

Chemie der Geruchs- und Geschmacksstoffe

Dr. G. Ohloff

Forschungslaboratorium der Firmenich et Cie., Genf (Schweiz)

Inhalt

I. Einleitung	185
II. Die graue Ambra	186
1. Die Riechstoffe der grauen Ambra	187
2. Riechstoffe vom Ambra-Typus ^{o)}	190
3. Synthese bedeutender Ambra-Riechstoffe und Riechstoffe vom Ambra-Typus	193
a) Monocyclische Reihe	193
b) Bicyclische Reihe	195
c) 1.1-Dimethyl-octalin-Reihe	196
III. Moschus, Zibet, Moschuskörneröl und Angelika-Wurzelöl	198
1. Moschus-Riechstoffe	198
2. Riechstoffe vom Moschus-Typus ^{o)}	200
Natürliche Moschusverbindungen als Riechstoffmodelle	
3. Synthese von Moschus-Riechstoffen und Riechstoffen vom Moschus- Typus	204
4. Riechstoffe mit moschus-ähnlichen Dufteigenschaften ^{o)}	209
a) Synthese der sich vom Indan und Tetralin ableitenden Riechstoffe mit moschus-ähnlichen Dufteigenschaften	211
IV. Sandelholz-Öl	212
1. Sandelholz-Riechstoffe	212
2. Riechstoffe vom Sandelholz-Typus ^{o)}	212
3. Konstitution und Sandelholzgeruch	213
4. Synthese der Riechstoffe vom Sandelholz-Typus	214
V. Chemisch einheitliche Aromastoffe als riechendes und schmeckendes Prinzip von ätherischen Ölen, sowie Nahrungs- und Genußmitteln	215
1. Synthesen chemisch einheitlicher Duft- und Aromastoffe	228
VI. Literatur	240

I. Einleitung

Die Riechstoffchemie ist seit jeher eng mit der Chemie der Naturstoffe verbunden gewesen und datiert daher in die Anfänge der organischen Chemie überhaupt. Als gemeinsame Rohstoffquelle dienten die ätherischen Öle, sowie pflanzliche und animalische Extrakte oder Nahrungs- und Genußmittel.

In der zweiten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts begann man mit der Isolierung von Riechstoffen aus Naturstoffgemischen oder man verwendete riechende Verbindungen, die dem organischen Chemiker während seiner synthetischen Arbeiten mehr oder weniger zufällig in die Hände fielen.

Mit der Synthese der Jonone (Veilchenriechstoffe) aus Citral (Aldehyd aus Citronenöl) durch *Tiemann* und *Krüger*³⁸⁰⁾ a) im Jahre 1893 begann man mit dem gezielten Aufbau natürlicher Geruchsstoffe oder entsprechender Derivate durch Abwandlung natürlicher Vorbilder.

Die zweite Phase dieser Entwicklung leitete *Ruzicka* mit seiner Schule^{285, 287)} im Jahre 1926 durch die Entdeckung der macrocyclischen Ringketone ein.

Seit 10 Jahren ist die Chemie der leichter flüchtigen Naturstoffe durch Anwendung der *Gaschromatographie* und anderer moderner Isolierungsmethoden in einer stürmischen Entwicklung begriffen. In Verbindung mit den neuen Möglichkeiten der Konstitutionsaufklärung, wie etwa der Kernresonanz- und Massenspektrometrie, hat man in dieser Dekade mehr Informationen über die Zusammensetzung von Naturstoff- oder Synthesegemischen erhalten als in den 60 Jahren davor.

Extrem schwierige Probleme, wie etwa die Zusammensetzung des Zigarettenrauches³⁹¹⁾ konnten durch Kombination von Gaschromatographie und Massenspektrometrie in Angriff genommen werden. Im Kaffee-Aroma hat man bisher 226 Komponenten der verschiedensten organischen Verbindungsklassen dadurch identifizieren können, daß man alle modernen Mittel der Isolierungstechnik, der chemischen Konstitutionsermittlung und der Synthese gleichzeitig einsetzte^{140, 366)}. Einen kurzen Einblick in die Vielfalt der Probleme der Aroma-Forschung und die bisher erzielten Resultate gewinnt man aus einer Auswahl von Referaten^{22, 141, 231, 332)}.

Von der fast unübersehbaren Vielzahl der Verbindungen, die man aus Wachsen, Harzen, Extrakten, ätherischen Ölen, Früchtekonzentraten und Nahrungsmitteln bisher isolieren konnte, verkörpern nur ein Bruchteil davon den typischen Geruch oder Geschmack ihrer Spezies. Noch weniger Riech- und Aromastoffe haben einen Anstoß zur Weiterentwicklung dieses Arbeitsgebietes gegeben. Über diese besondere Klasse von Naturstoffen jedoch soll hier im folgenden berichtet werden.

II. Die graue Ambra

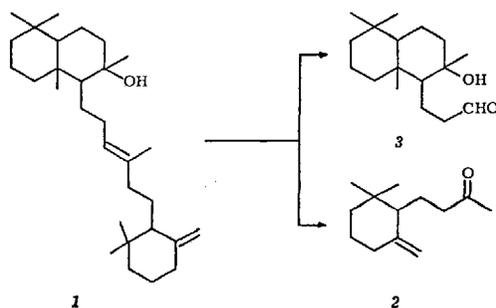
Ambra^{209, 350)}, ein pathologisches Stoffwechselprodukt des Pottwals (*Physeter macrocephalus* L.), zählt zu den kostbarsten Drogen des Tier-

a) Den Stand der Entwicklung dieses Gebietes vgl. ³¹⁾.

reichs und zu den ältesten Ingredienzen der Parfümerie. Schon im Altertum diente sie kultischen Zwecken und wurde neben wohlriechenden Harzen zu Ehren von Aphrodite und Venus verbrannt. Die stimulierende und aphrodisierende Wirkung der Droge scheint bis in die Neuzeit ihr Interesse bewahrt zu haben^{9, 87, 171, 233, 377}.

Die qualitativ besten Stücke der wachsartigen grauen Ambra (Ambra grisea¹⁵⁰ b)) besitzen einen Geruch nach feuchtem, moosbedecktem Waldboden²⁰⁹, der von einer kräftigen Tabaknote¹⁸⁹ und einem balsamischen¹⁷¹, an Sandelholz erinnernden Duft begleitet ist. Außerdem kann man einen schwach dumpfen²⁰⁹ Geruch nach gewissen Arten von Seetang und Meerwasser¹⁸⁹ wahrnehmen. Die warme animalische Note¹⁷⁰ erinnert wiederum an Moschus⁹, wobei die fäkalisches Komponente¹⁸⁹ nur sehr schwach anklingt.

Das riechende Prinzip der grauen Ambra macht nur 0,13–0,5% der Anteile an der Droge aus³⁰⁰. Es soll nach einer Hypothese¹⁸⁹ durch eine Autoxydation seines geruchlosen Hauptbestandteils Ambrein (1)^{190, 191, 291} entstehen und zwar in Verbindung mit Licht, katalysiert durch die im Substrat vorhandenen Kupferspuren und dem in den Wellen angereicherten Sauerstoff. Dies würde mit der parfümistischen Beobachtung übereinstimmen, daß äthanolische Ambra-Infusionen einen monatelangen Reifeprozess durchmachen müssen, welcher durch Zugabe von Wasserstoffperoxyd-Lösungen wesentlich beschleunigt werden kann³⁶⁸.



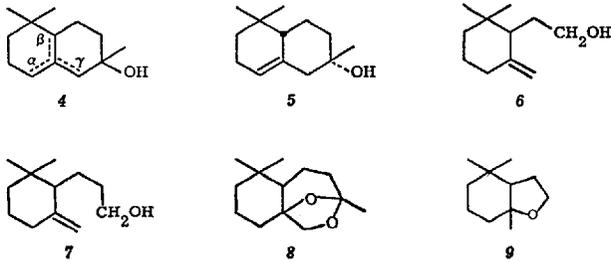
1. Die Riechstoffe der grauen Ambra

Die mehr als sechs wichtigsten Duftnuancen, die der grauen Ambra zu eigen sind, ließen erwarten, daß ihr riechendes Prinzip aus einem komplexen Gemisch verschiedener Verbindungstypen besteht. So mußte ihre Erforschung für die moderne Riechstoffchemie von fundamentaler Bedeutung sein.

b) Offizinell im Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch VI.

Das schwierige Problem wurde durch die Zusammenarbeit von drei Arbeitskreisen, nämlich denjenigen um *L. Ruzicka* (Zürich), *E. Lederer* (Paris) und *M. Stoll* (Genf) unter dem Patronat der Firma Firmenich (Genf) seiner Lösung einen großen Schritt näher gebracht³⁵⁰. Es konnten dabei eine Reihe neuer Typen von Verbindungen entdeckt werden, die in reiner Form oder als Gemische die Palette des Parfümeurs bereichert haben. Dank der neuen Erkenntnisse verfügen wir heute über eine praktisch vollständige Rekonstitution des kostbaren Naturproduktes. Weiterhin gaben ihre Komponenten als Modelle reiche Anregungen für weitere Synthesen von Riechstoffen des Ambra-Typus^{o)} und förderten den Fortschritt organoleptischer Studien^{25, 351}.

Dihydro- γ -jonon (2) als der Vertreter des monoterpenoiden Molekülteils von 7 wurde aus den wasserdampfflüchtigen Bestandteilen der grauen Ambra in reiner Form gewonnen³⁰⁰. Es erwies sich mit dem KMnO_4 -Abbauprodukt des Triterpenes Ambrein (1) als identisch^{190, 191, 291}. Während die γ -Verbindung eine der charakteristischsten Geruchsnoten repräsentiert und für das Zustandekommen der Ambra-Note mitverantwortlich ist, besitzen die bekannten α - (46) bzw. β -Verbindungen einen cedernartigen Geruch³⁰⁰. Dihydro- γ -jonon (2) geht in Gegenwart von Säure in ein Gemisch der doppelbindungsisomeren tert. Alkohole der Octalin-Reihe über, die als Ambrinole 4³⁵⁸) bekannt wurden. Der Geruch



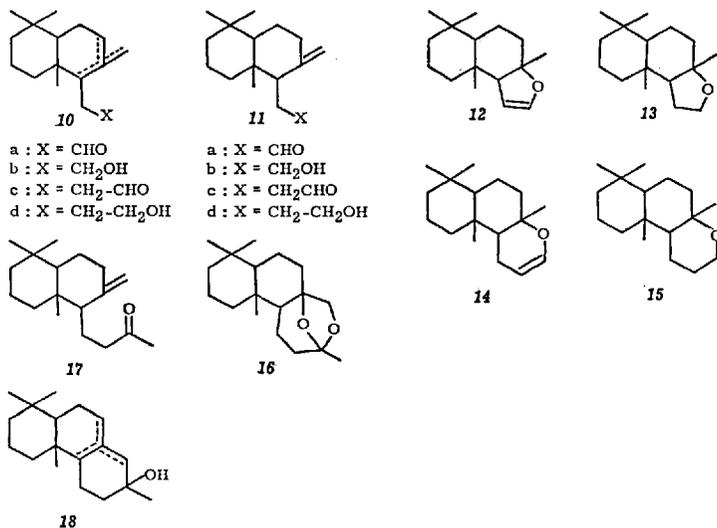
^{o)} Es werden Ambra-Riechstoffe von Riechstoffen vom Ambra-Typus unterschieden⁽³¹¹⁾, S. 421: Schlußbetrachtungen).

Wir schlagen vor, diese Definition in entsprechendem Sinne auch auf andere Riechstoffgruppen zu erweitern. Auf diese Weise lassen sich die genuinen Riechstoffe von Verbindungen mit davon abgewandelter chemischer Struktur (Typus) — aber gleichen oder nahe verwandten Dufteigenschaften — unterscheiden. Als dritte Kategorie sollen Verbindungen mit dem Adjektiv „ähnlich“ bezeichnet werden, die keinerlei strukturelle Verwandtschaft mit den beiden anderen besitzen, jedoch ihren Duftcharakter aufweisen. In der vorliegenden Arbeit hat man danach zu unterscheiden:

*Moschus*riechstoffe von Riechstoffen vom *Moschus*-Typus und Riechstoffen mit *moschus*-ähnlichen Dufteigenschaften und *Sandelholz*-Riechstoffe von Riechstoffen vom *Sandelholz*-Typus.

des Gemisches wird als warm und ambra-artig beschrieben und erinnert weiterhin an eine Mischung aus Erde und Schimmel. Seine Ambra-Note ist noch in großer Verdünnung (1⁰/₀₀) wahrnehmbar. Das natürliche Vorkommen von Ambrinol 4 ist ungewiß^{8, 325}). Unter den fünf möglichen Ambrinolen der α - und β -Reihe wurden größte geruchliche Unterschiede festgestellt⁸). Den stärksten ambra-ähnlichen Charakter besitzt das α -Isomere 5 mit definierter Stereochemie.

Zu weiteren Ambra-Riechstoffen dieser Reihe zählt man γ -Cyclohomogeraniol 6 und sein Homologes 7, von denen 6 im Naturprodukt gefunden wurde³²⁵). Die entsprechenden Aldehyde weisen eine camphrige Note^{325, 327}) auf. Die sich von 2 und 6 ableitenden cyclischen Äther, nämlich das interne Acetal 8³¹⁴) und die Epoxy-Verbindung 9³²⁷) besitzen einen angenehmen Ambrageruch. Als Inhaltsstoffe der grauen Ambra sind sie nicht bekannt, ihre natürliche Existenz jedoch möglich. Sie gehören daher noch zur Gruppe der Riechstoffe vom Ambra-Typus³.



Vom bicyclischen Teil des Ambrein-Moleküls 7^{190, 191, 291}) leiten sich eine Anzahl wichtiger Ambra-Riechstoffe und Riechstoffe vom Ambra-Typus³ ab, die formal als Homologe der monocyclischen Verbindung 2 bzw. den bicyclischen Komponenten 4–9 aufgefaßt werden können. Das dem Dihydro- γ -jonon 2 entsprechende Keton 17 selbst ist geruchlos³¹⁴), während vom tricyclischen Alkohol 18 keine organoleptischen Erfahrungen vorliegen. Demgegenüber besitzen alle doppelbindungsisomeren Aldehyde und Alkohole der Bicyclo-homofarnesyl-

reihe *10a–d* Ambrageruch³⁵⁵). Er tritt beim γ -Bicyclo-homofarnesal *11a* und dem entsprechenden Alkohol *11b* am stärksten ausgeprägt und am intensivsten auf²³⁸). Eine bedeutende Rolle am Zustandekommen des komplexen Ambrageruches spielen die cyclischen Äther *12–15*^{25, 298, 315, 355, 356}). Dabei kann man sich Enoläther *14* direkt aus Ambrein *1* auf dem Wege über den entsprechenden Hydroxyaldehyd *3* entstanden denken. In sehr reinem und frisch zubereitetem Zustand riechen die kristallisierten Verbindungen *12–16* nur schwach. Ihr Ambraduft entwickelt sich mit der Zeit besonders in verdünnten Lösungen^{315, 356}).

Das intramolekulare Acetal *16*³¹⁵), das in bezug auf die Sauerstoffsubstituenten in zwei diastereomeren Formen vorkommt, ist eine besonders interessante Verbindung, die bisher unter den Inhaltsstoffen der grauen Ambra nicht gefunden werden konnte und daher zu den Riechstoffen vom Ambra-Typus⁹) gezählt wird. Mit seinen 19 Kohlenstoffatomen liegt es an der Grenze der geruchlichen Wahrnehmung³⁵¹). Es erscheint für einen gewissen Personenkreis geruchlos, während ihn andere als einen extrem stark riechenden Körper empfinden³¹¹). Dabei weist der anosmische Effekt der beiden Diastereomeren *16* eine Spezifität auf³¹¹). Weiterhin zeichnen sie sich durch hohe Fixierkraft aus. Eine 1-proz. äthanolische Lösung auf einen Riechstreifen gebracht, kann noch nach mehreren Monaten der Luft ausgesetzt deutlich und ohne Geruchsveränderung wahrgenommen werden.

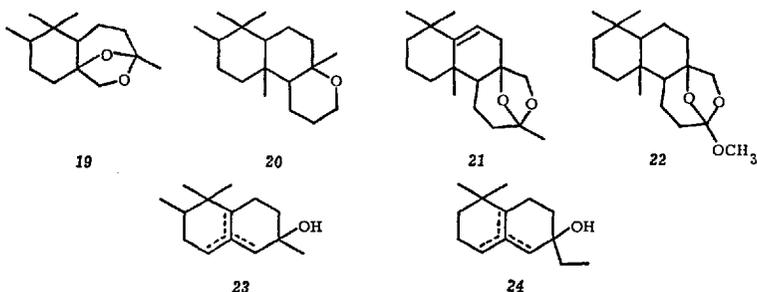
Das sich vom Dihydro- γ -jonon (*2*) ableitende und *16* entsprechende interne Acetal *8* weist ebenfalls den charakteristischen Ambrageruch auf, der bei dem niedrigmolekularen Produkt überraschenderweise bedeutend schwächer ausfällt³¹⁵).

2. Riechstoffe vom Ambra-Typus⁹)

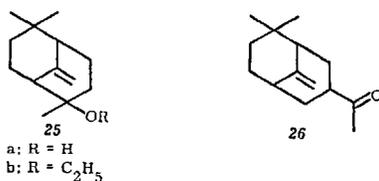
Die verschiedenen Typen von Ambra-Riechstoffen regten schon bald nach dem Bekanntwerden ihrer Struktur zum organoleptischen Studium und damit zur Synthese ähnlich gebauter Verbindungen an. So steht das in 2-Stellung durch eine Methylgruppe substituierte interne Acetal *19*³¹⁵) der unsubstituierten Verbindung *8* in geruchlicher Hinsicht sehr nahe. Demgegenüber besitzt der cyclische Äther *20* eine fruchtartige Note^{412, 413}). Einen Unterschied im Geruch zeigt ebenso das intramolekulare Dehydroacetal *21*^{136, 309}) von seiner Muttersubstanz *16*. Demgegenüber besitzt das Trioxyd *22* einen holzig-ambraartigen Geruch, der in der Qualität und Intensität demjenigen des internen Acetals *16* entspricht. Allerdings gilt das bemerkenswerterweise nur für eines der beiden Diastereomeren⁹⁷).

Die einfachen homologen Ambrinole *23* und *24* weichen in ihrem Geruch stark von der Muttersubstanz *4* ab, obwohl sich ihre homologen

Ausgangsverbindungen, nämlich das Dihydro- γ -jonon (2) und z.B. n-Methyldihydro- γ -jonon nicht wesentlich voneinander unterscheiden³⁵⁹⁾.

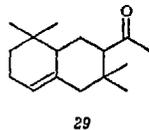
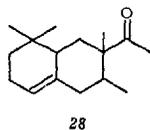
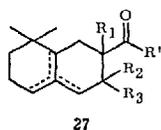


Als isomere Ambrinole 4 können die diastereomeren Verbindungen 25 mit verbrückter Anordnung ihres Kohlenstoffgerüsts aufgefaßt werden. Der Geruch der Alkohole 25a als auch ihre entsprechenden Äthyläther 25b wird als holzig-ambräartig beschrieben³⁶⁵⁾. Sie dienen als Prototyp für eine Serie neuer Riechstoffe, die durch das bicyclische Keton 26 repräsentiert werden²³⁴⁾.

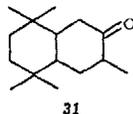
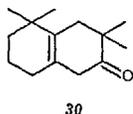


Es sind alle vier stereoisomeren cyclischen Äther 13 bekannt, die sich vom trans-Dekalinsystem ableiten^{192, 357)}. Dabei besitzt das Oxyd mit der Konfiguration des Sclareols (55) den stärksten Ambrageruch, während das diastereomere mit 8-epi-Struktur³⁵⁷⁾ ähnlich, jedoch schwächer riecht. Die vom „unnatürlichen“ Sclareol (9-epi-Struktur 55) abgeleiteten Oxyde³⁶⁵⁾ unterscheiden sich in ihrer Nuance relativ stark von denjenigen der „natürlichen Reihe“.

