalten, findet man im Frühjahr vorherrschend Oenanthetol neben erheblich weniger Oenanthotoxin und nur Spuren Oenantheton.

h) Falcarinolon und Falcarindion. In den letzten Jahren gelang es BOHLMANN u. Mitarb. (35) bei systematisch geführten Untersuchungen in der Familie der Umbelliferen neue Polyine mit bisher unbekanntem chromophoren Systemen zu isolieren. Die sehr instabilen Substanzen zeigen eine relativ kurzweilige UV-Absorption. Es handelt sich um Verbindungen, die als Sauerstofffunktionen Keto- oder Alkoholgruppen tragen, stets ist die Ketogruppe in Konjugation zur Dreifachbindung zu finden. Durch die Polarisation treten daher sehr starke IR-Banden im Gebiet $>\text{C}=\text{O}$ und $-\text{C}\equiv\text{C}-$ auf.

In den Wurzeln von Carum Carvi L. wurden von den Autoren zwei Verbindungen isoliert, die C₁₇-Ketten enthielten. Die Strukturaufklärung

war durch die Instabilität sehr erschwert. Nach den UV- und IR-Spektren enthielten die Polyine einen Diin-on-en-Chromophor mit endständiger Vinylgruppe. Die Konstitution ergibt sich aus folgendem Schema, wobei die leichte Addition von Methanol an die $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ -Gruppierung auffallend ist.



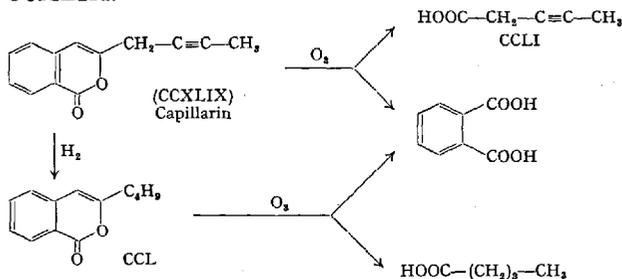
Die Verbindung CCXXXVII bezeichnet man in Anlehnung an den zuerst aufgefundenen Vertreter dieser neuen Verbindungsklasse, dem Falcarinon (CXLV) (s. S. 183) als Falcarinolon und Verbindung CCXXXVIII als Falcarindion. Falcarinolon besitzt ein UV-Spektrum mit Maxima bei 290; 273,5; 259 μ (in Hexan), $[\alpha]_D^{20} = +255^\circ$ (in Äther). Falcarindion zeigt ein UV-Spektrum von $\lambda_{\text{max}} = 303, 285, 268, 253, 242 \mu$ ($\epsilon = 6800, 9850, 11400, 12800, 14300$) (in Hexan).

Bei den beiden Polyinen (CCXXXVII, CCXXXVIII) handelt es sich um Stoffe, die noch in mehreren anderen Gattungen der Umbelliferen vorkommen. Sie wurden auch aus den Wurzeln von Vertretern der Gattungen — Sium L., Aegopodium L., Cryptotaenia DC., Trachymene L., Crithmum L., Seseli L. und Oenanthe L. — isoliert. Ferner findet man sie in den Blättern von *Falcaria vulgaris* BERNH. (35).

Die Synthese von CCXXXVIII wurde von BOHLMANN und BORNOWSKI (37) durchgeführt, wobei sich die Einführung der cis-Doppelbindung als besonders schwierig erwies. Cis-1-Brom-nonen-(1) (CCXLIII) wird nach Überführung in die Lithiumverbindung mit dem Aldehyd CCXLVII verknüpft, der sich aus 1-Brom-penten-(4)-in-(1)-ol-(3) (CCXLV) mit Propargylaldehydacetal (CCXLIV) und anschließender Acetalspaltung darstellen läßt. Die Spaltung des Acetals CCXLVI verläuft relativ schwierig, da drastische Bedingungen naturgemäß sofort Allylumlagerung geben. Die Umsetzung von CCXLVII mit der Lithiumverbindung von CCXLIII gibt das Diol CCXLVIII, das sich mit völlig neutralem Braunstein zum Diketon CCXXXVIII oxydieren läßt. Die so erhaltene Verbindung ist in allen Eigenschaften mit natürlichem Falcarindion identisch.

der geringen Substanzmenge jedoch nicht möglich. Das gleiche Polyin konnte aber aus den Wurzeln des Estragon — *Artemisia Dracunculus* L. — erhalten und in seinem Aufbau geklärt werden.

Die Verbindung zeigt ein sehr charakteristisches IR-Spektrum, das auf das Vorliegen einer Carbonylverbindung mit einer Enoläther- oder Enolestergruppierung hindeutet. Bei 2250/cm tritt lediglich eine ganz schwache Bande auf, die man einer Dreifachbindung zuordnen könnte. Da nach der Analyse nur zwei O-Atome vorhanden sind und sich die Substanz sehr leicht verseifen läßt, war die Annahme eines Enollactons naheliegend. Das UV-Spektrum mit Maxima bei 321, 275, 264, 255, 239, 227 m μ ($\epsilon = 3900, 9000, 10800, 8500, 20300, 29600$) (in Äther) läßt eine quasi-aromatische Verbindung vermuten. Die partielle Hydrierung liefert eine Tetrahydroverbindung (CCL), die das gleiche, dem des Isocumarins sehr ähnliche, UV-Spektrum zeigt wie der Naturstoff. Bei der partiellen Ozonisierung der Ausgangssubstanz erhält man Phthalsäure neben Pentin-(3)-säure-(1) (CCLI), während die des hydrierten Produktes Phthalsäure und Valeriansäure liefert. Diese im folgenden Schema wiedergegebenen Reaktionen führten zur Aufstellung der Struktur CCXLIX.



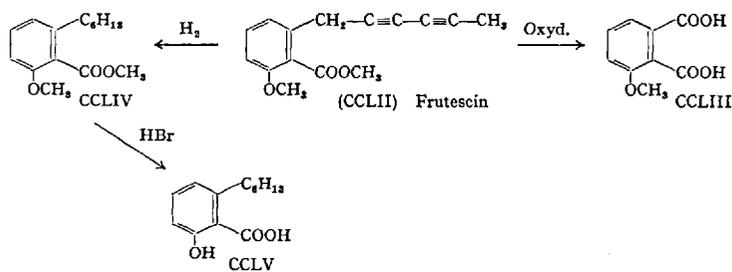
Dieses Polyin wurde zur gleichen Zeit von HARADA, NOGUCHI und SUGIYAMA (129) aus *Artemisia capillaris* isoliert und von den Autoren Capillarin genannt.

b) Frutescin. Bei der Chromatographie des Wurzelextraktes aus *Chrysanthemum frutescens* L. enthält die 3. Fraktion zwei Polyine (in der Tabelle auf S. 205 als A und B bezeichnet), die chromatographisch nicht trennbar sind. Die Verbindung A läßt sich jedoch durch Kristallisation rein erhalten. Die bei 67° schmelzenden Kristalle zeigen im UV-Spektrum eine Bande bei 280 m μ ($\epsilon = 2900$) (in Äther). Im IR-Spektrum ist nur eine sehr schwache Acetylschwingung zu erkennen, während die starke Bande bei 1610/cm auf einen durch polare Gruppen substituierten Benzolring hindeutet. Da sich die Verbindung nicht mit Natriumborhydrid reduzieren läßt, ist die Bande bei 1750/cm einer Estergruppe zuzuordnen.

Bei der Hydrierung erhält man unter Aufnahme von 4 Mol Wasserstoff eine ölige Verbindung (CCLIV) mit praktisch unverändertem UV-Spektrum, so daß wohl anzunehmen ist, daß das ungesättigte System eine Diingruppierung enthält, die nicht in Konjugation zum übrigen System steht. Die Methoxygruppenbestimmung liefert die für zwei OCH₃-Gruppen berechneten Werte, so daß die Annahme eines Methoxybenzoesäuremethylesters gerechtfertigt erscheint. Unter Berücksichtigung der zu C₁₅H₁₄O₃ bestimmten Summenformel und der nicht vorhandenen Konjugation lag es nahe, in der Seitenkette die Gruppierung -CH₂-(C≡C)₂-CH₃ zu vermuten.

Die Lage der drei Substituenten am Benzolkern läßt sich durch UV-Spektrenvergleich mit den entsprechenden Benzoesäureestern und durch folgende Abbaureaktionen festlegen: Die Permanganatoxydation von A liefert o-Methoxyphthalsäure (CCLIII), die als Anhydrid identifiziert wird. Entmethylierung des Hydrierungsproduktes von A mit Bromwasserstoff in Eisessig führt zu einer kristallinen Säure mit positiver Salicylsäure-Reaktion. Es muß sich also um eine 6-Alkyl-salicylsäure (CCLV) handeln.

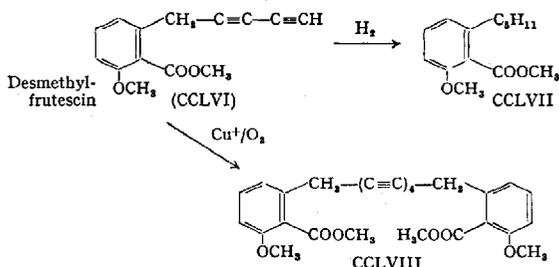
Die Reaktionen, die zur Aufstellung der Struktur CCLII für das Frutescin genannte Polyin A führten, sind im folgenden schematisch wiedergegeben:



c) **Desmethylfrutescin.** Die bei der Isolierung von Frutescin (CCLII) anfallenden Mutterlaugen enthalten die Verbindung B, die offenbar nach dem IR-Spektrum einen freien Acetylenwasserstoff besitzt. Sie läßt sich über das Silbersalz reinigen und bildet farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 68,5°. Da das Polyin B das gleiche UV-Spektrum wie A mit einer Bande bei 280 m μ ($\epsilon = 2700$) (in Äther) zeigt, liegt es nahe, das gleiche chromophore System wie bei Frutescin anzunehmen.

Bei der Hydrierung mit anschließender Entmethylierung erhält man auch eine Säure mit positiver Salicylsäurereaktion, und bei der Oxydation entsteht ebenfalls o-Methoxyphthalsäure. Da sich die Summenformel von B von der des Frutescin nur durch das Fehlen

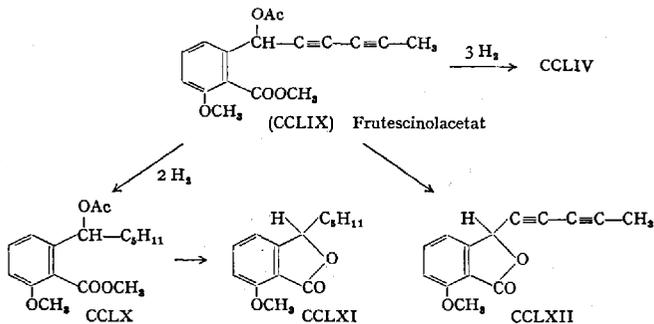
einer Methylengruppe unterscheidet, muß für das Polyin B die Struktur CCLVI angenommen werden. Diese kann durch die Tatsache erhärtet werden, daß sich B oxydativ zu einem Polyin (CCLVIII) mit dem typischen UV-Spektrum eines Tetrains dimerisieren läßt.



Dieses neue Polyin wird in Anlehnung an A als Desmethylfrutescin bezeichnet.

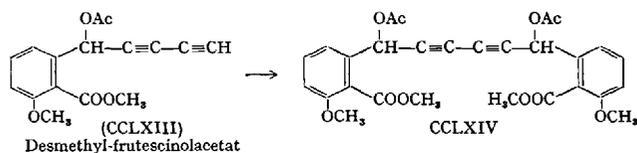
d) Frutescinolacetat. Die stärker polaren Polyine C und D (s. S. 205) lassen sich ebenfalls nicht chromatographisch trennen, doch auch hier gelingt eine Reindarstellung von C durch Kristallisation. Die bei 52° schmelzenden Kristalle sind optisch aktiv $[[\alpha]_{546}^{20}: -12^\circ$ (in Äther)] und zeigen ein UV-Maximum bei $284 m\mu$ ($\epsilon = 3200$) (in Äther). Das IR-Spektrum von C ist dem von A sehr ähnlich, lediglich die Carbonylbande ist intensiver. Aus dem IR-Spektrum und der Summenformel $C_{17}H_{16}O_5$ kann man auf eine zusätzliche Acetoxygruppe im Vergleich zum Frutescin (CCLII) schließen.

Die saure Umesterung von C führt zu einem optisch aktiven, kristallinen Fünfringlacton (CCLXII). Wird C vor der Umesterung hydriert, so erhält man das optisch aktive Lacton CCLXI mit gesättigter Seitenkette. Die energische Hydrierung von C liefert schließlich durch hydrogenolytische Benzylesterspaltung den auch aus Frutescin erhaltenen Ester CCLIV. Somit ist für das Frutescinolacetat die Struktur CCLIX anzunehmen.

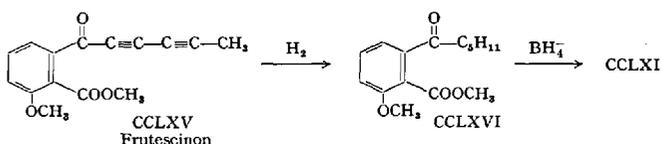


e) **Desmethylfrutescinolacetat.** Die Abtrennung der Verbindung D vom Frutescinolacetat gelingt über das Silbersalz. Man erhält so eine bei 78° schmelzende Substanz mit einem UV-Maximum bei 284 m μ ($\epsilon = 3300$) (in Äther), $[\alpha]_{546}^{20}$: $-2,1^\circ$ (in Äther). Der Naturstoff enthält nach dem IR-Spektrum eine $-C\equiv CH$ -Gruppe und läßt sich oxydativ zu einem Tetrain (CCLXIV) dimerisieren, wie dem UV-Spektrum zu entnehmen ist.

Da die Analyse auf $C_{16}H_{14}O_5$ stimmende Werte ergibt, liegt es nahe, in Analogie zum Desmethylfrutescin ein Desmethylfrutescinolacetat der Struktur CCLXIII anzunehmen. Die bei der Verbindung C angewendeten Abbau-Reaktionen lassen sich auch mit dem Desmethylfrutescinolacetat durchführen.



f) **Frutescinon.** Die polarste Fraktion enthält noch ein Polyin E, das nach mehrfacher Chromatographie als bei 121° schmelzende Kristalle rein erhalten werden kann. Das UV-Spektrum mit Maxima bei 330, 292, 276, 265, 245 m μ ($\epsilon = 3100, 13600, 15400, 11550, 23500$) (in Äther) und auch das IR-Spektrum deuten auf das Vorliegen eines Chromophors vom Typ $PhCOC\equiv C-C\equiv C-R$ hin. Die Hydrierung der zu $C_{15}H_{12}O_4$ bestimmten Verbindung liefert einen Ketoester, der nach Reduktion mit Boranat ein Fünfringlacton ergibt, das mit dem Lacton CCLXI aus Frutescinolacetat (CCLIX) im IR-Spektrum identisch ist. Die Verbindung E unterscheidet sich vom Frutescin also nur durch eine Keto-Gruppe an Stelle der Benzylmethylengruppe. Das neue Polyin CCLXV wurde daher Frutescinon genannt.

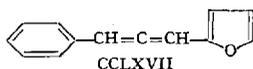


10. Heterocyclisch substituierte Verbindungen

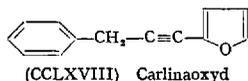
In den letzten Jahren sind eine Reihe von Verbindungen isoliert worden, die heterocyclische Ringe enthalten. Neben dem mehrfach beobachteten Furanring, der z. B. in dem schon lange bekannten Carlinaoxyd vorliegt, findet man besonders häufig Thiophenderivate. Aber auch andere Ringsysteme kommen vor, z. B. die Dioxabicyclospirane.

Allen Verbindungen gemeinsam ist die enge strukturelle Verwandtschaft mit bestimmten klassischen Polyinen.

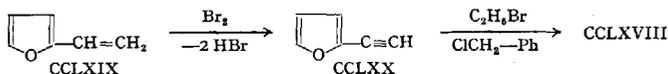
a) Carlinaoxyd. Schon 1889 begann SEMMLER (191), (192) mit der Untersuchung des ätherischen Öles aus der Wurzel von *Carlina acaulis* L. Er entdeckte darin eine Verbindung $C_{13}H_{10}O$, der er damals die Struktur CCLXVII zuschrieb und die er Carlinaoxyd nannte.



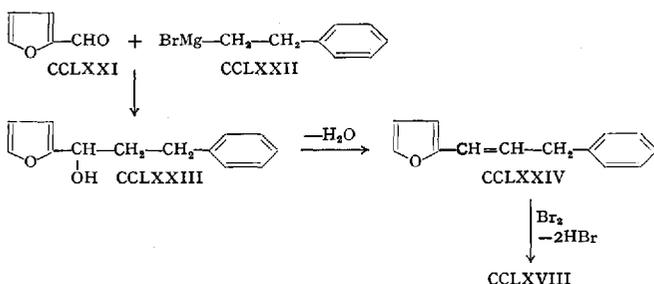
Synthetische Versuche, diese Verbindung darzustellen, schlugen jedoch fehl (193). Erst 1933 zeigten GILMAN, ESS und BURTNER (113), daß die Semmlersche Formulierung falsch war und daß für das Carlinaoxyd nur die Struktur CCLXVIII in Betracht kam.



Endgültig wurde dann die Struktur CCLXVIII durch PFAU u. Mitarb. (176) sichergestellt. Diese Autoren führten eine Synthese (176) des Carlinaoxyds durch, deren Verlauf nachstehendes Formelschema zeigt:

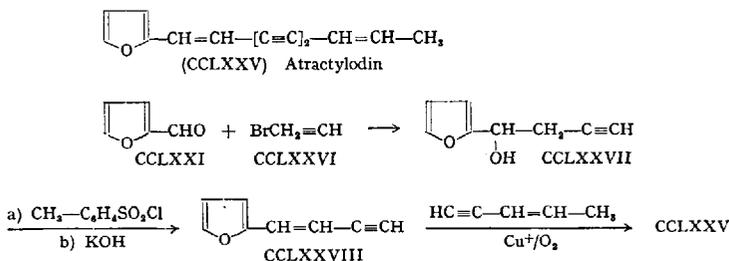


Das Carlinaoxyd wurde auch auf folgendem Wege von PAUL (175) synthetisch dargestellt.

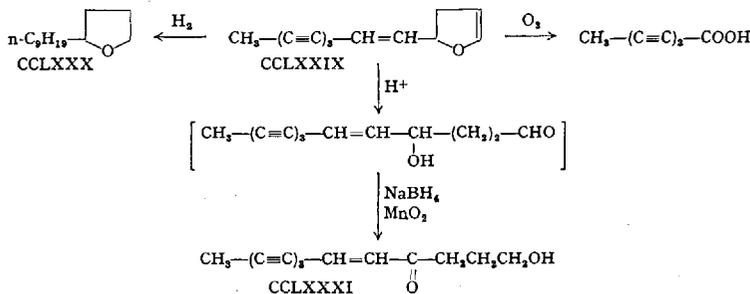


Carlinaoxyd besitzt ein UV-Maximum bei $250\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 18000$), $K_{P_{20}} 167-168^\circ$. Die Wurzelextrakte von *Carlina acaulis* L. zeigen eine starke bakteriostatische Wirkung (184) auf alle gram-positiven Bakterien, insbesondere gegen Keime der Typhus-, Paratyphus- und Ruhrgrippe. Durch Testversuche mit synthetischem Carlinaoxyd konnte festgestellt werden, daß dieses der wirksame Bestandteil des Extraktes ist. Allerdings hat sich die Verbindung im Tierversuch als stark toxisch erwiesen.

b) Atractylodin. Ein zweites Polyin, das einen Furanring enthält, wurde von JOSIOKO, KIKONO und SASAKI (158) aus Atractolydes-Arten isoliert. Die Autoren bewiesen die Struktur CCLXXV dieses Polyins (159), das sie Atractylodin nannten, durch die unten angeführte Synthese:



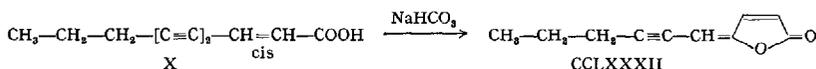
c) Triinen-enoläther. Aus *Chrysanthemum leucanthemum* L. haben BOHLMANN u. Mitarb. (43) neben mehreren bicyclischen Enolätherpolyinen auch das Dihydrofuranerivat CCLXXIX isoliert. Die Struktur der Verbindung mit dem typischen UV-Spektrum eines Triinens ergab sich aus den Abbau-Reaktionen. Die Hydrierung lieferte n-Nonyltetrahydrofuran, das durch Vergleich mit einem authentischen Präparat identifiziert wurde. Die Ozonisierung ergab Octatriinsäure, während die Enoläthergruppierung durch säurekatalysierte Hydrolyse nachgewiesen wurde. Die Reaktionen sind nachfolgend zusammengestellt:



Die Verbindung schmilzt bei 58° und zeigt ein UV-Spektrum mit $\lambda_{\text{max}} = 330; 308,5; 290; 273; 258; 241; 231 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 10900, 15600, 11500, 6300, 4200, 107500, 72000$) (in Äther).

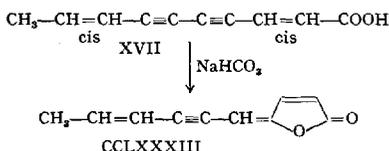
d) Lachnophyllumlacton. Aus den Wurzeln von *Erigeron* X (wahrscheinlich *Erigeron rigidus* FR.) und *Boltonia asteroides* L'HÉRIT, zwei Pflanzen, in denen Lachnophyllumester (I) vorkommt, isolierte CHRISTENSEN (93), (96) eine Verbindung (CCLXXXII), die im IR-Spektrum bei 1790 und 1765/cm Banden zeigt, die charakteristisch für ein α -, β -ungesättigtes γ -Lacton mit exocyclischer Konjugation sind. Die Substanz

besitzt ein UV-Maximum bei $315,5 \mu$ ($\epsilon = 27300$) (in Alkohol). Ihr Konstitutionsbeweis wurde durch Synthese geführt. Behandelt man cis-Lachnophyllumsäure (X) mit Natriumhydrogencarbonat, so bildet sich sofort CCLXXXII.



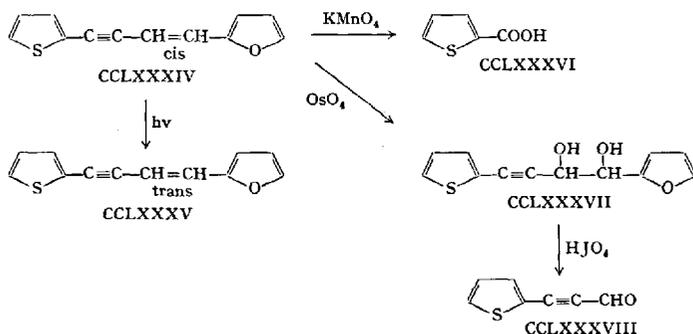
e) **Matricarialacton.** Aus *Matricaria inodora* L. (208) und *Erigeron unifloris* (209) konnte eine gelbgefärbte, bei $37,5^\circ$ schmelzende Verbindung mit einem UV-Maximum bei $342,5 \mu$ ($\epsilon = 27000$) isoliert werden, die von SÖRENSEN und STAVHOLT (208) anfänglich als Hexahydromatricariaester mit drei kumulierten Doppelbindungen angesprochen wurde. Die Autoren nannten die Verbindung aus diesem Grunde Composit-Cumulen I. Später zeigte sich jedoch, daß diese Struktur nicht zutrifft, denn die Substanz besitzt ein IR-Spektrum, das auf das Vorliegen eines Fünfringlactons hindeutet (93), (96).

Die Synthese brachte auch hier die endgültige Aufklärung der Struktur. Bei der Umsetzung von cis,cis-Matricariasäure mit Natriumhydrogencarbonat in ätherischer Lösung erhält man eine Verbindung (CCLXXXIII), die in allen Eigenschaften mit dem Naturstoff übereinstimmt.



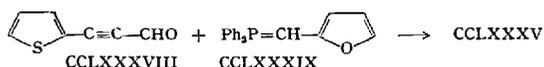
f) **cis- und trans-Thienylfuryl-butenin.** In letzter Zeit wurden Polyine aufgefunden, die sowohl einen Thiophen- als auch einen Furanring im Molekül besitzen. So isolierten BOHLMANN, BORNOWSKI und SCHÖNOWSKY (39) aus *Santolina pinnata* VIV. ein destillierbares farbloses Öl der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{OS}$, das ein UV-Spektrum mit Maxima bei (356), 339, 260 μ [$\epsilon = (17500), 22000, 10400$] (in Hexan) zeigte. Im IR-Spektrum erkennt man neben einer $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bande das Vorliegen eines monosubstituierten Thiophenringes und eventuell eines Furanringes.

Oxydiert man die Substanz CCLXXXIV mit Permanganat, so erhält man die Thiophencarbonsäure-(2) (CCLXXXVI), während nach Hydroxylierung mit Osmiumtetroxyd und anschließender Perjodsäure-Spaltung der bereits synthetisch dargestellte Aldehyd CCLXXXVIII (39) entsteht. Diese Befunde lassen sich mit dem folgenden Schema gut vereinbaren, wenn man einen Furanring als weiteren Substituenten in Betracht zieht:



Da im IR-Spektrum die Bande für eine trans-disubstituierte Doppelbindung fehlt, muß der Naturstoff cis-Konfiguration besitzen. Durch UV-Isomerisierung läßt sich das Polyin CCLXXXIV erwartungsgemäß in die kristalline, bei 61–62° schmelzende trans-Verbindung CCLXXXV überführen.

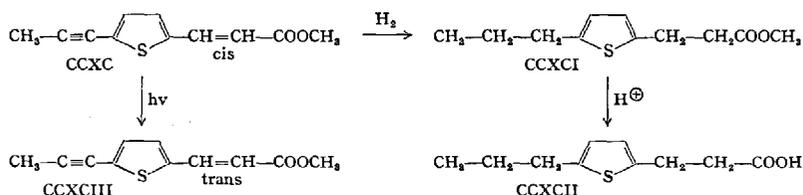
Eine geringe Menge dieser trans-Verbindung, die ein UV-Spektrum mit $\lambda_{\text{max}} = 357, 332 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 35\,500, 40\,000$) (in Hexan) zeigt, konnte auch in dem Wurzelextrakt aus *Santolina pinnata* Viv. nachgewiesen werden. Die Struktur wurde von BOHLMANN u. Mitarb. (39) durch Synthese bestätigt. Der Aldehyd CCLXXXVIII gibt mit dem Ylen CCLXXXIX in glatter Reaktion CCLXXXV, das in allen Eigenschaften mit der trans-Verbindung, die durch Isomerisierung von CCLXXXIV erhalten wird, identisch ist.



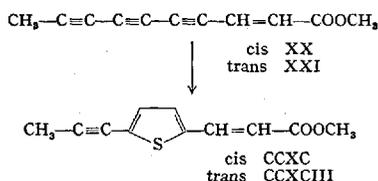
g) Thiophenester aus *Tanacetum vulgare*. In *Tanacetum vulgare* L. wurde von GUDDA und SÖRENSEN (120) und ebenfalls von BOHLMANN, ARNDT und BORNOWSKI (32) eine schwefelhaltige Verbindung (CCXC) aufgefunden.

Die zuerst genannten Autoren isolierten bei der Wasserdampfdestillation des Wurzelextrakts eine bei 101° schmelzende Substanz der Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$, die ein UV-Spektrum mit $\lambda_{\text{max}} = 338, 236 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 26\,500, 8\,400$) zeigt. Im IR-Spektrum erkennt man Banden für einen α -, β -ungesättigten Ester, ferner die Schwingung einer $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung, außerdem weist das Spektrum die für Thiophen charakteristischen Banden auf. Nach der Hydrierung mit Pd/BaSO_4 erhielten die Autoren eine Verbindung (CCXCI), die im IR-Spektrum mit synthetischem β -(5-Propyl-2-thienyl)-propionester identisch war. Die Verbindung CCXCI wurde verseift, die erhaltene Säure CCXCII kristallisierte und gab mit der kristallinen Säure aus synthetischem Ester keine

Schmelzpunktsdepression. Da sich die Ausgangsverbindung mit UV-Licht zu einer ebenfalls kristallinen Verbindung (CCXCIII) vom Schmelzpunkt 76° isomerisieren ließ und diese Verbindung eine für eine trans-Doppelbindung charakteristische Bande im IR-Spektrum zeigte, schlossen die Autoren auf eine cis-Konfiguration der Doppelbindung bei dem Naturprodukt.

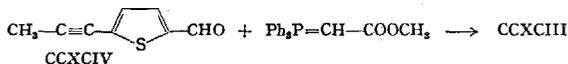


Durch Synthese der cis- und trans-Verbindung konnte inzwischen die Struktur sichergestellt werden (K. SCHULTE, Privatmitteilung). Der Autor setzte zu diesem Zweck cis- bzw. trans-Dehydromatricariaester mit Natriumsulfid um:



Es erhebt sich naturgemäß die Frage, ob diese in vitro glatt verlaufenden Reaktion (187) auch für die Biogenese der Thiophenderivate wichtig ist.

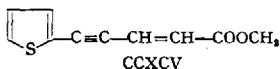
Durch Wittig-Reaktion von Junipal CCXCIV mit dem Ylen aus Bromessigester erhielt SKATTEBÖL (194) ebenfalls die trans-Verbindung CCXCIII.



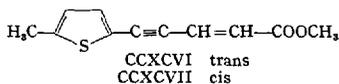
h) cis- und trans-Thiophenester aus *Anthemis nobilis* L. Bei der Untersuchung der Inhaltsstoffe verschiedener Vertreter der Gattung *Anthemis* L. fanden BOHLMANN, BORNOWSKI und SCHÖNOWSKY (39) ebenfalls eine Reihe von Thiophenderivaten.

Aus *Anthemis nobilis* L. isolierten die Autoren neben dem Triinrien XLI Dehydromatricariaester (XX) und Artemisiaketon (CXLI), zwei Verbindungen, die ein cis-trans-Isomeren-Paar darstellen. Die trans-Verbindung ist kristallin und zeigt im IR-Spektrum die Anwesenheit einer konjugierten Estergruppe sowie einer $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung. Die cis-Verbindung ließ sich durch UV-Bestrahlung in die trans-Verbindung überführen. Da die Analyse auf $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ stimmende Werte lieferte, wurde

vermutet, daß es sich um einen Thienyl-inen-ester handelt. Durch Umwandlung von Thienylacetylen in den entsprechenden Aldehyd und Wittig-Reaktion des Aldehyds mit dem Phosphor-Ylen aus Bromessigester erhielt man den Ester CCXCV, dessen IR-Spektrum sehr ähnlich dem des Naturstoffs ist. Das UV-Spektrum ist jedoch etwas kurzwelliger.



Demnach sollte den natürlichen Thiophenestern eventuell die Strukturen CCXCVI und CCXCVII zukommen. Entsprechend erhielten die Autoren beim oxydativen Abbau 5-Methylthiophencarbonsäure-(2). Damit dürfte die Struktur CCXCVI bzw. CCXCVII hinreichend geklärt sein. Inzwischen konnten die Strukturen durch Synthesen gesichert werden.



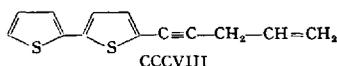
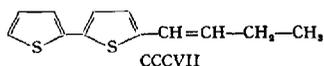
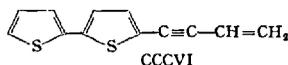
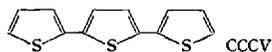
In diesem Isomerenpaar liegt also ein weiteres formales H₂S-Additionsprodukt an cis- bzw. trans-Dehydromatricariaester vor (vgl. CCXC, S. 214). Der cis-Ester kommt auch in den Wurzeln von *Artemisia vulgaris* L. vor.

cis-Ester (CCXCVII): farbloses Öl, $\lambda_{\text{max}} = 338 \text{ m}\mu$ (in Äther);
trans-Ester (CCXCVI): Schmelzpunkt 49°, $\lambda_{\text{max}} = 331, 260 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 25\,000, 9900$) (in Äther).

i) **Thiophenderivate aus *Matricaria inodora* L.** Bei einer sorgfältigen Untersuchung des Wurzelextraktes von *Matricaria inodora* L. isolierten SÖRENSEN u. Mitarb. (206), (207) neben den schon bekannten C₁₀-Estern drei verschiedene Thiophenderivate, deren Struktur aufgeklärt werden konnte. Es handelt sich um die beiden Ketone CCC und CCCII sowie das Trienin-thienyl-Derivat CCCII. Die Strukturen von CCC und CCCII konnten durch Synthese sichergestellt werden. Die Umsetzung der Grignard-Verbindung von Thienylacetylen mit dem Zincke-Aldehyd lieferte den Aldehyd CCXCVIII, der mit Äthylmagnesiumbromid das Carbinol CCXCIX ergab, das mit Braunstein zu dem bei 44° schmelzenden Keton CCC oxydierbar war. Die Umsetzung von CCXCVIII mit Methylmagnesiumbromid und anschließender Wasserabspaltung mit Toluolsulfonsäure ergab das bei 47,5–48,5° schmelzende Thiophenderivat CCCII.

Beide Verbindungen waren mit den Naturstoffen identisch. Das zweite Keton hat nach den Ergebnissen der Autoren eine Doppelbindung weniger und somit die Struktur CCCIII:

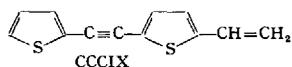
CCCVI. SÖRENSEN u. Mitarb. (207) zweifelten diese Struktur an, da die UV-Absorption praktisch der von CCCVII mit nur einer Doppelbindung entspricht. Als mögliche Struktur wird daher CCCVIII vorgeschlagen.



BOHLMANN und HERBST (42) haben die Untersuchung der Tagetesinhaltsstoffe erneut aufgegriffen.

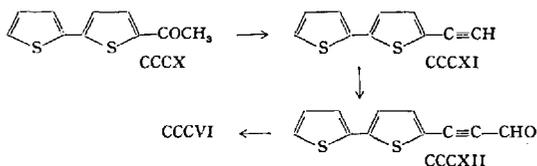
Der als farbloses Öl erhaltene Naturstoff hat ein UV-Spektrum mit Maxima bei 345, 251 m μ ($\epsilon = 27800, 9800$) (in Äther).

Das NMR-Spektrum zeigt eindeutig die Anwesenheit von fünf Protonen am Thiophenring sowie drei Protonen einer Vinylgruppe, während gesättigte Protonen fehlen. Damit scheidet die Struktur CCCVIII aus. Neben der Struktur CCCVI wäre mit den spektralen Daten eventuell noch die Struktur CCCIX zu vereinbaren:

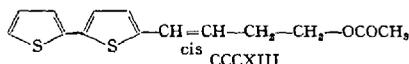


Da dieses System auch einen anderen Chromophor besitzt, könnte damit die UV-Absorption eventuell besser gedeutet werden. Die Synthese von CCCIX zeigt jedoch eindeutig, daß diese Struktur für den Naturstoff nicht in Betracht kommt.

Damit muß dem Naturstoff die von UHLENBROCK (223) angegebene Struktur CCCVI zukommen, wie durch Synthese bewiesen wurde (42). Dithienyl wurde durch Friedel-Crafts-Reaktion in das Keton CCCX übergeführt. Dieses liefert über das Dichlorid nach Chlorwasserstoff-Abspaltung das Dithienylacetylen (CCCXI). Durch Umsetzung der Grignardverbindung von CCCXI mit Dimethylformamid erhält man den Aldehyd CCCXII. Dieser liefert mit Triphenylphosphin-methylen eine Verbindung, die in allen Eigenschaften mit dem Naturstoff übereinstimmt.



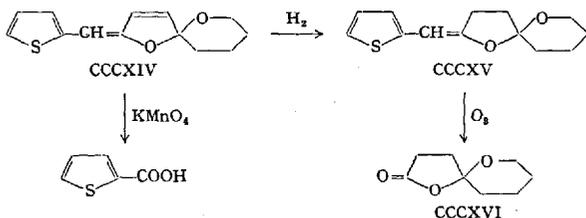
Bei der Isolierung von CCCVI erhielten BOHLMANN und HERBST (42) eine weitere Dithienylverbindung, der sie auf Grund der spektralen Daten und der chemischen Reaktionen die Struktur CCCXIII zuordnen:



Das farblose Öl zeigt Maxima bei 332, 325, 240 m μ ($\epsilon = 21800$, 25 500, 5 500) (in Äther).

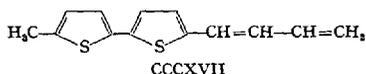
Offensichtlich bestehen zwischen den drei Thiophenderivaten aus *Tagetes erecta* L., die auch in anderen *Tagetes*-Arten und weiteren Vertretern des Tribus Heleniae gefunden wurden (42), und den klassischen Polyinen enge biogenetische Beziehungen. Das Dithienyl-derivat CCCVI entspricht, wiederum bei Fehlen einer Methylgruppe, dem weit verbreiteten Pentainen LI. Beim Terthienyl ist eventuell ebenfalls das Pentainen die analoge Verbindung, wenn man eine zusätzliche Dehydrierung in Betracht zieht (91).

Ein weiteres Thiophenderivat ohne Acetylenbindung isolierten BOHLMANN, BORNOWSKI und SCHÖNOWSKY (39) aus mehreren Arten des Tribus Anthemideae. Die im Hochvakuum destillierbare Verbindung zeigt ein UV-Spektrum mit $\lambda_{\max} = (342), 327, (315) \text{ m}\mu$ [$\epsilon = (13\,000), 21\,000, (18\,900)$] (in Äther), während das IR-Spektrum sehr dem Enolätherpolyin CCCXLII ähnelt. Die Strukturaufklärung, im nachfolgenden Formelschema zusammengefaßt, ergab schließlich eindeutig ein dem Enolätherpolyin CCCXLII entsprechendes Thiophenderivat mit fehlender Methylgruppe:



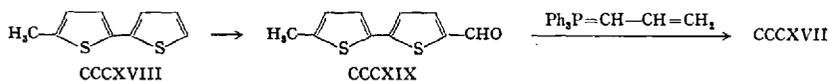
Auch das NMR-Spektrum stimmt mit dieser Annahme gut überein.

JENSEN und SÖRENSEN (146) haben aus *Bidens*-Arten eine Schwefelverbindung isoliert, der sie auf Grund der spektralen Daten und der chemischen Reaktionen die Struktur CCCXVII zuordnen:



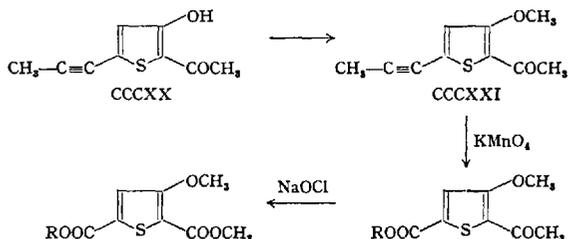
Die bei 46–47° schmelzenden Kristalle zeigen UV-Maxima bei 365, 261, 257, 222 m μ ($\epsilon = 32000, 14000, 13700, 17500$) (in Hexan).

Die Konstitution konnte inzwischen durch eine Synthese von SKATTEBÖL (195) sichergestellt werden. Ausgehend von Methylthienyl CCCXVIII über den Aldehyd CCCXIX erhält man durch Wittig-Reaktion das Dien CCCXVII, das in allen Eigenschaften mit dem Naturstoff übereinstimmt:



Bei CCCXVII handelt es sich offensichtlich wieder um eine Verbindung, die in enger Beziehung zu den C_{13} -Polyinen steht. Der Kohlenwasserstoff, der formal durch doppelte H_2S -Anlagerung in CCCXVII übergehen würde, ist jedoch noch nicht isoliert worden.

Aus einer Beifuß-Art haben BOHLMANN u. Mitarb. (69) ein Substanzpaar isoliert, denen auf Grund der spektralen Daten und der Abbauergebnisse die Strukturen CCCXX und CCCXXI zukommen. Die Strukturen der Naturstoffe und der Abbauprodukte wurden inzwischen durch Synthesen eindeutig gesichert. Die Reaktionen sind im folgenden Schema zusammengestellt:



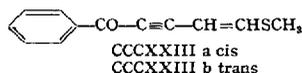
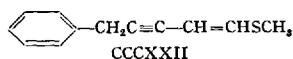
Damit ist erstmalig ein Typ aufgefunden worden, bei dem die Biogenese aus β -Dicarbonylverbindungen sicher sein dürfte.

CCCXX: Schmelzpunkt $100,5^\circ$, $\lambda_{\text{max}} = 323, 299, 231 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 14900, 19600, 4900$) (in Äther).

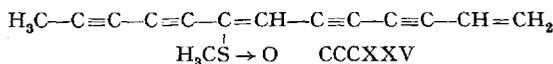
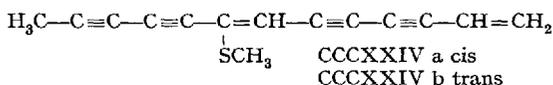
CCCXXI: Schmelzpunkt $90-91^\circ$, $\lambda_{\text{max}} = 316,5; 300; 224 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 18500, 15900, 9500$) (in Äther).

m) Weitere Schwefelverbindungen. In letzter Zeit haben BOHLMANN u. Mitarb. (69) eine Reihe von Polyinen isoliert, die eine S-Methylgruppe besitzen.

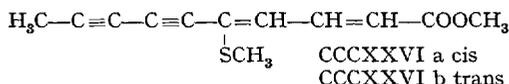
Die Wurzeln von *Chrysanthemum segetum* L. enthalten die Thioäther CCCXXII, CCCXXIIIa und CCCXXIIIb, die formal durch Methylmercaptan-Addition an das ebenfalls in der gleichen Pflanze vorkommende Benzylodiacetylen bzw. Benzoyldiacetylen entstanden sind:



Aus *Flaveria repanda* wurden das cis-trans-Isomerenpaar CCCXXIV sowie als erstes, optisch aktives Polyinsulfoxyd CCCXXV isoliert, deren Beziehungen zum Pentainen LI offensichtlich sind:



Weitere Thioäther lassen sich aus verschiedenen *Anthemis*-Arten isolieren. CCCXXVI kommt wiederum als cis- und trans-Verbindung vor. Die biogenetische Beziehung zum Dehydromatricariaester (XX) liegt auf der Hand.



Einige weitere Schwefelverbindungen, die ebenfalls aus *Anthemis*-Arten isoliert wurden, sind in ihrer Struktur noch nicht endgültig aufgeklärt.

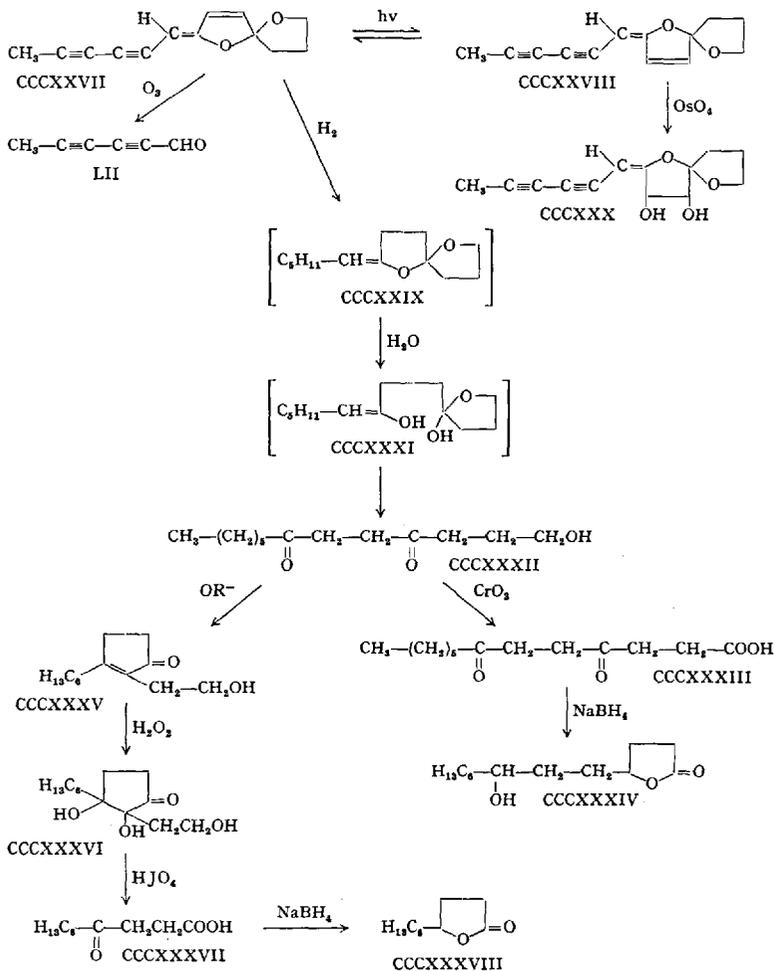
11. Bicyclische Enolätherpolyine

Im Tribus *Anthemideae* treten in mehreren Gattungen eine Reihe von Verbindungen auf, die für Polyine relativ uncharakteristische UV-Spektren zeigen. Es handelt sich um C_{13} - und C_{14} -Verbindungen, die alle von einem bisher unbekanntem heterocyclischen System abgeleitet sind. Besonders viele Variationen kommen in *Chrysanthemum leucanthemum* L. vor, aber auch in anderen *Chrysanthemum*-Arten, in den typischen *Matricaria*-Arten und in *Artemisia*-Arten findet man derartige Verbindungen.

a) cis- und trans-Fünfring-Enolätherpolyin. Aus den oberirdischen Teilen von *Matricaria matricarioides* L. sowie aus der gewöhnlichen Kamille — *Matricaria chamomilla* L. — haben BOHLMANN u. Mitarb. (43) zwei optisch aktive Substanzen isoliert, die ein sehr ähnliches UV-Spektrum zeigen, während sich die bandenreichen IR-Spektren ziemlich stark voneinander unterscheiden. Die Anwesenheit einer $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung ist deutlich aus dem IR-Spektrum zu entnehmen und der $\text{C}=\text{C}$ -Valenz-

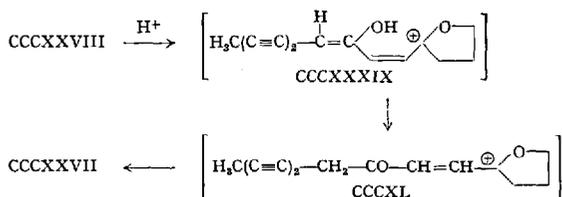
schwingungsbereich deutet auf das Vorliegen von Enoläthergruppierungen.

Die Trennung der beiden Polyine voneinander sowie die Abtrennung anderer Begleitstoffe macht beträchtliche Schwierigkeiten. Die bei der Chromatographie zuerst eluierbare Verbindung kann jedoch kristallin erhalten werden, während die andere Substanz bei Raumtemperatur ölig ist. Durch UV-Bestrahlung lassen sich die beiden Polyine ineinander überführen, was zusammen mit den UV-Spektren auf ein cis-trans-Isomerenpaar hindeutet. Die Struktur dieser neuen Naturstoffe wurde durch Abbaureaktionen und physikalische Daten geklärt. Sehr wichtig für die Konstitutionsermittlung war das Ergebnis der Hydrierung. Die Reaktionen sind im folgenden Schema zusammengestellt:

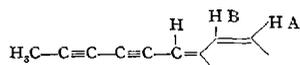


Bei der Ozonolyse erhält man Hexadiin-(2,4)-al-(1) (LII), während Umsetzung mit Osmiumtetroxyd zu einem Diol (CCCXXX) mit dem typischen UV-Spektrum eines Diin-enoläthers führt. Die Hydrierung verläuft offenbar über CCCXXIX, das in Gegenwart von Wasser sofort geöffnet wird und über CCCXXXI den Diketoalkohol CCCXXXII ergibt. Die Chromsäureoxydation von CCCXXXII liefert eine Carbonsäure (CCCXXXIII), die Hydroxylfunktion ist also primär, während eine der beiden Ketogruppen im Hydrierungsprodukt γ -ständig zur OH-Gruppe angeordnet sein muß, da sich die Säure CCCXXXIII mit Natriumborhydrid zum Fünfringlacton CCCXXXIV reduzieren läßt. Andererseits führt innere Aldolkondensation des Diketoalkohols CCCXXXII zu einem ungesättigten Fünfringketon (CCCXXXV). Nach Hydroxylierung der Doppelbindung und Spaltung des Diols erhält man eine Ketocarbonsäure (CCCXXXVII), deren Natriumborhydrid-Reduktion zum Fünfringlacton CCCXXXVIII führt. CCCXXXIII und CCCXXXVII wurden durch Vergleich mit synthetischen Verbindungen in ihrer Struktur gesichert.

Als Bestätigung für die Struktur ist die säurekatalytische Isomerisierung der cis-Verbindung CCCXXVIII zur racemischen trans-Verbindung zu werten, die offenbar nach folgendem Schema verläuft:



Auch die Kernresonanzspektren sind mit den angenommenen Strukturen gut vereinbar. Die drei olefinischen Protonen geben Multipletts, die einem ABX-System entsprechen, wobei das X-Proton sehr schwach mit A und B sowie mit der endständigen CH_3 -Gruppe gekoppelt ist.



Außerdem sind die zu erwartenden komplexen Signale für die vier gesättigten Protonen des Fünfrings sowie für die beiden Protonen der Methylengruppe neben dem Äthersauerstoff vorhanden.

trans-Enoläther (CCCXXVII): farbloses Öl, $\lambda_{\text{max}} = 319, 340, 268, 253, 237, 217 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 21700, 21700, 5500, 4100, 9900, 14600$) (in Äther) $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -104,4^\circ$ (in Äther).

cis-Enoläther (CCCXXVIII): Schmelzpunkt $48,5-49,5^\circ$, $\lambda_{\text{max}} = 317, 263, 248, 235, 225, 217 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 19500, 4500, 4500, 6200, 12700, 12100$) (in Äther) $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -44^\circ$ (in Äther).

Beide Verbindungen wurden auch aus Chrysanthemum-Arten isoliert, z.T. allerdings die optischen Antipoden.

b) **cis- und trans-Sechsring-Enolätherpolyin.** Ganz ähnlich gebaute Polyine haben BOHLMANN u. Mitarb. (32), (42), (43) aus Tanacetum vulgare L. bzw. aus verschiedenen Chrysanthemum- und Artemisia-Arten isoliert. Wiederum wurde sowohl die cis- als auch die trans-Verbindung aufgefunden, die durch UV-Isomerisierung ineinander überführbar sind. Die Strukturaufklärung gelang auf dem gleichen Wege

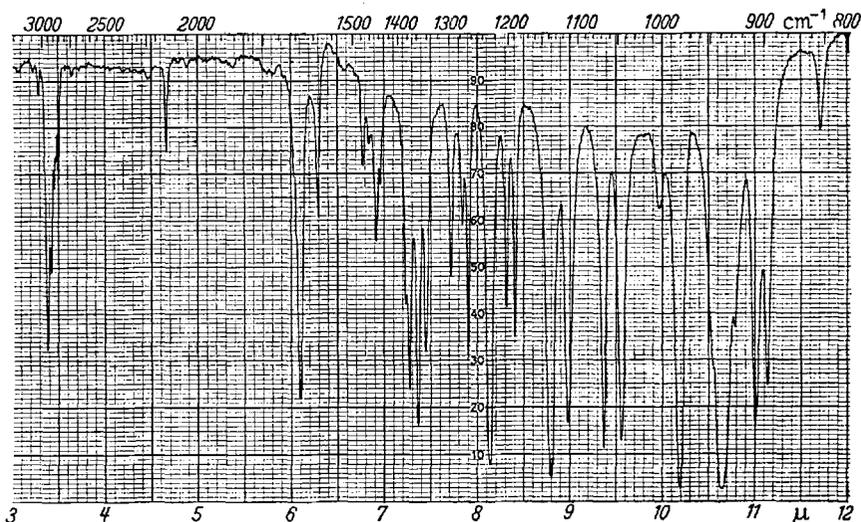
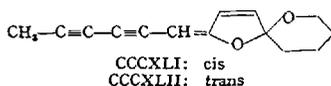


Abb. 11. IR-Spektrum von CCCXLII (in Tetrachlorkohlenstoff)

wie bei CCCXXVII und CCCXXVIII. Das charakteristische IR-Spektrum der trans-Verbindung ist in Abb. 11 wiedergegeben.

Den beiden aktiven Polyinen wurden folgende Strukturen zugeordnet:

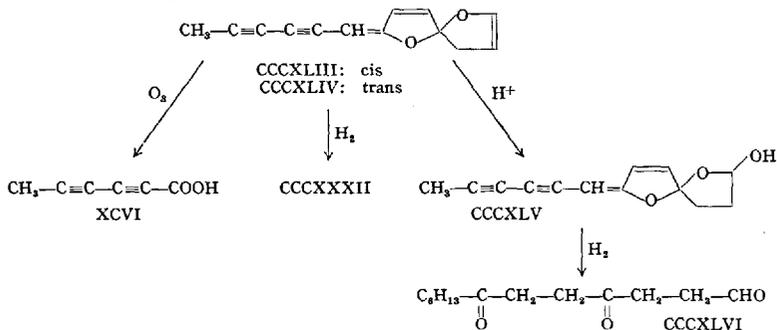


cis-Enoläther (CCCXLI): Schmelzpunkt 78° , $\lambda_{\text{max}} = 317; 263; 248; 235,5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 19300, 4900, 5100, 11300$) (in Äther).

trans-Enoläther (CCCXLII): Schmelzpunkt $82-84^\circ$, $\lambda_{\text{max}} = 320,5; 310; 253,5; 240; 212 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 22200, 22400, 4000, 9700, 13600$) (in Äther) $[\alpha]_{546}^{20} = +29^\circ$ (in Chloroform).

c) **cis- und trans-Dehydrofünfring-Enolätherpolyin.** Aus verschiedenen Chrysanthemum-Arten isolierten BOHLMANN u. Mitarb. (43) ein weiteres Isomerenpaar, das nach den Summenformeln zwei Wasser-

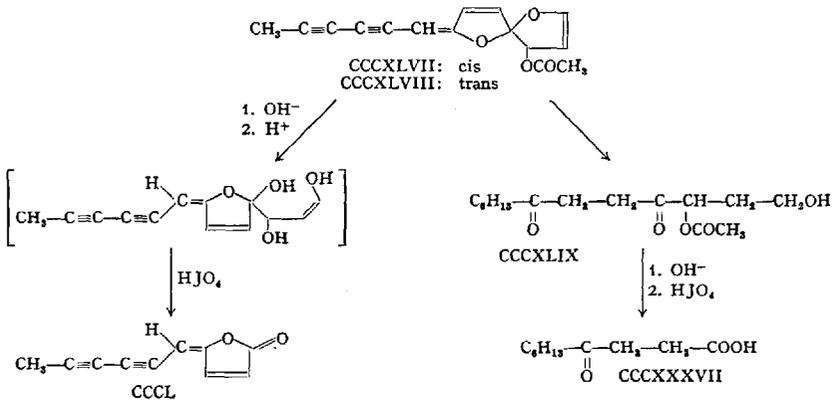
stoffe weniger enthält als CCCXXVII und CCCXXVIII. Die UV-Spektren der durch UV-Isomerisierung ineinander überführbaren optisch aktiven Polyine sind denen von CCCXXVII und CCCXXVIII sehr ähnlich (s. Abb. 12). Die Ozonisierung liefert nach oxydativer Aufarbeitung Hexadiin-(2,4)-säure-(1), während man bei der katalytischen Hydrierung den gleichen Diketoalkohol CCCXXXII erhält wie bei CCCXXVII. Durch Einwirkung wäßriger Oxalsäure ist jedoch bei diesen Substanzen eine Enolätherspaltung möglich, die zu einem Halbacetal führt, das nach katalytischer Hydrierung den Diketoaldehyd CCCXLVI ergibt. Die NMR-Spektren unterscheiden sich von denen der Enoläther CCCXXVII und CCCXXVIII durch das Fehlen der gesättigten Protonensignale, dagegen erkennt man zwei zusätzliche olefinische Protonen. Alle diese Ergebnisse führen zu den Strukturen CCCXLIII und CCCXLIV. Die Reaktionen sind im folgenden Formelschema zusammengestellt:



cis-Dehydroenoläther (CCCXLIII): Schmelzpunkt $75,5^\circ$, $\lambda_{\text{max}} = 316$; 263,5; 248; 235; 220 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 19500, 5600, 6000, 13200, 14700$), $[\alpha]_{546}^{20}$: -139° (in Äther).

trans-Dehydroenoläther (CCCXLIV): Schmelzpunkt 111° , $\lambda_{\text{max}} = (339)$; 318,5; 311 (269); 253; 240; 233; 219 $\text{m}\mu$ [$\epsilon = (12800), 22900, 2200, (5700), 3900, 10000, 10400, 12900$] (in Äther) $[\alpha]_{546}^{20}$: -565° (in Äther).

d) cis- und trans-Dehydrofünfring-Enolätherpolyinacetat. Aus den untersuchten Chrysanthemum-Arten, die CCCXLIII und CCCXLIV enthielten, isolierten BOHLMANN u. Mitarb. (43) ein weiteres, durch UV-Bestrahlung ineinander überführbares Isomerenpaar. Die UV-Spektren der optisch aktiven, sehr gut kristallisierenden Verbindungen ähneln sehr stark denen von CCCXLIII und CCCXLIV, sind aber geringfügig kurzwelliger. Im IR-Spektrum dagegen tritt eine zusätzliche Carbonylfunktion auf, die sich durch die im folgenden Schema zusammengefaßten Reaktionen als O-Acetatgruppe zu erkennen gibt:



Die Polyine liefern bei der katalytischen Hydrierung das Acetat CCCXLIX, das nach Verseifung und Perjodatspaltung die Ketosäure CCCXXXVII ergibt. Nach alkalischer Verseifung, Säurebehandlung

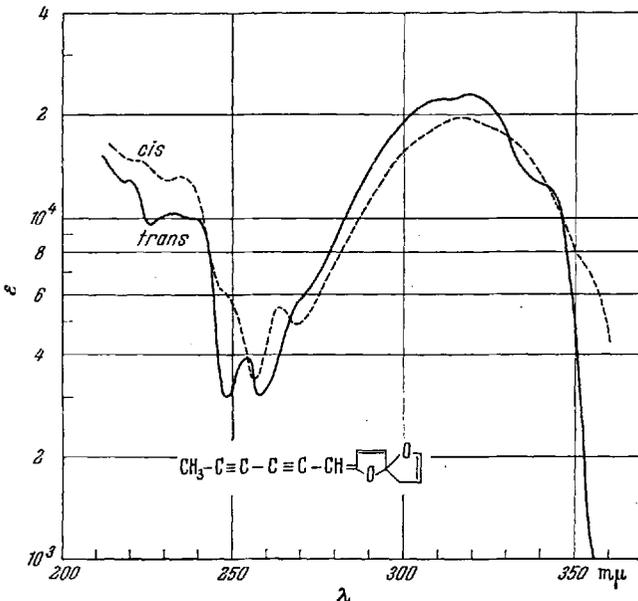


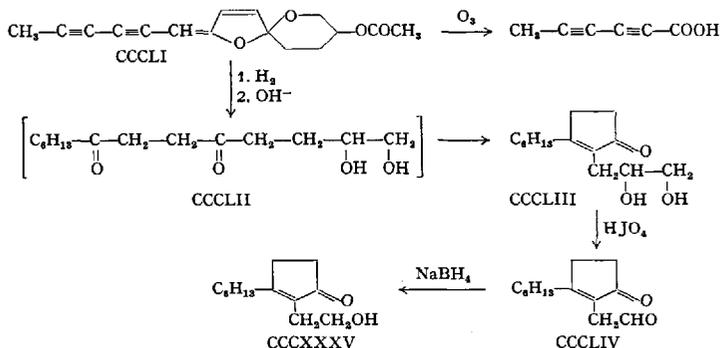
Abb. 12. UV-Spektren von CCCXLVII und CCCXLVIII (in Äther)

und Perjodsäurespaltung erhält man aus dem Naturstoff das Polyinlacton CCCL. Daraus ergeben sich für die Verbindungen die Konstitutionen CCCXLVII und CCCXLVIII.

cis-Acetat (CCCXLVII): Schmelzpunkt 91° , $\lambda_{\text{max}} = (326); 313,5; 265, (249); 235, (227) \text{ m}\mu$. $[\epsilon = (17900), 20600, 5800 (5400), 13100, (13400)]$ (in Äther), $[\alpha]_{546}^{20} = +82,2^\circ$ (in Äther).

trans-Acetat (CCCXLVIII): Schmelzpunkt 123° , $\lambda_{\text{max}} = 337; 317,5; 306; 255; 240,5; 233 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 14300, 24500, 22700, 4600, 12100, 12500$) (in Äther), $[\alpha]_{546}^{20}$: -1131° (in Äther).

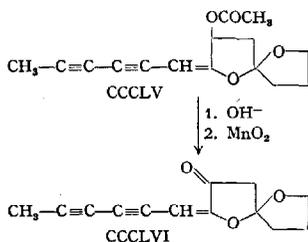
e) **Sechsring-Enolätherpolyinacetat**. Ebenfalls aus einigen Chrysanthemum-Arten isolierten BOHLMANN und HERBST (42) eine bei $125-126^\circ$ schmelzende Verbindung, die sich von CCCXLI bzw. CCCXLII durch eine zusätzliche O-Acetylgruppe unterscheidet. Die Struktur CCCLI ergab sich aus dem Abbau zum Hydroxyketon CCCXXXV, wie aus folgendem Schema zu entnehmen ist:



Das Acetat CCCLI ist optisch aktiv, $[\alpha]_{578}^{20} = +205^\circ$ (in Äther) und zeigt ein UV-Spektrum mit Maxima bei $316; 264,5; 249; 236,5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 24900, 6800, 7100, 16000$) (in Äther).

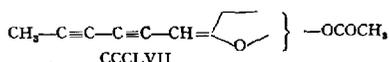
f) **Weitere Enolätherpolyine**. Aus Chrysanthemum leucanthemum L. isolierten BOHLMANN u. Mitarb. (43) zwei weitere Polyine mit dem typischen UV-Spektrum von Diin-enoläthern. Beide Verbindungen sind offenbar O-Acetate. Es liegt jedoch in diesem Falle kein cis-trans-Isomerenpaar vor, denn eine gegenseitige Überführung durch Bestrahlung mit UV-Licht gelingt hier nicht.

Die erste, bei 103° schmelzende Substanz, deren Elementaranalyse auf $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$ stimmende Werte liefert, läßt sich nach alkalischer Verseifung mit Braunstein oxydieren. Die entstehende Verbindung zeigt ein UV-Spektrum, das weitgehend dem von CCCXXVIII entspricht. Dieses Polyin besitzt daher wahrscheinlich die Struktur CCCLV.

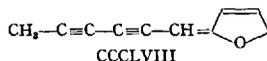


Der Naturstoff zeigt ein UV-Spektrum mit $\lambda_{\max} = 291,5; 276; 263; 222; 214 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 13\,300, 15\,800, 11\,100, 33\,500, 30\,600$) (in Äther), $[\alpha]_{546}^{20} = +73^\circ$ (in Äther).

Die Konstitution der zweiten, bei $153,5^\circ$ schmelzenden Verbindung ist noch nicht völlig geklärt. Die Substanz zeigt UV-Maxima bei $291; 276; 262,5; 223; 214,5 \text{ m}\mu$ (in Äther) und eine Drehung von $[\alpha]_{546}^{20} = -78^\circ$ (in Äther). Da der Ozonabbau ebenfalls Hexadiin-(2,4)-säure-(1) liefert, läßt sich lediglich die Partialstruktur CCCLVII angeben.



Von CHRISTENSEN wird eine Verbindung beschrieben, die aus *Matricaria matricarioides* L. isoliert wurde und der der Verfasser die Struktur CCCLVIII zuordnet:



Es ist jedoch anzunehmen, daß der Autor ein Substanzgemisch in Händen hatte, in dem wahrscheinlich CCCXXVII und CCCXXVIII vorhanden war.