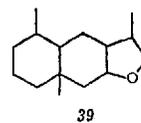
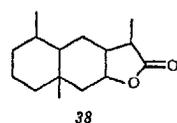
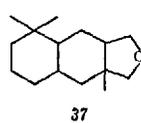
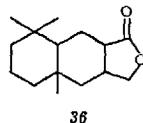
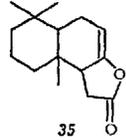
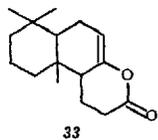
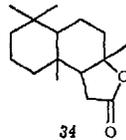
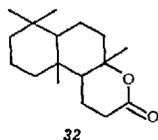
Das Ambrinol (4) regte zu einer Serie von Untersuchungen in der 1,1-Dimethyloctalinreihe an, wobei eine große Anzahl neuer Riechstoffe^{235, 236, 240)} aufgefunden werden konnte, die sich durch die allgemeine Formel 27 beschreiben lassen. Als gemeinsames Geruchscharakteristikum erkennt man bei allen Verbindungen vom Typ 27 eine vom Substitutionsgrad abhängige sandelholzartige Grundnote. Bei dem am Ring



unsubstituierten Keton 27 ($R' = \text{CH}_3$; $R_1, R_2 + R_3 = \text{H}$) dominiert eine schwere Veilchennote. Methylgruppen in Nachbarschaft zur funktionellen Gruppe von 27 bewirken eine Geruchsvertiefung in Richtung harzartiger Gerüche wie Olibanum mit ambra-artigem Unterton. Hier stehen besonders die beiden Methylketone mit der α -Doppelbindung 28 und 29 hervor. Die Ester dieser Reihe 27 ($R' = -\text{OR}$) besitzen eine modrige warme Note mit einem Anklang an Zibet. Auch hier ist wiederum die α -Verbindung 27 ($R' = \text{OCH}_3$; $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 + R_3 = \text{H}$) oder aber das sich davon ableitende tricyclische Lacton den übrigen Isomeren überlegen.



Zur prinzipiell gleichen Reihe gehören die beiden Ketone 30⁴⁹⁾ und 31¹⁶⁴⁾. Die strukturelle Verwandtschaft von 31 zu Versalide⁸ bzw. Verbindung 138 spiegelt sich in ihrem ähnlichen moschusartigen Geruch wieder.



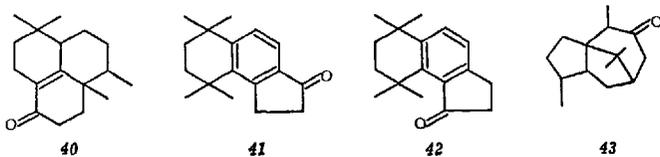
Der charakteristische Ambra-Geruch der vom geruchlosen Ambreino-
lid (32) und seinem Homologen 34 ableitbaren cyclischen Äther 12–15
hat ebenfalls eine Reihe von Arbeiten in dieser Richtung stimuliert.

Die Enollactone 33 und 35 werden, obwohl sie wie ihre Analoga 32
und 34 geruchlos sind, gewissen Tabaksorten in Konzentrationen von
ungefähr 0,01 bis 0,1% ihres Gewichtes als Aromaverstärker zugesetzt.

In einer Menge von etwa 0,7 mg auf eine Zigarette aus schwach aro-
matischem Virginia-Tabak erzeugt das Additivum beim Raucher die
Vorstellung von strengem Orient-Tabak²⁰⁴⁾. Hier werden durch pyro-
lytisch induzierte Prozesse noch unbekannter Art aus geruchlosen
Vorläufern Riechstoffe entwickelt. Zu den bekannten Tabak-Additiven
gehört ebenso das gesättigte Lacton 34³²¹⁾. Ambra als Tabakzusatz ist
schon seit langem bekannt⁹⁾.

Schon eine geringfügige Strukturänderung ihres Kohlenstoffgerüsts
kann das Auftreten eines Geruches bei den Lactonen bewirken. So besitzt
36 eine ambra-ähnliche Note^{25, 108)}. Beim Tetrahydroalantolacton 38
ist die Grenze deutlich aufgezeigt worden, denn lediglich das bei 71°
schmelzende Diastereomere weist einen Geruch auf¹²⁾ und zwar eine
stark holzige Note der Ambrarichtung, wie er bestimmten Abbauproduk-
ten des Sclareols (55) anhaftet.

Die Tetrahydrofuran-Derivate 37^{25, 108)} und 39¹²⁾ sind Riechstoffe
vom Ambra-Typus.



Die säurekatalysierte Umwandlung⁸⁴⁾ vom Ambreino-
lid (32) führt zu einem tricyclischen Keton mit der Struktur 40⁶⁸⁾, dem ein Geruch
nach Ambra und Moschus anhaftet. Der aromatische Charakter eines der
drei Ringe in einem ähnlich gebauten Keton wie in 41⁷⁶⁾ verschiebt die
Geruchsempfindung ganz auf die Seite von Moschus. Die isomere Ver-
bindung 42 ist dagegen bemerkenswerterweise geruchlos.

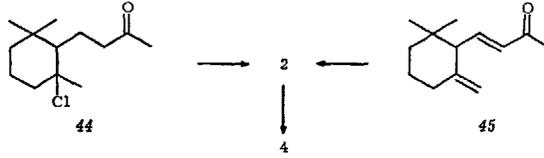
Ohne Analogie zu einem der behandelten Modelle ist das vom tricycli-
schen Sesquiterpen Patchoulen abstammende Patchoulion (43)<sup>63, 64,
67, 113)</sup>. Es weist einen kräftigen Ambrageruch auf.

3. Synthese bedeutender Ambra-Riechstoffe und Riechstoffe vom Ambra-Typus

a) Monocyclische Reihe

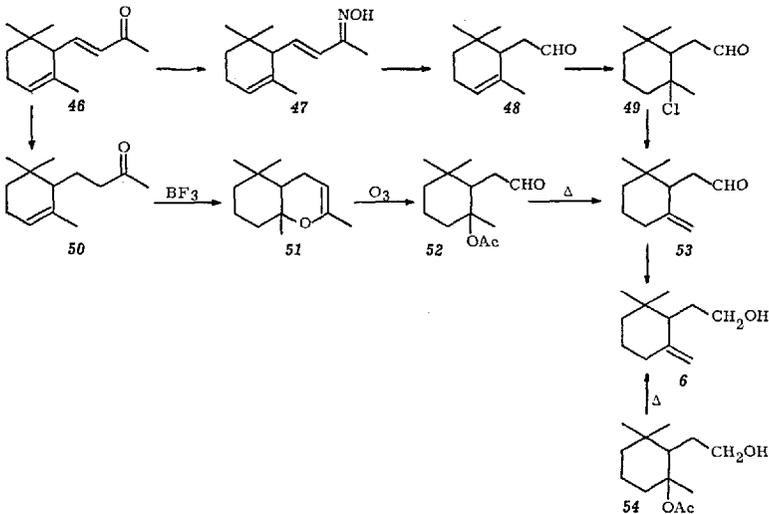
Die monoterpenoiden Ambra-Riechstoffe leiten sich ausnahmslos vom
Dihydro- γ -jonon (2) ab. Während man früher die Synthese dieses Ke-

tons 2 mit Hilfe einer milden basenkatalysierten HCl-Eliminierung des Dihydro- α -jonon-hydrochlorids (44) in mäßiger Ausbeute durchgeführte ^{288, 349}, bietet sich heute die partielle katalytische Hydrierung des in technischem Maße leicht zugänglichen γ -Jonons (45) an ²⁵¹.



Die thermische Cyclisation von Dihydro- γ -jonon (2) bietet gegenüber dem bekannten säurekatalysierten Verfahren keinen prinzipiellen Vorteil ²⁴². Allerdings führt der thermische Verlauf spezifisch zu den beiden Diastereomeren des α -Ambrinols 5.

Für das γ -Cyclohomogeraniol (6) ist ein Verfahren über das Hydrochlorid 49 des α -Cyclohomocitrals (48) angegeben worden ³²⁵. Der α -Aldehyd 48 seinerseits wurde aus dem Oxim 47 des α -Jonons (46) nach einer Beckmann'schen Umlagerung ¹⁸¹ in Gegenwart von p-Acetaminobenzolsulfochlorid hergestellt ³²⁷. Einen eleganten Weg, der mit hohen Ausbeuten zu einem Aldehyd 53 von großer Reinheit führt, stellt das Verfahren über den intramolekularen Enoläther 51 aus Dihydro- α -jonon (50) dar. 51 liefert nach reduktiver Aufarbeitung seines Ozonids den Acetoxyaldehyd 52, der durch Esterpyrolyse in γ -Aldehyd 53 übergeht ²⁵⁰.

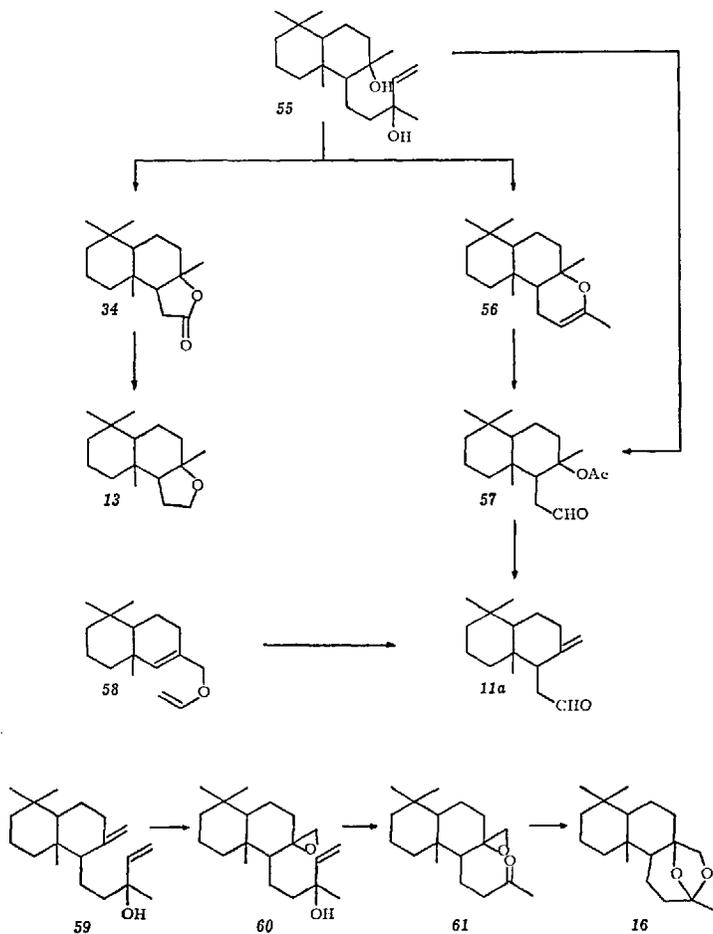


Seine Überführung in den entsprechenden Alkohol **6** geschieht durch Reduktion mittels LiAlH_4 .

Das sich von γ -Homocyclogeraniol (**6**) ableitende bicyclische Tetrahydrofuran-Derivat **9** wird aus dem Alkohol **6** selbst oder auch aus dem α -Homocyclogeraniol (**48** entsprechend) durch Behandlung mit Bortrifluorid-Ätherat in Benzol in 50-proz. Ausbeute gewonnen ³²⁷).

b) Bicyclische Reihe

Zur technischen Darstellung der sich vom Triterpen Ambrein (**1**) ableitenden sesquiterpenoiden Ambra-Riechstoffe verwendet man als Ausgangsmaterial fast ausschließlich die Diterpene Sclareol (**55**) und Manool (**59**). Während der Chromsäureabbau ²⁹⁰) des Sclareols (**55**) als



Hauptprodukt Lacton **34** liefert, wird der tricyclische Enoläther **56** über sein entsprechendes bicyclisches Hydroxymethylketon hauptsächlich beim Permanganat-Abbau ²⁹⁹⁾ desselben Diterpendiols in etwa 80-proz. Ausbeute gebildet.

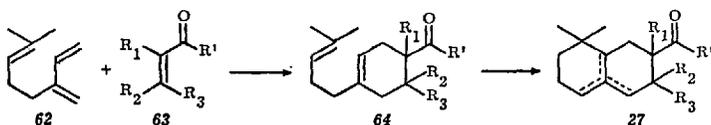
Der tricyclische Äther **13** wird aus dem Lacton **34** über das entsprechende, durch Lithiumalanat-Reduktion gewonnene Diol hergestellt, indem man das Zwischenprodukt einer säurekatalysierten Reaktion unterwirft ³⁵⁵⁾. Für die Gewinnung des Ambra-Riechstoffes **11a** sind eine Reihe von Verfahren ausgearbeitet worden. Die kupferkatalysierte Pyrolyse des über das Ozonid des tricyclischen Enoläthers **56** zugänglichen bicyclischen Acetoxyaldehyds **57** liefert hauptsächlich die endocyclischen Doppelbindungsisomeren **10a** ³⁵⁵⁾. Der γ -Aldehyd **11a** selbst entsteht als Hauptprodukt bei der unkatalysierten Esterpyrolyse ^{237, 238, 250)}, sein Diastereomeres in über 90-proz. Ausbeute durch eine Claisen-Umlagerung des Allylvinyläthers **58** ⁹¹⁾. In Gegenwart katalytischer Mengen Osmiumtetroxid läßt sich die Permanganatoxydation von Sclareol (**55**) direkt zu der wichtigen Zwischenverbindung **57** steuern ⁸⁶⁾.

Das interne Acetal **16** wurde in geringer Ausbeute beim Permanganatabbau des Manools (**59**) gefaßt ³¹⁵⁾. Ein halbtechnischer Weg ⁹⁴⁾ zu diesem bedeutenden Riechstoff führt über die Ozonisation des Manoolmonoepoxyds (**60**) ^{94, 311)} und somit über das Epoxyketon **61** ^{94, 311)}. Zur intramolekularen Acetalisierung kommt es leicht beim Erhitzen von **61** in Gegenwart von Säuren.

Die technischen Synthesen von Riechstoffen aus **59** haben an Bedeutung gewonnen, nachdem man das leicht zugängliche Sclareol (**55**) durch partielle Esterpyrolysen seines Diacetats in Manool (**59**) überführen konnte ^{42, 239)}.

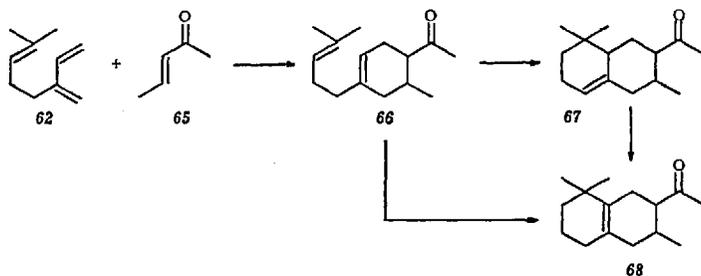
c) 1.1-Dimethyl-octalın-Reihe

Die Darstellung der Riechstoffe dieser vor etwa 10 Jahren entdeckten Reihe (**27**) ^{235, 236, 240)} beginnt mit der Diels-Alder-Reaktion ⁹⁸⁾ einer **63** entsprechenden philodienen Komponente genügender Reaktivität mit dem aus β -Pinen leicht zugänglichen Monoterpen Myrcen (**62**).



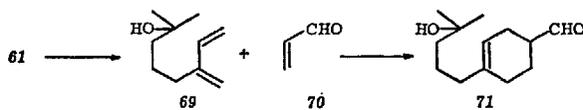
Gemäß der Alder'schen Auswahlregel ³⁾ kommt es praktisch ausschließlich zur Bildung p-substituierter Cyclohexen-Derivate der Struktur **64**. Als 1,5-Diene gehen diese Addukte **64** in Gegenwart saurer

Cyclisationsmittel in Derivate des Octalins **27** über. Phosphorsäure fördert die Bildung der α -Verbindung (Doppelbindungs-lage in $\Delta^{4(10)}$ -Stellung). In Spuren findet man daneben die γ -Isomeren ($\Delta^{5(10)}$ -Stellung). Schwefelsäure liefert dagegen praktisch ausschließlich $\Delta^{9(10)}$ -Octalin-Derivate (β -Verbindungen). Mit der gleichen Säure lassen sich die α - und γ -Verbindungen in ihr β -Isomeres isomerisieren.



Zur Darstellung der 1.1.6-Trimethyl-7-ketomethyl-octaline **67** und **68** ^{235, 236, 240, 241} erhitzt man zunächst molare Mengen Myrcen (**62**) und 3-trans-Pentenon-(2) (**65**) in Gegenwart von 0,5% eines Inhibitor-gemisches (1:1) aus Hydrochinon-monomethyläther und Pyrogallol 20 Stunden im Autoklaven auf 180°. Das in ungefähr 40-proz. Ausbeute gebildete Addukt **66** wird nach seiner Reinigung durch fraktionierte Destillation mit Bortrifluorid-Ätherat in Benzol bei Raumtemperatur behandelt, wobei in 90-proz. Ausbeute 1.1.6-Trimethyl-7-ketomethyl- Δ^4 -octalin (**67**) entsteht. Die Cyclisation von **66** in Gegenwart einer 65-proz. wäßrigen Schwefelsäure liefert hauptsächlich 1.1.6-Trimethyl-7-ketomethyl- $\Delta^{9(10)}$ -octalin (**68**).

Eine Reihe von Addukten der Struktur **66** oder ihre Derivate besitzen teils bemerkenswerte Riechstoffeigenschaften. Als wichtigster Riechstoff dieser Gruppe ist die 2-Hydroxyverbindung **71** anzusehen ³⁷⁴,



die ein Diels-Alder-Produkt aus 2-Hydroxymyrcen (**69**) und Acrolein (**70**) darstellt und unter dem Namen Lyräl in den Handel gebracht wurde.



1.1.7.7-Tetramethyl- $\Delta^{9(10)}$ -octalon-(6)^{49, 50} entsteht nach einer einstufigen Verfahrensweise durch Behandlung von Geranyl-isobutyronitril (72)⁵¹ mit 96-proz. Schwefelsäure in Hexan bei -10° .

III. Moschus, Zibet, Moschuskörneröl und Angelika-Wurzelöl

1. Moschus-Riechstoffe

Moschus und Zibet zählen neben Ambra zu den kostbarsten tierischen Drogen, die den Menschen seit der Entwicklung seiner Kultur in seinen Bann gezogen haben. Doch erst unserem Jahrhundert blieb es vorbehalten, das riechende Prinzip dieser Sekrete näher kennenzulernen.

Als erstem gelang *Walbaum*³⁹³ im Jahre 1906 die Isolierung eines Muscon genannten Ketons $C_{16}H_{30}O$ aus den Drüsen des in Zentralasien lebenden rehartigen Moschustieres (*Moschus moschiferus*) in einer Ausbeute von 1,2%⁶⁾. 1915 konnte *Sack*³⁰⁶ den Geruchsträger aus dem Sekret der Zibetkatze (*Viverra zibetha*) ein weiteres, vom Muscon chemisch verschiedenes Moschusketon $C_{17}H_{30}O$ gewinnen, das dort in 2,5- bis 3-proz. Ausbeute²⁸⁵) vorkommt und als Zibeton bekannt wurde.

Während die Moschus-Riechstoffe des Tierreichs¹⁸⁸) im allgemeinen Ketone oder Alkohole darstellen, entdeckte man in Vegetabilien Lactone^{d)} dieser Riechstoffgruppe. So isolierte *Kerschbaum*¹⁸⁰) aus dem Moschuskörneröl (*Hibiscus abelmoschus* L.) Ambrettolid $C_{16}H_{28}O_2$, während er Cyclopentadecanolid $C_{15}H_{28}O_2$ als den Träger des Moschusduftes des Angelika-Wurzelöls (*Archangelica officinalis* Hoffm.) erkannte.