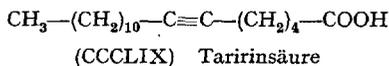
12. Stearinsäurederivate

Während die bisher beschriebenen Acetylenverbindungen praktisch alle aus den Wurzeln oder den gesamten oberirdischen Teilen isoliert wurden, gibt es eine weitere kleine Gruppe von Verbindungen, die als Fettsäureglyceride im Samenfett verschiedener meist tropischer Pflanzen vorkommen.

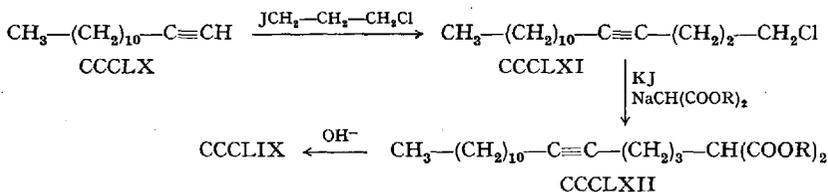
Wie weit derartige Acetylenfettsäuren verbreitet sind, ist vorläufig schwer zu sagen, da einmal bisher nur wenige Arten untersucht worden sind und weiterhin die Entdeckung kleinerer Mengen einfacher Acetylen- oder Enin-Verbindungen besonders schwierig ist. Die bisher bekannten Acetylenfettsäuren sind z. T. in hoher Konzentration in den betreffenden Fetten enthalten, so daß ihr Auffinden keine besonderen Schwierigkeiten bereitet hat.

a) Taririnsäure. Die Taririnsäure ist die erste natürlich vorkommende Acetylenverbindung, die in ihrer Struktur geklärt werden konnte. Sie wurde schon 1892 von ARNAUD (14) als Hauptfettsäure des Samenfettes des mittelamerikanischen Baumes *Pircramnia Tariri* DC. aufgefunden. Die Fettsäuren dieses Pflanzenfettes bestehen überraschenderweise zu 89,8% aus Taririnsäure (116), (117). Später wurde diese Verbindung auch aus anderen Samenfetten isoliert (118), (119), (212).

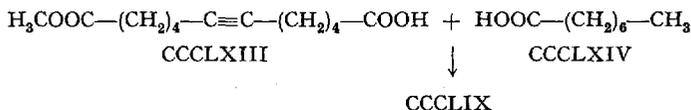
Die Strukturaufklärung von ARNAUD (15), (16), (17) führte schließlich zu der Formel CCCLIX für diese mit Stearolsäure isomeren Verbindung.



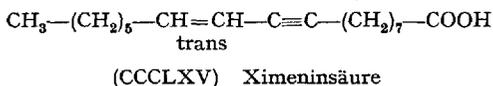
Die bei 50° schmelzende Säure wurde von zwei Arbeitskreisen synthetisch dargestellt. LUMB und SMITH (172) erhielten diese Acetylsäure nach folgendem Schema:



BAKER, KIERSTEAD, LINDSTEAD und WEEDON (20) benutzten die gemischte Kolbe-Synthese für den Aufbau der Taririnsäure:



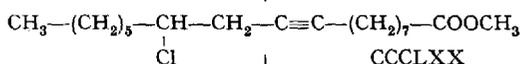
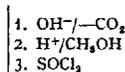
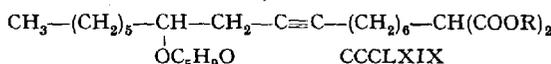
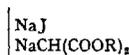
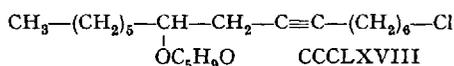
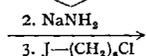
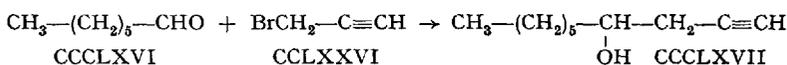
b) **Ximeninsäure.** 1950 entdeckten LIGHTHELM u. Mitarb. (1), (166), (167), (168), (169) im Kernöl südafrikanischer Ximenia-Arten eine Fettsäure, die ein Enin-Derivat der Stearinsäure darstellt und von ihnen Ximeninsäure genannt wurde. Aus den spektralen Daten sowie durch oxydativen Abbau konnte die Struktur CCCLXV bewiesen werden.



Die bei 39–40° schmelzende Säure zeigt ein UV-Maximum bei 229 m μ ($\epsilon = 16600$).

Die im Samenfett einiger australischer Santalaceen vorkommende, ursprünglich als Santalbinsäure (122), (123), (131), (173) bezeichnete Substanz ist mit Ximeninsäure identisch.

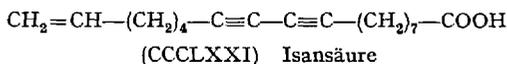
Die Struktur CCCLXV wurde durch eine von GRIGOR u. Mitarb. (114), (115) durchgeführte Partialsynthese aus Ricinolsäure bestätigt. Eine Totalsynthese gelang CROMBIE und JACKLIN (102). Der Weg dieser Synthese ist im nachfolgenden Schema aufgezeigt:



c) **Isansäure.** Die Kerne der Früchte des afrikanischen Baumes *Onguekoa Gore* Engl. aus der Familie der Oliniaceen enthalten ein rötlich gefärbtes Öl, das wegen seiner besonderen Eigenschaften technologisches Interesse gefunden hat. Es wird unter dem Namen Isano-, Boleko- oder Kongoöl auf dem Markt geführt. Die chemische Untersuchung ergab, daß es sich um Glyceride verschiedener Fettsäuren handelt (29), (160), (188). Nach SEHER (189), (190) besteht das Öl aus 45% Isanolsäure, 34% Isansäure, 8% Bolekosäure, 8% Ölsäure, 2% Linolsäure und 3% gesättigten Säuren. Diese komplexe Mischung hat bei der Strukturermittlung zu erheblichen Schwierigkeiten geführt.

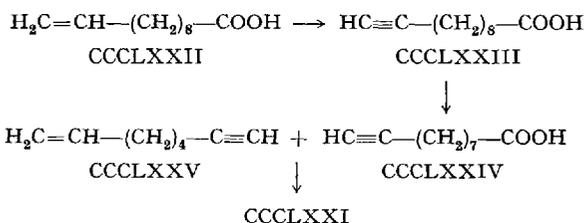
Die beiden Hauptfettsäuren des Öls, die Isansäure und die Isanolsäure, sowie die Bolekosäure, sind Acetylenverbindungen.

Die Isansäure wurde bereits 1896 von HEBERT (134), (135), (136) kristallin isoliert. Die Kristalle verwandeln sich im Licht in ein rotes Polymerisat (217), sie wurden daher auch Erythrogensäure genannt. Die Säure ist dagegen als Harnstoff-Einschlußverbindung stabil. Spätere Arbeiten (13), (107), insbesondere von STEGER und VAN LOON (213), (214), (215) sowie von CASTILLE (85), konnten die Struktur im Sinne von CCCLXXI klären:

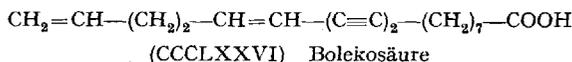


Die Säure schmilzt bei 42–43° und zeigt UV-Maxima bei 254, 237, 227 μ ($\epsilon = 40, 340, 370$).

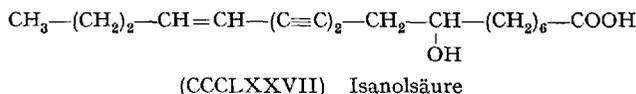
Eine Synthese dieser Säure führten BLACK und WEEDON (27), (28) durch. Ausgehend von Undecylensäure (CCCLXXII) wurde die Acetylsäure CCCLXXIII erhalten, die durch Barbier-Wieland-Abbau um ein C-Atom verkürzt wurde. Die oxydative Verknüpfung mit CCCLXXV ergab neben den symmetrischen Komponenten die Isansäure.



d) Bolekosäure. Von MEADE (28), (157), (207) ist ebenfalls aus dem Isanoöl eine Säure isoliert worden, der er die Struktur CCCLXXVI zuordnet. Das UV-Spektrum läßt eindeutig das Vorliegen eines Diinensystems erkennen, weitere Angaben fehlen jedoch.

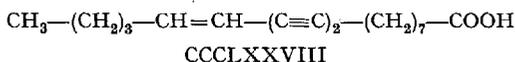


e) Isanolsäure. Eine dritte Acetylsäure, die Hauptfettsäure des Isanoöls, die eine Oxygruppe enthält, wurde von verschiedenen Autoren untersucht (182), (216). Durch Hydrierung konnte 8-Hydroxy-stearinsäure erhalten werden. Durch oxydativen Abbau wurde schließlich die Struktur CCCLXXVII ermittelt (188), (189).



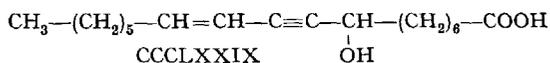
Die bisher noch nicht synthetisch dargestellte Säure ist flüssig und zeigt UV-Maxima bei 284, 268, 254 und 240 m μ . (Extinktion und Angaben über die optische Aktivität fehlen bisher.)

f) Acetylsäure aus *Exocarpus cupressiformis*. Aus dem Samenfett einer zu den Santalaceen gehörenden Art isolierten HATT u. Mitarb. (132) eine weitere Acetylsäure mit dem chromophoren System eines Diinens. Der oxydative Abbau führte zur Aufstellung der Struktur CCCLXXVIII:



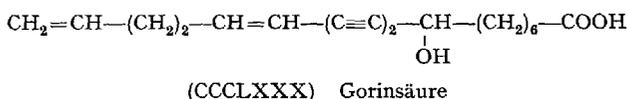
Es handelt sich also um eine Dihydro-Bolekosäure. Die Säure schmilzt bei 42–43°, $\lambda_{\text{max}} = 283, 267, 253, 240, 229, 214 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 16000, 23000, 14000, 6000, 3000, 58000$).

g) **Hydroxyximeninsäure.** LIGHTELM (165) isolierte neben Ximeninsäure (CCCLXV) ebenfalls aus Ximenia-Arten eine Oxysäure mit einem UV-Maximum bei 230 m μ , die bei der Hydrierung 8-Hydroxystearinsäure liefert. Der oxydative Abbau ergab die Struktur CCCLXXIX für die Enin-Säure.



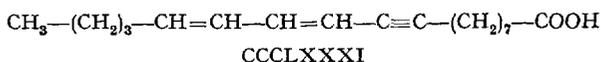
CROMBIE und GRIFFIN (101) haben die Struktur durch Synthese sichergestellt.

h) **Gorinsäure.** Eine weitere Oxysäure wurde von KAUFMANN, BALTES und HERMINGHAUS (160) isoliert. Die ebenfalls von RILEY (182) untersuchte Säure mit Diinenchromophor soll die Struktur CCCLXXX besitzen:



Es handelt sich demnach um eine Dehydro-isanolsäure.

i) **Weitere Acetylenfettsäuren.** HATT, TRIFFETT und WAILES (133) isolierten aus dem Wurzelfett einiger Arten aus den Familien Olacaceae und Santalaceae, bei denen bisher nur die Samenfette untersucht waren, zwei Fettsäuren, von denen einer auf Grund ihrer Untersuchungen die Struktur CCCLXXXI zugeordnet werden konnte:



Die bei 46° schmelzende Säure zeigt UV-Maxima bei 266,5 und 277 m μ ($\epsilon = 39100, 30500$).

Die zweite Säure besitzt offenbar einen Diindin-Chromophor mit Maxima bei 310; 293; 277; 236 und 225,5 m μ .

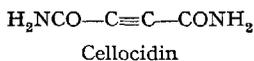
V. Acetylenverbindungen aus niederen Pflanzen

Seit der Entdeckung der Antibiotica hat eine sehr intensive Erforschung der Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen eingesetzt. Im Zuge dieser Untersuchungen stieß man auch mehrfach auf Verbindungen mit charakteristischen UV-Maxima. Mehrere dieser Substanzen wurden als Acetylenverbindungen identifiziert. In den meisten Fällen sind sie aus Basidiomyceten-Arten isoliert worden und zwar in der Regel aus den Kulturflüssigkeiten. Fast alle diese Substanzen

zeigen in vitro starke antibiotische Wirkungen, sie sind jedoch auch für höhere Organismen toxisch, so daß bisher keine praktisch verwendbaren Verbindungen bekannt sind. Angeregt durch das Auffinden derartiger Substanzen in Mikroorganismen haben dann JONES u. Mitarb. (148) systematisch über 400 verschiedene Basidiomyceten-Arten auf weitere Polyine untersucht. Insgesamt sind etwa 50 Acetylenverbindungen aus Mikroorganismen isoliert und in ihrer Struktur aufgeklärt worden.

1. Cellocidin

Die einfachste natürlich vorkommende Acetylenverbindung überhaupt ist das aus einer Streptomyces-Art isolierte Cellocidin, das von einem japanischen Arbeitskreis in seiner Struktur aufgeklärt wurde (218), (219). Durch chemische Reaktionen und Vergleich mit einem authentischen Präparat ließ sich die Struktur als Acetylendicarbonsäurediamid sichern:



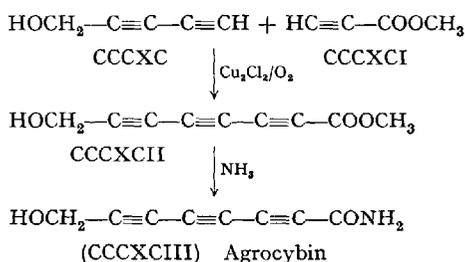
Schmelzpunkt 216—218°; $\lambda_{\text{max}} = 229 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 3200$).

2. Mycomycin

Bereits 1947 isolierten JOHNSON und BURDON (147) aus der Kulturflüssigkeit von *Nocardia acidiphilis*, einer Actinomycete, eine antibiotisch wirksame Substanz, die sie Mycomycin nannten. CELMER und SOLOMONS (86), (90) führten 5 Jahre später die Reindarstellung und Strukturaufklärung dieser äußerst instabilen Substanz durch.

Die kristalline Verbindung explodiert bei etwa 75°. Die Hydrierung lieferte n-Tridecansäure, während das IR-Spektrum des Methylesters klar die Anwesenheit einer Allengruppe, von Acetylenwasserstoff und Äthylendoppelbindungen erkennen ließ. Das Mycomycin ist somit die erste natürlich vorkommende Allenverbindung.

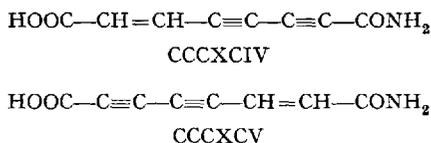
Wichtig für die Strukturermittlung des Mycomycins war die bemerkenswerte Instabilität auch gegen sehr verdünntes Alkali. Die entstehende Verbindung zeigt ein völlig verändertes UV-Spektrum mit den typischen Banden für ein Triindien, was durch Bildung eines Maleinsäureanhydrid-Addukts bestätigt wurde (88). Für das sog. Isomycomycin kommt somit nur die Struktur CCCLXXXII in Betracht und dementsprechend für das Mycomycin CCCLXXXIII. Auf die cis-trans-Konfiguration der Dien-Gruppierung wurde aus dem IR-Spektrum durch Vergleich mit den Spektren ähnlicher Systeme geschlossen. Der Mechanismus der Alkali-Isomerisierung dürfte dem unten wiedergegebenen vereinfachten Schema entsprechen (79):



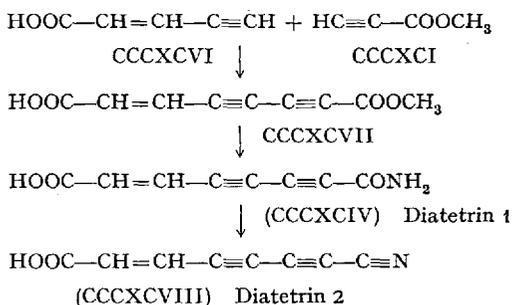
Das Agrocybin ist eine relativ stark antibiotisch wirksame Substanz, die jedoch sehr toxisch ist. [Dosis letalis bei Mäusen 6 mg/kg (162).] Die bei 130—140° explodierende Substanz zeigt UV-Maxima bei 325, 304, 286, 269, 224, 215 m μ ($\epsilon = 2200, 3400, 2900, 2000, 100000, 84000$) (in Alkohol).

5. Diatretin 1 und 2

Aus der Kulturflüssigkeit von *Clitocybe diatreta* isolierte ANCHEL (3) zwei Acetylenverbindungen. Das Diatretin 1 zeigt ein UV-Spektrum, das dem eines Endiinens sehr ähnlich ist. Die Hydrierung liefert Korksäurehalbamid. Daraus ergeben sich für die Struktur zwei Möglichkeiten:



Die Bestimmung des P_k -Wertes (4) ergab jedoch, daß es sich um eine Äthylencarbonsäure handelt. Durch Synthese haben JONES u. Mitarb. (18), (80) die Konstitution CCCXCIV bewiesen:

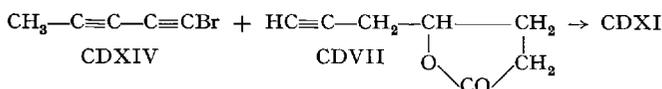
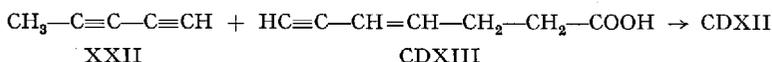


Durch Wasserabspaltung aus dem Amid CCCXCIV erhielten die Autoren (7) das Nitril CCCXCVIII, das mit dem Diatretin 2 völlig identisch war. Während Diatretin 2 antibiotisch wirksam ist, fehlt dem Diatretin 1 jegliche Wirkung.

Odyssinsäure (CDVIII): $[\alpha]_D^{20}$: +300°, λ_{\max} = 280,5; 265; 250,5; 238; 211 m μ (log ϵ = 4,09, 4,18, 4,02, 3,77, 4,78) (in Alkohol).

Odyssin (CDX): $[\alpha]_D^{20}$: +345°, λ_{\max} = 280; 264; 250; 237,5; 210 m μ (log ϵ = 4,10, 4,20, 4,03, 3,75, 4,78) (in Alkohol).

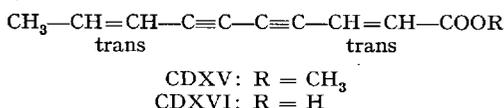
Das Odyssin A (CDXII) und das Isoodyssinlacton(CDXI) sind von JONES u. Mitarb. (151) synthetisch dargestellt worden. Odyssin A entsteht durch oxydative Verknüpfung von Methylodiacetylen mit Hepten-(4)-in-(6)-säure, während das Lacton CDXI analog der Synthese des Isonemotinlactons dargestellt wurde:



8. Polyine aus *Polyporus anthracophilus*

Nachdem bekannt war, daß Mikroorganismen in der Lage sind, Polyine zu produzieren, haben JONES u. Mitarb. (75), (81), (82) eine größere Zahl von Basidiomyceten, im wesentlichen solche, die im faulenden Holz vorkommen, untersucht.

Eine australische Art, *Polyporus anthracophilus*, enthält eine Reihe von Polyinen, die wegen ihrer Ähnlichkeit mit den aus höheren Pflanzen isolierten Caprinsäurederivaten interessant sind. Insgesamt wurden aus dieser Art 17 verschiedene Polyine isoliert, von denen 13 in ihrer Struktur aufgeklärt werden konnten. Die Verbindungen kommen z.T. als freie Säuren und z.T. als Ester vor. Nach Trennung in saure und neutrale Fraktionen wurden die Säuren ebenfalls verestert und beide Teile durch Säulenchromatographie getrennt. Die unpolarste Verbindung ist der trans,trans-Matricariaester (CDXV), der den Hauptinhaltsstoff dieses Pilzes darstellt. Die freie Säure (CDXVI) kommt nur in kleiner Menge vor. Beide Verbindungen sind bereits von SÖRENSEN u. Mitarb. (71) synthetisch dargestellt worden:

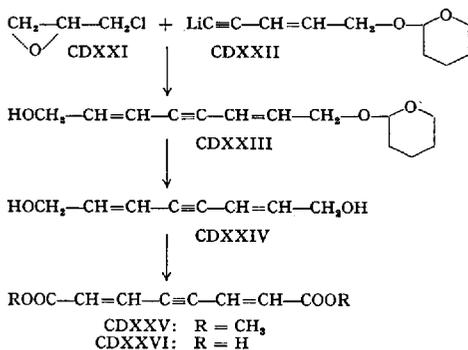


trans,trans-Matricariaester (CDXV): Schmelzpunkt 62–63°, λ_{\max} = 333, 314, 296, 258, 246, 234 m μ (log ϵ = 4,20, 4,28, 4,20, 4,32, 4,41, 4,38).

trans,trans-Matricariasäure (CDXVI): Schmelzpunkt 101–105°, λ_{\max} = 329, 310, 256, 245 m μ (log ϵ = 4,16, 4,23, 4,27, 4,37).

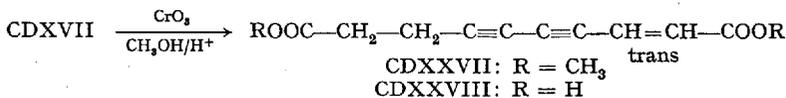
Bei der Isolierung von CDXIX konnte nach mehrfacher Chromatographie ein zweiter Dimethylester gewonnen werden, dessen UV-Spektrum keine typische Polyin-Struktur zeigte. Auch im IR-Spektrum ist keine Acetylschwingung zu erkennen, während die typischen Banden für α, β -ungesättigte Estergruppen vorliegen. Als mögliche Struktur kam die eines Eninendicarbonsäureesters in Betracht, da dann durch die Symmetrie des Moleküls die $C \equiv C$ -Bindung im IR-Spektrum inaktiv sein sollte. Durch Synthese dieser Verbindung konnte die Annahme bestätigt werden.

Durch Umsetzung von Penteninol-tetrahydropyranyläther als Lithiumverbindung (CDXXII) mit Epichlorhydrin (CDXXI) in flüssigem Ammoniak erhält man nach Hydrolyse das Diol CDXXIV. Chromsäureoxydation und anschließende Veresterung mit Methanol führt zu dem Diester CDXXV, der mit dem Ester des nur als Dicarbonsäure isolierten Naturstoffs identisch ist:



Der Dimethylester CDXXV schmilzt bei $117-119,5^\circ$, $\lambda_{\max} = 307, 292, 278, 240, 214, 205 \mu$ ($\log \epsilon = 4,40, 4,44, 4,27, 4,00, 4,46, 4,40$).

Eine weitere polare Verbindung besitzt wiederum das UV-Spektrum des trans-Lachnophyllumesters. Im IR-Spektrum erkennt man eine konjugierte und eine nicht konjugierte Estergruppe. Die Verbindung kommt auch als freie Dicarbonsäure (CDXXVIII) vor. Als wahrscheinliche Struktur wurde daher CDXXVII angenommen, was durch Synthese sichergestellt werden konnte. Die Chromsäureoxydation des Hydroxyesters CDXXVII liefert nach Veresterung eine Verbindung, die identisch mit dem Naturstoff ist.



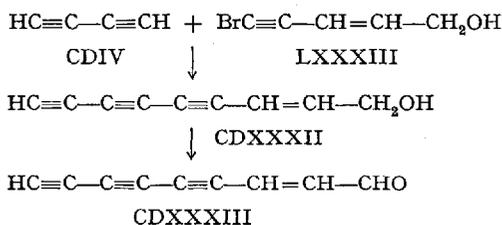
Der Ester CDXXVII schmilzt bei $56,5-58^\circ$, $\lambda_{\max} = 303, 285, 270, 255, 243, 223, 214,5 \mu$ ($\log \epsilon = 4,31, 4,32, 4,08, 3,69, 3,28, 4,54, 4,42$). Die Daten der Dicarbonsäure sind nicht angegeben.

9. Polyine aus *Coprinus quadrifidus*

Im Jahre 1951 hatten bereits DOERY u. Mitarb. (106) aus der Kulturflüssigkeit von *Coprinus quadrifidus* antibiotisch wirksame, jedoch toxische Verbindungen isoliert, die für Polyine typische Spektren zeigten. JONES und STEPHENSON (155) haben diese Substanzen eingehend untersucht und mehrere Verbindungen in ihrer Struktur aufgeklärt. Die Polyine wurden durch Extraktion der Kulturflüssigkeit mit Petroläther bzw. Äther in verschiedenen polare Typen zerlegt. Die Reindarstellung der einzelnen Polyine gelang durch Chromatographie und Gegenstromverteilung.

Die unpolarste Substanz zeigt das UV-Spektrum einer Triinen-carbonylverbindung und im IR-Spektrum eine freie Acetylen-Wasserstoff-Bande. Ein entsprechender Alkohol, der durch Braunstein-Oxydation in die Carbonylverbindung übergeht, wurde ebenfalls isoliert. Als einzig mögliche Strukturen kommen daher CDXXXII und CDXXXIII in Betracht. Durch Synthesen konnten BOHLMANN, HERBST und GLEINIG (44) die Strukturen dieser Polyine sicherstellen.

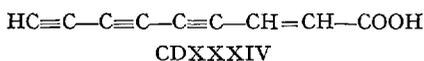
Die Cadiot-Kupplung von Diacetylen mit Brompenteninol führt zu dem Alkohol CDXXXII, der mit dem Naturstoff in allen angegebenen Eigenschaften übereinstimmt. Auch der durch Braunstein-Oxydation von CDXXXII gebildete Aldehyd CDXXXIII ist mit dem Naturstoff identisch.



Der Alkohol CDXXXII zersetzt sich ohne zu schmelzen, $\lambda_{\text{max}} = 327, 306, 287, 271, 256, 238, 227 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 11850, 17900, 13300, 8200, 5100, 82000, 61600$) (in Äther).

Der Aldehyd zersetzt sich ebenfalls beim Erwärmen, $\lambda_{\text{max}} = 343, 320, 300, 283, 255, 243, 233 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 22900, 30000, 20000, 9600, 73700, 48500, 24300$).

Die entsprechende Carbonsäure CDXXXIV wurde von JONES (148) aus *Psilocybe sacrocephala* isoliert:

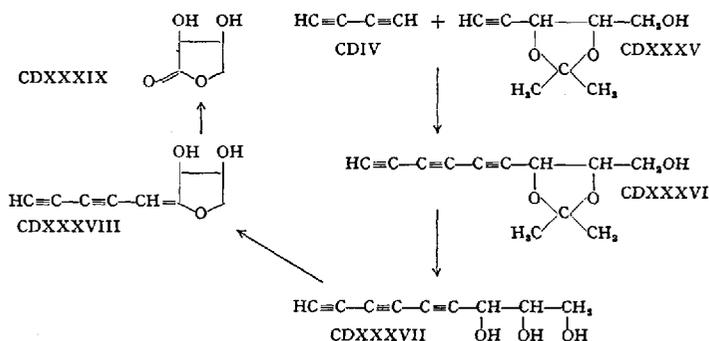


Nähere Angaben über diesen Naturstoff fehlen jedoch.

Eine wesentlich polarere Verbindung, die JONES und STEPHENSON (155) aus der Kulturlösung von *Coprinus quadrifidus* isolieren konnten,

polymerisiert bei Raumtemperatur sofort und explodiert bei raschem Erhitzen bei etwa 80°. Die Hydrierung dieses Naturstoffs ergab Nonantriol-(1,2,3). Da die Substanz ein Silbersalz liefert und demnach einen freien Acetylenwasserstoff besitzt, bleibt als einzig mögliche Struktur das Triintriol CDXXXVII. Durch Synthese konnten BOHLMANN u. Mitarb. (44) die Struktur sichern.

Die Cadiot-Kupplung von Diacetylen mit dem Acetonid CDXXXV ergibt die Triacetylen-Verbindung CDXXXVI, die durch vorsichtige Hydrolyse in das Triol CDXXXVII übergeführt wird:

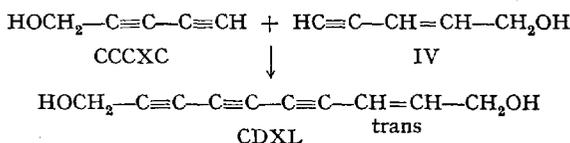


UV-Spektrum des Triols CDXXXVII: $\lambda_{\text{max}} = 305; 286,5; 269,5; 254; 208 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 200, 300, 300, 200, 120\ 500$).

Das Triol liefert bei der Einwirkung von Alkali durch innermolekulare nucleophile Substitution den Enoläther CDXXXVIII (155). Der Ozonabbau ergibt das L-Erythrolacton (CDXXXIX). Somit ist auch die absolute Konfiguration des Triols CDXXXVII geklärt.

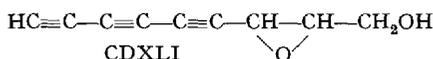
Eine Verbindung mit Diinen-Chromophor liegt offenbar ebenfalls als Triol vor. Die isolierte Menge reichte jedoch nicht für eine Klärung der Konstitution aus.

Ein weiteres Triinenol, dessen UV-Maxima im Vergleich zu denen des Triinenols CDXXXII um einige $\text{m}\mu$ ins Langwellige verschoben sind, konnte in seiner Struktur eindeutig geklärt werden. Nach katalytischer Hydrierung und Oxydation ergibt diese Verbindung Sebacinsäure. Als Konstitution kam daher CDXL in Betracht. Diese Annahme ließ sich durch Synthese sicherstellen. Pentadiin-(2,4)-ol-(1) wurde oxydativ mit Penten-(2)-in-(4)-ol-(1) verknüpft. Das erhaltene Diol stimmte in allen Eigenschaften mit dem Naturstoff überein:



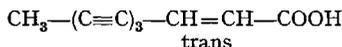
Das Diol CDXL zersetzt sich bei 138° , $\lambda_{\max} = 330,5; 309,5; 290,5; 279; 259; 243,5; 231; 212; 205 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 8100, 13200, 11200, 6400, 3500, 91500, 71500, 37000, 37500$).

Eine Substanz, die nur in kleiner Menge gefaßt werden konnte, besitzt wahrscheinlich die Struktur CDXLI (155), (148). Sie stellt biogenetisch ein Übergangsglied zwischen dem Alkohol CDXXXII und dem Triol CDXXXVII dar.



10. Polyine aus *Pleurotus ulmarius*

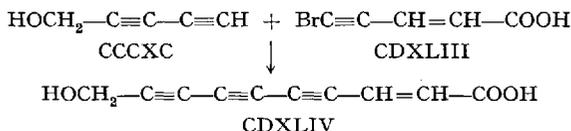
Aus *Pleurotus ulmarius* isolierten JONES u. Mitarb. (III) zwei saure Acetylenverbindungen. Die erste Substanz war identisch mit trans-Dehydromatriciasäure (CDXLII), die schon aus Compositen als Ester bekannt war.



(CDXLII) trans-Dehydromatriciasäure

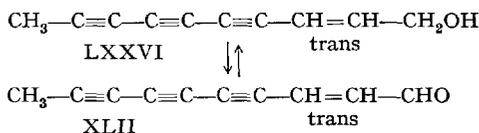
Durch Vergleich der Methylester wurde die Struktur sichergestellt.

Eine weitere Verbindung, die als Methylester gereinigt wurde, zeigt ein sehr ähnliches UV-Spektrum, jedoch im IR-Spektrum zusätzlich eine OH-Gruppe. Das Hydrierungsprodukt wurde oxydiert und gab nach Hydrolyse Sebacinsäure. Damit war als wahrscheinliche Struktur CDXLIV für dieses Polyin anzunehmen. Durch Synthese ist auch diese Konstitution bewiesen worden:



Schmelzpunkt des Methylesters 115° , $\lambda_{\max} = 343,5; 320,5; 301; 283; 256,5; 245 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 18200, 24200, 16500, 8300, 73000, 53800$).

Die neutralen Anteile des Extraktes enthielten einen Aldehyd und einen Alkohol, die durch Boranat-Reduktion bzw. durch Braunstein-Oxydation ineinander überführbar sind. Der Alkohol zeigt ein für Triinene charakteristisches UV-Spektrum, während das IR-Spektrum eine trans-Äthylenbindung erkennen läßt. Damit war die Konstitution LXXVI als wahrscheinlich anzunehmen. Durch Vergleich mit synthetischem Material (III) wurde die Struktur sichergestellt:

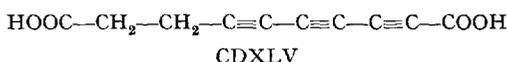


Der Alkohol LXXVI schmilzt bei 129°, $\lambda_{\max} = 328; 307; 288; 274,5; 257; 240,5; 229,5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 13000, 19000, 14400, 7600, 3700, 138000, 82600$).