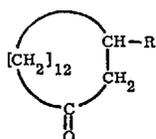
Über die Konstitution dieser in vieler Hinsicht ähnlichen Verbindungen war man sich bis 1926 im unklaren, bis *Ruzicka*²⁹⁵) auf Grund eingehender Abbauprobe überraschend feststellen konnte, daß beide Ketone einer neuen Naturstoff-Klasse, nämlich der Macrocyklen, angehören²⁸⁷).

Dem Muscon wurde die Struktur eines 3-Methyl-cyclopentadecanons (73)²⁸⁶) zugewiesen, während Zibeton das cis-9-Cycloheptadecenon (75)^{286, 360}) darstellt. Danach gelang *Kerschbaum*¹⁸⁰) der Nachweis, daß die von ihm entdeckten vegetabilischen Moschusriechstoffe Cyclopentadecanolid (76) und Ambrettolid (77) macrocyclische Lactone^{e)} sind und sich von der ω, ω' -Pentadecanolsäure bzw. der Ambrettolsäure ableiten. Eindeutige Synthesen^{301, 304}) stellten die Struktur der ersten vier natür-

^{d)} Erstmals beobachtete man 1966 macrocyclische Lactone im Tierreich⁵⁾. Sie dienen den Insekten *Halictus calceatus* Scop. und *Halictus albipes* F. aus der Familie der Bienen als Sexuallockstoffe. Es konnte dort Dihydro-ambrettolid mit Sicherheit als Hauptkomponente aus dem Lacton-Gemisch identifiziert werden.

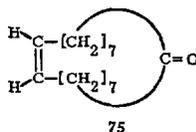
^{e)} Sie liegen in der trans-Konfiguration vor¹⁶⁷).

lichen Riechstoffe dieser neuen Gruppe endgültig sicher. Später wurde dem (–)-Muscon (73) die R-Chiralität zugewiesen³⁴²⁾.

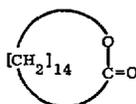


73: R = CH₃

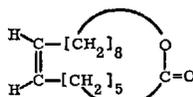
74: R = H



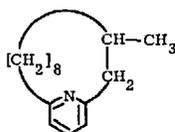
75



76



77



78

Cyclopentadecanon (74)³⁰⁴⁾ und Dihydrozibeton (Dihydro-Derivat von 75)³⁰⁴⁾ wurden gemeinsam mit beträchtlichen Mengen der entsprechenden Alkohole in der Moschusratte (*Ondatra zibethicus rivalicins*) gefunden³⁴⁴⁾. Bereits lange vor dieser Entdeckung wurde 74 erstmals unter dem Namen Exalton¹⁾ in den Handel gebracht. Seine Geruchsnote kommt derjenigen des Muscons (73) am nächsten³⁴⁷⁾, unterscheidet sich jedoch deutlich von dem Exaltolid¹⁾ genannten Cyclopentadecanolid (76) durch eine zwar schwächere, dafür aber feinere Nuance.

Der natürliche Moschus besitzt neben der durch (–)-Muscon (73) repräsentierten Note eine ausgeprägte animalische Duftkomponente. Sie wird nach den Untersuchungen von Ruzicka³¹⁶⁾ von dem α, α' -disubstituierten Pyridin-Derivat³⁰¹⁾ (+)-Muscopyridin (78) hervorgerufen. Die Struktur der Base zeigt verwandtschaftliche Merkmale zum Muscon (73). Ein weiteres Alkaloid der gleichen Bruttoformel wie 78, das in verhältnismäßig großer Menge im Edelanu-Extrakt des californischen Petroleums vorkommt³⁷⁹⁾ stellt eine sesquiterpenoide Base der Jonon-Reihe mit der Struktur eines 2,4-Dimethyl-6-(trans-2.2.6-trimethyl-

¹⁾ Für die Firma Firmenich, Nachfolger der Chuit, Naef u. Co. geschützter Handelsname; Fußnote 4 in Arbeit³⁰⁴⁾.

cyclohexyl)-pyridins³²⁹⁾ dar. Seine Gegenwart im natürlichen Moschus ist trotz geruchlicher Verwandtschaft zum Muscopyridin (78) ausgeschlossen worden^{269, 316)}.

2. Riechstoffe vom Moschus-Typus^{c)}.

Natürliche Moschusverbindungen als Riechstoffmodelle

Ruzicka und seine Schüler haben mit ihren grundlegenden Untersuchungen die Entwicklung einer außerordentlich wichtigen Riechstoffklasse eingeleitet, die heute noch nicht abgeschlossen ist und zu der sich bereits mehr als 100 Verbindungen verschiedener organisch-chemischer Stoffgruppen (Tabelle 1) zählen. Sie sind durch chemische Abwandlung der 5 natürlichen Vorbilder (73–77) in einer 40-jährigen Entwicklung entstanden und die Palette ihrer Geruchsnuancen bietet dem begabten Parfumeur eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Variation seiner Schöpfungen. Im folgenden soll daher die Chemie der wichtigsten Riechstoffe dieser Klasse abgehandelt werden.

Tabelle 1. *Verbindungsklassen der Moschus-Riechstoffe und Riechstoffe vom Moschus-Typus*

-
- A. Monocyclische Macrocyklen
 - 1. Cyclanone
 - a) Alkylcyclanone
 - b) Cyclenone
 - 2. Oxacyclanone
 - 3. Diketone
 - 4. Lactone
 - a) gesättigte Verbindungen
 - b) ungesättigte Verbindungen
 - c) alkylsubstituierte Verbindungen
 - 5. Lactame
 - 6. Thiolactone
 - 7. Oxalactone
 - 8. Acyloine
 - 9. Dilactone
 - 10. Ketolactone
 - 11. Ester
 - 12. Diester
 - 13. Anhydride
 - 14. Heteroverbindungen
 - a) Oxidoverbindungen
 - b) sek. Amine
 - c) 1,5-Pyrodinophane
 - d) Sulfide
 - B. Bicyclische Macrocyklen
 - C. Polycylen (Steroid-Reihe)
-

Am Zustandekommen des Moschusgeruches bei macrocyclischen Carbonylverbindungen sind mehr als 13, jedoch weniger als 19 Kohlenstoffatome⁸⁾ beteiligt³⁰⁴⁾. In konzentrierter Form erinnern die macrocyclischen Ketone an den Duft von Cedernholz. Erst in Verdünnung wird der typische Moschusgeruch wahrgenommen. Cyclotetradecanon und Cyclopentadecanon (74) erinnern dabei an Muscon (73), während der Geruch der höheren Ringhomologen demjenigen des Zibetons (75) am nächsten steht. Cyclohexadecanon bildet dabei einen Übergang. Diese Wahrnehmung gilt in analoger Weise auch für die macrocyclischen Lactone³⁰¹⁾. Verbindungen mit über 19 Kohlenstoffatomen in der monocyclischen Anordnung sind bei Raumtemperatur geruchlos. Dem Vorbild des Zibetons (75) folgend, hat man die geruchlichen Eigenschaften der entsprechenden Homologen³⁰³⁾ in Abhängigkeit von der Konfiguration ihrer Doppelbindung^{47, 48, 166)} untersucht. Bekanntlich nimmt die zentrale Doppelbindung des Naturproduktes 75 die cis-Lage ein³⁶⁰⁾.

Die geruchlichen Unterschiede der Stereoisomeren sind bemerkenswert. So weicht der Moschusgeruch der entsprechenden trans-Verbindung in charakteristischer Weise von demjenigen des Naturstoffes 75 ab. Die gleiche Beobachtung wurde an den stereoisomeren 4-Cyclopentadecen-1-onen (124 und 125) gemacht²⁴⁷⁾. Ihr Moschusduft erinnert mehr an den des Zibetons (75) als an Exalton (74). Dabei weist die cis-Verbindung eine wesentlich feinere Nuance auf und ihre exaltierenden Eigenschaften sind unvergleichlich ausgeprägter als bei den trans-Isomeren.

Es wird behauptet, daß die einfach methylierten Cyclopentadecanone wie 1-, 4-, 5- und 7-Methyl-cyclopentadecanon^{296, 302)} und selbst das Muscon (73)³⁴⁷⁾ nur ganz unwesentliche Geruchsdifferenzen gegenüber dem unmethylierten Grundkörper 74 aufweisen sollen. Diese Beobachtung ist sicherlich an nicht ganz reinen Präparaten gemacht worden. Schon geringste Verunreinigungen der macrocyclischen Ketone können nämlich starke Geruchsveränderungen herbeiführen. Wie wir an Präparaten, die über ihre Semicarbazone gereinigt waren, fanden²⁴⁶⁾, kann man Exalton (74) und Muscon (73) geruchlich sehr eindeutig voneinander unterscheiden. In Kompositionen besitzen beide Ketone einen kräftig exaltierenden sowie fixierenden Effekt. Exalton (74) entwickelte dort eine süßlichere Note als Muscon (73).

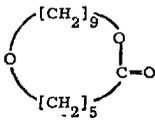
In Parfüm-Mischungen entwickelt das methylierte Derivat 73 einen warmen, animalischen Grundton, während dieser Effekt mit dem unsubstituierten Produkt 74 nicht in dem Maße erzielt werden kann.

Während die Geruchsintensität beim Übergang von den Ketonen zu den Lactonen zunimmt, beobachtet man in beiden Fällen eine Verringe-

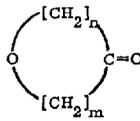
⁸⁾ Eine Ausnahme bilden die moschusartig riechenden Steroide (Tabelle 1, C.) aus Schweinehoden^{270, 271, 282, 294)} oder die davon abgewandelten Verbindungen²⁵⁾.

rung dieses Phänomens beim Ersatz einer von der Carbonylgruppe in einer gewissen Entfernung liegenden Methylengruppe durch ein Sauerstoffatom (wie z. B. in 79) ³⁶⁴). Es ist nun nicht überraschend, daß die von *Carothers* und Mitarbeitern ^{155, 338}) entdeckten macrocyclischen Oxalactone vom Typ 80 das Geruchsniveau der entsprechenden Ketone erreichen ^{26, 346}). Wie *Stoll* und *Scherrer* ³⁶⁴) fanden, ist die Stellung des ätherartig gebundenen Sauerstoffs zur Lactongruppierung für die Geruchsintensität bei diesen Verbindungen verantwortlich. Nach einer systematischen Untersuchung aller möglichen Kombinationen der funktionellen Gruppen zueinander wurde das 11-Oxa-hexadecalacton (80) ³⁴) als das olfaktiv interessanteste Produkt dieser Reihe herausgestellt. Mit steigender Anzahl der Äther-Sauerstoffatome nimmt die Intensität und Feinheit des Geruches der Oxalactone weiter ab. Bei den Lactonen des Tetraoxyäthylens 87 ist der Grenzwert erreicht ¹⁵⁵).

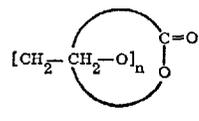
Hydroxylgruppen in einer bestimmten Entfernung von der Carbonylgruppe vermindern den Moschusgeruch beträchtlich oder heben ihn gar



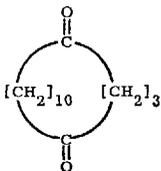
79



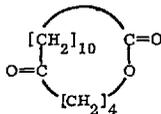
80



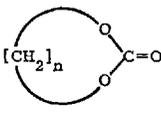
81



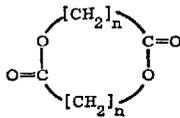
82



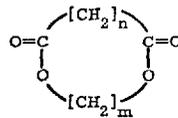
83



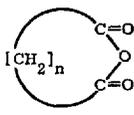
84



85



86



87

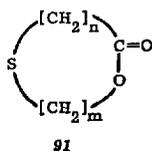
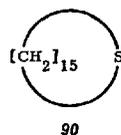
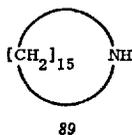
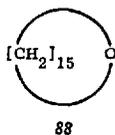
praktisch auf ²⁴⁶⁾. Bei den Acyloinen dagegen ist der Charakter und eine gewisse Intensität des Geruches wie bei den entsprechenden Ketonen erhalten geblieben. So besitzt Cyclodecapentan-2-ol-1-on einen starken Moschusgeruch ³⁶³⁾, vergleichbar mit demjenigen des Exaltons (74).

Bei den Diketonen, wie dem 2-Oxo- oder 3-Oxo-cyclopentadecanon ^{221, 361)} bzw. dem 9-Oxo-cyclohexadecanon oder dem 10-Oxo-cyclooctadecanon ^{47, 48)}, ist der Moschusgeruch verschwunden. Die Entdeckung war daher um so überraschender, daß 5-Oxo-cyclopentadecanon (82) ²⁴⁷⁾ einen dem Muscon (73) in qualitativer und in quantitativer Hinsicht praktisch adäquaten Geruch aufweist, während die entsprechenden 4- und 6-Oxo-Derivate wie die oben genannten Analoga geruchlos blieben ²⁵³⁾.

Ketolactone sind als intensive und angenehme Moschusriechstoffe bekannt. So soll 12-Oxo-hexadecanolid (83) einen feinen Moschusduft besitzen ¹⁶⁸⁾.

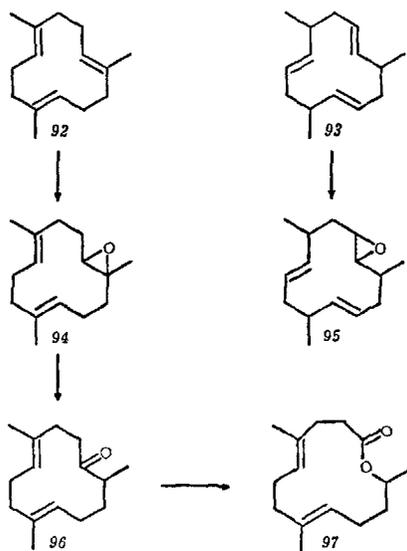
Carothers ¹⁵⁵⁾ hat die den Oxalactonen isomeren Kohlensäureester 84 von langkettigen ω, ω' -Diolen ebenso in seine Studien von der Abhängigkeit des Geruchs von der Konstitution einbezogen wie die macrocyclischen Dilactone ⁸⁵ ^{221, 361)} und Diester ⁸⁶ ³³⁷⁾. Von der letzten Gruppe kennt man u. a. die Oxalate ⁸⁶ ($n = O$; $m = X$) und Malonate ⁸⁶ ($n = 2$; $m = X$). Selbst macrocyclische Anhydride ⁸⁷ ¹⁵⁶⁾ besitzen noch einen schwachen Moschusgeruch, wobei die Verbindung mit 15 Ringgliedern ⁸⁷ ($n = 12$) am intensivsten riecht. Das unter dem Trivialnamen Astrotone bekannt gewordene Äthylenbrassyolat ⁸⁷ ($n = 2$; $m = 12$) ³³⁷⁾ hat als Moschus-Riechstoff mit einer süßlichen Nuance industrielle Bedeutung erlangt.

Macrocyclische Äther besitzen ebenso wie die ihnen entsprechenden Kohlenwasserstoffe keine Riechstoffeigenschaften. 1.15-Oxidopentadecan (88) ist nur ein schwach riechender Körper ³⁶⁴⁾. Dagegen weisen sowohl die macrocyclischen Amine ⁸⁹ ^{213, 289)} als auch die analogen Sulfide ⁹⁰ ^{213, 289)} ab 15 Ringgliedern (d. h. 14 Kohlenstoffatomen) einen schwachen Moschusgeruch auf. Eine Anwendung in der Riechstoff-



industrie haben Verbindungen dieser Gruppen nicht gefunden. Dagegen sollen Thiolactone **97** mit ihrem starken Moschusgeruch gleich den Oxalactonen **79** eine praktische Bedeutung erlangt haben ³⁰⁵).

Vor kurzem wurde eine neue Klasse macrocyclischer Riechstoffe entdeckt ²⁵²). Es sind dies Verbindungen mit 15 Kohlenstoffatomen, wovon 12 den Ringgliedern angehören, die man durch Oligomerisierung von Isopren oder Piperylen leicht gewinnen kann ⁴⁰⁰). **92** und **93** kommen in verschiedenen Stellungs- und Doppelbindungsisomeren vor. Durch seine Kopf-Schwanz-Anordnung der Isopren-Bausteine repräsentiert **92** ein neues Sesquiterpenskelett, das bisher in der Natur nicht aufgefunden wurde. Es stellte sich nun heraus, daß die Epoxy-Verbindung **95** und ganz besonders **94** ²⁵²) eine kräftige Note nach Edelhölzern mit einem schwachen Unterton an Moschus aufweist. Sie verleihen besonders blumigen Phantasiekompositionen einen angenehm warmen Charakter. Der Moschusgeruch nimmt zwar beim Übergang vom Epoxyd **94** zum Keton **96** bzw. Lacton **97** zu, doch gibt dem letzteren ein schwach camphriger Unterton eine etwas härtere Note.

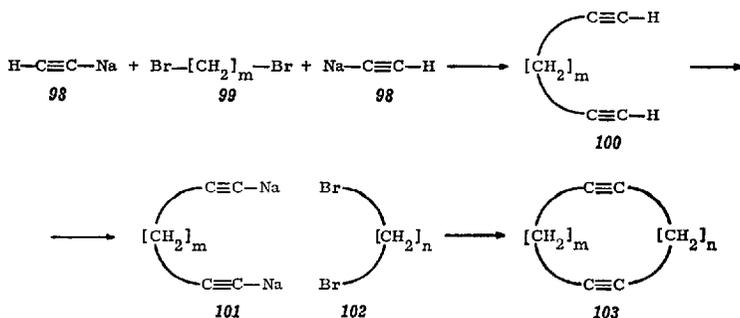


3. Synthese von Moschus-Riechstoffen und Riechstoffen vom Moschus-Typus

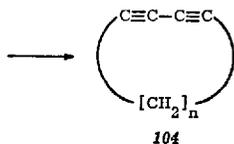
Während die Methoden zur Synthese vielgliedriger Ringverbindungen in einer Reihe von Referaten bis etwa 1962 zusammengefaßt wurden ^{23, 30, 33, 117, 188, 197, 212, 268, 273, 347, 348}), soll hier die Tendenz der weiteren Entwicklung auf diesem Gebiet aufgezeigt werden.

Die einfachste Konzeption zur Gewinnung von Gemischen homologer macrocyclischer Ketone stellt die Insertion von Methylen dar, welches in situ als Diazomethan ²⁰²⁾ in Gegenwart von *Friedel-Crafts* ^{214, 215, 216, 217, 218)} Katalysatoren und einem Cycloalkanon dargestellt wird. So erhält man bei der Umsetzung von Cyclotetradecanon (*118*: $n = 9$) mit Bortrifluoridätherat in ätherischer Diazomethanlösung neben 15% Ausgangsketon 28,5% d. Th. Exalton (*74*). Cyclododecanon (*119*) führt nach diesem Verfahren in 40-proz. Ausbeute zu drei homologen Ketonen, wobei Exalton (*74*) als dasjenige mit der höchsten Ringgliederzahl noch in 6-proz. Ausbeute entsteht ^{214, 215, 216, 217, 218)}. Dieses einstufige Verfahren stellt den direktesten Weg zu macrocyclischen Ringketonen dar. Die Auftrennung der Gemische und die Reinigung der homologen Ketone für parfümistische Zwecke bereitet jedoch große Schwierigkeiten.

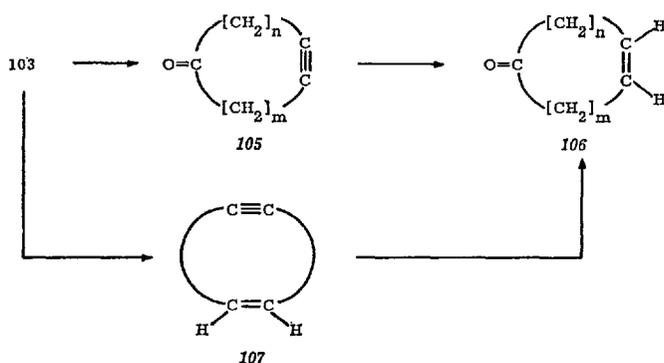
In letzter Zeit sind macrocyclische Di- und Polyacetylenverbindungen als Ausgangsbasis für die Darstellung vielgliedriger Ringketone bekannt geworden. Eine wichtige Synthese in dieser Reihe stellt die Reaktion zwischen ω, ω' -Dibromalkanen und dem Natriumsalz des Acetylens bzw. eines ω, ω' -Diins in flüssigem Ammoniak dar, die zunächst zu einem Gemisch aus unkonjugierten monocyclischen Di- und Polyacetylenen führt ^{92, 417)}. 1,8-Nonadiin (*100* bzw. *101*: $m = 5$) [aus 1,5-Dibrompentan (*99*: $m = 5$) und 2 Mol Mononatriumacetylid (*98*)] und 1,6-Dibromhexan (*102*: $n = 6$) lieferte auf diese Weise in 45-proz. Ausbeute das Cycloptadeca-1,9-diin (*103*: $m = 5$; $n = 6$) ⁹²⁾.



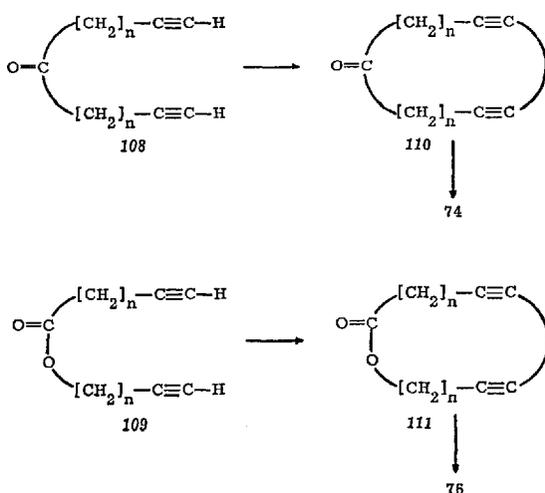
Zu konjugierten macrocyclischen Diinen *104* bzw. Polyinen gelangt man auf direktem Wege durch oxydative Kombination der ω, ω' -Diine vom Typ *100* ^{107, 272, 336)}.



Macrocyclische Diene vom Typ *103* lassen sich selektiv mit Triisobutylboran zu Acetylenketonen *105* umsetzen¹⁶⁵⁾. Die partielle Hydrierung der symmetrischen Acetylenbindung in Gegenwart eines Lindlar-Katalysators führte auf diese Weise zu den Homologen des Zibetons *106*¹⁶⁶⁾. Die partielle Reduktion der Diene *103* zu *107* und anschließende Quecksilberoxyd katalysierte Hydratisierung der Acetylenbindung führte ebenso zu macrocyclischen Ringketonen *106* mit einer cis-Doppelbindung²⁵⁵⁾.

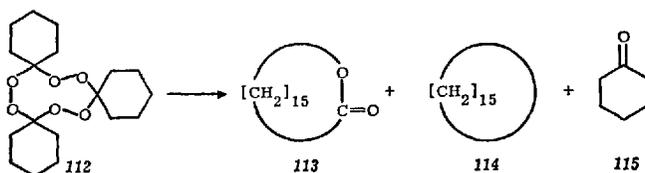


Es sei hier erwähnt, daß sowohl macrocyclische Lactone mit einer Acetylenbindung³⁵⁾ als auch die entsprechenden einfach ungesättigten Ketone, wie z. B. das trans-7-Cyclotetradecen-1-on²⁵⁵⁾ eine bakterizide Wirkung besitzen.

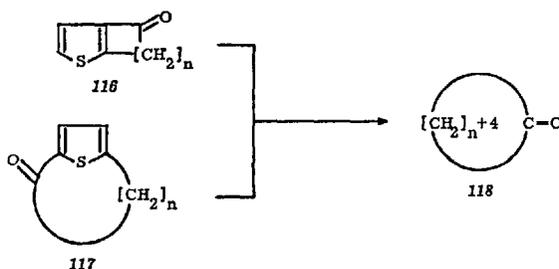


Die Cyclisationsreaktion ist ebenso mit ω, ω' -Diinen ausgeführt worden, welche bereits funktionelle Gruppen enthalten. So lieferte 108 und 109 die cyclischen Isomere 110 bzw. 111 und wiesen somit einen neuen Weg zu Verbindungen vom Typ des Exaltons 74³⁶⁾ und Exaltolids 76^{37, 75)}.

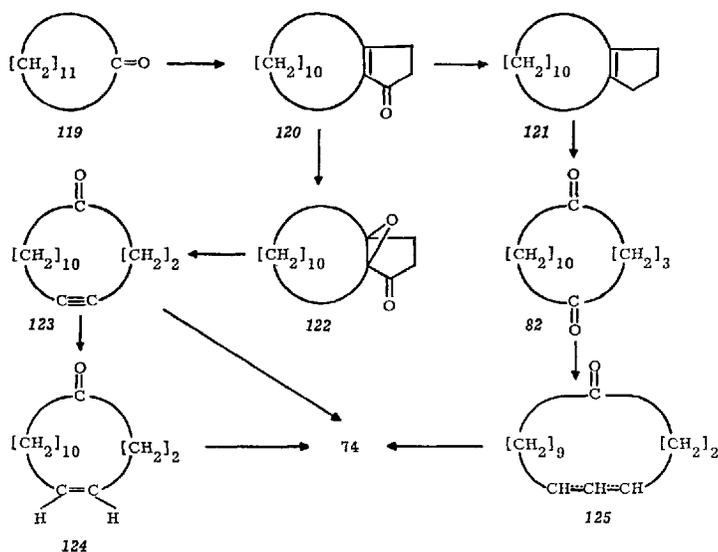
Einen völlig neuen Zugang zu macrocyclischen Lactonen bietet die Thermolyse bzw. Photolyse cyclischer Ketonperoxyde³⁶⁷⁾. So liefert trimeres Cyclohexanonperoxyd 112 bei der Belichtung in Methanol oder Benzol 25% Dihydro-ambrettolid (113) neben 15% Cyclopentadecan (114) und 20% Cyclohexanon (115).



Die leicht zugänglichen Bicyclothiophenone vom Typ 116 und 117 gehen bei der katalytischen Hydrierung unter gleichzeitiger Entschwefelung in macrocyclische Monocyclen über, womit ein einfacher Zugang zum Exalton (74) und seinen Homologen 113 geschaffen wurde^{13, 73, 74, 138, 139, 370, 371)}.



Die leichte Zugänglichkeit und der niedrige Preis für das Cyclododecanon (119) hat zu einer neuen Konzeption²⁴⁷⁾ von Synthesen macrocyclischer Verbindungen mit mehr als 14 Ringgliedern geführt. Danach stellt man zunächst eine bicyclische Zwischenverbindung mit der bereits gewünschten Ringgliederzahl dar und überführt diese anschließend durch eine gezielte Fragmentation in die analogen monocyclischen Macrocyclen.

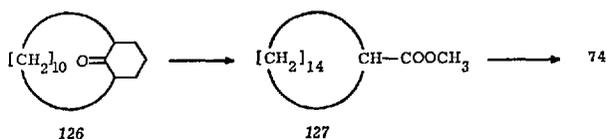


Als Ausgangsverbindung wurde das Bicyclo[10.3.0]-pentadec-14-en-1-on (120) gewählt, das aus 119 über eine Stobbe-Kondensation an Bernsteinsäureester und zwei weiteren Stufen leicht zugänglich ist ⁴⁵⁾. Die vollständige katalytische Hydrierung von 120 und anschließende Dehydratisierung des gesättigten Alkohols führt unter gleichzeitiger Isomerisierung der entstehenden Doppelbindung zum bicyclischen Kohlenwasserstoff 121. Seine Behandlung mit Ozon oder die Umsetzung des aus 121 über eine photosensibilisierte Sauerstoffübertragung zugänglichem Allylhydroperoxyds mit Bortrifluorid-Ätherat liefert das 5-Oxo-exalton (82) ²⁴⁷⁾. Hieraus gelangt man durch partielle Reduktion zum 5-Hydroxyexalton, das nach Dehydratation zu einem Gemisch von doppelbindungs- und stellungsisomeren Exaltonen 125 führt. Exalton (74) läßt sich durch katalytische Hydrierung von 125 darstellen ²⁴⁷⁾.

Der klassische Weg (121 → 74) kann nach dem Auffinden einer neuen Fragmentierungsreaktion ^{111, 320)} wesentlich abgekürzt werden, indem man das Tosylhydrazon des Epoxyketons 122 alkalischen oder sauren Bedingungen aussetzt. Dabei zerfällt das bicyclische Derivat wahrscheinlich über die N-Tosylazo-Stufe in molekularen Stickstoff, p-Tolylsulfinsäure und das 4-Cyclopentadecin-1-on (123). Mittels Lindlar-Katalysator wird 123 in das cis-4-Cyclopentadecen-1-on (124) ²⁴⁷⁾ überführt, während die katalytische Hydrierung in Gegenwart von 10-proz. Palladium auf Tierkohle direkt ¹¹¹⁾ Exalton (74) liefert.

Die Darstellung des Muscons (73) ist auf den beiden ^{111, 247)} beschriebenen Wegen ebenso möglich. Man hat lediglich als gemeinsames

Ausgangsmaterial das in α -Stellung zur Carbonylgruppe angeordnete Methyl-Derivat von 120 einzusetzen ^{111, 320}).



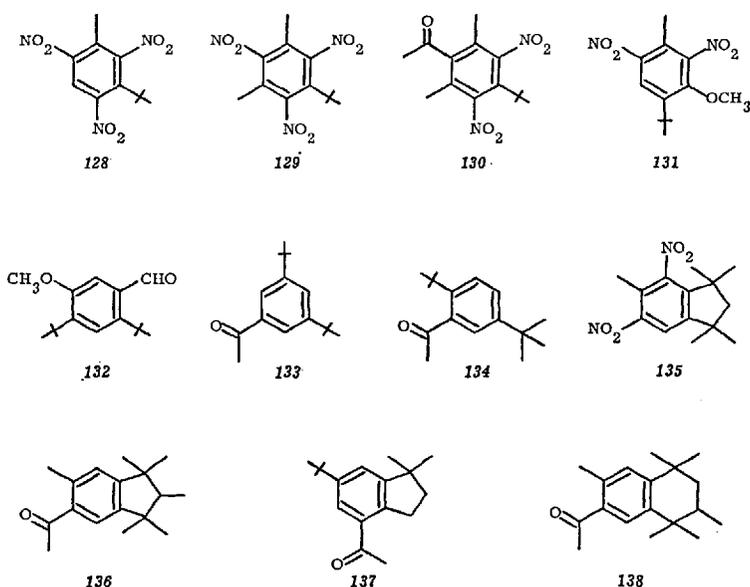
Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Exalton (74) aus Cyclo-dodecanon (119) bietet die ortho-annelierte Bicyclo-carbonylverbindung 126 mit 16 Kohlenstoffatomen durch eine photochemische Abbaureaktion ²³⁰), wie sie zur Darstellung von Cyclononanon aus dem entsprechenden bicyclischen Vorläufer bereits verwendet wurde ¹⁴⁶). In Gegenwart von Sauerstoff führt nämlich die Photolyse von 126 in etwa 20-proz. Ausbeute direkt zu 74 oder man belichtet in Anwesenheit von Methanol und erhält Exalton (74) über den monocyclischen C₁₆-Carbonester (127) nach anschließend mehreren Operationen in etwas höherer Ausbeute.

4. Riechstoffe mit moschus-ähnlichen Dufteigenschaften ⁹⁾

Lange vor der Strukturaufklärung der natürlichen Moschus-Riechstoffe waren Verbindungen mit einem an Moschus erinnernden Geruch bekannt, ohne daß ihre Moleküle auch nur die geringste strukturelle Ähnlichkeit mit den Naturprodukten aufweist.

2.4.6-Trinitro-1-methyl-5-t-butylbenzol (128) ¹⁷⁾ als erstes Beispiel seiner Art war lange Zeit unter dem Namen „Musc Baur“ bzw. „Tonquinol“ im Handel. Er wurde hauptsächlich durch die drei Verbindungen 129–131 ersetzt ^{18, 19, 20}), die heute noch in beträchtlichem Umfang als Moschusersatz zur Parfümierung billiger Massenprodukte verwendet werden. Die Weiterentwicklung dieser Gruppe führte über die unnitrierten Benzolderivate 132 ⁷⁷⁾ und 133 ²⁸⁾ und die Tetrahydronaphthalinderivate vom Typ 138 ^{76, 79, 80, 81)} zum Indanmoschus, deren Repräsentanten von den Verbindungen 135 ¹⁵⁾, 136 ^{395, 396)} und 137 ^{27, 115)} dargestellt werden.

Es wurde bald herausgefunden, daß ganz bestimmte strukturelle Eigenarten für das Zustandekommen des moschusähnlichen Duftes in einem Molekül von diesem Typus verantwortlich sind. Grundsätzlich wichtig ist das Vorhandensein einer (129–131) oder zweier (132, 133) tert.-Butylgruppen, wobei diese wie im Falle der Indan- oder Tetrahydronaphthalinverbindungen teilweise (137) oder ganz (135, 136, 138) in einem 5- oder 6-Ring unter Ausbildung geminaler Dimethylgruppen aufgegangen sind ^{24, 33}).

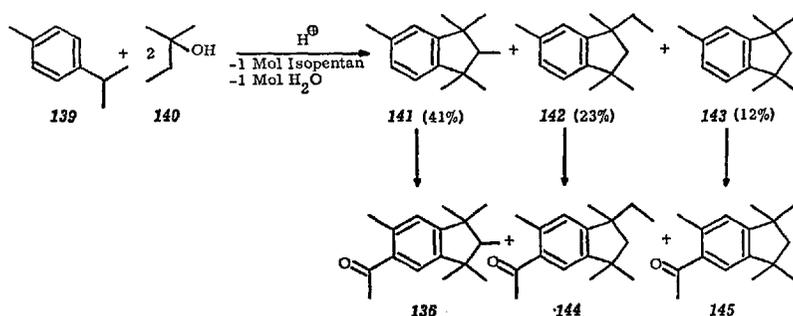


Die Nitrogruppen in den Molekülen (128, 129, 135) können dabei durch andere funktionelle Gruppen wie Methyläther- (131, 132) oder Carbonylgruppen (130) teilweise ersetzt werden. Nitrogruppen können wie in den Modellbeispielen (132, 133, 136, 137, 138) gezeigt wird, auch vollständig wegfallen, sobald zwei tert.-Butylgruppen oder entsprechende quartäre Kohlenstoffatome neben einer Carbonylgruppe vorhanden sind. Einen wichtigen Übergang von den klassischen zu den modernen unnatürlichen Moschus-Riechstoffen stellt das 2.4-Di-tert.-butyl-5-methoxybenzaldehyd (132) dar. Diese Entwicklungsstufe wird in der Indanreihe durch den Vergleich der Verbindungen 135 und 136 besonders deutlich. Die sterische Abschirmung der funktionellen Gruppen durch die übrigen Substituenten im Molekül hat auf die Geruchsintensität eines Riechstoffes dieser Art einen wesentlichen Einfluß. Eine Verbindung wird geruchlos, sobald der sterische Effekt die Annäherung entsprechender Reagentien an die Carbonylgruppe verhindert. Dies ist in besonders eindrucksvoller Weise an dem 133 isomeren 3.5-Di-tert.-butylacetophenon (134) gezeigt worden ²⁸⁾.

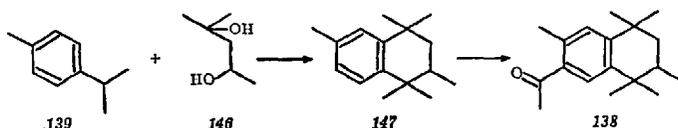
Die Kenntnis der Zusammenhänge zwischen Geruch und Konstitution förderte den systematischen Aufbau immer neuer Moschusriechstoffe, deren Entwicklung bei den Verbindungen 136 und 137 der Indanreihe angelangt ist. Der Wert der vielen Verbindungen liegt in ihren verschiedenartigen Geruchsnuancen, die dem Parfumeur eine große Variationsbreite bei seiner schöpferischen Arbeit gestattet.

a) Synthese der sich vom Indan und Tetralin ableitenden Riechstoffe mit moschus-ähnlichen Duftigenschaften

Die Alkylierung von p-Cymol (139) mit 2-Methylbutan-2-ol (140) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure führte hauptsächlich zu einem Gemisch (76%) der 3 Indankohlenwasserstoffe 141, 142 und 143, welche anschließend durch eine Acylierungsreaktion nach *Friedel-Crafts* in die Riechstoffe 136, 144 und 145 überführt werden können ^{395, 396}.

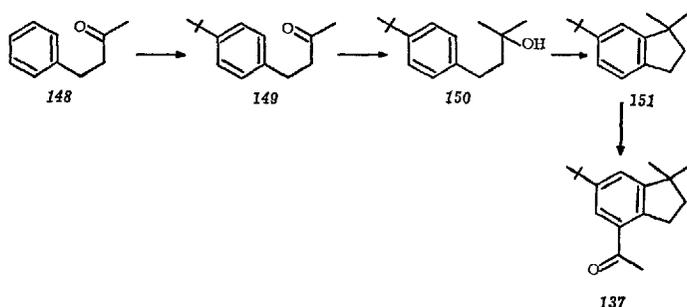


Dagegen wird aus p-Cymol (139) hauptsächlich das Tetralinderivat 147 erhalten, wenn man seine Umsetzung mit 4-Methylpentan-2,4-diol (146) unter Alkylierungsbedingungen ausführt ^{76, 78, 79, 80, 81}. Zu dem Riechstoff 138^{b)} gelangt man auf einfache Weise durch Acylierung von 147.



Zur Darstellung von 1.1-Dimethyl-4-acetyl-6-tert.-butylindan (137) sind verschiedene Prozesse bekannt geworden. Den wesentlichsten Schritt dazu stellt die Synthese des 1.1-Dimethyl-6-tert.-butylindans (151) dar. Die Alkylierung von Phenylbutan-2-on (148) mit tert.-Butanol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure liefert zunächst das tert.-Butylketon 149. Der über eine Grignard-Reaktion zugängliche tert. Alkohol 150 wird durch eine intramolekulare Alkylierungsreaktion in 151 überführt ¹¹⁵. Kohlenwasserstoff 151 ist in einem einstufigen Verfahren durch Um-

^{b)} Sein Isomeres — das 1.1.4.4-Tetramethyl-6-äthyl-7-acetyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin — ist unter dem Handelsnamen „Versalide“ bekannt geworden.



setzung von *t*-Butylbenzol mit Isopren in stark saurer Lösung vorteilhafterweise darstellbar^{415, 416}). In einer Acylierungsreaktion geht *151* in den Riechstoff *137* über.

IV. Sandelholz-Oel

1. Sandelholz-Riechstoffe

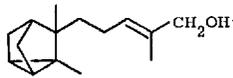
Die beiden primären Sesquiterpenalkohole α - und β -Santalol *152* bzw. *153* stellen die Hauptbestandteile (>90%) des kommerziellen ostindischen Sandelholzöles (von *Santalum album* L.) dar¹³⁰) und prägen ihren angenehmen Geruch. Da technische Synthesen von *152* und *153* bisher nicht bekannt sind, war die Parfümerie, die das Alkoholgemisch in großen Mengen einsetzt, bisher auf das Naturprodukt angewiesen.