Der Aldehyd XLII schmilzt bei 108–109°, $\lambda_{\max} = 350, 326, 306, 288, 258, 245,5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 36500, 44400, 27800, 11900, 86900, 49100$).

11. Polyine aus *Merulius lacrymans* und *Polyporus guttulatus*

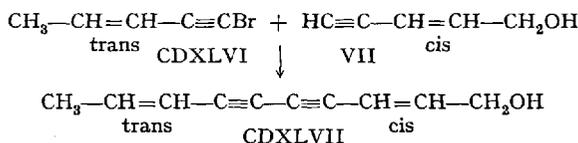
Aus *Merulius lacrymans* isolierten JONES u. Mitarb. (III) zwei Polyinsäuren, die nach Veresterung getrennt werden konnten. Das Hauptprodukt war der Diester der Dicarbonsäure CDXLV, deren Struktur durch Hydrierung und Verseifung zu Sebacinsäure und durch das UV-Spektrum einer Triincarbonylverbindung aufgeklärt wurde:



Die Dicarbonsäure CDXLV schmilzt bei 170°, $\lambda_{\max} = 327; 306; 287; 275,5; 257; 244; 222,5; 214 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 2700, 3900, 3300, 2100, 1400, 1100, 141000, 122000$).

Die zweite Verbindung war bereits aus *Polyporus anthracophilus* isoliert worden, es handelt sich um die Diinen-dicarbonsäure CDXXVIII.

Aus *Polyporus guttulatus* isolierten JONES u. Mitarb. (III) neben der schon bekannten Dicarbonsäure CDXX einen Alkohol, dem sie die Struktur eines 2-cis, 8-trans-Decadien-(2,8)-diin-(4,6)-ols-(1) (CDXLVII) zuordneten. Die Konstitution folgte aus dem Ergebnis der Perhydrierung zu n-Decanol, das gaschromatographisch identifiziert wurde und dem UV- und dem IR-Spektrum, das neben einer trans- eine cis-Doppelbindung erkennen ließ. Der bei Raumtemperatur flüssige Alkohol wurde durch den Azobenzolcarbonsäureester charakterisiert. Schmelzpunkt 140–142°, $\lambda_{\max} = 314; 294,5; 277,5; 264; 230; 214 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 40000, 33200, 20600, 12000, 38900, 34800$). Durch Synthese wurde die Struktur sichergestellt (III). Die Cadiot-Kupplung von trans-Brompentenin mit Penteninol liefert einen Alkohol CDXLVII, der in allen Eigenschaften mit dem Naturstoff übereinstimmt.

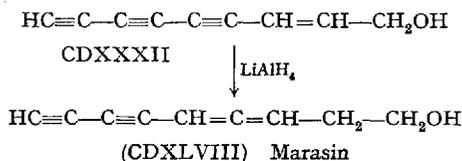


Schmelzpunkt des synthetischen Alkohols 15–16°, $\lambda_{\max} = 312,5; 293,5; 276,5; 261,5; 246; 237; 229,5; 216,5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 18200, 22200, 14000, 7300, 20900, 29800, 30000, 28200$).

12. Marasin

Aus *Marasmius ramealis* isolierte BENDZ (22), (23), (24) eine anti-biotisch wirksame Substanz, die optisch aktiv ist. Das UV-Spektrum entspricht einem Diinen und das IR-Spektrum läßt die Anwesenheit eines freien Acetylenwasserstoffs, einer Allengruppierung und einer OH-Gruppe erkennen. Die Perhydrierung liefert n-Nonanol, so daß nur die Konstitution CDXLVIII für diesen sehr instabilen Naturstoff in Betracht kommt. Durch Synthese haben BOHLMANN, HERBST und GLEINIG (44) diese Struktur sichergestellt.

Die Alanat-Reduktion des Alkohols CDXXXII (s. S. 242) liefert das DL-Marasin (CDXLVIII), dessen UV- und IR-Spektren mit denen des Naturstoffs übereinstimmen:



Das Marasin zeigt eine Drehung von $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -325^\circ$, $\lambda_{\text{max}} = 278, 263, 249, 237 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 11300, 14700, 8900, 5300$) (in Äther).

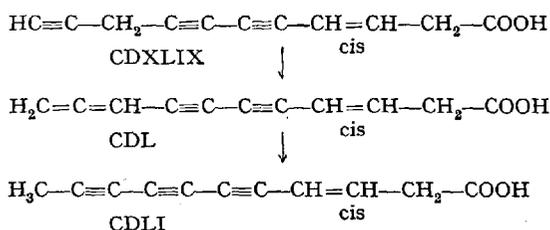
13. Acetylenverbindungen aus *Drosophila subatrata*

Der zu den Basidiomyceten gehörende Pilz *Drosophila subatrata* wurde erstmals von KAVANAGH, HERVEY und ROBBIES (163), (164) und später von ANCHEL (5), (8) untersucht. Die Autoren fanden in der Kulturflüssigkeit mehrere Polyine, von denen zwei in Substanz gefaßt werden konnten. 1960 haben JONES, LEEMING und REMERS (163) die Untersuchung erneut aufgegriffen und die Strukturen der Polyine geklärt.

Der Ätherextrakt wurde zunächst durch Gegenstromverteilung weitgehend aufgetrennt. Man erhielt in der Reihenfolge der Polarität Drosophilin F, D, C und E und schließlich als polarste Fraktion ein nicht aufgetrenntes Gemisch verschiedener Polyine.

Drosophilin C ist eine kristalline Säure, deren UV-Spektrum den Diinen-Chromophor erkennen läßt. Das IR-Spektrum zeigt die Anwesenheit eines Acetylenwasserstoffs, einer unkonjugierten Carboxylgruppe und einer cis-Doppelbindung. Die Perhydrierung liefert Undecansäure. Für die Aufklärung der Struktur war die Alkali-Isomerisierung von Bedeutung. Mit Bicarbonat wird das UV-Spektrum in das eines Endiinen verwandelt, während das IR-Spektrum an Stelle der Acetylenwasserstoffbande eine Allenschwingung erkennen läßt. Durch energische Isomerisierung mit Natriumcarbonat bildet sich ein Triinen-System aus,

das weiterhin eine unkonjugierte Carboxylgruppe enthält. Diese Ergebnisse sind durch folgendes Formelschema wiederzugeben:



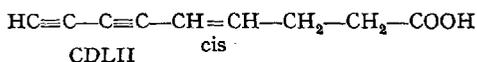
Das Drosophilin C hat somit eindeutig die Struktur CDXLIX.

Die Säure schmilzt von 97,5–99° und zeigt UV-Maxima bei 280,5; 264,5; 250,5; 238; 226,5; 210,5 m μ ($\epsilon = 15900, 19700, 13600, 7800, 6100, 48600$) (in Äthanol).

Drosophilin D war schwierig zu reinigen. Es ist identisch mit dem Isomerisierungsprodukt CDL des Drosophilins C.

Die Allenverbindung CDL schmilzt von 22–28° und zeigt UV-Maxima bei 308,5; 290,5; 274,5; 259; 217 m μ ($\epsilon = 18200, 22000, 15100, 9000, 34900$) (in Äthanol).

Drosophilin E konnte von Drosophilin C nur nach Isomerisierung des letzteren abgetrennt werden. Das UV-Spektrum zeigte die Anwesenheit eines Diinen-Chromophors, während das IR-Spektrum einen freien Acetylen-Wasserstoff, eine cis-Doppelbindung und eine unkonjugierte Carboxylgruppe erkennen ließ. Da die Hydrierung und die Alanat-Reduktion n-Nonanol lieferte, kommt für die Struktur des Drosophilins E nur CDLII in Betracht:



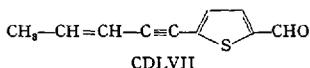
Die Verbindung schmilzt bei 35° und zeigt UV-Maxima bei 279,5; 264; 250; 238; 227; 210 m μ ($\epsilon = 13000, 15100, 11600, 7000, 4700, 35800$) (in Äthanol).

Das Drosophilin F konnte nicht aufgeklärt werden. Es handelt sich ebenfalls um eine in sehr kleiner Menge vorkommende Diinensäure.

Die polarste Fraktion enthielt mehrere Verbindungen, von denen die Octadien-(1,7)-diin-(3,5)-dicarbonsäure-(1,8) (CDXX) bereits bekannt war. Eine weitere Dicarbonsäure zeigte ein UV-Spektrum das einem Diinen-carbonyl-System zuzuordnen ist. Das IR-Spektrum deutet auf eine konjugierte und eine unkonjugierte Carboxylgruppe und eine trans-disubstituierte Doppelbindung hin. Perhydrierung, Alanat-Reduktion und Überführung in den Dimethyläther lieferte Undecandiol-(1,11)-

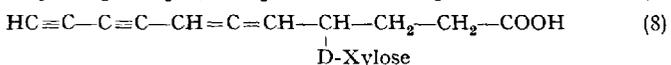
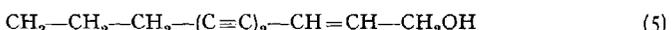
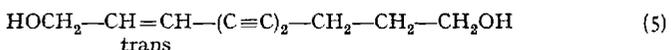
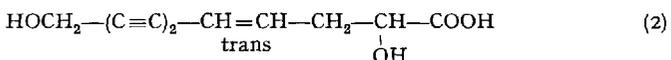
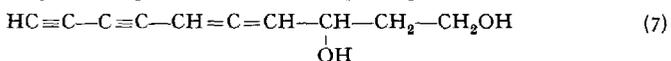
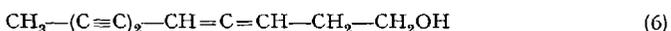
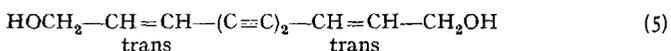
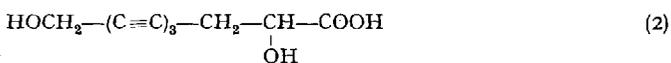
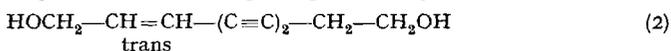
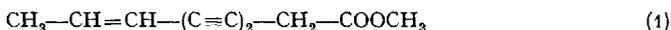
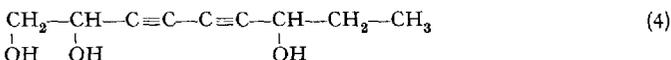
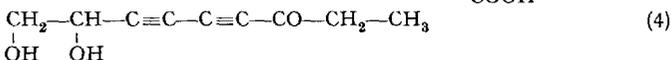
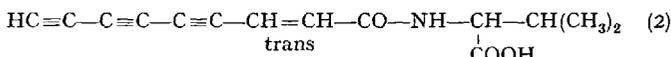
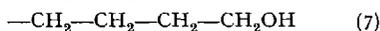
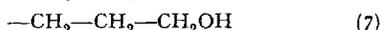
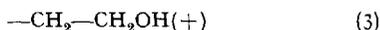
Junipal (CCXCIV): Schmelzpunkt 80°, $\lambda_{\max} = 320; 286,5; 216,5 \text{ m}\mu$
 ($\epsilon = 19500, 8900, 5400$).

Eine weitere Verbindung konnte nicht eindeutig geklärt werden.
 Vermutlich handelt es sich um den Aldehyd CDLVII:



Nachtrag

Während der Zusammenstellung dieser Arbeit haben JONES u. Mitarb. (Privatmitteilung) eine Anzahl weiterer Polyine aus Mikroorganismen isoliert und in ihrer Struktur aufgeklärt, die der Vollständigkeit halber nachfolgend aufgezählt sind.



Die hinter den Verbindungen angegebenen Zahlen beziehen sich auf das Vorkommen in folgenden Mikroorganismen:

- | | |
|---------------------------------------|-------------------------------------|
| (1) <i>Cortinellus berkeleyanus</i> . | (5) B 244. |
| (2) <i>Poria sinuosa</i> . | (6) <i>Daedalea juniperina</i> . |
| (3) <i>Aleurodiscus roseus</i> . | (7) <i>Odontio bicolor</i> , B 285. |
| (4) <i>Clitocybe rhizophora</i> . | (8) B 841. |

VI. Die Bedeutung der Acetylenverbindungen für die Pflanzensystematik

Die herkömmliche systematische Einteilung des Pflanzenreiches in Familien, Tribus, Gattungen und Arten ist nach rein anatomischen Merkmalen durchgeführt worden. Während die großen Linien zweifellos eindeutig fundiert sind, bestehen jedoch im einzelnen oftmals bedeutende Schwierigkeiten, bestimmte Arten sicher einzuordnen. Die Frage, ob hier die in den Pflanzen vorliegenden Inhaltsstoffe Klarheit schaffen können, ist vorläufig nicht allgemein zu beantworten. Mehr und mehr setzt sich jedoch die Meinung durch, daß der zellchemische Aufbau für die Pflanzensystematik sehr wichtig ist.

Die Schwierigkeiten der exakten Einordnung gewisser Arten ergeben sich bereits aus der häufig zu findenden Tatsache, daß ein und dieselbe Art von verschiedenen Autoren in verschiedene Gattungen eingeordnet wird, so daß oftmals für eine bestimmte Pflanzenart drei, vier und mehr lateinische Synonyma vorliegen. In solchen Fällen ist sicher der Einsatz der chemischen Pflanzenuntersuchung eine wertvolle Möglichkeit, systematische Beziehungen aufzudecken und so in Grenzfällen Klarheit zu schaffen. Die Wahrscheinlichkeit, daß botanisch sehr nahe verwandte Pflanzen auch gleiche Inhaltsstoffe aufweisen, ist jedenfalls sehr groß. In manchen Fällen hat diese Methode bereits zu neuen Einteilungen geführt, deren Berechtigung dann auch von botanischer Seite bestätigt wurde.

Die spezielle Bedeutung der natürlich vorkommenden Acetylenverbindungen für derartige systematische Untersuchungen ist natürlich noch nicht voll abzusehen. Die oftmals leichte Erkennungsmöglichkeit mit Hilfe der UV-Spektroskopie ist zweifellos ein entscheidender Vorteil gegenüber anderen Naturstoffen. Bis heute sind allerdings noch viel zu wenig Pflanzen untersucht worden. Acetylenverbindungen konnten in folgenden Familien der Angiospermen aufgefunden werden:

Compositae	Santalaceae
Umbelliferae	Olacaceae
Araliaceae	Simarubaceae
Gramineae	Oliniaceae
Verbenaceae	Loranthaceae
Labiatae.	

Weitaus die meisten Verbindungen sind jedoch bei den Compositen zu finden, so daß eine systematische Betrachtung nur hier möglich ist.

Die Compositen werden in zwei Unterfamilien eingeteilt, die Tubuliflorae und die Liguliflorae. Nur die erste Unterfamilie, deren Arten alle Ölgänge aufweisen, enthalten Acetylenverbindungen. Die mit den Compositen verwandten Campanulaceae besitzen wie die Liguliflorae Milchgänge und enthalten keine Acetylenverbindungen, während bei den den Compositen ebenfalls nahestehenden Umbelliferen und Araliaceen, die jedoch Ölgänge aufweisen, auch Acetylenverbindungen vorkommen. Welche Bedeutung diesen Ölgängen und dem gleichzeitigen Vorkommen von Polyinen zukommt, ist vorerst nicht sicher zu beantworten.

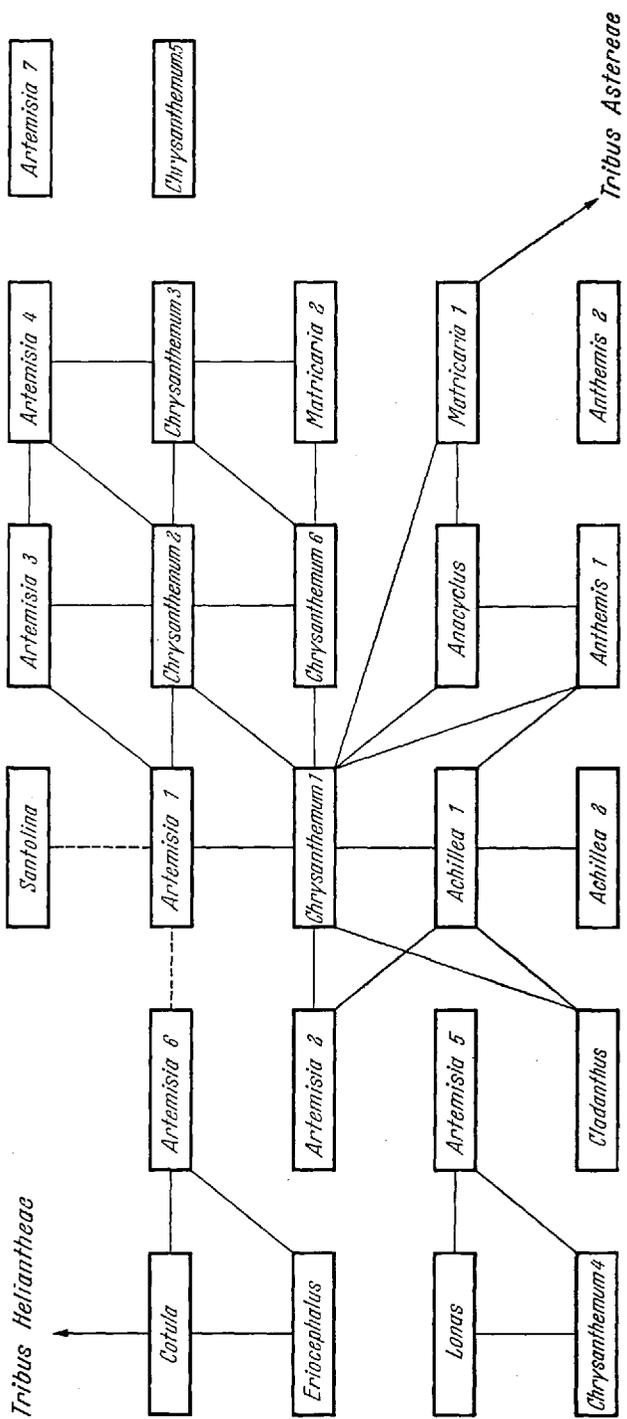
Die weitere Unterteilung der Compositen, die mit über 14000 Arten die größte Pflanzenfamilie der Angiospermen darstellt, erfolgt bei den Tubuliflorae in 12 Tribus, während die Liguliflorae nur aus einem Tribus bestehen. Die systematische Untersuchung von etwa 500 Arten (69) aus allen Tribus hat folgendes Bild ergeben (s. Tafel 1):

Tafel 1. Hauptverteter in den einzelnen Tribus der Compositae (69)

I. <i>Vernoniaeae</i>	II. <i>Eupatorieae</i>	III. <i>Astereae</i>	IV. <i>Inuleae</i>
Pentainen	Pentainen	C ₁₀ -Ester	Pentainen
V. <i>Heliantheae</i>	VI. <i>Helenieae</i>	VII. <i>Anthemideae</i>	VIII. <i>Senecioneae</i>
Subtribus 1.—7. Pentainen Dehydrofalcari- n	Schwefelacety- lene z. T. nichts	sehr ver- schiedene (s. Tafel 2)	Pentainen z. T. nichts
8. Pentainen En- tetra			
9. Dehydro- falcari- n			
IX. <i>Calenduleae</i>	X. <i>Arctotideae</i>	XI. <i>Cynareae</i>	XII. <i>Mutisieae</i>
Pentainen	Pentainen	Subtribus 1—2. verschiedene z. T. unbekannte 3. Pentainen Entetra 4. Entetra Triene und Diene	Pentainen

Man erkennt sofort, daß besonders verbreitet das Pentainen (LI) vorkommt. Nur in drei Tribus ist diese Verbindung nicht gefunden worden. Für den Tribus *Astereae* ist offenbar das Vorkommen von *Lachnophyllumester* (I) und *Matricariaester* (XI) typisch (205). In den Tribus *Heliantheae* und *Cynareae* findet man neben dem Pentainen auch

Tafel 2. Nach Inhaltsstoffen zusammengehörige Gruppen im Tribus Anthemideae (69)



Die Inhaltsstoffe der Einzelgruppen siehe umseitig.
Die ausgezogenen Linien sollen enge Beziehungen in den Inhaltsstoffen andeuten.

noch andere Substanzen, meistens jedoch ebenfalls C_{13} -Verbindungen, die mit dem Pentainen recht nahe verwandt sind, wie z. B. das Entetrainen (XLIV) sowie stärker abgesättigte Systeme. Bemerkenswert ist das Vorkommen von Dehydrofalcarinon (CLIII) bei mehreren Arten des Tribus Heliantheae und wenigen Vertretern des Tribus Anthemideae; denn das sehr ähnliche Falcarinon (CXLV) ist typisch für viele Gattungen der Familie Umbellifereae und Araliaceae.

Noch relativ wenig untersucht ist der Tribus Helenieae, der hauptsächlich in Amerika heimisch ist. Hier findet man vor allem Schwefelverbindungen, die sich z. T. von den typischen C_{13} -Polyinen ableiten. Ganz besonders reich an den verschiedensten Verbindungen ist der botanisch schwierige Tribus Anthemideae. Der Tribus ist sehr artenreich, vor allem in Europa heimisch und aus diesem Grunde genauer untersucht worden. Bei einigen besonders artenreichen Gattungen dieses Tribus erscheint vom chemischen Standpunkt aus eine weitere Unterteilung bzw. Neueinteilung zweckmäßig, wie aus der Tafel 2 zu entnehmen ist.

Subtribus 1

Santolina	Thienylfurylbutenin
Lonas	Phenylpolyine
Anthemis 1	Triinatrien KW, Ponticaepoxyd, Artemisiaketon
Anthemis 2	Triinatrien KW, Dehydromatricariaester, Schwefelacetylene
Anacyclus	Triinatrien KW, Dehydromatricariaester, Anacyclin
Achillea 1	Triinatrien KW, Ponticaepoxyd, Dehydromatricariaester
Achillea 2	Triinatrien KW, Dehydromatricariaester, Polyinamid
Cladanthus	Ponticaepoxyd
Eriocephalus	Dehydrofalcarinon

Subtribus 2

Matricaria 1	Matricariaester, Dehydromatricariaester, Schwefelacetylene
Matricaria 2	5-Ring-enolätherpolyine, Chamomillaester
Chrysanthemum 1	Triinatrien KW, Ponticaepoxyd, 6-Ring-enolätherpolyine, Schwefelacetylene
Chrysanthemum 2	Schwefelenoläther, Triinatrien KW, Dehydromatricariaester, Artemisiaketon
Chrysanthemum 3	5-Ring-enolätherpolyine
Chrysanthemum 4	Phenylpolyine
Chrysanthemum 5	keine Acetylene
Chrysanthemum 6	6-Ring-enolätherpolyine und 6-Ring-enolätherpolyinacetat
Cotula	Dehydrofalcarinon
Artemisia 1	Centaur X_3 , Dehydromatricariaester, Artemisiaketon, Schwefelacetylene
Artemisia 2	Ponticaepoxyd
Artemisia 3	Triinatrien KW, Dehydromatricariaester, Schwefelenoläther
Artemisia 4	Enolätherpolyine
Artemisia 5	Phenylpolyine
Artemisia 6	Dehydrofalcarinon
Artemisia 7	keine Acetylene

In fast allen Gruppen mit ähnlichen Acetylenverbindungen sind mehrere Arten vorhanden. Eine eingehende Diskussion würde an dieser Stelle zu weit führen. Der Überblick möge zeigen, daß hier eine Untersuchung der Inhaltsstoffe für die Pflanzensystematik durchaus wichtig sein dürfte.

Außer dem Tribus Anthemideae ist die Gattung *Erigeron* — Tribus Astereae — von SÖRENSEN (209) genauer untersucht. Es zeigt sich hier, daß nur *Erigeron khorassanicus* sich nicht in das stets gemeinsame Vorkommen von *Lachnophyllum*ester und *Matricaria*ester einordnet. Diese Art gehört offenbar nicht in die Gattung *Erigeron*.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Gattung *Centaurea* (Tribus Cynareae). Die Untersuchung von etwa 50 Arten dieser Gattung ergab (59), daß praktisch immer das Entetrainin (XLIV) als Hauptinhaltsstoff zu finden ist, nur die Arten der Sektion *Centaurium* enthalten andere Polyine. Die Abtrennung dieser Sektion, die die älteste Gruppe der Gattung *Centaurea* darstellt, erscheint gerechtfertigt, da die übrigen *Centaureen* in ihren Inhaltsstoffen den Arten der Nachbargattungen viel näher stehen als die der Sektion *Centaurium* denen der eigenen Gattung.

Diese Beispiele mögen genügen, um die hier vorliegende Problematik aufzuzeigen. Zweifellos können weitere Untersuchungen wertvolle Auskünfte über systematische Beziehungen im Pflanzenreich erbringen.

Auch bei den Compositen sind mehrere Arten bekannt, in denen bisher keine Acetylenverbindungen gefunden wurden. Es ist jedoch außerordentlich schwer, sicher zu entscheiden, ob wirklich keine Spur irgendeiner Verbindung mit vielleicht relativ uncharakteristischem UV-Spektrum vorhanden ist. Diese Tatsache ist jedoch sehr wesentlich, wenn man der Bedeutung der Acetylenverbindungen im Pflanzenreich näherkommen will. Bei dieser Frage muß man sich vergegenwärtigen, daß die Konzentration der Polyine meistens ungewöhnlich klein ist, und daß z. B. der Nachweis noch kleinster Mengen des Pentainens nur durch das besonders günstige, sehr charakteristische UV-Spektrum dieser Verbindung möglich ist. Die meisten anderen Acetylenverbindungen wären in gleicher Konzentration nicht mehr nachweisbar. Wenn es sich bei den Acetylenverbindungen um Zwischenprodukte der Genese physiologisch wichtiger Substanzen handelt, kann deren Konzentration theoretisch beliebig klein sein.

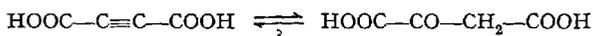
Um etwas über die weitere Verbreitung der Polyine im Pflanzenreich zu erfahren, sind daher sorgfältige Untersuchungen nötig. Erste Schritte in dieser Richtung haben erkennen lassen, daß z. B. in den Familien *Verbenaceae* und *Labiatae* offenbar bereits bekannte Acetylenverbindungen in sehr kleiner Menge zu finden sind.

Bei den Mikroorganismen reicht das vorliegende Material nicht aus, um irgendwelche systematischen Betrachtungen anzustellen. Die Zukunft wird zeigen, wie weit hier Acetylenverbindungen verbreitet sind.

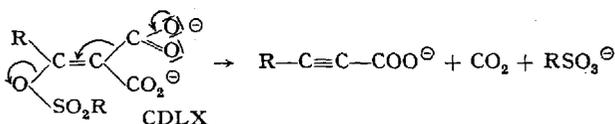
VII. Zur Biochemie der Acetylenverbindungen

Die Frage nach der Biogenese der natürlich vorkommenden Acetylenverbindungen ist noch nicht sehr weit geklärt (74), (75), (76), (83). Die Strukturen aller bisher bekannten Verbindungen lassen erkennen, daß die Carboxylderivate geradzahlige, unverzweigte Ketten besitzen, während beim Fehlen einer Carboxylfunktion ungeradzahlige Ketten vorliegen. Das macht die Annahme wahrscheinlich, daß die Acetylenverbindungen auf einem Nebenweg der Fettsäuresynthese gebildet werden, wobei in vielen Fällen die Carboxylgruppe durch Decarboxylierung eliminiert wird. Eine gewisse Stütze für diese Annahme ist die Tatsache, daß sowohl bei niederen als auch bei höheren Pflanzen Acetat eingebaut wird (69), (76).

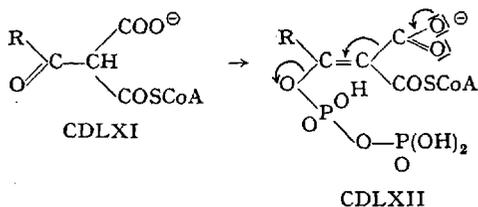
Auf dem Wege der normalen Fettsäuresynthese könnten die β -Dicarbonylverbindungen durch Wasserabspaltung die $C\equiv C$ -Bindung liefern. Ein erster Hinweis findet sich in der Beobachtung von EIMHJELLEN (108), der einen Mikroorganismus fand, der Acetylendicarbonsäure zunächst in Oxalessigsäure verwandelt. YAMADA und JACOBY (227), (228) isolierten auch die Enzyme, die an dieser Reaktion beteiligt sind. Wenn diese Reaktion reversibel ist, muß eine Möglichkeit der enzymatischen Wasserabspaltung in derartigen Systemen vorhanden sein:



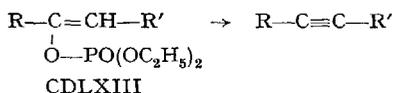
In vitro verläuft die Bildung von Acetylsäuren sehr leicht über Enolsulfonsäureester bei Verbindungen vom Typ CDLX, wie FLEMING und HARLEY-MASON fanden (110):



Eine analoge Reaktion wäre biologisch denkbar, wenn man das von JONES (149) hypothetisch aufgestellte Schema annimmt:

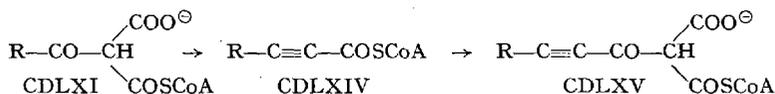


CYMERMAN-CRAIG und MOYLE (Proc. Chem. Soc. 1962, 149) haben inzwischen gezeigt, daß Diäthyl-vinylphosphate mit Natriumamid glatt in Acetylderivate überführbar sind:



Die Coenzym A-Malonyl-Verbindung CDLXI ist als Zwischenprodukt der Fettsäuresynthese gesichert. Die Bildung des Enolpyrophosphats und auch der Abspaltungsmechanismus ist durchaus plausibel. Unter Hinzunahme der normalen Reaktionen des Fettsäurecyclus wäre jetzt auch die Bildung von C=C-Bindungen nach enzymatischer Reduktion und Wasserabspaltung aus den β -Carbonylgruppen möglich und schließlich auch die Hydrierung der C=C-Bindung.

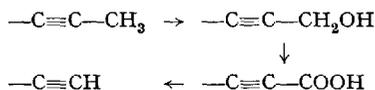
Mit diesen Reaktionen lassen sich zwanglos alle Acetylsäuren aufbauen. Die noch offene Frage wäre dann, an welcher Stelle die Bildung der C \equiv C-Bindung erfolgt: Werden zunächst Poly- β -dicarbonylssysteme aufgebaut oder läuft der Aufbau Schritt für Schritt jedesmal zunächst unter Bildung einer C \equiv C-Bindung ab?



Ein Versuch, Tetrolsäure in markierter Form einzubauen, verlief negativ (69).

Die Decarboxylierung der Polyinensäuren ist weitgehend geklärt. Es konnte gezeigt werden (112), daß diese Reaktion bei Mikroorganismen enzymatisch glatt verläuft.

Darüber hinaus zeigen die vielen Beispiele von Acetylenverbindungen aus Mikroorganismen, daß offenbar auch die biologische Endgruppenoxydation eine wichtige Rolle spielt, so daß auf diese Weise auch eine Eliminierung einer Methylgruppe möglich ist (74), (112).