2. Riechstoffe vom Sandelholz-Typus^{e)}

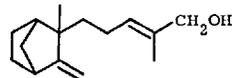
Erst seit kurzer Zeit hat man einige Verbindungen aufgefunden, denen der typische Sandelholzgeruch anhaftet und die sich in unbeschränkter Menge herstellen lassen. Die beiden Alkohole *156* und *157* sind nicht nur strukturell mit den Santalolen (*152*, *153*) verwandt, sondern sie erinnern auch geruchlich an die natürlichen Vorbilder. Nach einer Beschreibung^{106, 386}) soll besonders 3-(Isocamphenyl-8)-2-methyl-1-hydroxypropan (*157*) einen feinen Duft nach Zedern- und Sandelholz besitzen.

Einen außergewöhnlich starken Sandelholzgeruch verbreitet das 3-(2.2. exo-3-trimethyl-exo-5-norbornyl)-Cyclohexanol (*164*), wobei die Hydroxylgruppe die axiale Lage einnehmen muß⁹⁵). Hierbei ist besonders hervorzuheben, daß alle anderen 5 Alkohole der exo-exo-Reihe praktisch geruchlos sind³⁵¹).

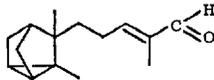
Bereits erwähnt wurde die Sandelholz-Note des bicyclischen C₁₆-Ketons *29*. Überraschenderweise weist das kürzlich dargestellte cis- α -Iso-



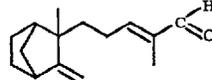
152



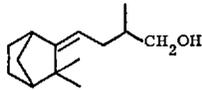
153



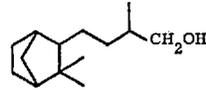
154



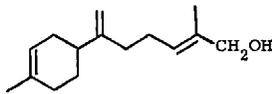
155



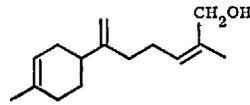
156



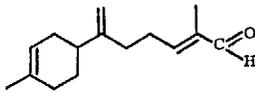
157



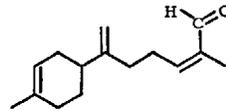
158



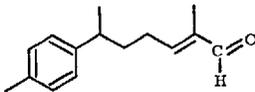
159



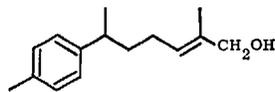
160



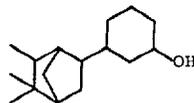
161



162



163



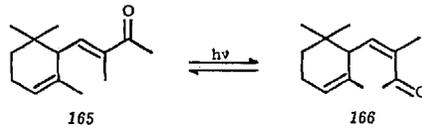
164

methylionon (166) eine betont holzige Note auf²⁴⁵⁾, während das seit über 70 Jahren bekannte trans-Isomere 165^{148, 149)} einen ausgeprägten Veilchengeruch besitzt.

3. Konstitution und Sandelholzgeruch

Wie aus der Formelübersicht hervorgeht, wird der Sandelholzgeruch von Verbindungen mit 14 oder mehr Kohlenstoffatomen wiedergegeben. Ihre Seitenkette trägt eine Hydroxyl- oder Carbonylgruppe; jene bevorzugt

in der Tiglyl-Anordnung. Der monocyclische bzw. bicyclische Teil der Riechstoffe vom Sandelholz-Typus muß dabei ein Minimum an Doppelbindungen enthalten. Ist er aromatisch wie im Nuciferol (163) ⁸⁰⁸⁾, so ist der Geruch praktisch verschwunden ²⁴³⁾ und lediglich seine entsprechende Carbonylverbindung — das Nuciferal (162) ³⁰⁸⁾ — riecht schwach holzig mit einer Nuance nach Farnesal. Die gleiche Erscheinung ist beim Vergleich der stereoisomeren Lanceole (158 und 159) ¹¹²⁾ mit ihren Aldehyden (160 und 161) ²⁸⁴⁾ beobachtet worden. Das Gemisch der Lanceale (160 und 161) weist Sandelholzgeruch auf, während derjenige der Alkohole (158 und 159) kaum wahrnehmbar ist ²⁸⁴⁾.

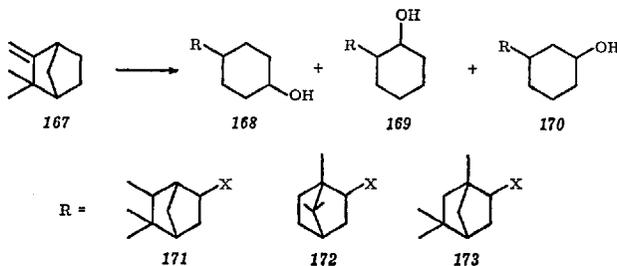


Überhaupt tritt in dieser Reihe beim Übergang von den Alkoholen zu den Aldehyden eine Geruchsverstärkung auf. So ist der Sandelholzgeruch der Santalale (154 und 155) ²⁴⁴⁾ wesentlich intensiver als derjenige ihrer genuinen Alkohole (152 und 153).

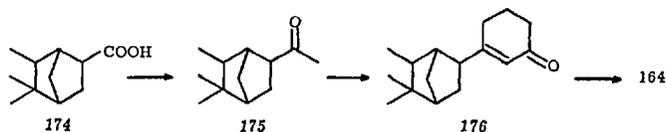
Wir haben in der Sandelholzreihe einen der seltenen Fälle vorliegen, wo sich Geruch und Konstitution in relativ fest umrissenen Grenzen bewegen. Durch Extrapolieren sollte man daher in Zukunft eine Reihe neuer und leicht zugänglicher Körper mit Sandelholzcharakter schaffen können.

4. Synthese der Riechstoffe vom Sandelholz-Typus

Zur Darstellung von Riechstoffen des Typus 164 geht man vom Monoterpen Camphen (167) aus, das besonders nach Arbeiten sowjetischer Forscher ^{32, 390)} bei der säurekatalysierten Umsetzung mit Phenol ein kompliziertes Gemisch ⁹⁵⁾ von Terpenylphenolen liefert. Die katalytische Hydrierung führt zu einem Cyclohexanol-Gemisch 168–170. Ihre Stellungsisomeren können dabei einen Bornyl- (171), Camphenyl- (172) oder

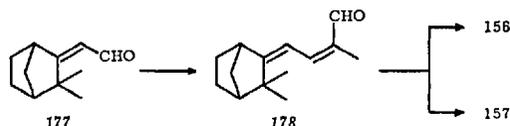


auch Fenchyl-Rest 173 enthalten. Obwohl die während der Reaktion stattfindende Wagner-Meerwein-Umlagerung hauptsächlich zu Camphenyl-Derivaten (168–170: R=171) führt, enthält das Reaktionsgemisch nur etwa 1% Riechstoff 164. Ein technisch möglicher Weg zu 164 läuft über das Methylketon 175 aus 2.2.3. exo-Trimethyl-norbornyl-5-exo-carbonsäure (174), welches als Pyrrolidin-Enamin-Derivat mit Methyl-vinylketon zur Reaktion gebracht wird⁹⁵⁾. Die katalytische Hydrierung des Kondensationsproduktes liefert direkt den Riechstoff 164.



Kheifits, Belov und Mitarbeiter^{32, 390)} haben durch die Kondensation von Guajakol an Camphen in Gegenwart von Bortrifluorid-Acetat einen einfachen und ergiebigen Weg zu 164 gewiesen.

Den Zugang zu Riechstoffen vom Typ 157 hat man über das 8-Formyl-camphen 177 gefunden^{106, 386)}. Seine basenkatalysierte Umsetzung mit Propionaldehyd führt zum Aldehyd 178, dem ein holzig-grüner und haftender Geruch zugeschrieben wird. Die katalytische Hydrierung kann nun so gesteuert werden, daß 178 wahlweise in den partiell gesättigten Alkohol 156 oder aber direkt in 157 überführt wird.

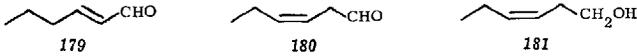


Zur Darstellung von cis- α -Isomethyljlonon (166) bestrahlt man eine benzolische Lösung des trans-Isomeren 165 in einem Pyrexglas-Reaktor mittels eines Quecksilber-Hochdruckbrenners. Dabei stellt sich ein photo-stationäres Gleichgewicht ein, das weit auf der Seite der cis-Verbindung 166 liegt²⁴⁵⁾.

V. Chemisch einheitliche Aromastoffe als riechendes und schmeckendes Prinzip von ätherischen Ölen, sowie Nahrungs- und Genußmitteln

Ungesättigte n-Aldehyde spielen beim Zustandekommen charakteristischer Gerüche in Aromen oder ätherischen Ölen eine bedeutende Rolle. Unter ihnen ist trans-2-Hexenal (179) („Blätteraldehyd“) in der Natur

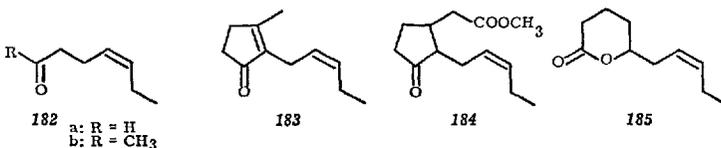
am weitesten verbreitet. Man trifft ihn ²³¹⁾ oft in den verschiedensten Blätter- und Blütenölen ¹³¹⁾ sowie gewissen Fruchtaromen ²³¹⁾ an. Eine ähnliche weite Verbreitung in der Natur hat sein cis- β,γ -ungesättigtes Isomeres **180**, das oft neben seinem entsprechenden Alkohol **181**, dem sog. „Blätteralkohol“ vorkommt ²³¹⁾.



Reines cis-3-Hexenal (**180**) besitzt einen sehr intensiven und frischen sog. „grünen“ Geruch von einer auffallenden Natürlichkeit. Er verleiht ätherischen Ölen oder Kompositionen die sog. „Grünnote“. Demgegenüber fehlt dem entsprechenden trans-Isomeren die frische, natürliche Note. Beide Stereoisomeren riechen wiederum sehr verschieden vom trans-2-Hexenal (**179**). Dieser strahlt eher einen süßlichen und weniger kräftigen Duft aus ⁴⁰⁵⁾. Die gleichen charakteristischen Unterschiede wurden zwischen den Homologen cis- β,γ -Äthylenaldehyden und den entsprechenden α,β -ungesättigten trans-Verbindungen gefunden ⁴⁰⁴⁾. Die „Grünnote“ der höheren Homologen weicht einem fruchtigen und blumigen Charakter.

Die β,γ -Stellung der Doppelbindung zur Carbonylgruppe ist äußerst labil. Unter enzymatischen Bedingungen scheint sich **180** durch Übergang in das α,β -ungesättigte System des trans-2-Hexenals (**179**) zu stabilisieren ⁴⁰⁷⁾. **179** selbst ist in den unzerstörten Blättern gewisser Pflanzen nicht nachzuweisen. Seine Bildung geschieht vielmehr auf enzymatischem Wege und hängt von der Sauerstoffkonzentration zur Zeit der Zerstörung der Zellwände ab ^{194, 232)}. Außerdem konnte die enzymatische Bildung des α,β -ungesättigten Aldehydes **179** in Früchten und Blättern aus Linolensäure unter Beteiligung von Luftsauerstoff nachgewiesen werden ¹⁰⁴⁾.

Cis-4-Heptenal (**182a**) ist im Aroma der Butter nachgewiesen worden ¹⁵²⁾. Seine biogenetische Beziehung zu dem typischen Jasminriechstoff cis-Jasmon (**183**) ^{151, 293, 381)} ist augenscheinlich. Als wesentliche Komponenten, die für den angenehmen Duft der *Jasminum grandiflorum* L. verantwortlich sind, wurden in dem absoluten Blütenöl der Ketoester



Methyljasmonat (184)⁹⁶⁾ und ein δ -Lacton (185)⁴⁰⁶⁾ aufgefunden. Sie sind bisher nirgendwo anders in der Natur gefunden worden. Die drei typischen Jasminriechstoffe 183–185 besitzen als gemeinsames strukturelles Merkmal die cis-Doppelbindung in der aliphatischen Seitenkette.

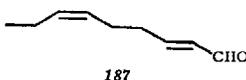
Trans-4-Heptenal ist als Kampfstoff einer tropischen Wanzenart (*Black Hemiptera Bugs, Fam. Pentatomidae*) identifiziert worden²¹¹⁾. Sein Geruch wird als ekelerregend beschrieben.

Bemerkenswerterweise hat man unter den wichtigen sauerstoffhaltigen Riechstoffen des Bergamottöls (*Citrus bergamia, Risso*) und erstmalig in der Natur das cis-5-Octen-2-on (182b)³⁶⁹⁾ aufgefunden. Da es dort im Verein mit Jasmon (183) vorkommt, vermutet man eine biogenetische Beziehung untereinander³⁶⁹⁾.

Das typische Aroma der Bartlett-Birne (*Pyrus communis L.*) erzeugt der Methyl- und Äthylester der trans-2-cis-4-Dekadiensäure (186)^{153, 172, 173, 174)}. n-Hexylacetat¹⁷⁴⁾ leistet außerdem einen bestimmten Beitrag beim Zustandekommen ihres Duftes.

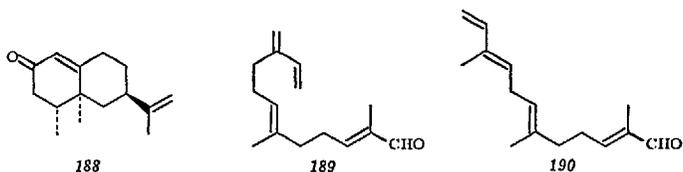


In der feinen Parfümerie wird das sehr kostbare ätherische Öl der Blüten und Blätter des Veilchens (*Viola odorata L.*) hoch geschätzt. Sein grasartiger Duft wird vom sog. Veilchenblätteraldehyd (187)^{295, 340, 394)}, dem Nonadien(-trans-2, cis-6)-al-(1)²⁹⁷⁾ verliehen. Der gleiche Aldehyd wird ebenfalls für das ausgeprägte Aroma frischer Gurken verantwortlich gemacht³⁷²⁾.

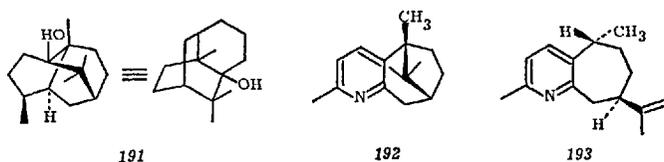


Citrusöle bestehen in überwiegender Menge aus Terpenkohlenwasserstoffen (bis zu 96%), von denen ihr Hauptbestandteil, das Monoterpen Limonen einen Beitrag zum Zustandekommen des Geruches leistet. Seit langem wußte man jedoch, daß die sauerstoffhaltigen Bestandteile eine entscheidende Rolle spielen. Citral und die n-Aldehyde zwischen 5 und 12 Kohlenstoffatomen sollten die integrierenden Bestandteile ihres Aromas bilden und man stellte sich die Differenz der einzelnen Species durch wechselnde Mischungsverhältnisse mit anderen Terpenalkoholen oder ihren Estern vor¹³⁴⁾. Es wurden nun die Sesquiterpencarbonylverbindungen Nootkaton (188) bzw. β - (189) und α -Sinensal (190) als Basis für ihren Geruch und Geschmack aufgefunden.

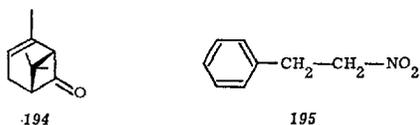
Während Nootkaton (188) das typische Pampelmusenaroma (*Citrus paradisi Swingle*) wiedergibt²⁰¹⁾ und ebenfalls im Citronenöl (*Citrus limon Swingle*) aufgefunden wurde²⁰¹⁾ besitzen β - (189)³⁴⁵⁾ und in hohem Maße α -Sinensal (190)¹²²⁾ den charakteristischen Geruch und Geschmack der Orangen (*Citrus sinensis Swingle* und *Citrus aurantium L.*).



Den ausgeprägten Geruch des Patchouliöls (*Pogostemon patchouli Pell.*) erzeugt im wesentlichen der Patchoulialkohol (191)¹⁰³⁾ in Verbindung mit dem Patchoulipyridin (192) und Epigaiapyridin (193)⁶⁶⁾. Die beiden Sesquiterpenalkaloide 192 und 193 werden für die betäubende Note dieses Öles verantwortlich gemacht¹³⁵⁾.



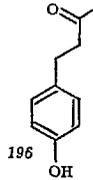
Der Duft japanischer Chrysanthenenblüten (*Chrysanthemum sinensis Sabin.*) wird hauptsächlich von dem bicyclischen Monoterpenketon Chrysanthenon (194) bestritten¹⁸⁴⁾.



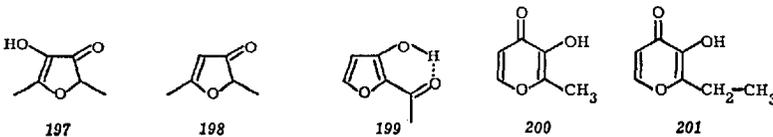
1-Nitro-2-phenyläthan (195) als die einzige Nitroverbindung, die bisher in lebenden Pflanzen aufgefunden wurde¹⁴²⁾, prägt den zimtartigen Geruch des ätherischen Öles der Wurzel und Borke der brasilianischen *Aniba canellila Mez.*²⁰⁶⁾. Während 195 dort 80% des Öles (neben 15% Methyleugenol) ausmacht, kommt dieselbe Nitroverbindung im Öl der *Ocotea pretiosa (Nees) Mez.* nur in Spuren vor¹⁴²⁾.

Obwohl man im ätherischen Öl der Früchte von *Rubus idaeus L.* bisher mehr als 50 Verbindungen²³¹⁾ nachweisen konnte, ist das p-Hydroxyphenyl-butanon-(3) (196) für den typischen Geruch und Geschmack des

natürlichen Himbeeraromas³¹⁸⁾ verantwortlich. Daher wurde für dieses Ketophenol 196 der Name „Himbeerketon“ vorgeschlagen.



Reife Hawaii-Ananasfrüchte (*Ananas sativus* L.)²⁷⁸⁾ und Erdbeeren (*Fragaria virginiana* L.)⁴⁰³⁾ besitzen als Basis ihres Duftes die gleiche Verbindung, nämlich das Δ^2 -Furenidon 197. Die Struktur 197 ist auf Grund ihres spektralen^{163, 278, 403)} und chemischen Verhaltens^{163, 403)}, sowie durch Synthese^{120, 154, 157, 158, 159)} bewiesen worden. Für die Differenzierung des Geruches und Geschmackes der beiden ätherischen Öle sind andere Komponenten verantwortlich. So bei der Ananas hauptsächlich der Methyl- und Äthylester der 2-Methylmercaptopropionsäure^{85, 147, 277)}, das p-Allylphenol³³⁰⁾ und γ -Caprolacton³³⁰⁾. Bemerkenswerterweise produziert die Winterfrucht mehr Methylester^{85, 147, 277)}, während die Sommerfrucht den Äthylester^{85, 147, 277)} bevorzugt entstehen läßt. Demgegenüber kommt das Furenidon 197 des Erdbeeröls im Verein mit 150 mehr oder weniger geruchs- und geschmackspezifischen Alkoholen und Carbonylverbindungen, neben Säuren, Acetalen und anderen Verbindungsarten vor, wie etwa Pent-1-en-3-ol⁴⁰⁸⁾, Hex-2-en-1-ol^{100, 200, 408)}, Hex-3-en-1-ol²⁰⁰⁾, 2-Hexenal (179)^{100, 200, 408)}, cis-3-Hexenal (180)⁴⁰⁸⁾ und trans-Hex-2-en-1-yl-butyrat^{88, 101, 376, 408)}.