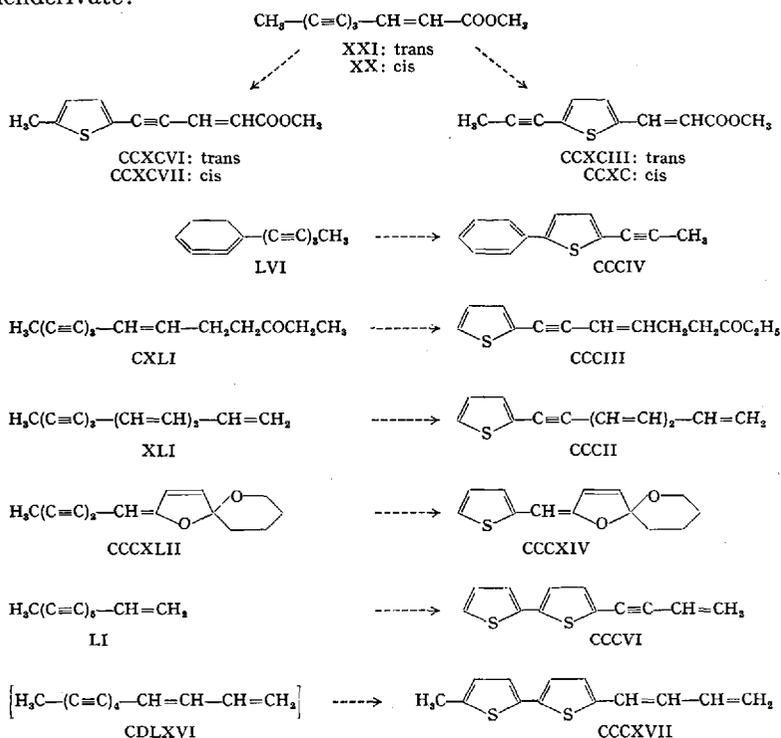


Diese Reaktionen sind offenbar auch bei höheren Pflanzen möglich, wie das Beispiel der Polyine aus *Chrysanthemum frutescens* L. zeigt. Weitere Versuche mit markierten Verbindungen müssen hier Klarheit schaffen.

Obwohl bereits über 150 verschiedene natürlich vorkommende Acetylenverbindungen bekannt sind, ist die Bedeutung dieser Substanzklasse in der Pflanzenphysiologie noch ungeklärt. Wie in vielen anderen Naturstoffklassen erhebt sich die Frage, ob die Verbindungen ihre Entstehung einer spielerischen Laune der Natur verdanken oder ob

Lediglich der letzte Fall ist bisher mit markierten Verbindungen überprüft worden (53). Aethusanol B (LXXX) wurde als Betainester der Nährlösung von *Aethusa cynapium* L. zugesetzt. Nach einigen Stunden findet man in den Pflanzen als aktive Verbindungen Aethusanol B und das Epoxyd LXXXVI neben höher polaren Polyinen.

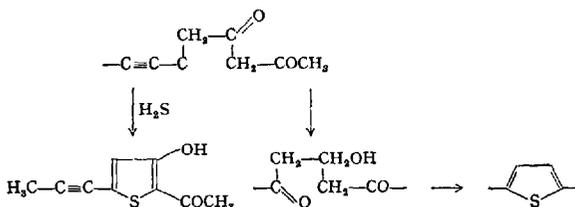
Weitere Beispiele für wahrscheinliche Umwandlungen sind die Übergänge geradkettiger Verbindungen in Ringverbindungen, z. B. Thiophenderivate:



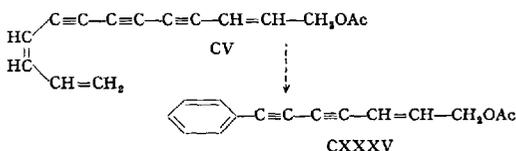
Bemerkenswert ist, daß die zunächst formal notwendige Schwefelwasserstoff-Addition relativ leicht *in vitro* verläuft, wie SCHULTE u. Mitarb. (7), (186) zeigen konnten. In einigen Fällen fehlt allerdings die endständige Methylgruppe.

Ob in der Pflanze tatsächlich eine H_2S -Addition an eine Diin-Gruppierung erfolgt, ist natürlich noch sehr fraglich. Wahrscheinlicher ist die Bildung der geradkettigen Polyine und der entsprechenden Thiophenverbindungen aus gemeinsamen Vorstufen. Die Isolierung des Ketons CCCXX zeigt ein solches Beispiel, das klar erkennen läßt, daß hier eine β -Dicarbonylverbindung als biologischer Vorläufer anzunehmen ist. Nimmt man entsprechend dem untenstehenden Schema zusätzlich die

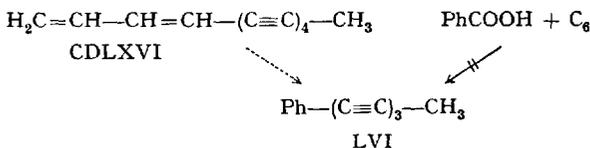
Reduktion einer Carbonylgruppe an, so würde zwangsläufig auch die Bildung des unsubstituierten Thiophenringes verständlich sein.



Bei phenylsubstituierten Verbindungen liegen ähnliche Fälle vor. Die beim Acetat CV vorhandene Doppelbindung führt bereits zu einer räumlichen Anordnung, die den Ringschluß möglich erscheinen läßt:

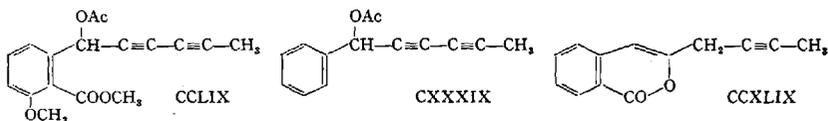


Im Falle des Phenylheptatriins LVI wäre die Vorstufe das noch nicht bekannte Tetraindien CDLXVI, das auch für das Epoxyd CLXXIV und die Dithienylverbindung CCCXVII als Vorstufe anzunehmen wäre:



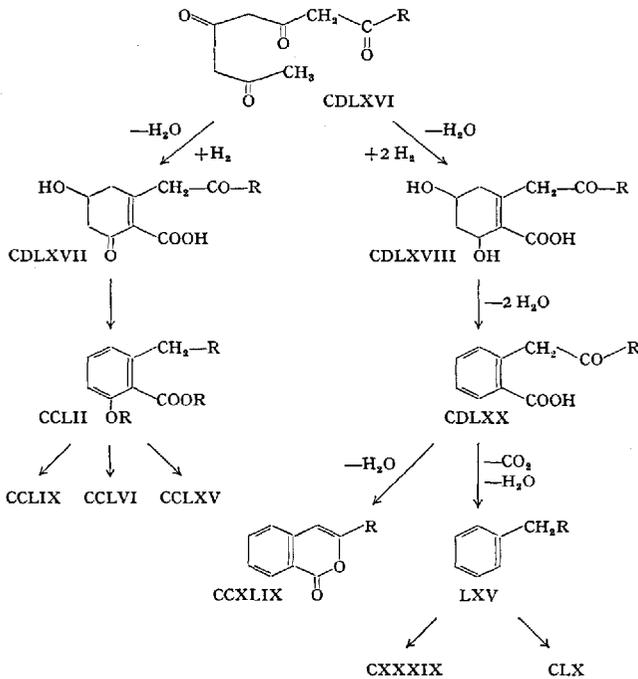
Die andere Möglichkeit, daß Benzoesäure als Baustein benutzt wird, konnte durch Isotopenversuche ausgeschlossen werden (69). Während Acetat glatt eingebaut wird, konnte bei Verfütterung von aktivem Natriumbenzoat keine Spur von aktivem Polyin gefaßt werden.

Bei den Verbindungen aus *Chrysanthemum frutescens* L. ist der Gedanke naheliegend, daß die Benzolringe ebenfalls durch Cyclisierung entstehen. Das Nebeneinandervorkommen von Verbindungen mit Salicylsäureester- und normalen Phenyl-Resten spricht jedenfalls sehr für diese Annahme:



Bei der Biogenese der 6-Methylsalicylsäure ist der Aufbau aus Acetatresten bewiesen (84). Bei der Genese von CCLIX ist ein analoges Schema

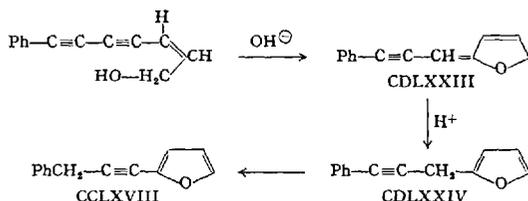
ohne weiteres denkbar, allerdings müßte zusätzlich angenommen werden, daß am Ende der Kette ein C-Atom eliminiert worden ist. Ob das Capillolacetat CXXXIX auf einem analogen Weg entsteht, ist schwer zu entscheiden. Das gleichzeitige Vorkommen von Capillarin CCXLIX stützt diese Annahme. Das Fehlen der Methoxygruppe ist leicht zu deuten, man muß lediglich beim Aufbau des Benzolringes die biologische Reduktion einer weiteren CO-Gruppe annehmen. Für den Aufbau der Seitenkette wäre die Frage interessant, ob die endständige Methylgruppe einem C₁ oder C₂-Atom des Acetats zuzuordnen ist. Das mögliche Schema für die Bildung der Ringe wäre folgendes:



Die biologische Oxydation der Benzylmethylengruppen ist sicher ohne weiteres möglich. Es wäre daher reizvoll, diese Biogenesewege mit markierten Verbindungen näher zu untersuchen.

Ein weiterer naheliegender Übergang ist durch die Untersuchungen von JONES, TURNER und WHITING (148) wahrscheinlich gemacht worden. In der Gattung *Carlina* L. kommen das Carlinaoxyd (CCLXVIII) und das Phenyldiinenacetat (CXXXV) vor. Während in vitro der beim Penteninol mit Protonen mögliche Ringschluß zum Methylfuran bekannt ist (148), versagt diese Reaktion beim Phenyldiinenol (CXXXVI) mit trans-Doppelbindung. Die entsprechende cis-Verbindung kann jedoch

mit Alkali leicht cyclisiert werden. Durch Protonen-Katalyse erfolgt dann Isomerisierung zum Furanderivat CDLXXIV:



Der Übergang von CDLXXIV in das Carlinaoxyd sollte biologisch möglich sein. Auch dieser Biogeneseweg müßte natürlich noch durch Versuche mit markierten Verbindungen untermauert werden.

Die Beantwortung der reizvollen Frage nach der Bedeutung dieser instabilen, energiereichen Moleküle im physiologischen Geschehen der Pflanze wird zweifellos noch viel Arbeit erfordern. In einigen Fällen sind physiologische Wirkungen der Verbindungen selbst bekannt, die mehr oder weniger alle auf eine Schutzwirkung der betreffenden Organismen herauslaufen. In anderen Fällen wieder ist diese Frage der Wirkung noch völlig offen. Gewisse Anhaltspunkte sprechen dafür, daß die Acetylenverbindungen für die Pflanzenphysiologie von Bedeutung sein können. So findet man z. B. in den Wurzeln von *Helianthus annuus* L. das Dehydrofalcarinon (CLII) nach der Blüte nicht mehr.

Die Pharmakologische Untersuchung von Polyinen steht noch ganz am Anfang. Die meistens nur in geringer Menge verfügbaren Substanzen erlauben selten ein genaueres Durchtesten.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die natürlich vorkommenden Acetylenverbindungen inzwischen zweifellos zu einer selbständigen Naturstoffklasse angewachsen sind. Vorläufig können wir jedoch nur staunend die ungeheure Mannigfaltigkeit chemischer Synthesen in der pflanzlichen Zelle betrachten. Es ist zu hoffen, daß wir eines Tages auch etwas darüber wissen, zu welchem Zwecke diese Substanzen aufgebaut werden.

Literatur

1. AHLERS, N. H. E., and S. P. LIGTHELM: The Infra-red Spectra of Methyl Ximenynate and Ximenynyl Alcohol. *J. Chem. Soc. [London]* **1952**, 5039.
2. ALLAN, J. L. H., G. D. MEAKINS and M. C. WHITING: Research on Acetylenic Compounds. Part I. The Infrared Absorption of Some Conjugated Ethylenic and Acetylenic Systems. *J. Chem. Soc. [London]* **1955**, 1874.
3. ANCHEL, M.: Acetylenic Compounds from Fungi. *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1588 (1952).
4. — Identification of an Antibiotic Polyacetylene from *Clitocybe diatreta* as a Suberamic Acid Ene-diyne. *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 4621 (1953).
5. — Characterization of Drosophilin C as a Polyacetylene. *Arch. Biochem. Biophys.* **43**, 127 (1953).

6. ANCHEL, M.: Some Naturally Occurring Antibiotic Polyacetylenes. *Trans. N.Y. Acad. Sci.* [2] **16**, 337 (1954).
7. — Structure of Diatretyne 2, an Antibiotic Polyacetylenic Nitrile from *Clitocybe diatreta*. *Science* [Washington] **121**, 607 (1955).
8. — Structural Relationships among Polyacetylenes of Biological Origin. *Federat. Proc. (Amer. Soc. Exp. Biol.)* **14**, 173 (1955).
9. —, and M. P. COHEN: Studies with Biformin. I. Its Characterization as a Polyacetylenic 9-Carbon Glycol. *J. Biol. Chem.* **208**, 319 (1954).
10. — J. POLATNICK and F. KAVANAGH: Isolation of a Pair of Closely Related Antibiotic Substances Produced by Three Species of Basidiomycetes. *Arch. Biochemistry* **25**, 208 (1950).
11. ANET, E. F. L. J., B. LYTHGOE, M. H. SILK and S. TRIPPETT: The Chemistry of Oenanthotoxin and Cicutoxin. *Chem. and Ind.* **1952**, 757.
12. — — — — Oenanthotoxin and Cicutoxin. Isolation and Structure. *J. Chem. Soc. [London]* **1953**, 309.
13. ARMITAGE, J. B., C. L. COOK, N. ENTWISTLE, E. R. H. JONES and M. C. WHITING: Researches on Acetylenic Compounds. Part XXXIV. Further Studies on the Synthesis of Diacetylenic Glycols. *J. Chem. Soc. [London]* **1952**, 1998.
14. ARNAUD, A.: Sur un nouvel acide gras non saturé de la série $C_nH_{2n-4}O_2$. *Bull. soc. chim. France* [3] **7**, 233 (1892).
15. — Transformation de l'acide taririque et de l'acide stéaroléique en acide stearique. *C. R. hebdomadaire. Séances Acad. Sci.* **122**, 1000 (1896).
16. — Sur la constitution de l'acide taririque. *Bull. soc. chim. France* [3] **27**, 484 (1902).
17. — Sur la constitution de l'acide taririque (suite). *Bull. soc. chim. France* [3] **27**, 489 (1902).
18. ASHWORTH, P. J., E. R. H. JONES, G. H. MANSFIELD, K. SCHLÖGL, J. M. THOMPSON and M. C. WHITING: Research on Acetylenic Compounds. Part LIX. The Synthesis of Three Polyacetylenic Antibiotics. *J. Chem. Soc. [London]* **1958**, 951.
19. BAALSRUD, K. S., D. HOLME, M. NESTVOLD, J. PLIVA, J. S. SÖRENSEN and N. A. SÖRENSEN: Studies Related to Naturally Occurring Acetylene Compounds. IX. The Occurrence of Methyl dec-8-cis-en-4:6-dienoate (= α,β -Dihydro-Matricaria Ester) and 2-cis:8-trans-Matricaria Ester in Nature. *Acta Chem. Scand.* **6**, 883 (1952).
20. BAKER, B. W., R. W. KIERSTEAD, R. P. LINSTAD and B. C. L. WEEDON: Anodic Syntheses. Part XI. Synthesis of Tariric and Petroselinic Acid. *J. Chem. Soc. [London]* **1954**, 1804.
21. BELL, J., E. R. H. JONES and M. C. WHITING: Research on Acetylenic Compounds. Part LXI. The Synthesis of Three Polyacetylenic Esters. *J. Chem. Soc. [London]* **1958**, 1313.
22. BENDZ, G.: Marasin, an antibiotic polyacetylene, isolated from the culture medium of *Marasmius ramealis*. *Arkiv för Kemi* **14**, 305 (1959).
23. — Isomarasin, the alkali-isomerisation product of marasin. *Arkiv för Kemi* **14**, 475 (1959).
24. — A Study of the chemistry of some *Marasmius* species. *Arkiv för Kemi* **15**, 131 (1959).
25. BIRKINSHAW, J. H.: Recent Advances in Fungal Biochemistry. *Chem. and Ind.* **1956**, 77.
26. —, and P. CHAPLEN: Biochemistry of the Wood-rotting Fungi. 8. Volatile Metabolic Products of *Daedalea juniperina* Murr. *Biochem. J.* **60**, 255 (1955).

27. BLACK, H. K., and B. C. L. WEEDON: Synthesis of Erythrogenic (Isanic) Acid. Chem. and Ind. **1953**, 40.
28. — — Unsaturated Fatty Acids. Part I. The Synthesis of Erythrogenic (Isanic) and Other Acetylenic Acids. J. Chem. Soc. [London] **1953**, 1785.
29. BOEKENOOGEN, H. A.: Das fette Öl der Samen von *Onguekoa* Gore Engler. Fette und Seifen **44**, 344 (1937).
30. BOHLMANN, F.: Polyacetylenverbindungen, XIII. Mitt. Zur Konstitution des Phenyl-triin-diens aus *Coreopsis*-Arten. Chem. Ber. **88**, 1755 (1955).
31. — Die Polyine. Angew. Chem. **65**, 385 (1953).
32. — CHR. ARNDT u. H. BORNOWSKI: Polyacetylenverbindungen. XXVIII. Mitt. Über weitere Polyine aus dem Tribus *Anthemideae* L. Chem. Ber. **93**, 1937 (1960).
33. — — — u. P. HERBST: Polyacetylenverbindungen. XXVI. Mitt. Die Polyine aus *Aethusa cynapium* L. Chem. Ber. **93**, 981 (1960).
34. — — — H. JASTROW u. K. M. KLEINE: Polyacetylenverbindungen. XXXVIII. Mitt. Neue Polyine aus dem Tribus *Anthemideae*. Chem. Ber. **95**, 1320 (1962).
35. — — — u. K. M. KLEINE: Polyacetylenverbindungen. XXXI. Mitt. Über Polyine aus der Familie der Umbelliferen. Chem. Ber. **94**, 958 (1961).
36. — — — — Polyacetylenverbindungen. XXXVII. Mitt. Über die Polyine der Gattung *Bidens* L. Chem. Ber. **95**, 1315 (1962).
37. —, u. H. BORNOWSKI: Polyacetylenverbindungen, XXXIII. Mitt. Synthesen eines Polyins aus *Tanacetum vulgare* L. und des *Falcarindions*. Chem. Ber. **94**, 3189 (1961).
38. — — u. P. HERBST: Polyacetylenverbindungen. XXVII. Mitt. Konstitution und Synthese eines Polyins aus *Matricaria*-Arten. Chem. Ber. **93**, 1931 (1960).
39. — — u. H. SCHÖNOWSKY: Polyacetylenverbindungen. XXXIX. Mitt. Über heterocyclisch substituierte Acetylenverbindungen aus dem Tribus *Anthemideae* L. Chem. Ber. **95**, 1733 (1962).
40. —, u. P. HERBST: Polyacetylenverbindungen. XXIII. Mitt. Konstitution und Lichtabsorption symmetrischer und unsymmetrischer Polyin-ene sowie Synthese eines Kohlenwasserstoffs aus *Centaurea*-Arten. Chem. Ber. **91**, 1631 (1958).
41. — — Polyacetylenverbindungen. XXV. Mitt. Synthesen der Polyine aus *Centaurea ruthenica* L. Chem. Ber. **92**, 1319 (1959).
42. — — Unveröffentlicht.
43. — — CHR. ARNDT, H. SCHÖNOWSKY u. H. GLEINIG: Polyacetylenverbindungen. XXXIV. Mitt. Über einen neuen Typ von Polyacetylenverbindungen aus verschiedenen Vertretern des Tribus *Anthemideae* L. Chem. Ber. **94**, 3193 (1961).
44. — — u. H. GLEINIG: Polyacetylenverbindungen. XXX. Mitt. Synthese von natürlich vorkommenden Polyacetylenverbindungen mit endständigen Dreifachbindungen. Chem. Ber. **94**, 948 (1961).
45. —, u. E. INHOFFEN: Polyacetylenverbindungen. XV. Mitt. Synthese des „all-trans“-Isomeren einer aus *Carlina vulgaris* isolierten Polyacetylenverbindung. Chem. Ber. **89**, 21 (1956).
46. — — Polyacetylenverbindungen. XVI. Mitt. Synthese des *Anacyclins*. Chem. Ber. **89**, 1276 (1956).
47. — — u. P. HERBST: Polyacetylenverbindungen. XX. Mitt. Die Konstitution der Polyin-Kohlenwasserstoffe aus *Centaurea Cyanus* und *Artemisia vulgaris*. Chem. Ber. **90**, 124 (1957).

48. BOHLMANN, F., E. INHOFFEN u. P. HERBST: Polyacetylenverbindungen. XXII. Mitt. Synthesen von Polyin-Kohlenwasserstoffen aus *Artemisia vulgaris*. Chem. Ber. **90**, 1661 (1957).
49. — — u. J. POLITT: Polyacetylenverbindungen. XIX. Mitt. Nucleophile Addition an Polyine. Liebigs Ann. Chem. **604**, 207 (1957).
50. —, u. H. JASTROW: Polyacetylenverbindungen. XL. Mitt. Die Polyine der Gattung *Achillea* L. Chem. Ber. **95**, 1742 (1962).
51. —, u. K. M. KLEINE: Polyacetylenverbindungen, XXXV. Mitt. Die Polyine aus *Chrysanthemum frutescens* L. und *Artemisia Dracunculus* L. Chem. Ber. **95**, 39 (1962).
52. — — Polyacetylenverbindungen. XXXVI. Mitt. Über neue Polyintypen aus *Chrysanthemum frutescens* L. Chem. Ber. **95**, 602 (1962).
53. —, u. H. J. KOCH: Unveröffentlicht.
54. —, u. H. J. MANNHARDT: Polyacetylenverbindungen. VIII. Mitt. Zur Konstitution des Dehydromatricariaesters aus *Artemisia vulgaris*. Chem. Ber. **88**, 429 (1955).
55. — — Polyacetylenverbindungen. XI. Mitt. Synthese eines aus *Coreopsis*-Arten isolierten Polyins. Chem. Ber. **88**, 1330 (1955).
56. — — Polyacetylenverbindungen. XVIII. Mitt. Über die Lichtabsorption von Polyin-Carbonsäurenitrilen. Chem. Ber. **89**, 2268 (1956).
57. — — Acetylenverbindungen im Pflanzenreich. Fortschr. chem. organ. Naturstoffe **14**, 1 (1957).
58. — — u. H. G. VIEHE: Polyacetylenverbindungen. VII. Mitt. Synthese des Polyinketons aus *Artemisia vulgaris*. Chem. Ber. **88**, 361 (1955).
59. — S. POSTULKA u. J. RUHNKE: Polyacetylenverbindungen. XXIV. Mitt. Die Polyine der Gattung *Centaurea* L. Chem. Ber. **91**, 1642 (1958).
60. —, u. J. RUHNKE: Polyacetylenverbindungen. XXIX. Mitt. Synthese des Hauptpolyins aus *Centaurea cyanus* L. Chem. Ber. **93**, 1945 (1960).
61. — B. SCHRADER u. U. FAASS: Unveröffentlicht.
62. —, u. H. SINN: Polyacetylenverbindungen. XIV. Mitt. Reaktionen von Polyin-enen mit Ozon und Persäuren. Chem. Ber. **88**, 1869 (1955).
63. — — J. POLITT u. E. INHOFFEN: Polyacetylenverbindungen. XVII. Mitt. Zur Natur der Acetylenbindung. Chem. Ber. **89**, 1281 (1956).
64. — W. SUCROW, H. JASTROW u. H. J. KOCH: Polyacetylenverbindungen. XXXII. Mitt. Über weitere Polyine aus *Centaurea ruthenica* LAM. Chem. Ber. **94**, 3179 (1961).
65. —, u. H. G. VIEHE: Polyacetylenverbindungen. V. Mitt. Synthese des Iso-mycomycins und ähnlicher Triacetylenverbindungen. Chem. Ber. **87**, 712 (1954).
66. — — Polyacetylenverbindungen. IX. Mitt. Alkalische und saure Addition an Polyine. Chem. Ber. **88**, 1017 (1955).
67. — — Polyacetylenverbindungen. X. Mitt. Synthese der Polyine aus *Oenanthe crocata*. Chem. Ber. **88**, 1245 (1955).
68. — — Polyacetylenverbindungen. XII. Mitt. Synthese des Cicutols. Chem. Ber. **88**, 1347 (1955).
69. — u. Mitarb.: Unveröffentlicht.
70. BRETZ u. ELIESON: Zit. im GILDMEISTER und HOFFMANN, Die ätherischen Öle, Bd. III, S. 1018. Miltitz: Schimmel 1931.
71. BRUUN, T., P. K. CHRISTENSEN, C. M. HAUG, J. STENE and N. A. SÖRENSEN: Studies related to Naturally Occurring Acetylene Compounds. VII. The Synthesis of two Stereoisomers of Methyl *n*-Decadiene-2,8-diyne-4,6-oates; the Configuration of Matricaria Ester. Acta Chem. Scand. **5**, 1244 (1951).

72. BRUUN, T., C. M. HAUG and N. A. SÖRENSEN: The Synthesis of trans-Lachnophyllum Ester. *Acta Chem. Scand.* **4**, 850 (1950).
73. — L. SKATTEBÖL and N. A. SÖRENSEN: Studies Related to Naturally Occurring Acetylene Compounds. XVIII. The Synthesis of Some Phenylacetylenes Related to Compositae Compounds. *Acta Chem. Scand.* **8**, 1757 (1954).
74. BU'LOCK, J. D.: Acetylenic Compounds as Natural Products. *Quart. Rev. Chem. Soc. [London]* **10**, 371 (1956).
75. — D. C. ALLPORT and W. B. TURNER: Biosynthesis of Polyacetylenes. Part III. Polyacetylenes and Triterpenes in *Polyporus anthracophilus*. *J. Chem. Soc. [London]* **1961**, 1654.
76. —, and H. GREGORY: Pathway of sugar metabolism in relation to the biosynthesis of polyacetylenic antibiotics. *Experientia* **15**, 420 (1959).
77. — E. R. H. JONES and P. R. LEEMING: Chemistry of the Higher Fungi. Part V. The Structures of Nemotinic Acid and Nemotin. *J. Chem. Soc. [London]* **1955**, 4270.
78. — — — Chemistry of the Higher Fungi. Part VII. Odysic Acid and Odysin. *J. Chem. Soc. [London]* **1957**, 1097.
79. — — — and J. M. THOMPSON: Chemistry of the Higher Fungi. Part VI. Isomerisation Reactions of Naturally Occurring Allenes. *J. Chem. Soc. [London]* **1956**, 3767.
80. — — G. H. MANSFIELD, J. W. THOMPSON and M. C. WHITING: The Structures of Two Polyacetylenic Antibiotics. *Chem. and Ind.* **1954**, 990.
81. — — and W. B. TURNER: Production of Compositae-type Polyacetylenes by a Fungus. *Chem. and Ind.* **1955**, 686.
82. — — — Chemistry of the Higher Fungi. Part VIII. A Series of Acetylenic Compounds from *Polyporus anthracophilus*. *J. Chem. Soc. [London]* **1957**, 1607.
83. —, and E. F. LEADBEATER: The Production of Polyacetylenic Compounds by Basidiomycetes: Glucose Conversion. *Biochem. J.* **62**, 476 (1956).
84. —, and H. SMALLEY: Biosynthesis of Aromatic Substances from Acetyl- and Malonyl-Coenzyme A. *Proc. Chem. Soc. [London]* **1961**, 209.
85. CASTILLE, A.: Zur Kenntnis des fetten Öls der Samen von *Ongokea Klaineana* Pierre. *Liebigs Ann. Chem.* **543**, 104 (1940).
86. CELMER, W. D., and I. A. SOLOMONS: The Structure of the Antibiotic Mycomycin. *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1870 (1952).
87. — — Mycomycin. I. Isolation, Crystallization and Chemical Characterization. *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 2245 (1952).
88. — — Mycomycin. II. The Structure of Isomycomycin, an Alkali-Isomerization Product of Mycomycin. *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 3838 (1952).
89. — — Mycomycin. III. The Structure of Mycomycin, an Antibiotic Containing Allene, Diacetylene and cis-trans-Diene Groupings. *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 1372 (1953).
90. — — Mycomycin. IV. Stereoisomeric 3,5-Diene Fatty Acid Esters. *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 3430 (1953).
91. CHALLENGER, F., and J. L. HOLMES: The Orientation of Substitution in the Isomeric Thiophthens. The Synthesis of Solid Thiophthen [Thiopheno-(3':2'-2:3)-thiophen]. *J. Chem. Soc. [London]* **1953**, 1837.
92. CHODKIEWICZ, W.: Contribution a la synthèse des composés acetyleniques. *Ann. Chimie* **1957**, 819.
93. CHRISTENSEN, P. K.: Structural and Spectroscopical Studies on Naturally Occurring Acetylenes of Composites. *Norges Tekniske Vitenskapsakademie [2]* **7** (1959).

94. CHRISTENSEN, P. K., and N. A. SÖRENSEN: Studies Related to Naturally Occurring Acetylene Compounds. VIII. The Synthesis of Methyl n-Dec-2-en-4:6:8-triynoate, an Isomer of the Naturally Occurring Dehydro-matricaria Ester. *Acta Chem. Scand.* **6**, 602 (1952).
95. — — Studies Related to Naturally Occurring Acetylene Compounds. X. The Synthesis of Some Hydrogenated Relatives of Matricaria Ester. *Acta Chem. Scand.* **6**, 893 (1952).
96. — — I. BELL, E. R. H. JONES and M. C. WHITING: The Constitution of the So-Called „Composit-Cumulene I“ from Scentless Mayweed (*Matricaria inodora* L.). *Festschrift Arthur Stoll*, p. 545. Basel: Birkhäuser 1957.
97. CLARKE, E. G. C., D. E. KIDDER and W. D. ROBERTSON: The Isolation of the Toxic Principle of *Oenanthe crocata*. *J. Pharm. Pharmacol.* **1**, 377 (1949).
98. CROMBIE, L.: Amides of Vegetable Origin. Part II. Stereoisomeric N-iso-Butylnona-1:5-diene-1-carboxyamides and the Structure of Pellitorine. *J. Chem. Soc. [London]* **1952**, 4338.
99. — Isolation and Structure of an N-iso-Butyldienediyamide from Pellitory (*Anacyclus pyrethrum* DC.). *Nature [London]* **174**, 832 (1954).
100. — Amides of Vegetable Origin. Part IV. The Nature of Pellitorine and Anacyclin. *J. Chem. Soc. [London]* **1955**, 999.
101. —, and B. P. GRIFFIN: Lipids. Part VII. Synthesis of 8-Hydroxyoctadecis-11- and trans-11-en-9-ynoic Acid: the Status of Natural 8-Hydroxy-ximenynic Acid. *J. Chem. Soc. [London]* **1958**, 4435.
102. —, and A. G. JACKLIN: Lipids. Part V. Totalsynthesis of Ximenynic Acid, Homoricinstearolic Acid, and two Fatty Hydroxy-acids with Allenic Side-Branched. *J. Chem. Soc. [London]* **1957**, 1622.
103. —, and M. MANZOOR-I-KHUDA: Amides of Vegetable Origin. Part IX. Total Synthesis of Anacyclin and Related Trienediyamides. *J. Chem. Soc. [London]* **1957**, 2767.
104. CYMERMAN-CRAIG, J., E. G. DAVIS and J. S. LAKE: Acetylenic Compounds related to „Agropyrene“. *J. Chem. Soc. [London]* **1954**, 1873.
105. — R. A. LACK and W. TREIBS: Structure of Agropyrene. *Chem. and Ind.* **1959**, 952.
106. DOERY, H. M., J. F. GARDNER, H. S. BURTON and E. P. ABRAHAM: Antibiotics from a Basidiomycete, *Coprinus quadrifidus*. *Antibiotics and Chemotherapy* **1**, 409 (1951).
107. DOUCET, Y., et M. FAUVE: Sur la cryoscopie de l'acide isanique. *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **215**, 533 (1942).
108. EIMHJELLEN, K.: Bacterial Dissimilation of Acetylene Dicarboxylic Acid. *Acta Chem. Scand.* **10**, 1049 (1956).
109. FEINSTEIN, L., and M. JACOBSON: Insecticides Occurring in Higher Plants. *Fortschr. Chem. organ. Naturstoffe* **10**, 423 (1953).
110. FLEMING, I., and J. HARLEY-MASON: A New Synthesis of Acetylenic Bonds and its Biosynthetic Implications. *Proc. Chem. Soc. [London]* **1961**, 245.
111. GARDNER, J. N., E. R. H. JONES, P. R. LEEMING and J. S. STEPHENSON: Chemistry of the Higher Fungi. Part X. Further Polyacetylenic Derivatives of Decane from Various Basidiomycetes. *J. Chem. Soc. [London]* **1960**, 691.
112. — G. LOWE and G. READ: Chemistry of the Higher Fungi. Part XII. The Enzymic Decarboxylation of an α,β -Acetylenic Acid. *J. Chem. Soc. [London]* **1961**, 1532.
113. GILMAN, H., P. R. VAN ESS and R. R. BURTNER: The Constitution of Carlina-oxide. *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 3461 (1933).

114. GRIGOR, J., D. M. MACINNES and J. McLEAN: The Synthesis of Ximenynic Acid. *Chem. and Ind.* **1954**, 1112.
115. — — and A. J. P. HOGG: Conjugated Acids from Caster Oil. Octadeca-9:11-dienoic Acid and Octadec-11-en-9-ynoic Acid (Ximenynic or Santalbic Acid). *J. Chem. Soc. [London]* **1955**, 1069.
116. GRIMME, C.: Über einige seltene Ölf Früchte. *Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind.* **17**, 156 (1910) [*Chem. Zbl.* **1910 II**, 580].
117. — Über das Fett von *Picramnia Lindeniana*. *Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind.* **19**, 51 (1912) [*Chem. Zbl.* **1912 I**, 1125].
118. GRÜTZNER, B.: Über einen kristallisierten Bestandteil der Früchte von *Picramnia Cambaita* ENGL. *Chem.-Ztg.* **17**, 879 (1893).
119. — Über einen kristallisierten Bestandteil der Früchte von *Picramnia Cambaita* ENGL. *Chem.-Ztg.* **17**, 1851 (1893).
120. GUDDAL, E., and N. A. SÖRENSEN: Studies Related to Naturally Occurring Acetylene Compounds. Part XXV. The Occurrence of Methyl-cis- β -(5-Propynyl-2-thienyl)-acrylate. *Acta Chem. Scand.* **13**, 1185 (1959).
121. GULLAND, J. M., and G. U. HOPTON: Pellitorine, the Punget Principle of *Anacyclus pyrethrum*. *J. Chem. Soc. [London]* **1930**, 6.
122. GUNSTONE, F. D., and M. A. MCGEE: Santalbic Acid. *Chem. and Ind.* **1954**, 1112.
123. —, and W. C. RUSSELL: Fatty Acids. Part III. The Constitution and Properties of Santalbic Acid. *J. Chem. Soc. [London]* **1955**, 3782.
124. HARADA, R.: Essential Oil of *Artemisia capillaris*. I. Chemical Structure of Capillene. *J. Chem. Soc. Japan* **75**, 727 (1954).
125. — Essential Oil of *Artemisia capillaris*. II. The Structure of Capillon. *Nippon Kagaku Zasshi* **77**, 990 (1956); *C. A.* **51**, 18489 (1957).
126. — Essential Oil of *Artemisia capillaris*. III. Synthesis of Capillon and related Compounds. *Nippon Kagaku Zasshi* **77**, 1036 (1956); *C. A.* **53**, 21773 (1959).
127. — Essential Oil of *Artemisia capillaris*. IV. Further studies on the Structure of Capillin. *Nippon Kagaku Zasshi* **78**, 415 (1957); *C. A.* **54**, 347 (1960).
128. — Essential Oil of *Artemisia capillaris*. V. Synthesis of Capillin. *Nippon Kagaku Zasshi* **78**, 1031 (1957); *C. A.* **54**, 347 (1960).
129. — S. NOGUCHI and N. SUGIYAMA: Essential Oil of *Artemisia capillaris*. VI. The Structure of Capillarin. *J. Chem. Soc. Japan* **81**, 654 (1960); *C. A.* **55**, 8398 (1961).
130. HATT, H. H., and R. SCHOENFELD: Some Seed Fats of the Santalaceae Family. *J. Science Food and Agriculture* **7**, 130 (1956).
131. —, and A. Z. SZUMER: The Presence of an Acetylenic Acid in the Seed Fat of the Santalaceae Family. *Chem. and Ind.* **1954**, 962.
132. — A. C. K. TRIFFETT and P. C. WAILES: Acetylenic Acids from Fats of Santalaceae and Olacaceae. *Austr. J. Chem.* **12**, 190 (1959).
133. — — Acetylenic Acids from Fats of the Olacaceae and Santalaceae. IV. The Occurrence of Octadeca-trans-11-trans-13-dien-9-ynoic Acid in Plant Lipids. *Austr. J. Chem.* **13**, 488 (1960).
134. HEBERT, A.: Sur un nouvel acide gras, non saturé, l'acide isanique. *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* **122**, 1550 (1896).
135. — Sur la composition de quelques graines oléagineuses (II). *Bull. soc. chim. France* [3] **15**, 935 (1896).
136. — Sur un nouvel acide gras, non saturé, l'acide isanique. *Bull. soc. chim. France* [3] **15**, 941 (1896).

137. HELBRON, I., E. R. H. JONES and F. SONDEHEIMER: Researches on Acetylenic Compounds. Part XIV. A Study of the Reactions of the Readily Available Ethynyl-ethylenic Alcohol, Pent-2-en-4-yn-1-ol. J. Chem. Soc. [London] 1947, 1586.
138. HELLSTRÖM, B., and N. LÖFGREN: On Polyenic and Polyynic Compounds in *Centaurea cyanus* L. Acta Chem. Scand. 6, 1024 (1952).
139. HILL, B. E., B. LYTGOE, S. MIRVISH and S. TRIPPETT: Oenanthotoxin and Cicutoxin. Part II. The Synthesis of (\pm)-Cicutoxin and of Oenanthetol. J. Chem. Soc. [London] 1955, 1770.
140. HOLMAN, R. T., and N. A. SÖRENSEN: Spectral and Oxidation Studies on Matricaria Ester (*n*-Decadiene-2,8-diyne-4,6-oic Acid Methyl Ester). Acta Chem. Scand. 4, 416 (1950).
141. HOLME, D., and N. A. SÖRENSEN: Studies Related to Naturally Occurring Acetylene Compounds. XIV. The Occurrence of 2-trans-8-trans-Deca-2:8-diene-4:6-diyn-1-ol = trans:trans-Matricarianol in Nature. Acta Chem. Scand. 8, 34 (1954).
142. — — Studies Related to Naturally Occurring Acetylene Compounds. XV. The Isolation of trans-Lachnophyllum Ester from *Bellis perennis* L. Acta Chem. Scand. 8, 280 (1954).
143. IMAI, K.: Studies on the Essential Oil of *Artemisia capillaris* THUMB. III. Antifungal Activity of the Essential Oil. (3). Structure of Antifungal Principle, Capillin. J. pharmac. Soc. (Japan) 76, 405 (1956).
144. — US-Patent 2868839.
145. JACOBSON, C. A.: Cicutoxin: The Poisonous Principle in Water Hemlock (*Cicuta*). J. Amer. Chem. Soc. 37, 916 (1915).
146. JENSEN, S., and N. A. SÖRENSEN: Studies Related to Naturally Occurring Acetylene Compounds. XXIX. Preliminary Investigations in the Genus *Bidens*: I. *Bidens radiata* Thuill and *Bidens ferulaefolia* (Jacq.) DC. Acta Chem. Scand. 15, 1885 (1961).
147. JOHNSON, E. A., and K. L. BURDON: Mycomycin, a New Antibiotic Produced by a Moldlike Actinomycete Active Against the Bacilli of Human Tuberculosis. J. Bacteriol. 54, 281 (1947).
148. JONES, E. R. H.: Pedler Lecture, Polyacetylenes. Proc. Chem. Soc. [London] 1960, 199.
149. — Chem. and Eng. News 39, No 12, 46 (1961).
150. —, and J. D. BU'LOCK: Constituents of the Higher Fungi. Part III. Agrocycin. J. Chem. Soc. [London] 1953, 3719.
151. — J. B. JONES, L. SKATTEBÖL and M. C. WHITING: Research on Acetylenic Compounds. Part LXV. Synthesis of Odyssein A and Iso-odyssein Lactone. J. Chem. Soc. [London] 1960, 3489.
152. — H. H. LEE and M. C. WHITING: Research on Acetylenic Compounds. Part LXIV. The Preparation of Conjugated Octa- and Deca-acetylenic Compounds. J. Chem. Soc. [London] 1960, 3483.
153. — P. R. LEEMING and (in part) W. A. REMERS: Chemistry of the Higher Fungi. Part XI. Polyacetylenic Metabolites of *Drosophila subratrata*. J. Chem. Soc. [London] 1960, 2257.
154. — L. SKATTEBÖL and M. C. WHITING: Research on Acetylenic Compounds. Part LX. The Synthesis of Three Natural Polyacetylenic Hydrocarbons. J. Chem. Soc. [London] 1958, 1054.
155. —, and J. S. STEPHENSON: Chemistry of the Higher Fungi. Part IX. Polyacetylenic Metabolites from *Coprinus quadrididus*. J. Chem. Soc. [London] 1959, 2197.

156. JONES, E. R. H., J. M. THOMPSON and M. C. WHITING: Synthesis of Dodeca-1:11-diene-3:5:7:9-tetraene. *Acta Chem. Scand.* **8**, 1944 (1954).
157. — M. C. WHITING, J. B. ARMITAGE, C. L. COOK and N. ENTWISTLE: Synthesis of Polyacetylenic Compounds. *Nature* [London] **168**, 900 (1951).
158. JOSIOKO, J., H. HIKONO und Y. SASAKI: Über die Inhaltsstoffe von *Atractylodes*. 8. Mitt. Die Struktur von *Atractylodin*. 2. Mitt. Struktur. *Chem. pharm. Bl.* (Japan) **8**, 949 (1960).
159. — — — Die Struktur von *Atractylodin*. 3. Mitt. Synthese. *Chem. pharm. Bl.* (Japan) **8**, 957 (1960).
160. KAUFMANN, H. P., J. BALTES und H. HERMINGHAUS: Über das Boleko-Öl. I. Die Fettsäuren des Öles und ihre Trennung. *Fette und Seifen* **53**, 537 (1951).
161. KAVANAGH, F., A. HERVEY and W. J. ROBBINS: Antibiotic Substances from *Basidiomycetes*. V. *Poria corticola*, *Poria tenuis* and an Unidentified *Basidiomycete*. *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)* **36**, 1 (1950).
162. — — — Antibiotic Substances from *Basidiomycetes*. VI. *Agrocybe dura*. *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)* **36**, 102 (1950).
163. — — — Antibiotic Substances from *Basidiomycetes*. VIII. *Pleurotus mutilus* (Fr.) SACC. and *Pleurotus Passeckerianus* PILAT. *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)* **37**, 570 (1951).
164. — — — Antibiotic Substances from *Basidiomycetes*. IX. *Drosophila subatrata* (BATSCH ex Fr.) QUEL. *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)* **38**, 555 (1952).
165. LIGTHELM, S. P.: A New Hydroxy Acid from the Oil of *Ximenia caffra* SOND. *Chem. and Ind.* **1954**, 249.
166. — D. H. S. HORN, H. M. SCHWARTZ and M. M. v. HOLDT: Chemical Study of the Fruits of Three South African *Ximenia* Species, with Special Reference to the Kernel Oils. *J. Sci. Food Agr.* **5**, 281 (1954). [Chem. Abstr. **48**, 11816 (1954).]
167. — E. v. RUDLOFF and D. A. SUTTON: Preparation of Unsaturated Long-chain Alcohols by Means of Lithium Aluminium Hydride: Some Typical Members of the Series. *J. Chem. Soc.* [London] **1950**, 3187.
168. —, and H. M. SCHWARTZ: The Isolation of a Conjugated Unsaturated Acid from the Oil from *Ximenia caffra* Kernels. *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 1868 (1950).
169. — — and M. M. v. HOLDT: The Chemistry of *Ximenynic Acid*. *J. Chem. Soc.* [London] **1952**, 1088.
170. LINDLAR, H.: Ein neuer Katalysator für selektive Hydrierungen. *Helv. Chim. Acta* **35**, 446 (1952).
171. LÖFGREN, N.: Centaur X und Centaur Y. Two Unknown Substances in *Centaurea*-Species. *Acta Chem. Scand.* **3**, 82 (1949).
172. LUMB, P. B., and J. C. SMITH: Higher Aliphatic Compounds. Part X. A Synthesis of Tariric and Petroselinic Acids. *J. Chem. Soc.* [London] **1952**, 5032.
173. MADHURANATH, M. K., and B. L. MANJUNATH: Chemical Examination of the Oil from the Seeds of *Santalum album* (LINN.). *J. Indian Chem. Soc.* **15**, 389 (1938).
174. MANSFIELD, G. H., and M. C. WHITING: Research on Acetylenic Compounds. Part LIII. The Relative Strengths of Some Unsaturated Carboxylic Acids. *J. Chem. Soc.* [London] **1956**, 4761.
175. PAUL, R.: Sur la synthèse de l'oxyde de *Carlina*. *C.R. hebd. Séances Acad. Sci.* **202**, 854 (1936).

176. PFAU, A. ST., J. PICTET, PL. PLATTNER et B. SUSZ: Études sur les matières végétales volatiles. III. Constitution et synthèse du carlinoxyde. *Helv. Chem. Acta* **18**, 935 (1935).
177. POHL, J.: Die giftigen Bestandteile der *Oenanthe crocata* und der *Cicuta virosa*. I. *Oenanthe crocata*. *Arch. exp. Pathol. Pharmacol.* **34**, 258 (1894) [*Chem. Zbl.* **1894**II, 793].
178. PREVOST, S., J. MEIER, W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT et A. WILLEMART: Préparation de polyacetyleniques naturels en C₁₀ et C₁₃ et de corps apparentés. *Bull. soc. chim. France* **1961**, 2171.
179. RABAK, F.: Öl von *Erigeron canadensis*. *Pharmaceut. Review* **23**, 81 (1905) [*Chem. Zbl.* **1905**I, 1323].
180. — Öl von *Erigeron canadensis*. *Pharmaceut. Review* **24**, 326 (1906) [*Chem. Zbl.* **1907**I, 165].
181. RAPHAEL, R. A.: *Acetylenic Compounds in Organic Synthesis*. London: Butterworths Sci. Publ. 1955.
182. RILEY, J. P.: The Seed Oil of *Onguekoa Dore Engler*. Part I. The Position of the Hydroxyl Group in the Unsaturated Monohydroxy-C₁₈ Acid (or Acids). *J. Chem. Soc. [London]* **1951**, 1346.
183. ROBBINS, W. J., F. KAVANAGH and A. HERVEY: Antibiotics from Basidiomycetes. II. *Polyporus biformis*. *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)* **33**, 176 (1947).
184. SCHMIDT-THOMÉ, J.: Über die antibakterielle Wirkung der Silberdistelwurzel. *Z. Naturforsch.* **5b**, 409 (1950).
185. SCHÖLLKOPF, U.: Carbonyl-Olefinierung mit Triphenylphosphin-methylenen. *Angew. Chem.* **71**, 260 (1959).
186. SCHULTE, K., u. N. JANTOS: Synthese von 2-Propinyl-5-formyl-thiophen (Junipal). *Arch. Pharm.* **292**, 536 (1959).
187. — J. REISCH u. L. HÖRNER: Thiophen-Derivate aus Polyacetylenen. *Angew. Chem.* **72**, 920 (1960).
188. SEHER, A.: Die Konstitution der Isan- und Isanolsäure. *Liebigs Ann. Chem.* **589**, 222 (1954).
189. — Die Zusammensetzung des Isanoöls. *Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharm. Ges.* **287** (59), 548 (1954).
190. — Zusammensetzung des Isanoöls. *Fette und Seifen* **58**, 381 (1956).
191. SEMMLER, F. W.: Über einen Kohlenwasserstoff im ätherischen Öle von *Carlina acaulis* L. *Chem.-Ztg.* **13**, 1158 (1889).
192. — Zusammensetzung des ätherischen Öls der Eberwurzel (*Carlina acaulis* L.). *Ber. dtsh. chem. Ges.* **39**, 726 (1906).
193. —, u. E. ASCHER: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über *Carlinaoxyd* und über einige synthetische Versuche.) *Ber. dtsh. chem. Ges.* **42**, 2355 (1909).
194. SKATTEBÖL, L.: Studies Related to Naturally Occurring Acetylene Compounds. XXVI. The Synthesis of 5-(1-Propynyl)-2-formyl-thiophene, Junipal, and trans-Methyl-5-(1-propynyl)-2-thienylacrylate. *Acta Chem. Scand.* **13**, 1460 (1959).
195. — Studies Related to Naturally Occurring Acetylene Compounds. XXX. The Synthesis of 5-Methyl-5'-(buta-1,3-dienyl)-2,2'-bithienyl. *Acta Chem. Scand.* **15**, 2047 (1961).
196. —, and N. A. SÖRENSEN: Studies Related to Naturally Occurring Acetylene Compounds. XII. The Synthesis of Methyl-n-Deca-2:4-dienoate. *Acta Chem. Scand.* **7**, 1388 (1953).

197. SKATTEBÖL, L., and N. A. SÖRENSEN: Studies Related to Naturally Occurring Acetylene Compounds. XXVII. The Synthesis of a Mixture of Trideca-1,3,11-triene-5,7,9-triynes (II) and trans-1-Phenylhepta-1,3-diyne-5-ene (V). A Novel Cyclisation Reaction. Acta Chem. Scand. **13**, 2101 (1959).
198. SÖRENSEN, J. S., T. BRUUN, D. HOLME and N. A. SÖRENSEN: Studies Related to Naturally Occurring Acetylene Compounds. XIII. The Occurrence of trans-Methyl-n-Dec-2-en-4:6:8-triynoate in the Genus Tripleurospermum SCHULTZ-BIPONTINUS. Acta Chem. Scand. **8**, 26 (1954).
199. — D. HOLME, E. T. BORLAUG and N. A. SÖRENSEN: Studies Related to Naturally Occurring Acetylene Compounds. XX. A Preliminary Communication on Some Polyacetylenic Pigments from Compositae Plants. Acta Chem. Scand. **8**, 1769 (1954).
200. —, and N. A. SÖRENSEN: Studies Related to Naturally Occurring Acetylene Compounds. XVII. Four New Polyacetylenes from Garden Varieties of Coreopsis. Acta Chem. Scand. **8**, 1741 (1954).
201. — — Studies Related to Naturally Occurring Acetylene Compounds. XIX. The Isolation of 1-Acetoxy-n-Trideca-2:10:12-triene-4:6:8-triynes from *Carlina vulgaris* L. Acta Chem. Scand. **8**, 1763 (1954).
202. — — Studies Related to Naturally Occurring Acetylene Compounds. XXII. Correctional Studies on the Constitution of the Polyacetylenes of some Annual Coreopsis-Species. Acta Chem. Scand. **12**, 756 (1958).
203. — — Studies Related to Naturally Occurring Acetylene Compounds. XXIII. 1-Phenylhepta-1,3,5-triynes from *Coreopsis grandiflora*, Hogg ex Sweet. Acta Chem. Scand. **12**, 765 (1958).
204. — — Studies Related to Naturally Occurring Acetylene Compound. XXIV. 2-Phenyl-5-(α -propynyl)-thiophene from the Essential Oils of *Coreopsis grandiflora*, Hogg ex Sweet. Acta Chem. Scand. **12**, 771 (1958).
205. SÖRENSEN, N. A.: Acetylenic Compounds from Plants of the Compositae Family. Chem. and Ind. **1953**, 240.
206. — Acetylenforbindelser innen Kurvblomster, Variasjoner og anvendelsesmuligheter. Svensk Kemisk Tidskrift **72**, 4, 265 (1960).
207. — Some Naturally Occurring Acetylenic Compounds. Proc. Chem. Soc. [London] **1961**, 98.
208. —, u. K. STAVHOLT: A Hexahydro Matricaria Ester — „Composit-Cumulene I“ — from Scentless Mayweed (*Matricaria inodora* L.). Acta Chem. Scand. **4**, 1080 (1950).
209. — — Studies Related to Naturally Occurring Acetylene Compounds. VI. The Essential Oils of Some Species of *Erigeron*. Acta Chem. Scand. **4**, 1575 (1950).
210. —, u. J. STENE: Über einen stark ungesättigten Ester aus *Matricaria inodora* L. Liebigs Ann. Chem. **549**, 80 (1941).
211. STAVHOLT, K., and N. A. SÖRENSEN: Studies Related to Naturally Occurring Acetylene Compounds. V. Dehydro Matricaria Ester (Methyl n-decetriynoate) from the Essential Oil of *Artemisia vulgaris* L. Acta Chem. Scand. **4**, 1567 (1950).
212. STEGER, A., u. J. VAN LOON: Das Fett der Samen von *Picramnia* Sow. Rec. trav. chim. Pays-Bas **52**, 593 (1933).
213. — — Das fette Öl der Samen von *Onguekoa* Gore ENGLER. Fette und Seifen **44**, 243 (1937).
214. — — Die Isansäure. Rec. trav. chim. Pays-Bas **59**, 1156 (1940).
215. — — Das fette Öl der Samen von *Onguekoa* Gore ENGLER. Fette und Seifen **48**, 606 (1941).

216. STEGER, A., u. J. VAN LOON: Untersuchungen über die Hydroxysäure (n) des Isanoöls. I. *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **60**, 106 (1941).
217. — — Über einige besondere Eigenschaften des Isanoöls. *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **60**, 342 (1941).
218. SUZUKI, S., G. NAKAMURA, K. OKUMA and Y. TOMIYAMA: Cellocidin, a new antibiotic. *J. Antibiotics (Japan)*, Ser. A **11**, 81 (1958) [*C. A.* **54**, 1736 (1960)].
219. —, and K. OKUMA: Structure of Cellocidin. *J. Antibiotics (Japan)*, Ser. A **11**, 84 (1958) [*C. A.* **54**, 1736 (1960)].
220. TREIBS, W.: Über das Agropyren, einen natürlichen aromatischen En-Kohlenwasserstoff der Queckenwurzel. *Chem. Ber.* **80**, 97 (1947).
221. TRONVOLD, G. M., M. NESTVOLD, D. HOLME, J. S. SÖRENSEN and N. A. SÖRENSEN: Studies Related to Naturally Occurring Acetylene Compounds. XI. Further Investigations on the Composition of Essential Oils from the Genus *Erigeron*. *Acta Chem. Scand.* **7**, 1375 (1953).
222. TUTIN, F.: Chemical Examination of *Oenanthe Crocata*. *Pharmac. J.* **33**, 296 (1911) [*J. Chem. Soc. [London]* **100II**, 921 (1911)].
223. UHLENBROEK, J. H., and J. D. BIJLOO: Investigations on nematocides. II. Structure of a second nematocidal principle isolated from *Tagetes* roots. *Rec. trav. chim.* **78**, 382 (1959).
224. WEEDON, B. C. L.: Acetylene Chemistry. *Progr. Organ. Chem.* **1**, 134 (1952).
225. WILJAMS, W. W., W. S. SMIRNOW u. W. P. GOLMOW: Über die Natur des kristallinischen Produkts aus dem ätherischen Öl von *Lachnophyllum gossypinum* BGE. *Zhur. Obschei Khimii* **5**, 1195 (1935) [*Chem. Zbl.* **1936I**, 3347].
226. WITTIG, G., u. U. SCHÖLLKOPF: Über Triphenylphosphin-methylene als olefinbildende Reagenzien (I. Mitt.). *Chem. Ber.* **87**, 1318 (1954).
227. YAMADA, E., u. W. JACOBY: Enzymic utilization of Acetylenic Compounds. I. An enzyme converting acetylendicarboxylic acid to pyruvate. *J. Biol. Chem.* **233**, 706 (1958) [*C. A.* **53**, 2311 (1959)].
228. — — Enzymic utilization of Acetylenic Compounds. II. Acetylenmonocarboxylic acid hydrase. *J. Biol. Chem.* **234**, 941 (1959) [*C. A.* **53**, 13239 (1959)].
229. ZECHMEISTER, L., and J. W. SEASE: A Blue-fluorescing Compound, Terthienyl, Isolated from Marigolds. *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 273 (1947).

(Abgeschlossen im September 1962)

Prof. Dr. F. BOHLMANN, Berlin-Charlottenburg 2
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität

Die Chemie des s-Triazins* **

Von

A. KREUTZBERGER

Inhaltsübersicht

	Seite
Einleitung	273
A. Zur Strukturaufklärung des s-Triazins	274
B. Darstellung	278
C. Physikalische Eigenschaften	280
D. Chemische Eigenschaften	281
a) Additionen	281
b) Hydrierung	282
c) Halogenierung	282
d) Die Ringspaltung des s-Triazins	283
1. Formamidine	286
2. Formazane	287
3. Imidazole	288
4. Oxazole	289
5. Thiazole	289
6. 1.2.4-Triazole	289
7. Pyridine	290
8. Aldimine	291
9. Pyrimidine	292
10. s-Triazine	294
11. 1.2.4.5-Tetrazine	295
12. Polymethinfarbstoffe	296
E. Schlußbemerkungen und Ausblick	297
Literatur	298

Einleitung

Die Identifizierung der in saurem Medium gebildeten polymeren Form der Blausäure als s-Triazin hat nicht nur eine Lücke im Gebiet der Heterocyclen geschlossen, sondern hat darüber hinaus der synthetischen

* Kombinierte Fassung von Kolloquiumsvorträgen gehalten an der Wayne State University, Detroit, Michigan (1959), University of Michigan, Ann Arbor, Michigan (1960), University of North Carolina, Chapel Hill, North Carolina (1961), Michigan State University, Lansing, Michigan (1961), Universidad Nacional de Mexico (1961), der University of Cincinnati in Cincinnati, Ohio (1962) und der Arizona State University, Phoenix-Tempe, Arizona (1962).

** Im Hinblick auf die Bedeutung dieses Körpers für die präparative Chemie möge statt der meist üblichen Bezeichnung 1.3.5-Triazin der Kürze halber der Name s-Triazin gebraucht werden. Diese Bezeichnung steht im Einklang mit der in der Nomenklatur des Chemischen Zentralblatts benutzten Benennung als 1.3.5 (symm.)-Triazin.

Chemie eine neue Quelle für Methingruppen erschlossen. Diese Funktion verdankt das s-Triazin seiner besonderen Elektronenverteilung, auf Grund derer es eine große Reaktionsfreudigkeit gegenüber nucleophilen Komponenten entwickelt. Unter der Einwirkung letzterer zerfällt der s-Triazinring und wird gleichzeitig Ausgangspunkt neuartiger Synthesen. Damit hebt sich die Chemie des Stammkörpers der s-Triazine völlig von der Chemie der Vielzahl von Derivaten dieser Serie ab. Im Hinblick auf die damit eröffneten synthetischen Möglichkeiten erscheint es nunmehr gerechtfertigt, die hervorstechenden Charakteristika des s-Triazins, besonders aber sein Verhalten gegenüber anderen Reaktionspartnern und damit die verschiedenen Möglichkeiten seines Einsatzes für synthetische Zwecke zusammenzufassen.

A. Zur Strukturaufklärung des s-Triazins

Obwohl Derivate des symmetrischen Triazinringes zu den am längsten bekannten organischen Verbindungen gehören, blieb die Entdeckung des Stammkörpers dieser großen Gruppe von Derivaten, des s-Triazins (I), dem letzten Jahrzehnt vorbehalten.



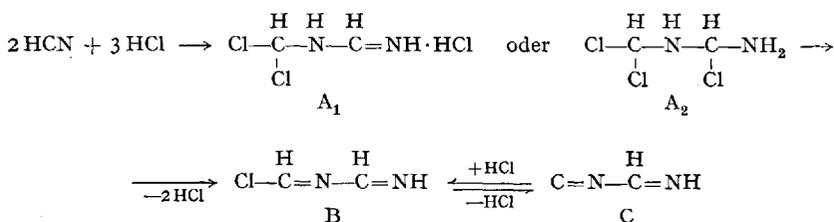
Nicht, daß es etwa an Versuchen zur Darstellung von I gefehlt hätte. So versuchte schon WEDDIGE (63) 1874 die Decarboxylierung der s-Triazintricarbonsäure. Aber damals konnte man noch nicht ahnen, daß die Chemie des Stammkörpers I völlig aus dem Rahmen der bekannten Chemie der Derivate von I herausfallen würde. Vor allem waren es zwei Grundeigenschaften des unsubstituierten s-Triazinringes, die man lange Zeit nicht voraussehen konnte, und in Unkenntnis derer alle Darstellungsversuche von I von vornherein zum Scheitern verurteilt waren: die äußerst leicht erfolgende Ringspaltung von I unter der Einwirkung nucleophiler Reagentien (einschließlich Luftfeuchtigkeit) einerseits und die verblüffende Vergiftungswirkung von I auf Hydrierkatalysatoren andererseits. So mußten Reduktionsversuche an Cyanurchlorid mit Hilfe von Jodwasserstoff und Phosphoniumjodid (11), Zinkstaub und Wasser (12), Lithiumaluminiumhydrid (6) und katalytisch erregtem Wasserstoff (30), ferner auch der Versuch, s-Triazintrioxyd (Trifulmin) mittels Zinkstaubs in alkoholischer Essigsäure oder durch Aluminiumamalgam zu reduzieren (64), zwangsläufig erfolglos bleiben. Ebenso mußte der Versuch einer Synthese von I aus Formamidin und Ameisensäure (3) infolge der in dieser Reaktion stattfindenden Eliminierung von Wasser scheitern.

Von einer der gebräuchlichsten Methoden zur Darstellung von s-Triazinderivaten, der Trimerisierung von Nitrilen unter dem katalytischen Einfluß von Halogenwasserstoffen, war schließlich seit langem bekannt, daß sie im Falle des einfachsten Nitrils, des Cyanwasserstoffes, zur Darstellung der s-Triazinstammverbindung (I) versage.

Schon die klassischen Untersuchungen von GAL und GAUTIER (16), (18) über die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Blausäure hatten zu dem Ergebnis geführt, daß aus dieser Reaktion ein kristalliner, weißer, aber HCl-haltiger Festkörper hervorgeht. Doch erst CLAISEN und MATTHEWS (8) konnten durch Arbeiten mit gut gekühlten Reaktionsmischungen zu einem genügend reinen Reaktionsprodukt gelangen und zeigen, daß diesem die Bruttoformel $2\text{HCN} \cdot 3\text{HCl}$ zukomme und es demzufolge als „Sesquihydrochlorid der Blausäure“ zu bezeichnen sei. Als Struktur schrieben GATTERMANN und SCHNITZSPAHN (17) diesem Körper zunächst die Formel eines Dichlormethylformamidin-hydrochlorids (A_1) zu, und obgleich auch DAINS (10) mit dieser Formel arbeitete, glaubte man später, das eigentümliche Verhalten dieser Verbindung besser durch die Struktur eines N-Dichlormethyl-chlormethylendiamins (A_2) (36), (37) beschreiben zu können. Die Verbindung verliert unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen leicht $\frac{2}{3}$ ihres gesamten HCl-Gehaltes und bildet hierdurch einen Körper von der Bruttozusammensetzung $2\text{HCN} \cdot \text{HCl}$, der als Chlormethylformamidin (B) (36) bezeichnet worden ist. Läßt man gar eine tertiäre Base, wie Chinolin, auf A oder B einwirken, so kann man diesen Verbindungen sogar ihren gesamten HCl-Gehalt entziehen und behält als Rest zwangsläufig die Elemente HCN der Blausäure (36). Jedoch fällt dieser Rest als ein weißer kristalliner Körper an, den man also als eine polymere Form der Blausäure $(\text{HCN})_x$ ansprechen mußte. Letztere ist nun identisch mit einer 1895 von NEF (52) durch Einwirkung von NaOH auf Formiminoester-hydrochlorid dargestellten festen polymeren Blausäure. NEF schrieb letzterer auf Grund einer Elementaranalyse und einer einzigen, etwas fragwürdigen, kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Benzol die dimere Form $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2$ zu, und als solche hat sie dann ein halbes Jahrhundert in der Literatur existiert.