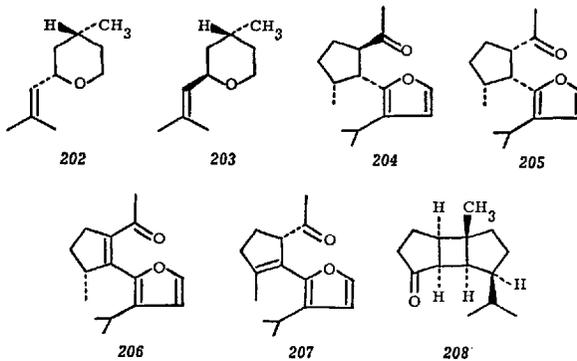
Δ^2 -Furenidone, die als vinyloge Lactone aufgefaßt werden²⁷⁹⁾, scheinen im allgemeinen einen charakteristischen Geruch und Geschmack zu besitzen. Während Isomaltol (199) als einer der Geruchsstoffe des Brotes erkannt wurde^{119, 158, 160, 161)}, soll derjenige des synthetisch dargestellten 2.5-Dimethyl- Δ^2 -furenidons-(4) (198)^{114, 279, 280)} einen noch ausgeprägteren Charakter besitzen. Es wird angenommen²⁷⁹⁾, daß 199 aus Kondensationsprodukten von Hexosen mit Aminen entsteht, die nach einer Amadori-Umlagerung beim Backprozeß pyrolytischen Eliminationsreaktionen unterliegen¹⁷⁶⁾.

Pyrone weisen nicht nur ähnliche Strukturelemente wie Furenidone auf, sondern sind ebenso gekennzeichnet durch ihre genetische Verwandtschaft. So entsteht das als Maltol bezeichnete 2-Methyl-3-hydroxypyron (200) beim Erhitzen von Kohlenhydraten auf höhere Temperaturen; es wurde unter den Malz-Röstprodukten ⁵⁸⁾ nachgewiesen. In der Zwischenzeit hat man Maltol (200) auch im Kakao ^{99, 222)}, Kaffee und Kaffee-Ersatz ^{29, 128, 162, 389)} aufgefunden. 200 prägt meist neben Isomaltol (199) den Geruch und Geschmack von Brot- und Backwaren ¹⁰⁵⁾ sowie von erhitzter Milch bzw. den auf thermischem Wege hergestellten Milchprodukten ^{257, 258, 261, 267)}.

Dabei scheinen lediglich Maltose und Lactose in Maltol überzugehen, nicht aber Glucose, Galactose oder Saccharose, denn im Autoklav in Gegenwart von Glycin erhitzt, lassen sich lediglich die beiden ersten Zucker in 200 umwandeln ²⁵⁶⁾.

Maltol 200 ist nicht nur wegen seiner karamel- und malzartigen Geschmacksnote ein sehr begehrtes Produkt, sondern es besitzt die Fähigkeit, vorhandene Geruchs- und Geschmacksnoten besonders in süßen, kohlenhydratreichen Nahrungsmitteln oder Getränken zu entwickeln und zu verstärken ^{331 a)}. Ebenso scheint das bisher in der Natur nicht aufgefundene Äthyl-maltol ²⁰¹ ⁷⁾, nicht aber Isomaltol 199, der Gruppe der Geschmacksverstärker (flavour potentiators) anzugehören ^{186, 310, 331 a)}. Das Homologe 201 entfaltet eine 4–6 mal stärkere ³¹⁰⁾ Geschmackswirkung als 200.

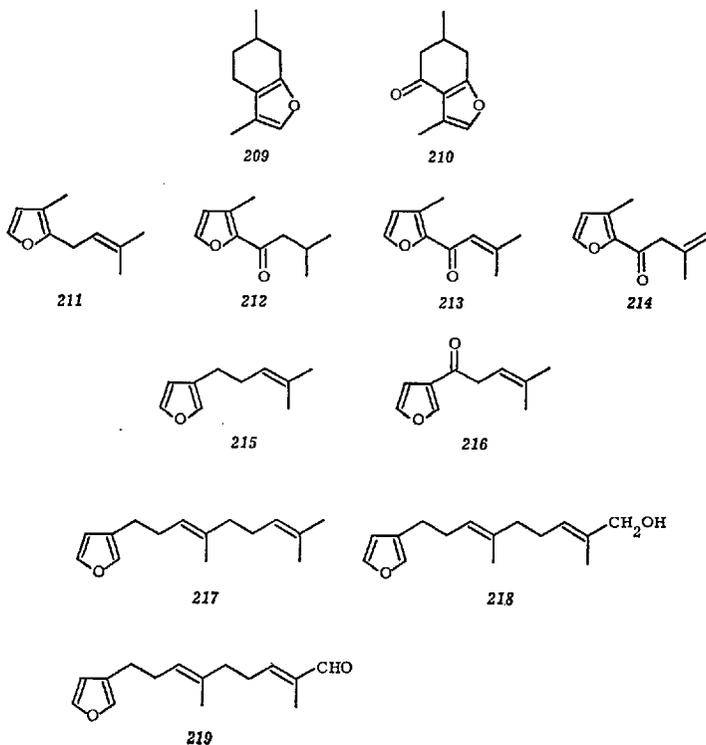
Obwohl man heute mehr als 95% der Bestandteile des Rosenöls (*Rosa damascena* Mill.) kennt, von denen (-)- β -Citronellol, Geraniol, Nerol, (-)-Linalool und β -Phenyläthylalkohol ¹³²⁾ den Hauptanteil ausmachen, gelingt seine vollständige Rekonstitution bisher nicht. Die Entdeckung der diastereomeren Tetrahydro-pyranyläther (-)-cis- (202) und (-)-trans-Rosenoxyd (203) (ca. 1% des ätherischen Öles ³²⁶⁾) stellen den größten in letzter Zeit auf diesem Gebiet erzielten Fortschritt dar ^{324, 326)}.



Trotz seines eigenen Geruches setzt sich das Geraniumöl Bourbon (*Pelargonium graveolens Ait.*) aus der Hauptmenge gleicher Verbindungen wie Rosenöl zusammen¹³³). Selbst Rosenoxyd, das bisher in keinem anderen ätherischen Öl aufgefunden werden konnte, ist im Geraniumöl etwa zu 1% enthalten^{225, 324}). Die Differenzierung wird hier von Carbonylverbindungen der Sesquiterpen-Reihe mit neuem Kohlenstoffgerüst übernommen. Es sind dies Europelargon A (204) und B (205)^{193, 414} sowie ihre Dehydro-Derivate 206 und 207¹²⁷) und das Bourbonanon (208)¹⁸⁵), ein offensichtliches Abbauprodukt des β -Bourbonens^{62, 185, 397}).

Eine Anzahl anderer Furanderivate der Mono- und Sesquiterpenreihe prägen den Geruch verschiedener Öle. So kommt Menthofuran (209)^{398, 399}) ausschließlich in Pfefferminzarten vor. Sein Oxoderivat Evodon (210) wurde in den Blättern des Rautengewächses *Evodia hortensis Forst.* aufgefunden^{46, 343}).

Das Öl eines anderen Lippenblütlers, nämlich das von *Elsholtzia oldhami Hemsl.* besteht zu über 45% aus dem sog. Elsholtzion (212)^{10, 11}) neben 20% der beiden Dehydroderivate 213^{66, 226, 385}) und 214²²⁶). Ihr Einsatz in der Parfümerie ist diskutiert worden³¹⁰).

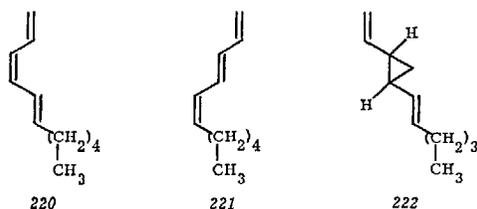


Das mit den Verbindungen 212–214 verwandte isoprenoide Furan-Derivat 211 ist vor kurzem im Rosenöl aufgefunden und unter dem Namen Rosenfuran beschrieben worden⁶⁶⁾. Es besitzt einen kräftigen und charakteristischen Geruch.

Im Öl von *Elsholtzia ciliata* Hylander ist 212 sogar zu 85% enthalten³⁸⁵⁾, während in den blühenden Labiaten von *Perilla frutescens* Brit. nahezu 90% Dehydroderivat 213 aufgefunden wurden¹²⁵⁾. Eine Species der letzten Pflanzen, die var. *citriodora* Ohwi produziert wiederum Elsholtzion (212) neben Perillaketon (216)¹²⁴⁾ und seinem Desoxo-Derivat Perillen (215)¹⁸³⁾.

Furane der Sesquiterpenreihe kennt man seit kurzem aus dem Kaya-Holzöl (*Torreya nucifera* Sieb. et Zucc.³⁰⁸⁾) unter den Bezeichnungen: Dendrolasin (217), Torreyal (219) und Neotorreyol (218).

Kohlenwasserstoffe finden sich in wechselnden Mengen in praktisch allen ätherischen Ölen. Als riechendes oder schmeckendes Prinzip hatten sie bisher im allgemeinen keine Bedeutung erlangt. Vor kurzem wurden nun zwei wichtige Verbindungen dieser Art entdeckt. Die Galbanolen genannten 1.3.5-Undecatriene 220 und 221 stellen die charakteristischen Substanzen der flüchtigen Anteile des Galbanum-Harzes dar^{82, 224, 375)}. Das als Dictyopteren A bezeichnete strukturell verwandte Cyclopropan-derivat 222 soll den Geruch des Oceans wiedergeben. Es ist in Algen (*Dictyopteris*) gefunden worden²⁰⁷⁾, die an Riffen vor der Küste von Hawaii wachsen.



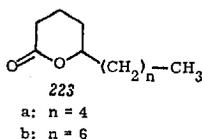
γ - und δ -Lactone haben als Aroma bildende Komponenten eine gewisse Bedeutung erlangt. So wird das Fruchtroma der Ananas u. a. vom γ -Hexalacton 225 ($m+n=1$) geprägt³³⁰⁾. γ -Decalacton 225 ($m=1$; $n=5$) ist aus dem ätherischen Öl der Erdbeere⁴⁰²⁾, die entsprechende δ -Verbindung 223a aus demjenigen der Himbeere³¹⁷⁾ isoliert worden.

Als Basis des Pfirsich-Aromas (*Prunus persica* Stokes) wurden die γ -Lactone 225 ($m=1$) zwischen 6 und 10 Kohlenstoffatomen ($n=1-5$) sowie das δ -Decalacton (223a) erkannt^{175, 328)}.

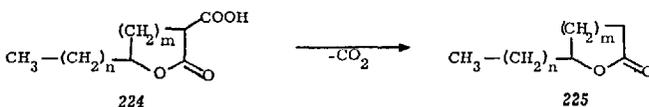
Fünf δ -Lactone 225 ($m=2$) mit geradzahlgiger Anordnung ihrer Kohlenstoffatome (C_6-C_{14} ; $n=0-8$) und besonders das δ -Octalacton ($m=2$) bilden auch den ausgeprägten Geschmacksträger der Kokosnuß⁴⁾.

Er wird ergänzt durch ungradzahlige Methylketone mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen. Ihre Entstehung verdanken sie einem nachträglichen micro-biologischen Abbau der im Öl vorhandenen Fettsäuren ¹²⁶⁾.

Das Aroma von Milchprodukten setzt sich aus einer Reihe von Duftkomplexen ^{141a)} zusammen, die im allgemeinen jeweils aus einer Serie von Verbindungen mit gleichen funktionellen Gruppen bestehen. Einen wesentlichen Beitrag zum riechenden und schmeckenden Prinzip geschmolzener Butter leisten die δ -Lactone Decalacton (223a) und Dodecanolacton (223b) ^{259, 260)}, sowie eine Reihe homologer δ -Lactone 223 des Kokosnußaromas ^{53, 102, 262)}. Sie spielen in Verbindung mit entsprechenden ϵ -Lactonen (225: $m=3$) bei der Aromatisierung von Margarine ^{52, 410, 411)} eine wichtige Rolle.

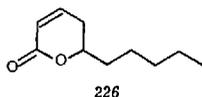


Als latente Aromastoffe bezeichnet man die α -Carboxy-Derivate der γ - und δ -Lactone 224 ($m=1$ bzw. 2). Es handelt sich dabei um geruch- und geschmacklose Verbindungen, die im Verlauf eines Back- oder Kochprozesses kontinuierlich unter Bildung von 225 decarboxylieren ³⁵²⁾ und somit das gewünschte Aroma induzieren oder verstärken. Hier wird ein Vorgang simuliert, der sich ebenfalls beim Erhitzen von Fette enthaltenden frischen Molkereiprodukten abspielt, denn die nativen Produkte sind frei von Lactonen ^{54, 259, 260)}. Sie entwickeln sich erst nach thermischer Beanspruchung der Produkte aus entsprechenden Vorstufen (precursors) ^{54, 179, 198)}.



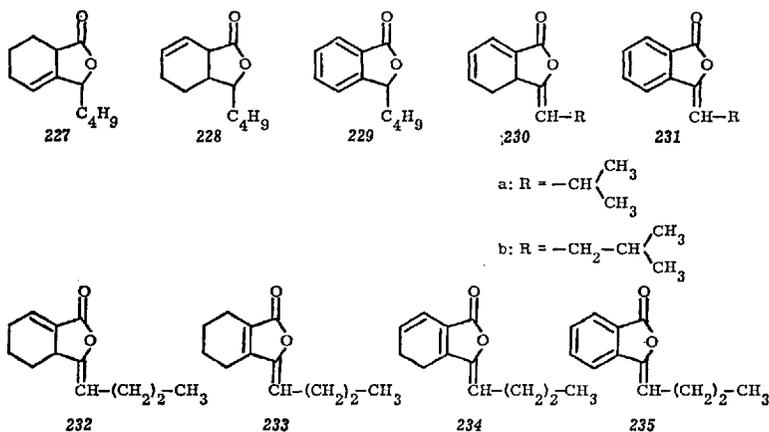
Das δ -Lacton (-)-cis-(2-Pentenyl)-5-pentanolid-(1.5) (185) als ein wichtiger Riechstoff der Jasminblüten ist bereits erwähnt worden.

Eine im Lactonring ungesättigte Verbindung dieser Art ist im ätherischen Öl der Massoirinde (*Cryptocaria massoia*, *Lauraceae*) aufgefunden ^{1, 2, 203)} und unter dem Namen (-)-Massoilacton (226) bekannt geworden.



Alkyl- bzw. Alkyliden-phthalide, sowie ihre entsprechenden Dihydro- und Tetrahydro-Derivate sind für den typischen Geruch des ätherischen

Öles der Selleriewurzeln (*Cnidium officinale Makino*) verantwortlich ³⁸, 39, 40, 41, 43, 179). Bis heute kennt man Sedanolid (227) ⁸³, Cnidium-Lacton (228) ^{219, 228, 229, 307}, n-Butyl-phthalid (229) ^{223, 229}, 3-Iso-butyliden-3a.4-dihydrophthalid (230a) ¹³⁷), 3-Isovaliden-3a.4-dihydrophthalid (230b) ¹³⁷), 3-Isobutyliden-phthalid (231a) ¹³⁷), 3-Isovaliden-phthalid (231b) ¹³⁷), die Sedanonsäure, das wahrscheinliche Hydrolyseprodukt des 3-n-Butyliden-3a.4.5.6-tetrahydrophthalides (232) ¹⁴⁵) und das Sedanonsäureanhydrid (233) ²⁰⁵).



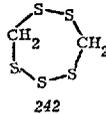
Eine andere Umbellifere, der Liebstöckel (*Levisticum officinale Koch*), besitzt als Geruchsträger neben der freien Säure von 232 ¹⁴⁵) außerdem das als Ligusticumlacton bezeichnete n-Butyliden-phthalid (235) ²²³) und sein Dihydro-Derivat Ligustilid (234) ²⁰⁵). Die leichte Zugänglichkeit der Phthalide 227–235 hat ihre Verwendung als vielfältige Aromastoffe sehr gefördert.

Die Hydrolyse von Proteinen, die als Bausteine β -Oxy- α -Aminosäuren wie etwa Threonin enthalten, führt u. a. zur α -Ketobuttersäure. Sie ist verantwortlich für den typischen Bouillon-Geruch ^{60, 265, 333}). In Verbindung mit 5'-Ribonucleinsäure und Glutaminsäure als Geschmacksverstärker¹⁾ soll das Gemisch der Salze der α -Ketobuttersäure den Geschmack gekochten Rindfleisches wiedergeben ²⁶³).

¹⁾ Unter Geschmacksverstärkern („flavour potentiators“ oder auch „flavour enhancers“) versteht man Verbindungen, die in den meisten Fällen geruch- und geschmacklos sind, jedoch den Geschmack einer Komponente oder den des Gesamtaromas, z. B. von Nahrungsmitteln, erhöhen oder erst prägen ^{310, 331}). Unter ihnen sind die wichtigsten die 5'-Nucleotide, das Mononatriumglutamat und das Maltol.

123). Dabei kommt sowohl die trans- (240) als auch die cis-Verbindung (241) vor und zwar in einem Verhältnis von 4:1.

Das riechende Prinzip des als Nahrungsmittel in Asien weitverbreiteten Shiitake-Pilzes (*Lentinus adodes* (Berk.) Sind) wird durch Lenthionin (242) repräsentiert²⁰⁸). Es ist das erste cyclische Polysulfid natürlicher Provenienz und läßt sich durch Umsetzung von $\text{Na}_2\text{S}_{2.5}$, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und Schwefel mit wäßrigem Formaldehyd synthetisch gewinnen.



In Verbindung mit dem im Pilz aufgefundenen 5'-Guanosin-monophosphat²²⁰) als Geschmacksverstärker gelingt nun die Rekonstitution seines Geschmackses.

Schon frühzeitig hat man das schmeckende und riechende Prinzip gewisser als Genußmittel geschätzter Röst- oder Fermentationsprodukte wie den Kaffee, Kakao oder Tee kennenlernen wollen. So wurden bereits vor 150 Jahren²⁷⁴) die ersten Versuche zur Kaffeeanalyse unternommen. Im Jahre 1912 konnte der Monoterpenalkohol (+)-Linalool¹⁴) als erste definierte Verbindung aus dem Kakao isoliert werden.

Nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse besitzen Kaffee^{140a, 366a}) und Kakao^{99, 195}) eine ähnliche Basis an aktiven Inhaltsstoffen. So können Alkyl-Pyrazine^{14, 55, 99, 121, 140a, 195, 196, 274, 366a}) als wichtige Geschmacks- und Geruchsträger dieser Aromen angesehen werden. Während im Kaffee bisher 26 Verbindungen dieser Art (vgl. Formelschema) aufgefunden^{55, 140a, 196}) werden konnten, sind im Kakao 15 meist Methyl- und (oder) Äthylpyrazine nachgewiesen worden^{99, 121, 195, 276}).