Im Zuge der ersten Versuche zur Strukturaufklärung dieser dimeren Blausäure postulierte NEF zunächst die Formel eines Iminoglyoxylsäurenitrils $\text{HN}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ (52). Da die Hydrolyse dieser Blausäureform aber nur Ammoniak und Ameisensäure gab, schlugen MICHAEL und HIBBERT (50) die Iminoformylcarbylamin-Struktur C vor, der sich auch HINKEL anschloß (34), (36), (38).

Zwar weist die Verbindung C recht merkwürdige chemische und physikalische Eigenschaften auf, aber doch keine, die mit einer Isonitrilformulierung vereinbar gewesen wären. Eine nähere Untersuchung

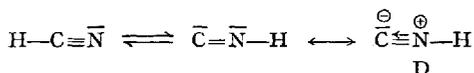


dieser Verhältnisse führte schließlich zu dem überraschenden Befund, daß die zur Diskussion stehende polymere Form gar keine dimere, sondern vielmehr trimere Blausäure $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$ ist (21). Für Strukturformulierungen dieser Verbindung waren von vornherein C—C- und N—N-Gruppierungen auszuschließen, da Hydrolyse quantitativ Ameisensäure und Ammoniak lieferte. Überführung des $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$ in bekannte oder durch Gegengensynthese dargestellte s-Triazinderivate einerseits (21) und physikalisch-chemische Untersuchungen, z. B. Infrarot-, Raman- (19) und Ultraviolett-spektren (22) andererseits führten schließlich zu dem Schluß, daß in diesem Körper tatsächlich die lange gesuchte Stammsubstanz s-Triazin (I) vorliegt.

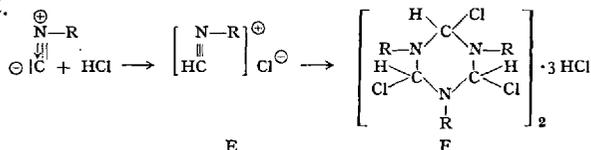
Diese Erkenntnis bedingt eine völlig neue Auffassung über den Bildungsmechanismus des durch Trimerisierung der Blausäure entstandenen s-Triazins und die Struktur der Zwischenprodukte A und B. Jeder Versuch der Aufstellung eines neuen Bildungsmechanismus mußte vor allem den individuellen Bindungsverhältnissen der HCl-Einheit in den Zwischenprodukten Rechnung tragen. So war zunächst die Kontroverse zu klären, ob sich das „Sesquihydrochlorid der Blausäure“ $2 \text{HCN} \cdot 3 \text{HCl}$ nicht nur aus $\text{HCN} + \text{HCl}$, sondern auch reversibel aus s-Triazin (I) und HCl bilde, wie es NEF (52) behauptet hatte, oder ob die letztere Reaktion nur bis zur Bildung des Chlormethylenformamidins $2 \text{HCN} \cdot \text{HCl}$ (B) von-statten gehe, wie HINKEL es berichtet hatte (34). Nach HINKEL sollte selbst durch einen größeren Überschuß an HCl der Übergang $\text{I} \rightarrow 2 \text{HCN} \cdot 3 \text{HCl}$ nicht erreicht werden können, eine Tatsache, die besonders im Hinblick auf die Leichtigkeit, mit der sich die Reaktion $2 \text{HCN} \cdot 3 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{HCN} \cdot \text{HCl}$ vollzieht, recht merkwürdig erschien. Eine Überprüfung dieser Verhältnisse (22) hat dann tatsächlich die Angaben HINKELs bestätigt.

Mit HCl bildet s-Triazin (I) quantitativ eine Verbindung von der Bruttozusammensetzung $2 \text{HCN} \cdot \text{HCl}$. Diese Reaktion ist reversibel, indem durch Einwirkung einer tertiären Base, wie Chinolin, auf $2 \text{HCN} \cdot \text{HCl}$ leicht das s-Triazin zurückgewonnen werden kann (36). Folgerichtig ist dem $2 \text{HCN} \cdot \text{HCl}$ die Struktur eines Sesquihydrochlorids des s-Triazins, $2 \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3 \cdot 3 \text{HCl}$ (IV), zugeordnet worden (22). Mit dieser Formulierung stehen die Unlöslichkeit des Körpers in allen nicht-polaren

Im Zusammenhang mit der Postulierung dieses Bildungsmechanismus der s-Triazin Stammverbindung muß auch noch die Tatsache berücksichtigt werden, daß Blausäure der Tautomerie fähig ist (51) und die tautomere Isonitrilform D dieses Tautomerie-Gleichgewichtes an der Trimerisierung der Blausäure beteiligt sein kann.



Damit tritt die Frage auf, warum denn nicht auch in der Isonitrilreihe eine Trimerisierung erreicht werden kann. Tatsächlich bilden Isonitrile mit HCl Verbindungen vom Typ der Sesquihydrochloride $2\text{R}-\text{NC}\cdot 3\text{HCl}$ (18), die also als Analoga von III erscheinen und demzufolge als Sesquihydrochloride von 2.4.6-Trichlor-1.3.5-trialkyl-(oder triaryl)-hexahydro-s-triazine (F) aufzufassen sind. Die Bildung von F vollzieht sich in diesem Falle über die zu II korrespondierenden Nitriliumchloride E.



Im Gegensatz zu der von der Blausäure ausgehenden Reaktionsfolge $\text{II} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{IV} \rightarrow \text{I}$ stellt jedoch in der mit den Isonitrilen beginnenden Formelsequenz die zu III korrespondierende Verbindung F das Endprodukt dar, da in diesem Falle infolge des am Ringstickstoff befindlichen Substituenten R Aromatisierung erschwert ist (22).

Da nun auch in der normalen Nitrilreihe Verbindungen vom Typ $2\text{RCN}\cdot 3\text{HX}$ bekannt sind, war ferner die Frage zu klären, ob solche Verbindungen auch zum Strukturtyp III korrespondierten. Am Beispiel der aus Acetonitril hervorgegangenen Verbindung $2\text{CH}_3-\text{CN}\cdot 3\text{HBr}$ (18) konnte jedoch eindeutig gezeigt werden, daß die Einwirkung einer tertiären Base, wie Chinolin, vollständig zur Rückbildung des ursprünglich eingesetzten Nitrils führt (22). Das gleiche Ergebnis wurde auch bei der Einwirkung von Chinolin auf den zu IV korrespondierenden Verbindungstyp $2\text{RCN}\cdot \text{HX}$ erhalten. In diesen Fällen wurden die entsprechenden s-Triazinderivate auch nicht spurenweise erhalten, obgleich aus dem wahren 2.4.6-Trimethyl-s-triazin-hydrochlorid (31) unter den gleichen Bedingungen die freie Base leicht gewonnen werden kann.

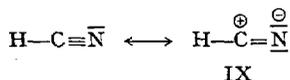
B. Darstellung

Zu den im folgenden zusammengestellten Möglichkeiten zur Darstellung des s-Triazins sei vorausgeschickt, daß verschiedene Arbeiten hier nur der Vollständigkeit halber zitiert sind, daß sie aber sonst in

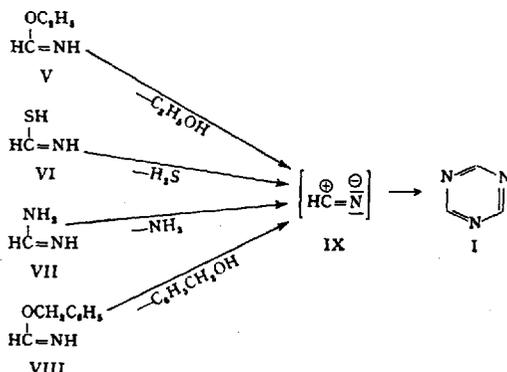
bezug auf Kosten- und Zeitaufwand unrentabel erscheinen und die Ausbeute in keinem Verhältnis zum Arbeitsaufwand steht.

Im großen und ganzen kann man alle Darstellungsverfahren für I auf zwei Prinzipien zurückführen. Die eine Gruppe umfaßt alle jene

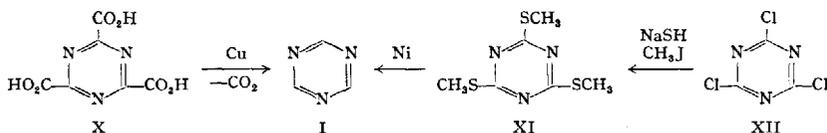
Ausgangsmaterialien von der allgemeinen Formel $\text{HC}=\overset{\text{R}}{\text{N}}$, aus denen durch Abspaltung von RH Blausäure gebildet wird. Entsprechend der Mesomerie derselben nach



geht die aus der Aufrichtung der Dreifachbindung hervorgegangene polare Grenzanzordnung IX Trimerisierung zum Stammkörper I gemäß dem konventionellen zu s-Triazinen führenden Polymerisationsmechanismus der Nitrile (51) ein (22). Hierzu gehören die Behandlung des salzsauren Formimidoäthylesters (V) mit Natronlauge (52) und die thermische Zersetzung des Thioformamids (VI) (65). Ferner muß man zu dieser Gruppe die Bildung von I aus salzsaurem Formamidin (VII), entweder durch Einwirkung einer tertiären Base oder durch thermische Zersetzung, zählen (22), (29), (56). Verwandt mit dem Verfahren von NEF (52) ist schließlich die Zersetzung des salzsauren Formimidobenzylesters (VIII) mittels Diäthylamins (9).



Das zweite Prinzip zur Darstellung von I beruht auf der Eliminierung von Substituenten am fertigen s-Triazinring. Hierher gehören die Decarboxylierung der s-Triazin-2.4.6-tricarbonsäure (X) mit Hilfe von Kupferpulver und der über die Trimethylmercaptoverbindung (XI) mit nachfolgender Entschwefelung durch Raney-Nickel nach bekanntem Verfahren (30) verlaufende Ersatz der Chloratome im Cyanurchlorid (XII) durch Wasserstoff (20).



Das rentabelste Verfahren zur Darstellung von I ist aber noch immer der über das 2.4.6-Trichlorhexahydro-s-triazin-sesquihydrochlorid (III) führende Zweistufenprozeß der Polymerisation von Blausäure mit Hilfe von Chlorwasserstoff (22). Unter Zuhilfenahme dieses Verfahrens hat der Verfasser die Erfahrung gemacht, daß man auch im Laboratorium Ansätze bis zu 2 kg Blausäure auf einmal verarbeiten kann. Obwohl die Apparatur so dicht sein soll, daß zu keiner Zeit Geruch nach Blausäure auftritt, wird der Experimentator doch beim Aufarbeiten immer Spuren von Blausäure ausgesetzt sein, und es ist selbstverständlich, daß der ganze Prozeß nur in einem gut arbeitenden Abzug ausgeführt werden darf. An dieser Stelle mag auch erwähnt werden, daß s-Triazin im Gegensatz zu Blausäure ungiftig ist. Ein quantitativer, an Mäusen ausgeführter Test ergibt bei einer Dosis von 125 mg/kg keinen Ausfall an Tieren. Zugleich konnte in diesen Versuchen demonstriert werden, daß eine solche intraperitoneal verabfolgte Dosis von s-Triazin das Gewicht von in Mäusen verpflanzten Tumoren „Sarcoma 180“ bis auf 51% zurückdrängt. Eine s-Triazin-Dosis von 115 mg/kg verringert das Gewicht von in Mäusen verpflanzten Tumoren „Carcinoma 755“ um 34% (46).

C. Physikalische Eigenschaften

s-Triazin bildet farblose rhomboedrische Kristalle, die bei 86° schmelzen und unter Atmosphärendruck bei 114° sieden (21). Die Substanz ist äußerst flüchtig und beginnt schon unterhalb ihres Schmelzpunktes zu sublimieren. Die relativ geringe Differenz zwischen Schmelz- und Siedepunkt sowohl als auch die große Flüchtigkeit deuten auf einen hohen Symmetriegrad, wie er sich denn auch als D_{3h} im Raman-Spektrum erwiesen hat (19). Aber gerade diese Flüchtigkeit ist es, dank derer das s-Triazin bei seiner Darstellung aus Blausäure im Zweistufenprozeß (22) durch Einblasen eines trockenen Luft- oder Stickstoffstromes in die Reaktionsmischung aus dieser herausgetrieben und in einer Durchschnittsausbeute von 60% gewonnen werden kann.

Bemerkenswert ist der hohe Grad an thermischer Stabilität. Hierauf basiert z. B. die Reinigung des rohen s-Triazins, indem man dieses über metallischem Natrium destilliert (22). s-Triazin läßt sich in gasförmigem Zustande sogar durch stark erhitzte Glasröhren unzersetzt hindurchleiten (38). Dieser hohe Beständigkeitsgrad läßt den mit 20 kcal/Mol angegebenen (28) Wert der Resonanzenergie als wesentlich zu tief ge-

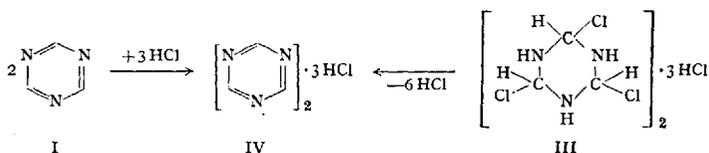
griffen und den auf 41,2 kcal/Mol berechneten (60) als den den Tatsachen besser entsprechenden erscheinen. Andere erwähnenswerte physikalische Daten des s-Triazins sind (in kcal/Mol): Schmelzwärme 40,2; Verdampfungswärme 12,15; Verbrennungswärme 424,4 (60). Die Dichte von s-Triazinkristallen ist zu 1,38 g/cm³ bestimmt worden (58).

D. Chemische Eigenschaften

a) Additionen

Die in diesem Abschnitt zusammengefaßten Verbindungen sind vielfach zur Charakterisierung des s-Triazins benutzt worden. Schon in einer Zeit, als man s-Triazin noch als dimolekulare Blausäure ansah, hatte man bereits seine Neigung zur Salzbildung mit AgNO₃ erkannt. Noch nicht erkannt hatte man hingegen, daß man dabei nicht Wasser als Lösungsmittel verwenden darf, da unter Einwirkung von Wasser in jedem Falle der Ring des s-Triazins zusammenbricht, so daß eine Formel AgC₂HN₂·H₂O, wie NEF (52) sie angab, den wahren Sachverhalt nicht wiedergeben konnte. Der bloße Ersatz von Wasser durch Alkohol als Reaktionsmedium genügte allein auch noch nicht, um die wahre Additionsformel aufzustellen. Da man nämlich noch nicht der Tatsache Rechnung trug, daß sich beim Aufbewahren des ursprünglichen Additionsproduktes die „dimere Blausäure“ allmählich verflüchtigt, war auch die Formel 2AgNO₃·5HCN von HINKEL u. Mitarb. (34) noch nicht richtig. Erst das Arbeiten in inerten Lösungsmitteln, wie Acetonitril, und Handhaben in verschlossenen Gefäßen führte zur Aufstellung der korrekten Formel AgNO₃·2C₃H₃N₃ (22). Unter den gleichen Bedingungen addiert sich s-Triazin an Silbernitrit zu AgNO₂·C₃H₃N₃ (22). In gleicher Weise lagert sich HgCl₂ an s-Triazin zu HgCl₂·C₃H₃N₃ an (34). Mit Aluminiumchlorid hingegen bildet s-Triazin den Komplex 3AlCl₃·2C₃H₃N₃ (23). Durch diesen Komplex ist auch die depolymerisierende Wirkung des Aluminiumchlorids auf s-Triazin bekannt geworden. Schon beim mäßigen Erhitzen dieses Additionsproduktes 3AlCl₃·2C₃H₃N₃ zerfällt der darin noch enthaltene s-Triazinring in Blausäure.

Mit wasserfreiem Chlorwasserstoff bildet s-Triazin (I) in quantitativer Ausbeute das s-Triazin-sesquihydrochlorid (IV) (22).



Daß IV eine beachtliche Stabilität besitzt, geht daraus hervor, daß es einerseits im Vakuum ohne Zersetzung sublimiert werden kann und

daß es zum andern, im Gegensatz zu den Angaben NEFs (52), auch mit einem Überschuß an Chlorwasserstoff nicht in das 2.4.6-Trichlorhexahydro-s-triazin-sesquihydrochlorid (III) übergeht, sondern daß es vielmehr aus III durch einfachen Entzug von Chlorwasserstoff erhältlich ist.

b) Hydrierung

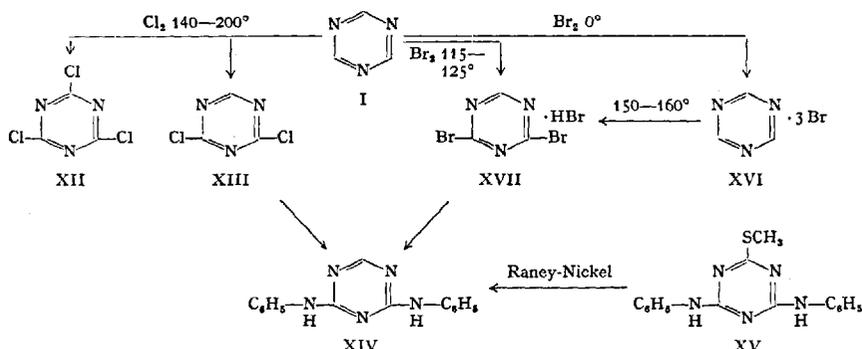
s-Triazin läßt sich weder über Palladium- noch über Platinkatalysatoren hydrieren (23). Die starke Giftwirkung auf Edelmetallkatalysatoren konnte an der Reduktion von Cyclohexen über Platin demonstriert werden, die durch Hinzufügen einer kleinen Menge von s-Triazin zum Stillstand gebracht wird.

c) Halogenierung

Diese Reaktionen schließen die erste chemische Beweisführung für die Richtigkeit der s-Triazinformel ein. Das erste Ziel, die Synthese eines bekannten s-Triazinderivates aus s-Triazin, konnte in der Darstellung von Cyanurchlorid (XII) durch Chlorierung von I mit elementarem Chlor in CCl_4 -Lösung im Einschlußrohr bei 140–200° verwirklicht werden (23). Als Nebenprodukt bildete sich in dieser Reaktion 2.4-Dichlor-s-triazin (XIII), das durch Überführung in 2.4-Dianilido-s-triazin (XIV) mittels Anilins charakterisiert werden konnte. XIV war damals noch unbekannt, doch konnte seine Struktur durch Gegen-synthese aus Cyanurchlorid bewiesen werden, indem zwei Chloratome des letzteren durch Anilidogruppen und das dritte Chloratom durch die Methylmercaptogruppe zum 2.4-Dianilido-6-methylmercapto-s-triazin (XV) ersetzt wurden. Entschwefelung von XV durch Raney-Nickel in Dioxan führte schließlich zu XIV (23).

Keine Variante der Reaktionsbedingungen in der Chlorierung von I, z. B. Arbeiten bei niederer Temperatur oder Bestrahlen mit ultraviolettem Licht, hat bisher zu dem noch unbekanntem Monochlor-s-triazin geführt. Hingegen führte der Umsatz von I mit Brom bei 0° zu einem gut kristallisierten Körper, der sich jedoch als elementares Brom enthaltend herausstellte und so als s-Triazin-perbromid (XVI) anzusprechen war (23). Führt man andererseits die Bromierung von I im Einschlußrohr bei 115–125° durch oder erhitzte man XVI im Einschlußrohr auf 150–160°, so fand Substitution am s-Triazinring zu 2.4-Dibromo-s-triazin-hydrobromid (XVII) statt. Der Strukturbeweis für XVII wurde wieder durch Überführung in XIV mittels Anilins geführt.

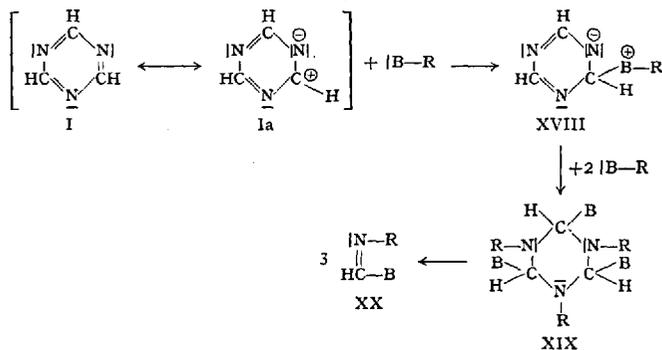
Die Halogenisierung von I hat sich zwar als sehr nützlich zur Führung des Strukturbeweises für s-Triazin erwiesen, doch hat sich dabei das s-Triazin infolge seines Widerstandes gegen direkte Substitution durchaus nicht als geeignetes Ausgangsmaterial zur Darstellung von s-Triazin-

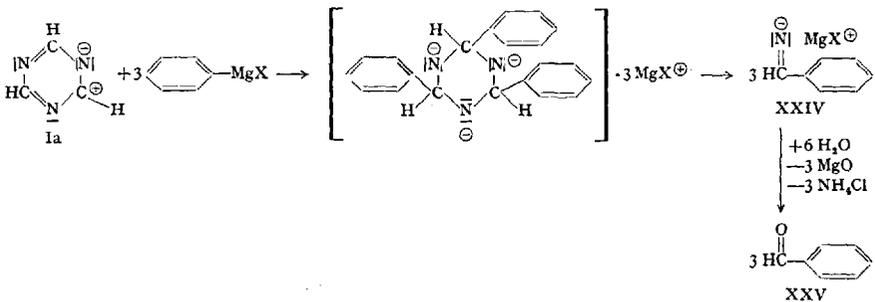


derivaten herausgestellt. Immerhin sind die unter a, b und c behandelten Reaktionen die einzigen, die den s-Triazinring intakt lassen. Die im folgenden diskutierten Reaktionen stellen eine Chemie der Spaltung des s-Triazinringes dar. Diese Ringspaltung ist äußerst charakteristisch für das unsubstituierte s-Triazin und hebt dieses völlig aus dem Rahmen der konventionellen Chemie der s-Triazinderivate heraus.

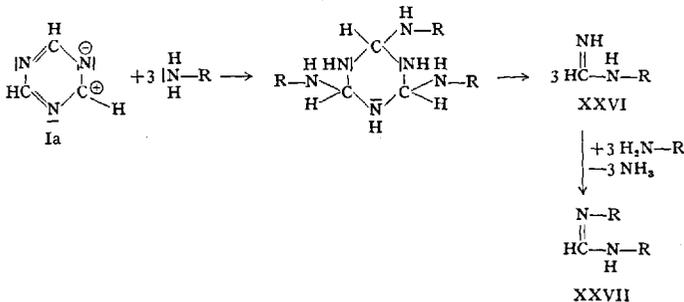
d) Die Ringspaltung des s-Triazins

Infolge der ungleichen relativen Elektronenaffinitäten der Ringatome im s-Triazin muß letzteres als ein typisches Resonanzsystem angesehen werden, dessen Strukturen mit dem größten „Gewicht“ durch $I \leftrightarrow I_a$ wiedergegeben werden können (48). Folgerichtig sollten dann alle C-Atome am s-Triazinring Angriffspunkte für nucleophile Reagentien darstellen. Diese Erwartung hat sich mit einer stattlichen Reihe nucleophiler Reaktionspartner erfüllt. Die nucleophile Reaktionskomponente $[B-R]$ (ein einsames Elektronenpaar enthaltend) greift I_a an, um XVIII zu bilden. Dieser Vorgang kann sich noch zweimal wiederholen. Das Ergebnis ist der sehr instabile Zwischenzustand XIX, der sich nun dadurch stabilisiert, daß der Ring, ebenfalls stufenweise, aufspaltet und im Endergebnis drei gleiche beständige Bruchstücke XX bildet.





Als auf der Suche nach einer Trennungs- und Identifizierungsmethode für Chlorierungsprodukte des s-Triazins die Umsetzung mit Anilin versucht wurde, traten hierbei auch immer mehr oder weniger große Mengen von N,N'-Diphenylformamidin (XXVII, R=C₆H₅) auf. Eine nähere Untersuchung ergab, daß auch die Bildung dieses Körpers auf einer Spaltung des unsubstituierten s-Triazinringes durch den nucleophilen Eingriff desamins beruht (24).



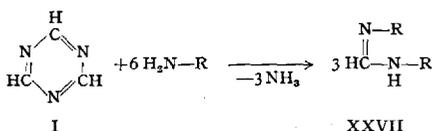
Das zu Formel XX des allgemeinen Reaktionsschemas korrespondierende Zwischenprodukt XXVI reagiert mit weiterem Amin zum N,N'-disubstituierten Formamidin (XXVII), dem Endprodukt in dieser Reaktionsfolge.

Obwohl das s-Triazin alle ursprünglichen Hoffnungen, es als synthetischen Ausgangspunkt in die s-Triazinreihe zu benutzen, bald zunichte machte, gab sich andererseits als Ausgleich die große Reaktionsfreudigkeit des Stammkörpers gegenüber nucleophilen Reagenzien zu erkennen. Gerade der bei diesem Reaktionstyp eintretende Zerfall des Ringes aber ist es, der dem unsubstituierten s-Triazin einen bedeutenden Platz in der präparativen Chemie eingeräumt hat. Ein erheblicher Teil aller nach dem eben beschriebenen Prinzip verlaufenden Reaktionen kann nämlich unter dem Gesichtspunkt zusammengefaßt werden, daß der Ringzerfall des s-Triazins eine neuartige Quelle von Methingruppen HC=O darstellt, mithin diese Reaktion also als Methinylierung zu bezeichnen ist, wie es an den Endprodukten XXII, XXV und XXVII demonstriert ist.

Verglichen mit bekannten Methoden zeichnet sich die Methinylierung mittels *s*-Triazins durch eine allgemein leichte Durchführbarkeit, niedrige Reaktionstemperaturen, kurze Reaktionszeiten und gute bis sehr gute Ausbeuten aus. Infolge der milden Reaktionsbedingungen bleibt die Bildung von in manchen anderen Prozessen zur Einführung von Methin- gruppen auftretenden, teilweise gefärbten, unerwünschten Nebenprodukten aus, so daß schon die rohen Endprodukte weitgehend rein sind. Da weiterhin das einzige stöchiometrische Nebenprodukt gasförmiges Ammoniak ist (mit Ausnahme der Synthese von Aldehyden XXV), beschränkt sich also die Aufarbeitung der meist festen Endprodukte auf einen einzigen Arbeitsgang, nämlich den der Umkristallisation.

Im Hinblick auf die Bedeutung des *s*-Triazins als ein neues Reagens im Reiche des präparativ arbeitenden Chemikers mögen die unter Ring- spaltung verlaufenden synthetisch wichtigen Umsetzungen des *s*-Triazins im folgenden nicht nach Reaktionstypen, sondern darstellbaren Ver- bindungsklassen geordnet werden.

1. Formamidine. Die Methinylierung von primären Aminen durch *s*-Triazin (I) vollzieht sich unter Bildung von Formamidinen (XXVII). Diese Reaktion ist sowohl auf aromatische als auch auf aliphatische, hydroaromatische und heterocyclische Amine anwendbar (24). Die zwi- schen 84–100% liegenden Ausbeuten beweisen hier wie auch in allen analogen Ringspaltungsreaktionen, daß alle drei C-Atome des *s*-Triazins sich an der Methinylierung beteiligen.

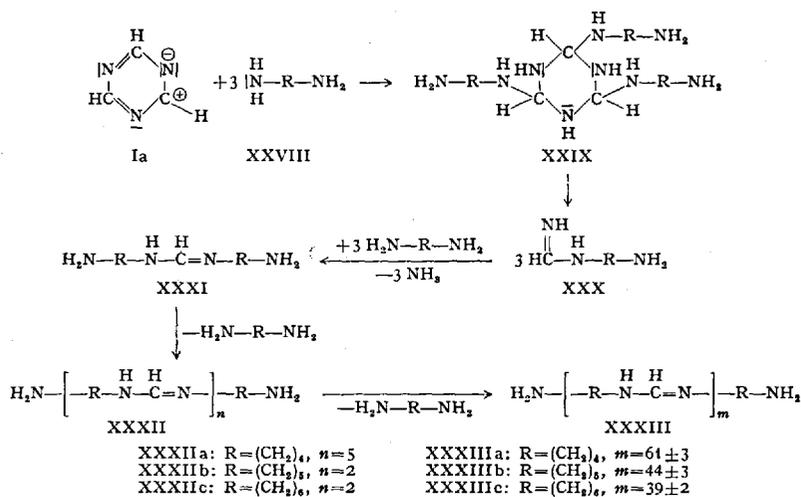


Da die Reaktion von der Entwicklung einer stöchiometrischen Menge NH_3 begleitet ist, die Bildung des letzteren aber nicht mit sekundären und tertiären Aminen möglich ist, gehen diese die Methinylierung nicht ein. Gegenüber bisherigen schärfere Bedingungen erfordernden Methoden zur Darstellung von XXVII mittels Ameisensäure oder ihrer Derivate besitzt die Synthese durch *s*-Triazin entschiedene Vorteile.

Auch das einfachste Amin, Ammoniak, geht diese Reaktion ein (24), doch ist die Anwesenheit von HCl zwecks Abfangens des Formamidin- hydrochlorids angebracht, so daß man in diesem Falle zweckmäßig NH_3 in Form von Ammoniumchlorid einsetzt (27).

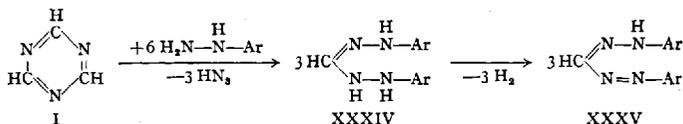
Verwendet man nun als Aminkomponente solche primäre Diamine, bei denen ein intramolekularer Ringschluß aus sterischen Gründen aus- geschlossen ist, muß die Methinylierungsreaktion zwangsläufig zu Poly- meren führen. Daß diese Erwartung gerechtfertigt war, hat sich an den

Beispielen mit Tetramethyldiamin-(1.4) [XXVIII, R = (CH₂)₄], Penta-methyldiamin-(1.5) [XXVIII, R = (CH₂)₅] und Hexamethyldiamin-(1.6) [XXVIII, R = (CH₂)₆] beweisen lassen. Unter dem Primärangriff des nucleophilen Diamins bilden sich über die Zwischenstufen XXIX → XXX die ω,ω'-Diamino-N,N'-dialkylformamide (XXXI), die dann bei Einhalten einer Temperatur von 80° zu niedermolekularen Verbindungen, den Oligoamidinen (XXXII), führen (26). Erhitzt man diese auf 200–210°, so polymerisieren sie sich zu Höhermolekularen, die Polyamidine (XXXIII) benannt worden sind. Diese können auch direkt aus s-Triazin und den Diaminen bei einer Reaktionstemperatur von 200 bis 210° erhalten werden. Die Polyamidine (XXXIII) stellen durchsichtige, schwach gelblich gefärbte plastische Massen dar, die sich in geschmolzenem Zustande in Formen pressen lassen.



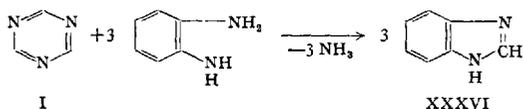
Als Stütze für den hier aufgezeigten Reaktionsmechanismus mag die Tatsache angeführt werden, daß bei Einsatz von p-Phenylendiamin als Aminkomponente sich das Zwischenprodukt XXXI, R = C₆H₄, hat isolieren lassen.

2. Formazane. Organisch monosubstituierte Hydrazine vom Typus des Phenylhydrazins werden von s-Triazin (I) zu Formazanen (XXXV) methinyliert. Als Vorstufe der Bildung von XXXV muß man in dieser Reaktion die Diaryl-formhydrazidhydrazone XXXIV ansehen, die unter freiwilligem Verlust von Wasserstoff in XXXV übergehen (25).