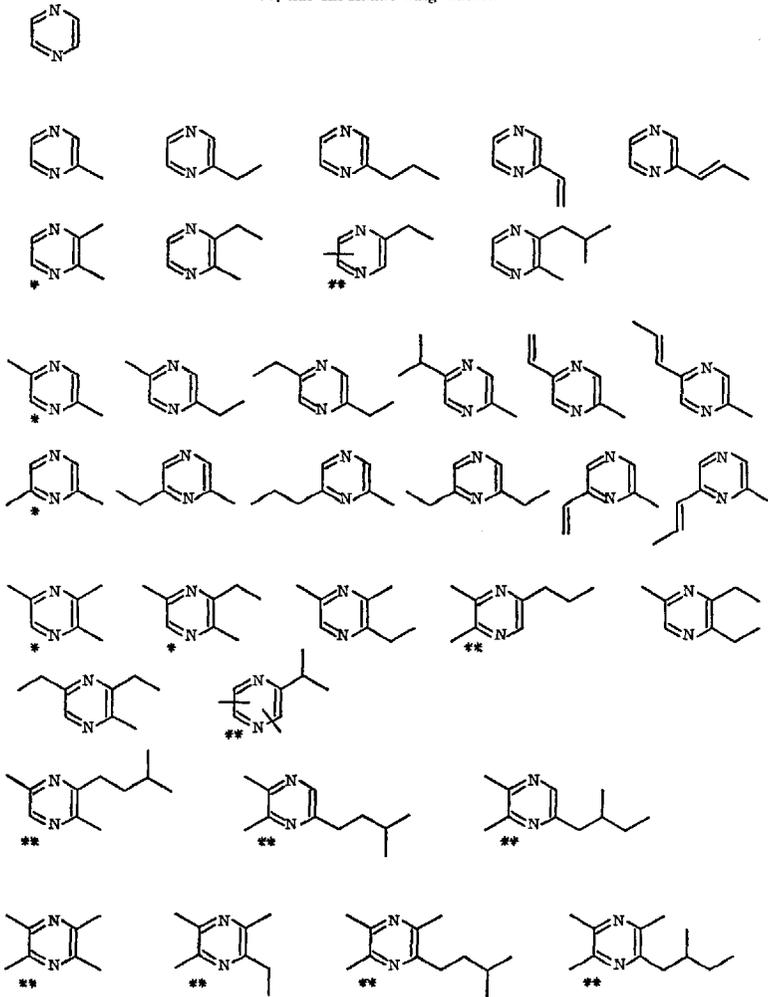
Es wird vermutet^{55, 196}), daß diese Verbindungsklasse, die aus thermisch induzierten Artefakten unbekannter Vorläufer besteht, eine weite Verbreitung unter den Geschmacks- und Geruchsstoffen von gerösteten und gekochten Nahrungsmitteln besitzt. Im Verlaufe synthetischer Arbeiten^{55, 196}) stieß man auf Dihydropyrazine mit dem definierten Geruch nach gerösteten Erdnüssen oder Popcorn. 2,5-Dimethylpyrazin wurde aus Kartoffel-Chips isoliert⁹³). Es soll das Aroma dieses Röstproduktes repräsentieren.

Als weitere gemeinsam vorkommende Stoffklassen in Kaffee und Kakao sind die Phenole bzw. Carbonylgruppen tragende Verbindungen der aromatischen Reihe, sowie besonders die Heterocyklen der Furan- und Pyrrol-Reihe erwähnenswert.

Mercaptane, Pyridine und Thiophene befinden sich praktisch ausschließlich im Kaffee und bestreiten dort zusammen mit den Thiazolen

Pyrazine aus Kaffee und Kakao

*) im Kakao nachgewiesen
 **) nur im Kakao aufgefunden

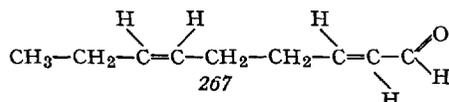
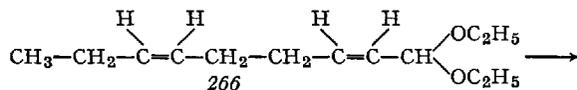
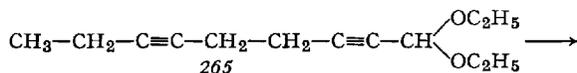
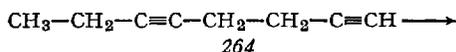
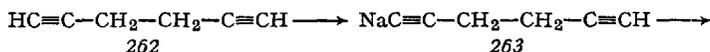


den beachtlichen Anteil von über 10% ^{366a}). Außerdem hat man dort alkylsubstituierte 1.2-Diketone des Cyclopentans sowie 3-Methylcyclohexan-1.2-dion aufgefunden ¹²⁹).

4-Methyl-5-(β-hydroxyäthyl)-thiazol (243) ist als ein geruchloser Bestandteil des Kakaos entdeckt worden. Der Alkohol 243 wird jedoch begleitet von seinem stark nußähnlich riechenden Dehydratationsprodukt, dem 4-Methyl-5-vinyl-thiazol (244) ³⁵⁴).

trans-2, cis-6-Nonadienal (267)

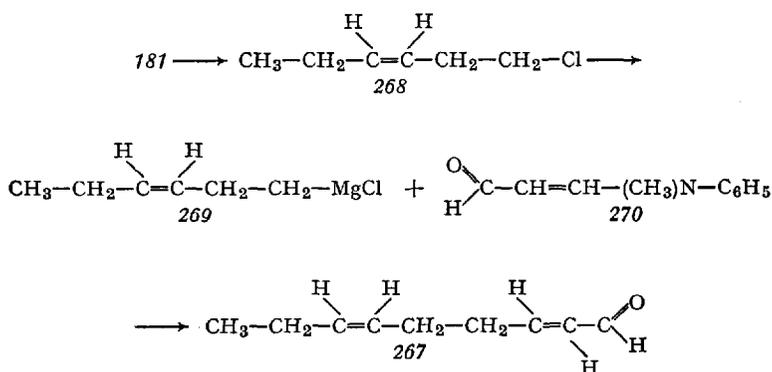
Die erste Totalsynthese³³⁵⁾ des „Veilchenblätteraldehyds“ (267) ging vom 1,5-Octadiin (264) aus, welches als Schlüsselverbindung in 47-proz. Ausbeute durch partielle Alkylierung von Dipropargyl (262) mit Äthyljodid in flüssigem Ammoniak und in Gegenwart von Natriumamid über 263 gewonnen werden konnte.



Den Grignard-Komplex von 264 setzte man danach mit Orthoameisensäure-äthylester um und unterwarf das Diacetylenacetal 265 einer doppelten partiellen katalytischen Hydrierung zur all-cis-Verbindung 266.

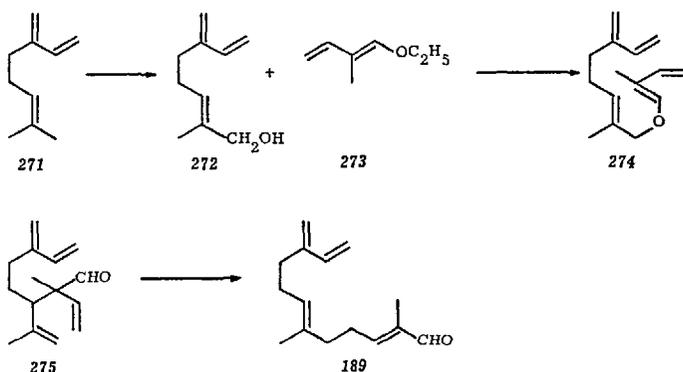
Die Hydrolyse des Acetals 266 zum Aldehyd 267 wurde schließlich unter Isomerisierung der α,β -ungesättigten Doppelbindung durch Wasserdampfdestillation in Gegenwart von Schwefelsäure herbeigeführt.

Eine wirtschaftlichere und zugleich elegantere Synthese¹⁷⁷⁾ des „Veilchenblätteraldehyds“ (267) geht vom cis-3-Hexenol (181) aus. Danach überführt man den Alkohol 181 zunächst in das Chlorid 268 und setzt die daraus in Tetrahydrofuran erhaltene Grignard-Verbindung 269 mit 1-[N-Methyl-anilino]-1-propan-3-al (270) um. Auf diese Weise gewinnt man den Aldehyd 267 in 75-proz. Ausbeute.



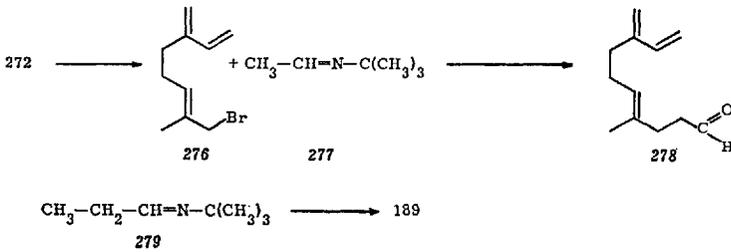
β-Sinensal (189)

Für diesen vom *β*-Farnesen (280) abgeleiteten Aldehyd (189) wurde eine einfache und elegante Synthese beschrieben³⁷⁸⁾, nach welcher Myrcen (271) über den Myrcenol genannten primären Alkohol 272 direkt um eine Isopreneinheit verlängert werden kann. Der Aufbau verläuft einstufig in



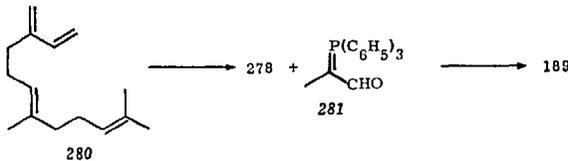
43-proz. Ausbeute, wenn man den Alkohol 272 und 1-Äthoxyisopren (273) in Gegenwart von Mercuriacetat und Natriumacetat über eine längere Zeitspanne auf 98° erhitzt. Dabei braucht man weder das Zwischenprodukt 274 aus der Umätherung noch dasjenige der Claisen-Cope-Umlagerung 275 zu isolieren.

Die Einführung des isoprenoiden Restes in das Myrcen-Skelett gelang ebenfalls in einer zweistufigen Reaktionsfolge⁷¹⁾. Dazu wurde das Bromid 276 des Myrcenols (272) mit dem Lithium-Salz des Äthyliden-*t*-butylimins (277) umgesetzt und nach der Hydrolyse der C₁₂-Aldehyd 278 erhalten. Im zweiten Schritt operierte man wiederum mit einer metallierten Schiff'schen Base. Nämlich das Lithiumsalz des Propyliden-*t*-



butylimins (279) ging in einer gezielten Aldolkondensation⁴⁰⁹⁾ und anschließender Hydrolyse des intermediär gebildeten C₁₅-Imins in das gesuchte β -Sinensal (189) über.

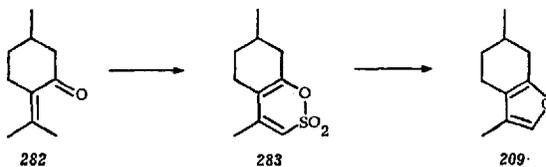
Der C₁₂-Aldehyd (278) kann in einer Stufe dargestellt werden⁴⁴⁾, wenn man β -Farnesen (280) in absolutem Methanol bei -80° ozonisiert



und das Reaktionsgemisch mit Natriumsulfid behandelt. Die Wittig-Reaktion von 278 mit (1-Formyl-äthyliden)-triphenylphosphoran (281) lief in 80-proz. Ausbeute zum β -Sinensal (189) ab.

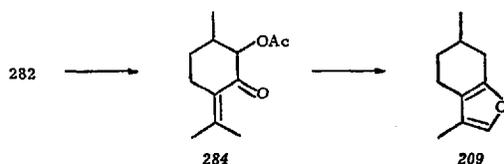
Menthofuran (209)

In eine auf -20° gekühlte Lösung aus 1 Mol konzentrierter Schwefelsäure und 2 Mol Essigsäure-anhydrid tropft man unter Rühren und fortgesetzter Kühlung 1 Mol Pulegon (282) ein. Dabei scheidet sich das Sulfon (283) praktisch quantitativ und in kristalliner Form ab. In Gegenwart von Zinkoxyd geht dann 283 beim Erhitzen in Menthofuran (209) über³⁸²⁾.

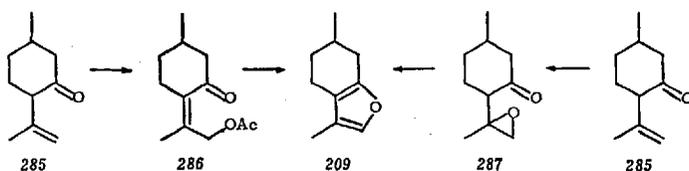


Oxydiert man Pulegon (282) mit Hg(OAc)_2 ^{275, 383)}, so erhält man in 44-proz. Ausbeute ein Gemisch der diastereomeren 2-Acetoxy-pulegone

284. Diese gehen durch Pyrolyse bei 450° direkt und in einer Ausbeute beute von 43% in Menthofuran (209) über⁴¹⁸⁾.

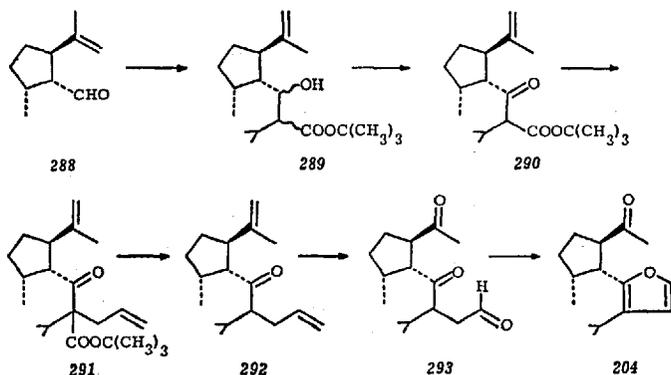


Isopulegon (285) eignet sich ebenso als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Menthofuran (209). Einmal dient dafür das durch acylierende Oxydation von 285 mit $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ erhaltene 1.9-Acetoxy-pulegon (286)³⁸⁴⁾, nach einer anderen Variation das durch Epoxydation zugängliche 9.10-Epoxy-menthon (287)²⁸¹⁾ als Zwischenverbindung.



(±)-Furopelargon A (204)

Für die Darstellung der Sesquiterpen-Verbindung 204 ist bisher eine stereospezifisch verlaufende Synthese bekannt geworden⁶⁹⁾, die das Monoterpen-Derivat Photocitral-A (288) als Ausgangsbasis benutzt.



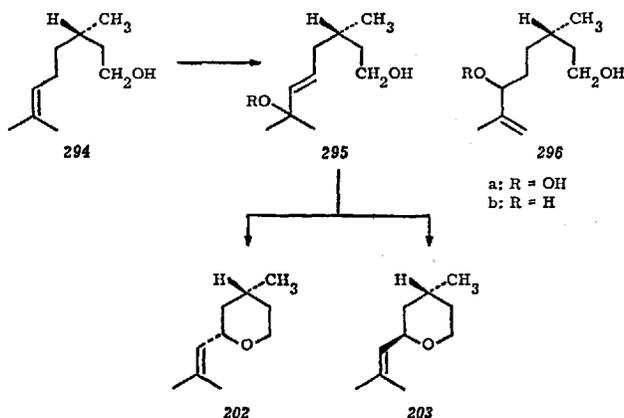
Die Reformatzki-Reaktion des Aldehyds 288 mit α -Brom-isovaleriansäure-t-butylester liefert den Hydroxyester 289, der durch Jones-Oxydation in den β -Ketoester (290) überführt werden kann. Durch

Alkylierung mit Allylbromid in Dimethylformamid erhält man Verbindung 291, die auf pyrolytischem Wege (280°) in das Keton 292 übergeht. Die Aufarbeitung der Ozonisationsprodukte mit Kaliumjodid in einem Gemisch von Methanol und Eisessig führte zum Diketoaldehyd 293. Furopelargon-A (204) entsteht aus 293 durch Erhitzen in Eisessig am Rückfluß.

Auf einem hiervon verschiedenen Wege wurden ebenfalls die beiden Dehydro-furopelargone 206 und 207 synthetisiert ⁷²⁾.

Rosenoxyde (202 und 203)

Die technische Darstellung eines Gemisches der diastereomeren (-)-Rosenoxyde (202 und 203) ^{248, 249, 312)} erfolgt nach den bisherigen Möglichkeiten am günstigsten über das tertiäre Allylhydroperoxyd 295a des (-)-Citronellols (294), das zu 60% neben dem sek. Allylhydroperoxyd



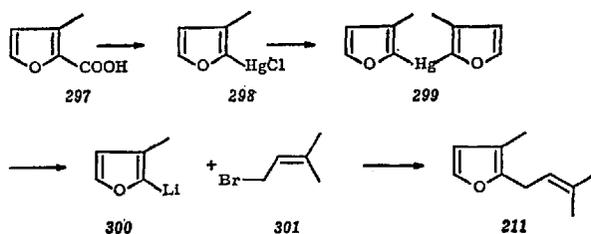
296a bei der photosensibilisierten Sauerstoffübertragung auf die Doppelbindung des Monoterpenalkohols 294 entsteht ³¹²⁾.

Dazu wird eine Lösung des β -Citronellols (294) in Methanol unter Zusatz einer Spur des Farbstoffes Bengal Rosa und in Gegenwart von molekularem Sauerstoff mit einem Hg-Hochdruckbrenner belichtet. Nach Aufnahme von praktisch 1 Mol O_2 läßt man unter starkem Rühren das Reaktionsgemisch in eine wäßrig-methanolische Lösung von Natriumsulfit eintropfen. Man isoliert die vollständig reduzierten Produkte und behandelt dieses Gemisch durch Rühren mit verdünnter Schwefelsäure bei Raumtemperatur. Dabei bilden sich die diastereomeren Rosenoxyde (202 und 203) spontan in einem Verhältnis von etwa 1:1 und in einer Ausbeute von etwas über 50% ^{248, 249)} und zwar lediglich aus 295b. Das prim.-sek. Diol 296b wird unter diesen Bedingungen nicht angegriffen. Das Rosen-

oxyd kann durch fraktionierte Destillation in sehr reiner Form vom Diol 296*b* abgetrennt werden.

Rosenfuran (211)

Der Aufbau dieses isoprenoiden Furan-Derivates gelang in einfacher Weise durch Kondensation von 1-Brom-3-methyl-2-buten (301) an 2-Lithium-3-methyl-furan (300) ⁶⁶⁾. Zur Darstellung der lithium-organischen Verbindung wurde das Natriumsalz der 3-Methyl-furancarbonsäure (297) mit wäßriger Mercurichlorid-Lösung zunächst zum Chlormercurifuran 298 umgesetzt und anschließend in Gegenwart von Natriumthiosulfat zur Difuryl-quecksilber-Verbindung 299 gekoppelt. Durch dispergiertes Lithium wird 299 in die Lithium-Verbindung (300) überführt.

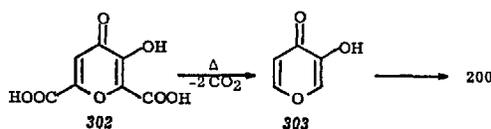


Maltol (200), Isomaltol (199), 2,3-Dimethyl-3(2H)-furanon (198) und 2,3-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon (197).

Die Verfahren zur Darstellung der vier cyclischen Äther 197–200 sind gemeinsam gekennzeichnet durch einen einstufigen Abbauprozess entsprechender Zucker oder Polysaccharide.

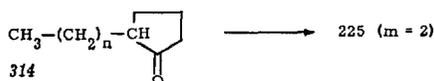
Unter den Produkten der trockenen Destillation von Cellulose ¹⁰⁹⁾ fand man bereits 1910 das Maltol (200), dessen Bedeutung als Röstkomponente bereits früher erkannt wurde ⁵⁸⁾.

So wurde auch die erste industrielle Gewinnung des Geschmacksstoffes 200 durch spezielle Aufarbeitung bestimmter Fraktionen von Holzteerdestillaten vorgenommen. Die alkalische Hydrolyse von Streptomycin ³¹³⁾ verläuft in hoher Ausbeute zum Maltol (200). Eine Synthese des Pyronderivates geht über die Pyromekonsäure (303) (3-Hydroxypyron) von der Mekonsäure (302) aus ³⁴¹⁾. Heute produziert man Maltol (200) durch eine kombinierte fermentative und organische Synthese ¹⁴⁴⁾



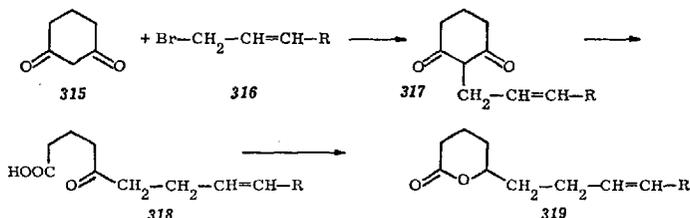
δ -Lactone (225: $m = 2$)

Eine einfache Darstellungsweise von δ -Lactonen (225: $m = 2$) besteht in der Oxydation der leicht zugänglichen 2-Alkylcyclopentanone **314** mit



Kalium-persulfat in verdünnter Schwefelsäure bei nicht höher als Raumtemperatur²⁵⁴). Auf diese Weise wurden z. B. die δ -Lactone mit 9 bis 13 Kohlenstoffatomen in ungefähr 50-proz. Ausbeute und einer Reinheit von 95–99% gewonnen.