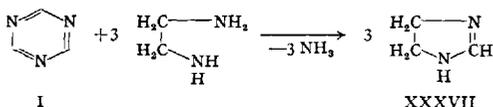


Diese Ringspaltung durch Arylhydrazine ist der bisher einzige beobachtete Fall, daß auch trisubstituierte *s*-Triazine diesen Reaktionsweg eingehen. So liefern das 2.4.6-Trimethyl- und das 2.4.6-Triphenyl-*s*-triazin unter Ringspaltung mittels Phenylhydrazins die entsprechenden *C*-Methyl- bzw. *C*-Phenylformazane (25). Diese neue Formazansynthese gewinnt besondere Bedeutung im Hinblick auf die Überführbarkeit der Formazane in die technisch wichtigen Tetrazoliumsalze.

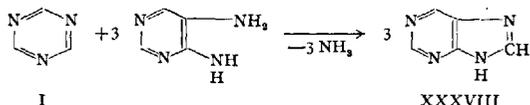
3. Imidazole. Falls Diamine die beiden Aminogruppen in für intramolekularen Ringschluß günstigen Positionen tragen, führt die Methinylierung mittels *s*-Triazins zur Bildung des Imidazolringsystems. So bildet sich aus *s*-Triazin und *o*-Phenylendiamin in 100%iger Ausbeute Benzimidazol (XXXVI) (24).



Als ein Beispiel dafür, daß mit Hilfe des *s*-Triazin-Verfahrens selbst Reaktionen möglich sind, für deren Zustandekommen klassische Methoden versagen, sei die Reaktion von *s*-Triazin mit Äthylendiamin angeführt. In diesem Falle entsteht das bis dahin unbekannte Δ^2 -Imidazolin (XXXVII)¹ (24). Die übliche Methode der Darstellung von Δ^2 -Imidazolin-Derivaten aus Äthylendiamin und Carbonsäuren versagt bei dem Versuche, durch Einsatz von Ameisensäure oder einem ihrer Derivate zum Grundkörper XXXVII zu gelangen.

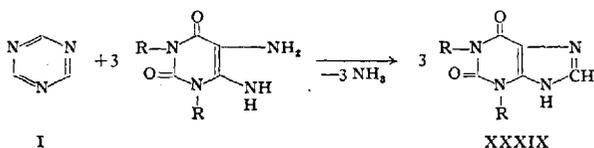


Analog läßt sich die Methinylierung mittels *s*-Triazins auch zur Synthese des Purinstammkörpers (XXXVIII) ausnutzen (25).

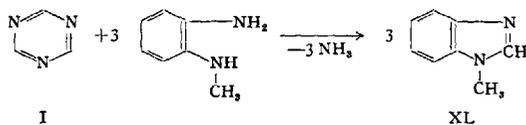


Aber auch kompliziertere Vertreter der Purinreihe sind durch die Ringspaltung des *s*-Triazins zugänglich. Als Beispiele seien das Xanthin (XXXIX, R=H) und das Theophyllin (XXXIX, R=CH₃) angeführt (25).

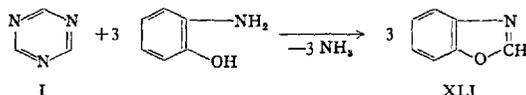
¹ Die hier benutzte Nomenklatur ist in Anlehnung an Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin, gewählt worden.



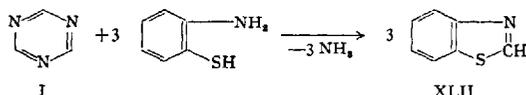
Zwar sind sekundäre Monoamine der Reaktion mit s-Triazin nicht zugänglich, doch reagieren Diamine, die eine primäre und eine sekundäre Aminogruppe in für einen intramolekularen Ringschluß günstiger Stellung tragen, da in diesem Falle ja die Bedingung erfüllt wird, daß eine stöchiometrische Menge NH_3 abgespalten werden kann. So reagiert N-Methyl-o-phenylendiamin mit s-Triazin unter Bildung von 1-Methylbenzimidazol (XL) (25).



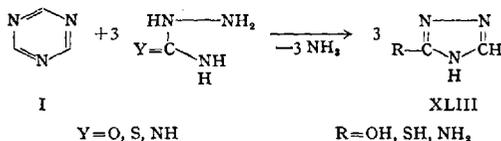
4. Oxazole. Daß nicht nur NH_2 -, sondern auch phenolische OH-Gruppen mit s-Triazin zu reagieren vermögen, läßt sich an dem zu Benzoxazol (XLI) führenden Ringschluß des o-Aminophenols demonstrieren (25).



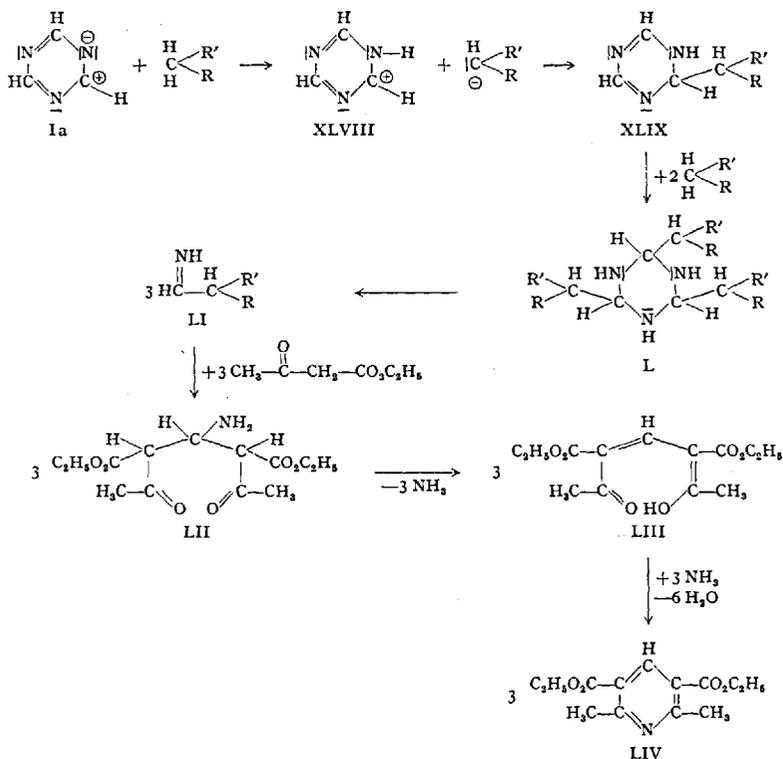
5. Thiazole. Auch Mercaptogruppen können von der Methinylierung durch s-Triazin erfaßt werden. Dieser Reaktionstyp läßt sich z. B. mit der Umsetzung des s-Triazins mit o-Aminothiophenol zu Benzthiazol (XLII) belegen (25).



6. 1.2.4-Triazole. Ringschluß zu 1.2.4-Triazololderivaten (XLIII) erfolgt, wenn s-Triazin auf Verbindungen vom Typ des Semicarbazids, Thiosemicarbazids und Aminoguanidins einwirkt (24).



Zu 1-substituierten 1.2.4-Triazolen (XLV) führt die Reaktion von s-Triazin mit wasserfreiem Hydrazin. Die Triazolbildung vollzieht sich

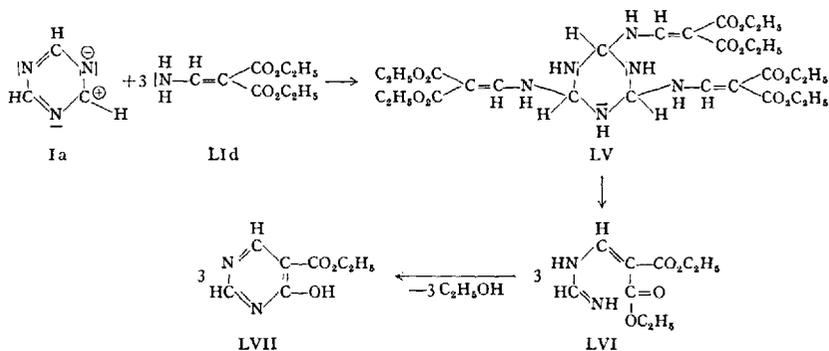


Das hier aufgezeigte Reaktionsgeschehen stellt im Experiment einen Einstufenprozeß dar, indem man einfach s-Triazin zu Acetessigester hinzufügt und das Ganze erwärmt. Der präparative Vorteil dieser Methode gegenüber dem bisherigen ebenfalls mit Acetessigester beginnenden Zweistufenprozeß (49), (59) liegt auf der Hand.

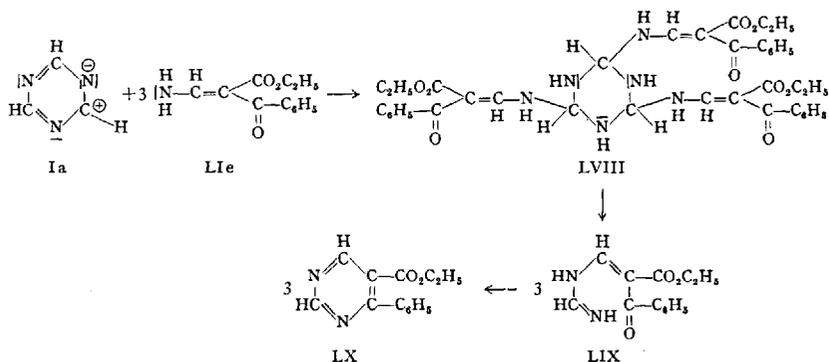
Auch diese Synthese des Pyridinringes ist unter Methylierungen mittels s-Triazins einzureihen, doch unterscheidet sie sich von den Synthesen mit Stickstoffnucleophilen darin, daß das eliminierte NH_3 den Molekülverband nicht verläßt, sondern im letzten Reaktionsschritt den Ringschluß zu LIV bewirkt.

8. Aldimine. Nicht immer setzt sich die Aldiminstufe (LI) mit überschüssiger Methylenkomponente weiter um. Bis jetzt sind sogar mehr Fälle bekannt, in denen LI die Endstufe der Reaktion des s-Triazins mit der aktiven Methylenverbindung darstellt. Das s-Triazin tritt hier also nicht wie bisher als Methylierungsmittel auf, sondern bewirkt eine Aminomethylierung. Diese Reaktionsweise erklärt auch das Ausbleiben der im Grundtyp der Methylierung auftretenden Ammoniakentwicklung. Als Beispiele für Aminomethylierungen mittels s-Triazins

sich die entsprechende Pyrimidinverbindung ausschließlich. So greift also der aus s-Triazin und Malonester intermediär gebildete Aminomethylen-malonester (LI_d) unverändertes s-Triazin an, um das Zwischenprodukt LV zu bilden. Der aus LV durch Ringzerfall entstehende N-Vinylformamidinabkömmling LVI cyclisiert sich nun unter Abspaltung von Alkohol zum 4-Hydroxy-5-carbäthoxy-pyrimidin (LVII) (48).

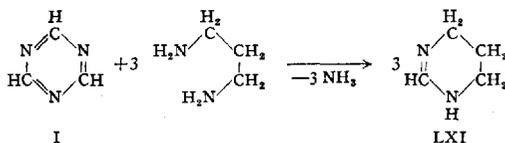


In analoger Weise bildet der in der Primärreaktion von s-Triazin mit Benzoylessigester gebildete Aminomethylen-benzoylessigester (LI_e) über LVIII und LIX das 4-Phenyl-5-carbäthoxypyrimidin (LX).

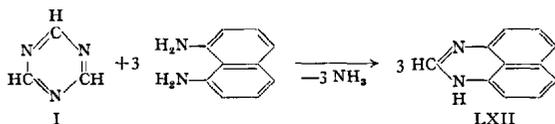


Das s-Triazinverfahren bietet damit dem präparativ arbeitenden Chemiker einen Weg zur direkten Ringsynthese von in 2-Stellung unsubstituierten Pyrimidinderivaten. Derartige Derivate wurden bisher fast ausschließlich auf dem Umwege der Entfernung von in der 2-Stellung des Pyrimidinringes haftenden Substituenten dargestellt, z. B. durch Reduktion von 2-Halogenpyrimidinen (2), Entschwefelung von 2-Mercaptopyrimidinen (1) oder Decarboxylierung von Pyrimidincarbonsäuren-(2) (15). Ein einwandfreier Beweis für die durch das s-Triazinverfahren dargestellten Pyrimidinstrukturen konnte durch eine Gegensynthese von LVII aus Formamidin und Äthoxymethylen-malonester erbracht werden (48).

Mittels *s*-Triazins kann man eine Synthese des Pyrimidinringskelettes auch von solchen Diaminen ausgehend erreichen, in denen die beiden Aminogruppen in geeigneter Weise durch drei C-Atome voneinander getrennt sind. So läßt sich aus *s*-Triazin und Trimethyldiamin-(1.3) das 3.4.5.6-Tetrahydropyrimidin (LXI) erhalten (24).

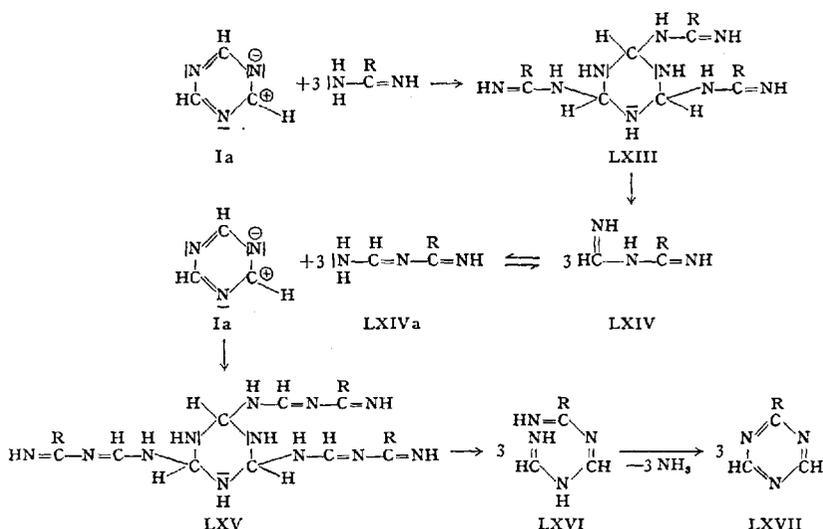


Analog ist der Aufbau von kondensierten Pyrimidinderivaten mit Hilfe von *s*-Triazin möglich, wie am Beispiel der Synthese des Perimidins (LXII) gezeigt werden konnte (24).

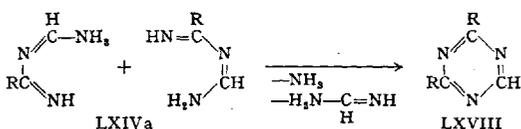


10. *s*-Triazine. Mit der Ringspaltung des *s*-Triazins durch nucleophile Reagenzien vom Typ der Amidine ergibt sich ein sehr aussichtsreicher Weg in die Reihe der bisher größtenteils nur schwer zugänglichen monosubstituierten *s*-Triazine (LXVII). Zu den bis dahin allein dastehenden drei Gruppen monosubstituierter *s*-Triazine, nämlich den 2-Amino-*s*-triazinen (11), (40), dem 2-Phenoxy-*s*-triazin (40) und den 2-Aryl- und 2-Alkyl-*s*-triazinen (20), (30) gesellen sich nunmehr auch *s*-Triazine (LXVII), die einen der folgenden funktionellen Substituenten tragen: CCl_3 , SCH_3 und OCH_3 . Um bei der Darstellung von LXVII gute Ausbeuten zu erreichen, ist es zweckmäßig, von den Salzen der Amidine auszugehen, da die freien Basen nur mäßige Ausbeuten ergeben und außerdem Nebenprodukte, wie 2.4-disubstituierte *s*-Triazine (LXVIII), bilden (57).

Unter Einlagerung des als nucleophile Komponente fungierenden Amidinderivates in *s*-Triazin bildet sich zunächst intermediär LXIII, welches darauf in drei Bruchstücke des aminomethinylierten Körpers LXIV zerfällt. In seiner tautomeren Form LXIVa reagiert dieser nochmals mit unverändertem *s*-Triazin unter Ausbildung des Zwischenproduktes LXV. Letzteres zerfällt nunmehr in das zweifach aminomethinylierte Formamidin LXVI, das schließlich unter Abspaltung von NH_3 das monosubstituierte *s*-Triazinderivat LXVII als Endprodukt dieser Reaktionsfolge bildet. Als Ganzes gesehen verläuft also die Bildung der *s*-Triazinderivate LXVII als eine Kombination einer zu LXIV führenden Aminomethinylierung und einer in LXVII resultierenden Methinylierung.



Der hier gegebene Reaktionsmechanismus macht gleichzeitig das bei der Anwendung freier Amidine beobachtete Auftreten 2,4-disubstituierter s-Triazine (LXVIII) erklärlich, indem zwei Mole des Zwischenproduktes LXIVa unter Austritt der Nebenprodukte Ammoniak und Formamidin miteinander reagieren.

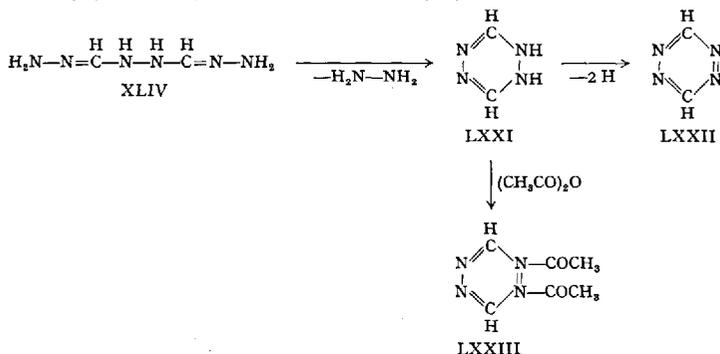


In Erweiterung des hier gezeigten Weges zur Darstellung monosubstituierter s-Triazine kann das bislang nur umständlich oder in mäßiger Ausbeute erhaltene 2-Amino-s-triazin (LXX) (11), (13), (40) nunmehr aus 2-Trichlormethyl-s-triazin (LXIX) (57) nach einem Sonderverfahren zum Ersatze einer CCl_3 - durch eine NH_2 -Gruppe (44) mittels gasförmigen Ammoniaks in N.N-Dimethyl-formamidlösung leicht und in guter Ausbeute erhalten werden (45). Nur auf der Basis von Guanidinium-carbonat läßt sich noch mit Hilfe von Tris-formylamino-methan eine recht glatt verlaufende direkte Ringsynthese von LXX aufbauen (5).

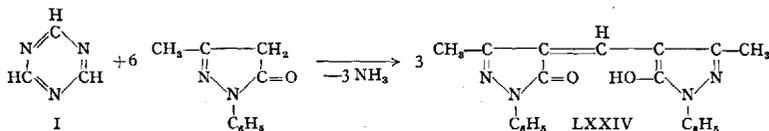


11.1.2.4.5-Tetrazin. Das bei der Reaktion von s-Triazin und Hydrazin entstehende 1,2-Diformylhydrazin-dihydrazon (XLIV) ist eine

recht unbeständige, farblose Substanz, die sich in Gegenwart von Licht allmählich rot färbt. Der dabei außer den beiden bereits beschriebenen Zersetzungsprodukten 4-Amino-1.2.4-triazol (XLV) und 1.2.4-Triazol (XLVII) auftretenden rote Körper ist das 1.2.4.5-Tetrazin (LXXII), welches sich aus XLIV durch Abspaltung von $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ unter Ringschluß über das 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin (LXXI) und Dehydrierung desselben bildet. Die Dihydrostufe LXXI konnte durch die Diacetylverbindung (LXXIII) festgelegt werden (25).



12. Polymethinfarbstoffe. Auf Grund seiner Funktion als eine neuartige Quelle für Methingruppen kann s-Triazin in ausgezeichneter Weise zur Darstellung von Polymethinfarbstoffen eingesetzt werden (47). Im Vergleich zu den bisher üblichen Methoden zur Synthese von Polymethinfarbstoffen verläuft das Verfahren mittels s-Triazins unter wesentlich milderen Bedingungen, und der gebildete Farbstoff fällt oft direkt kristallin an. Die Rolle des nucleophilen Reaktionspartners kann z. B. von der aktiven Methylengruppe in Ketomethylenringen übernommen werden. So kann der aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) bisher mittels Ameisenderivaten, wie Orthoameisensäureester (7), Formamid (4), (41) oder Chloroform (42) erhaltene Polymethinfarbstoff LXXIV nunmehr durch kurzes Kochen mit s-Triazin in Eisessiglösung gewonnen werden.



Aber auch in Fällen, in denen die Orthoestermethode versagt, wie bei Rhodaninabkömmlingen, gelingt die Synthese mit Hilfe von s-Triazin (47). Als ein Beispiel für diesen Verbindungstyp mag die Darstellung des Polymethinfarbstoffes LXXV angeführt werden, der, ausgehend von N-Phenylrhodanin, bisher nur durch Kondensation mit N,N'-Diphenylformamidin (54) oder Formamid (41) zugänglich war.

deren Kochpunkten, eine beträchtliche technische Variationsbreite bietet. Die bisher vorliegenden Ergebnisse deuten aber nur Möglichkeiten an und weisen darauf hin, daß das durch s-Triazin Erreichbare durchaus nicht erschöpft ist. Mit Recht darf vermutet werden, daß das s-Triazin sich eines Tages einen wichtigen Platz unter den Reagentien des präparativ arbeitenden Naturwissenschaftlers erobern wird.

Literatur

1. ANDERSAG, H., u. K. WESTPHAL: Über die Synthese des antineuritischen Vitamins. Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 2035 (1937).
2. ANGERSTEIN, S.: Über 4,6-Dimethylpyrimidin. Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 3957 (1901).
3. BAMBERGER, E., u. W. DIECKMANN: Über eine neue Synthese der Guanamine und den Mechanismus ihrer Bildungsweise. Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 534 (1892).
4. BETTI, M., e C. M. MUNDICI: Sopra una reazione di condensazione dei pirazoloni. Gazz. chim. ital. **36**, I, 185 (1906).
5. BREDERECK, H., R. GOMPPER, H. G. v. SCHUH u. G. THEILIG: Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie II. — 16. Synthesen mit Säure-amiden, insbesondere mit Formamid. Angew. Chem. **71**, 753 (1959).
6. BURGER, A., and E. D. HORNBAKER: Some Reactions in the 1,3,5-Triazine Series. J. Amer. chem. Soc. **75**, 4579 (1953).
7. CLAISEN, L.: Untersuchungen über die Oxymethylenverbindungen. — Über die Oxymethylen- und Methenyl-derivate des Acetessigäthers, des Acetylacetons und des Malonsäureäthers. Liebigs Ann. Chem. **297**, 1 (1897).
8. — u. F. MATTHEWS: Über die Verbindungen der Blausäure mit Chlor- und Bromwasserstoff. Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 308 (1883).
9. CRAMER, F., K. PAWELZIK u. J. KUPFER: Darstellung von 1,3,5-Triazin aus Imidoestern. Angew. Chem. **68**, 649 (1956).
10. DAINS, F. B.: Über die Darstellung und Reaktionen von Formamidderivaten. Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2496 (1902).
11. DIELS, O.: Zur Kenntnis der Cyanurverbindungen. Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 691 (1899).
12. —, u. M. LIEBERMANN: Über einige neue Cyanurverbindungen. Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 3191 (1903).
13. ENGLISH, J. P., and J. H. PADEN: 2-Amino-1,3,5-triazine. U.S.-Pat. 2 334 162 (1943).
14. FERGUSON, L. N.: The Synthesis of Aromatic Aldehydes. Chem. Rev. **38**, 243 (1946).
15. GABRIEL, S., u. J. COLMAN: Über das Pyrimidin. Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 1525 (1899).
16. GAUTIER, A., u. H. GAL: Über einige neue Verbindungen der Cyanwasserstoffsäure. Liebigs Ann. Chem. **138**, 36 (1866).
17. GATTERMANN, L., u. K. SCHNITZPAHN: Über die Konstitution des Sesquichlorhydrates der Blausäure und dessen synthetische Verwendung. Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 1770 (1898).
18. GAUTIER, A.: De Nitriles Des Acides Gras. Ann. chim. phys. [4] **17**, 412 (1869).
19. GOUBEAU, J., E. L. JAHN, A. KREUTZBERGER and C. GRUNDMANN: Triazines. X. The Infrared and Raman Spectra of 1,3,5-Triazine. J. phys. Chemistry **58**, 1078 (1954).

20. GRUNDMANN, C., and E. KOBER: Triazines. XV. The Conversion of Chloro-s-triazines into their Parent Compounds, s-Triazine and 2-Methyl-s-triazine. *J. org. Chemistry* **21**, 641, 1392 (1956).
21. —, and A. KREUTZBERGER: 1,3,5-Triazine. *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 632 (1954).
22. — — Triazines. IX. 1,3,5-Triazine and its Formation from Hydrocyanic Acid. *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5646 (1954).
23. — — Triazines. XI. Some Reactions of 1,3,5-Triazine. *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 44 (1955).
24. — — Triazines. XIII. The Ring Cleavage of s-Triazine by Primary Amines. A New Method for the Synthesis of Heterocycles. *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 6559 (1955).
25. — — Triazines. XIX. Some Reactions of s-Triazine with Hydrazine and its Organic Derivatives. *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2839 (1957).
26. — — Triazines. XX. s-Triazine as a New Co-reactant in Polymer Synthesis. *J. Polymer Science* **38**, 425 (1959).
27. —, and R. RÄTZ: Triazines. XVI. A New Synthesis for 1,2,4-Triazoles. *J. org. Chemistry* **21**, 1037 (1956).
28. —, u. H. SCHRÖDER: Über Triazine. VIII. Mitteilung. Versuche zur Darstellung von Nitrocyan und Nitro-triazinen. *Chem. Ber.* **87**, 747 (1954).
29. — — u. W. RUSKE: Über Triazine. XII. Mitteilung. Eine neue Bildungsweise des 1,3,5-Triazins. *Chem. Ber.* **87**, 1865 (1954).
30. —, H. ULRICH u. A. KREUTZBERGER: Über Triazine. IV. Mitteilung. Phenyl-triazin. *Chem. Ber.* **86**, 181 (1953).
31. —, u. G. WEISSE: Über Triazine. II. Mitteilung. Trimethyltriazin. *Chem. Ber.* **84**, 684 (1951).
32. HAMER, F. M.: A General Method for the Preparation of Carbocyanine Dyes. *J. chem. Soc. (Lond.)* **1927**, 2796.
33. — Reduction of the Carbocyanines. *J. chem. Soc. (Lond.)* **1925**, 211.
34. HINKEL, L. E., E. E. AYLING and J. H. BEYNON: Studies on Hydrogen Cyanide. Part V. Reactions of Iminoformylcarbylamine. *J. chem. Soc. (Lond.)* **1935**, 674.
35. —, and R. T. DUNN: Studies on Hydrogen Cyanide. Part II. The Compounds formed by the Action of the Hydrogen Halides on Hydrogen Cyanide. *J. chem. Soc. (Lond.)* **1930**, 1834.
36. —, and T. I. WATKINS: Studies on Hydrogen Cyanide. Part XIV. Formamido-dichloride. *J. chem. Soc. (Lond.)* **1944**, 647.
37. —, and R. P. HULLIN: Studies on Hydrogen Cyanide. Part XVI. The Constitution of the "Sesquichloride". *J. chem. Soc. (Lond.)* **1949**, 1033.
38. —, and T. I. WATKINS: Studies on Hydrogen Cyanide. Part XI. The Constitution of the Double Compound of Hydrogen Cyanide and Aluminium Chloride. *J. chem. Soc. (Lond.)* **1940**, 407.
39. —, and R. T. DUNN: The Double Compound of Aluminium Chloride with Hydrogen Cyanide. *J. chem. Soc. (Lond.)* **1931**, 3343.
40. HIRT, R., H. NIDDECKER u. R. BERCHTOLD: Synthesen mit Cyanursäurechlorid. *Helv. chim. Acta* **33**, 1365 (1950).
41. HÜNIG, S.: Über die Bildung von Methinbrücken durch Formamid. II. Oxonole. *Liebigs Ann. Chem.* **574**, 106 (1951).
42. KNORR, L.: Synthetische Versuche mit dem Acetessigester. III. Mitteilung. Überführung des Acetessigesters in Pyrazolderivate. *Liebigs Ann. Chem.* **238**, 184 (1887).
43. KÖNIG, W., u. W. MEIER: Über Thio- und Oxocyanine. 6. Mitteilung über Cyaninfarbstoffe. *J. prakt. Chem.* [2] **109**, 342 (1925).

44. KREUTZBERGER, A.: Reactions of Trichloromethyl-1.3.5-triazine Derivatives with Amines. *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2629 (1957).
45. — Nucleophilic Polymerization of Heterocycles. *Advances in Chemistry Series (American Chemical Society)* **34**, 208 (1962).
46. — Unveröffentlicht. Den National Institutes of Health in Bethesda, Maryland, U.S.A., möchte der Autor an dieser Stelle für die Zusammenarbeit bei den am s-Triazin durchgeführten physiologischen Untersuchungen seinen verbindlichsten Dank aussprechen.
47. — Manuskript im Druck.
48. —, and C. GRUNDMANN: Triazines. XXIII. The Reaction of s-Triazine with Active Methylene Compounds. *J. org. Chemistry* **26**, 1121 (1961).
49. MEYER, H., u. H. TROPSCH: Über Dinicotinsäure und deren Abbau zu β . β' -Diaminopyridin und über das α . α' -Diaminopyridin. — Vierte Mitteilung über Diamine der Pyridinreihe. *Monatsh. Chem.* **35**, 208 (1914).
50. MICHAEL, A., u. H. HIBBERT: Über Desmotropie und Merotropie. Fünfte Abhandlung. Zur Konstitution des Cyanwasserstoffs. *Liebigs Ann. Chem.* **364**, 70 (1909).
51. MÜLLER, E.: Neuere Anschauungen der organischen Chemie, S. 439—440. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1957.
52. NEF, J. U.: Über das zweiwertige Kohlenstoffatom. (Dritte Abhandlung.) Die Chemie des Cyans und des Isocyans. *Liebigs Ann. Chem.* **287**, 265 (1895).
53. OCHIAI, E., u. M. KARI: Polarisation in heterocyclischen Ringen mit aromatischem Charakter. III. Polarisation im Pyrimidinring. *J. pharm. Soc. Japan* **59**, 18 (1939).
54. OGATA, T., R. TANNO u. K. NISHIDA: Naphthenon-Sensibilisierungsfarbstoffe. 1. Mitteilung. *Repts. Sci. Research Inst. (Japan)* **28**, 259 (1952).
55. ROSENHAUER, E., u. F. BARLET: Über die Synthese von Carbopyridin-cyaninen. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **62**, 2724 (1929).
56. SCHAEFER, F. C., I. HECHENBLEIKNER, G. A. PETERS and V. P. WYSTRACH: Synthesis of the sym-Triazine System. I. Trimerization and Cotrimerization of Amidines. *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 1466 (1959).
57. —, and G. A. PETERS: Synthesis of the sym-Triazine System. II. Preparation of Monosubstituted sym-Triazines by Reaction of sym-Triazine with Amidines. *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 1470 (1959).
58. SIEGEL, L. A., and E. F. WILLIAMS: s-Triazine. I. The Unit Cell. *J. chem. Physics* **22**, 1147 (1954).
59. SINGER, A., and S. M. McELVAIN: 2.6-Dimethylpyridine (2.6-Lutidine). *Org. Syntheses, Coll. Vol. II*, p. 214. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1943.
60. SMOLIN, E. M., and L. RAPOPORT: s-Triazines and Derivatives, S. 7. New York: Interscience Publishers Inc. 1959.
61. STEPHEN, H.: A New Synthesis of Aldehydes. *J. chem. Soc. (Lond.)* **1925**, 1874.
62. TSCHITSCHIBABIN, A., u. O. SEIDE: Eine neue Reaktion der Verbindungen, welche den Pyridinring enthalten. *J. russ. phys.-chem. Ges.* **46**, 1216 (1914).
63. WEDDIGE, A.: Über die Cyankohlensäure, deren Äther und Derivate derselben. *J. prakt. Chem. [2]* **10**, 212 (1874).
64. WIELAND, H.: Zur Kenntnis der Nitriloxyle (II). *Ber. dtsh. chem. Ges.* **42**, 803 (1909).
65. WILLSTÄTTER, R., u. T. WIRTH: Über Thioformamid. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **42**, 1915 (1909).

(Abgeschlossen im Oktober 1962)