Eine technisch interessante Synthese zur Darstellung von δ -Lactonen^{282, 283}) mit 9 und mehr Kohlenstoffatomen beginnt beim 1.3-Cyclohexandion **315**, welches durch katalytische Druckhydrierung von Resorcin im alkalischen Milieu leicht zugänglich ist. In Gegenwart von Kalilauge oder Äthyl-diisopropyl-amin wird **315** am C2 leicht von Allylbromiden **316** alkyliert²⁸¹). Die 2-Alkenyl-1.3-cyclohexandione **317** er-

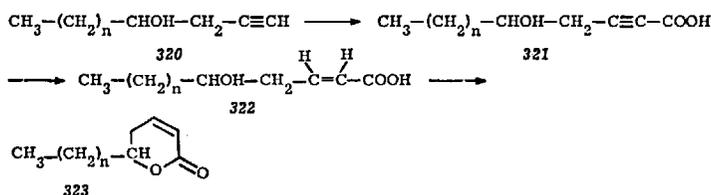


leiden mit Alkali eine Säurespaltung unter Bildung von δ -Ketosäuren **318** in Ausbeuten über 80%²⁸²). In Gegenwart von Natriumborhydrid läßt sich die Ketogruppe selektiv zur Hydroxylgruppe reduzieren, so daß nach dem Ansäuern der Reaktionslösung direkt Lactone der Struktur **319** isoliert werden können.

Da in den Allylbromiden **316** die Doppelbindung stets die trans-Lage einnimmt, besitzt die Doppelbindung in der Seitenkette der δ -Lactone **319** die gleiche Konfiguration. Stellt das R in **316** eine Methylgruppe dar, so gelangt man nach dieser Reaktionsfolge zu einem isomeren (\pm)-trans-Jasmin-Lacton **319** ($\text{R} = \text{CH}_3$)²⁸²).

Zu den gesättigten δ -Lactonen kommt man auf direktem Wege und in bis zu 90-proz. Ausbeute, wenn man die 2-Alkenyl-1.3-Cyclohexandione **317** einer Druckhydrierung in stark alkalischem Medium bei erhöhter Temperatur unterwirft²⁸³).

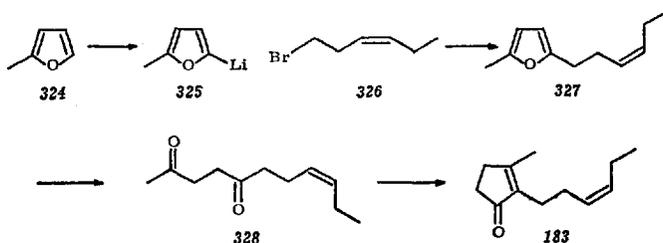
Ungesättigte δ -Lactone der Struktur **323** kann man nach einer neuen Methode durch Lactonisierung entsprechender α,β -ungesättigter δ -Hydroxycarbonsäure **322** mit *cis*-Lage ihrer Doppelbindung¹⁸⁷⁾ herstellen. Das Hydroxyacetylen-Derivat **320**, das durch Reformatzki-Reaktion von



Aldehyden mit Propargylbromid erhalten werden kann, dient dabei als Schlüssel-Verbindung. Das Magnesiumbromid-Derivat von **320** setzt man mit CO_2 unter Druck zur Acetylen-carbonsäure vom Typ **321** um und unterwirft diese einer partiellen katalytischen Hydrierung, wobei das Ausgangsmaterial **322** für die Lactonisierung entsteht. Es wurden unter anderem das 2-Nonen-5-olid (**323**: $n = 3$), das 2-Decen-5-olid (**323**: $n = 4$) [(\pm)-Massoilacton (**226**)^{1, 2, 89, 203}] und das 2-Dodecen-5-olid (**323**: $n = 6$) dargestellt.

Jasmon (183)

Eine elegante technische Synthese für das *cis*-Jasmon (**183**) entwickelte man vom 2-Methylfuran (**324**)⁷⁰⁾ ausgehend. Dieses wird zunächst durch Einwirkung von Butyllithium in Tetrahydrofuran zu **325** metalliert und anschließend mit *cis*-3-Hexenyl-bromid (**326**) zum disubstituierten Fu-



ran-Derivat **327** umgesetzt. Bromid **326** wird dazu aus *cis*-3-Hexenol (**181**) und Phosphortribromid in Pyridin gewonnen. Die Hydrolyse von **327** zu **328** verlief ebenso glatt wie die basenkatalysierte Cyclisation von **328** zum *cis*-Jasmon (**183**), so daß seine praktisch dreistufige Synthese in 45-proz. Ausbeute verläuft.

Himbeerketon (196)

Die Synthese dieses wichtigen Geruchs- und Geschmacksstoffes gelingt in einer Stufe durch eine Friedel-Crafts-Reaktion von Phenol (329) und



Methyl-vinyl-keton (330) ²⁶⁶). Die Ausbeute an Keton 196 erreicht 50%, wenn man die Umsetzung der Edukte 329 und 330 in Nitrobenzol und in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid vornimmt.

Chrysanthenon (194)

(-)-Verbenon (331) geht bei Bestrahlung mit UV-Licht in Chrysanthenon (194) über ¹⁶⁹). Diese Photoisomerisierung läuft in 67-proz. Ausbeute ab, wenn man eine 1-proz. Lösung von 331 in Eisessig in einem Pyrex-Reaktor unter Stickstoff bestrahlt ¹¹⁰).

**VI. Literatur**

- 1) *Abe, S.*: J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi] 58, 246 (1937); C. A. 31, 3207 (1937).
- 2) —, and *K. Sato*: J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi] 75, 953 (1954); C. A. 49, 9498 (1955).
- 3) *Alder, K.*, u. *M. Schumacher*: In *L. Zechmeister*, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Bd. X, S. 1. Wien: Springer 1953.
- 4) *Allen, R. R.*: Chem. Ind. (London) 1965, 1560.
- 5) *Andersson, C. A.*, *G. Bergström*, *B. Kullenberg* u. *S. Ställberg-Stenhagen*: Ark. Kemi 26, 191 (1966).
- 6) *Anonym*: Ber. Schimmel u. Co. A. G. Miltitz Bz. Leipzig, April 1906, 99.
- 7) — Food Processing Marketing 27 [5], 56 (1966).
- 8) *Armour, A. G.*, *G. Büchi*, *A. Eschenmoser* u. *A. Storni*: Helv. Chim. Acta 42, 2233 (1959).
- 9) *Arndt, W.*: Die Riechstoffe des Tierreichs 1940, Bd. II; nach Ber. Variochem VVB Schimmel, Miltitz 1948, 6.
- 10) *Asahina, Y.*, u. *S. Kuwada*: Acta Phytochim. [Tokyo] 2, 1 (1924).
- 11) —, u. *Y. Murayama*: Arch. Pharmaz. 252, 435 (1914).
- 12) *Asselineau, C.*, *S. Bory* et *E. Lederer*: Bull. Soc. Chim. France 1955, 1524.

- 13) *Badger, G., H. Rodda, and W. Sasse*: J. Chem. Soc. 1954, 4162.
- 14) *Bainbridge, J. S., and S. H. Davies*: J. Chem. Soc. 101, 2209 (1912).
- 15) *Barbier, H.*: Helv. Chim. Acta 15, 592 (1932).
- 16) *Barton, D. H. R., and A. J. L. Beckwith*: Proc. Chem. Soc. 1963, 335.
- 17) *Baur, A.*: Ber. Deut. Chem. Ges. 24, 283 (1891).
- 18) — Ber. Deut. Chem. Ges. 24, 2841 (1891).
- 19) — Ber. Deut. Chem. Ges. 27, 1616 (1894).
- 20) — Ber. Deut. Chem. Ges. 31, 1346 (1898).
- 21) *Beckwith, A. L. J., and J. E. Goodrich*: Australian J. Chem. 18, 745 (1965).
- 22) *Bedoukian, P. Z.*: Am. Perfumer, Cosmet. 82 (4), 29 (1967) und alle früheren Mitteilungen über den gleichen Gegenstand.
- 23) *Beets, M. G. J.*: Ind. Parfum. Cosmet. 8 (6), 1 (1953).
- 24) — Symposiumbericht der Society of Chemical Industry: On Molecular Structure and Organoleptic Quality 1957, S. 54–90 und Lit. 33.
- 25) — Parfum., Cosmet., Savons 5, 167 (1962).
- 26) —, and *H. Dool*: Perfumery Essent. Oil Record 43, 270 (1952).
- 27) —, *H. van Essen* u. *W. Meerburg*: Rec. Trav. Chim. 77, 854 (1958).
- 28) —, *W. Meerburg* u. *H. van Essen*: Rec. Trav. Chim. 78, 570 (1959).
- 29) *Beitter, H.*: Dissertation München 1931.
- 30) *Belenkii, L. I.*: Russ. Chem. Rev. (English Transl.) 33, 551 (1964).
- 31) *Belov, V. M., and N. I. Skvortsova*: Russ. Chem. Rev. (English Transl.) 32, 121 (1963).
- 32) — — Russ. Chem. Rev. (English Transl.) 32, 135 (1963).
- 33) — — Russ. Chem. Rev. (English Transl.) 33, 351 (1964).
- 34) *Berends, W.*: Parfum., Cosmet., Savons 8, 475 (1965).
- 35) *Bergelson, L. D., M. M. Levitov, Y. G. Molotkovskii, Y. O. Sazyhin* u. *M. M. Shemyakin*: Antibiotiki 6, 581 (1961).
- 36) —, *Y. G. Molotkovskii* u. *L. I. Ilyukhina*: Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1961, 2099.
- 37) — — u. *M. M. Shemyakin*: Chem. Ind. (London) 1960, 558.
- 38) *Berlingozzi, S.*: Gazz. Chim. Ital. 57, 248, 264 (1927).
- 39) —, e *L. Cione*: Gazz. Chim. Ital. 57, 243 (1927).
- 40) —, e *G. Lupo*: Gazz. Chim. Ital. 57, 255 (1927).
- 41) —, e *F. P. Mazzo*: Gazz. Chim. Ital. 56, 88 (1926).
- 42) *Bernardi, L.,* u. *G. Büchi*: Croat. Chem. Acta 29, 163 (1957).
- 43) *Bernhard, R. A.*: In *R. F. Gould*, Flavour Chemistry, Advances in Chemistry Series 56: Separation and Characterization of Flavor Components from Vegetables. Am. Chem. Soc. Publications, Washington, D. C. 1966, S. 131.
- 44) *Bertele, E.,* u. *P. Schudel*: Helv. Chim. Acta 50, 2445 (1967).
- 45) *Biemann, K., G. Büchi,* and *B. H. Walker*: J. Am. Chem. Soc. 79, 5558 (1957).
- 46) *Birch, A. J.,* and *R. W. Richards*: Australian J. Chem. 9, 241 (1956).
- 47) *Blomquist, A. T., J. Prager,* and *J. Wolinsky*: J. Am. Chem. Soc. 77, 1804 (1955).
- 48) —, and *J. Wolinsky*: J. Am. Chem. Soc. 77, 5423 (1955).
- 49) *Blumenthal, J. H.* (Internat. Flavors and Fragrances Inc.): Belg. P. 628586 (1963); C. A. 60, 9168 (1964).
- 50) — Belg. P. 616307 (1962); C. A. 59, 5205 (1963).
- 51) — Am. P. 3265739 (1966); bisher nicht in C. A. aufgenommen.
- 52) *Boldingh, J., P. H. Begemann, G. Lardelli, R. J. Taylor,* and *Wm. T. Weller* (Unilever Ltd.): Brit. P. 748661 (1956); C. A. 51, 462 (1957).
- 53) —, *P. Haverkamp-Begemann, A. P. de Jonge* et *R. J. Taylor*: Rev. Franc. Corps Gras 13, 235, 327 (1966).

- 54) —, and R. J. Taylor: *Nature* 194, 909 (1962).
- 55) Bondarovich, H. A., P. Friedel, V. Krampl, J. A. Renner, F. W. Shephard, and M. A. Gianturco: *J. Agr. Food Chem.* 15, 1093 (1967).
- 56) —, A. S. Giammarino, J. A. Renner, F. W. Shephard, A. J. Shingler, and M. A. Gianturco: *J. Agr. Food Chem.* 15, 36 (1967).
- 57) Boxer, S. E., and R. P. Linstead: *J. Chem. Soc.* 1931, 740.
- 58) Brand, J.: *Ber. Deut. Chem. Ges.* 27, 806 (1894).
- 59) Bricout, J., R. Viani, F. Müggler-Chavan, J. P. Marion, D. Reymond u. R. H. Egli: *Helv. Chim. Acta* 50, 1517 (1967); s. dort die Literatur der bisherigen Untersuchungen auf diesem Gebiet.
- 60) Brockmann, H., u. B. Franck: *Angew. Chem.* 67, 303 (1955).
- 61) Broderick, J. J., and L. L. Linteris (Lever Brothers Co.): *Am. P.* 2955041 (1960); *C. A.* 55, 1966 (1961).
- 62) Brown, M.: *J. Org. Chem.* 33, 162 (1968).
- 63) Büchi, G. H., R. E. Erickson, N. Wakabayashi, and H. E. Eschinazi (Givaudan Corp.): *Am. P.* 2968660 (1961); *C. A.* 56, 11630 (1962).
- 64) Büchi, G., and R. E. Erickson (Givaudan Corp.): *Am. P.* 2942029 (1960); *C. A.* 56, 2352 (1962).
- 65) —, I. M. Goldman, and D. W. Mayo: *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3109 (1966).
- 66) —, E. sz. Kovats, P. Enggist, and G. Uhde: *J. Org. Chem.* 33, 1227 (1968).
- 67) —, and W. McLeod jr.: *J. Am. Chem. Soc.* 84, 3205 (1962).
- 68) —, S. Saarl u. A. Eschenmoser: *Experienta* XII, 136 (1956).
- 69) —, and H. Wuest: *J. Am. Chem. Soc.* 87, 1589 (1965).
- 70) — — *J. Org. Chem.* 31, 977 (1966).
- 71) — — *Helv. Chim. Acta* 50, 2440 (1967).
- 72) — — *Tetrahedron* 24, 2049 (1968).
- 73) Buu-Hoi, N., M. Sy et N. Xuong: *Bull. Soc. Chim. France* 1955, 1583.
- 74) — — — *Compt. Rend. Hebd. Seances Acad. Sci* 240, 785 (1955).
- 75) Carnduff, J., G. Eglinton, W. McCrae, and R. A. Raphael: *Chem. Ind. (London)* 1960, 559.
- 76) Carpenter, M. S.: *Proc. Sci. Sect. Toilet Goods Assoc.* 23, 1 (1955).
- 77) —, W. M. Easter, and T. F. Wood: *J. Org. Chem.* 16, 586 (1951).
- 78) — — — (Givaudan et Cie. S. A.): *Am. P.* 2997503 (1961); *Brit. P.* 788132 (1957); *C. A.* 52, 11940 (1958).
- 79) — — — (Givaudan et Cie. S. A.): *D. P.* 1015798 (1957); *C. A.* 54, 12086 (1960).
- 80) — — — (Givaudan et Cie. S. A.): *D. P.* 1017162 (1957); *C. A.* 54, 12086 (1960).
- 81) — — — (Givaudan et Cie. S. A.): *D. P.* 1018055 (1957); *C. A.* 54, 12086 (1960).
- 82) Chrétien-Bessière, Y., J. Garnero, L. Benezet et L. Peyron: *Bull. Soc. Chim. France* 1967, 97.
- 83) Ciamician, G., u. P. Silber: *Ber. Deut. Chem. Ges.* 30, 492, 500, 1419, 1424, 1427 (1897).
- 84) Collin-Asselineau, C., E. Lederer, D. Mercier et J. Polonsky: *Bull. Soc. Chim. France* 1950, 722.
- 85) Connell, D. W.: *Australian J. Chem.* 17, 130 (1964).
- 86) Corey, E. J., H. J. Hess, and S. Proskow: *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3979 (1963).
- 87) Cornon, R.: *Ind. Parfum. Cosmet.* 11, 479 (1956).
- 88) Corse, J. W., and K. P. Dimick: *Flavor Research and Food Acceptance*, S. 302. New York: Reinhold, Ed. Little, A. D. 1958.
- 89) Crombie, L.: *J. Chem. Soc.* 1955, 2535.
- 90) —, and S. H. Harper: *J. Chem. Soc.* 1950, 873.
- 91) Curch, R. F., R. E. Ireland, and J. A. Marshall: *J. Org. Chem.* 27, 1118 (1962).
- 92) Dale, J., A. J. Hubert, and G. S. D. King: *J. Chem. Soc.* 1963, 73.

- 93) *Deck, R. E., and S. S. Chang*: Chem. Ind. (London) 1965, 1343.
- 94) *Demole, E.*: *Experienta* 20, 609 (1964).
- 95) — *Helv. Chim. Acta* 47, 319, 1766 (1964).
- 96) —, *E. Lederer* u. *D. Mercier*: *Helv. Chim. Acta* 45, 675 (1962).
- 97) —, u. *H. Wuest*: *Helv. Chim. Acta* 50, 1314 (1967).
- 98) *Diels, E., u. K. Alder*: *Liebigs Ann. Chem.* 470, 62 (1929).
- 99) *Dietrich, P., E. Lederer, M. Winter* u. *M. Stoll*: *Helv. Chim. Acta* 47, 1581 (1964).
- 100) *Dimick, K. P., u. J. Corse*: *Fd. Technoll. Champaign* 10, 360 (1956).
- 101) — — *J. Am. Perfumer Arom.* 71, 45 (1958).
- 102) —, *S. Patton, J. E. Kinsella, and N. J. Walker*: *Lipids* 1, 387 (1966).
- 103) *Dobler, M., J. D. Dunitz, B. Gubler, H. P. Weber, G. Büchi, and J. Padilla*: *Proc. Chem. Soc.* 1963, 383; s. dort weitere Literatur.
- 104) *Drawert, F., W. Heimann, R. Emberger* u. *R. Tressl*: *Liebigs Ann. Chem.* 694, 200 (1966).
- 105) *Drews, E.*: *Brot Gebäck* 12, 138 (1958).
- 106) *Ebert, K., D. Merkel, M. Mühlstädt* u. *H. Koll* (VEB Farbenfabrik Wolfen): *D. P.* 1192771 (1965); *C. A.* 63, 5446 (1965).
- 107) *Eglinton, G., and A. R. Galbraith*: *Chem. Ind. (London)* 1956, 737.
- 108) *Enninga, R., and G. J. Beets* (*International Flavors and Fragrances I. F. F.*): *Brit. P.* 881535 (1961); *C. A.* 57, 4568 (1962).
- 109) *Erdmann, E., u. C. Schaefer*: *Ber. Deut. Chem. Ges.* 43, 2398 (1910).
- 110) *Erman, W. F.*: *J. Am. Chem. Soc.* 89, 3828 (1967).
- 111) *Eschenmoser, A., D. Felix* u. *G. Ohloff*: *Helv. Chim. Acta* 50, 708 (1967).
- 112) —, *J. Schreiber* u. *W. Keller*: *Helv. Chim. Acta* 34, 1667 (1951).
- 113) *Eschinazi, H. E.* (*Givaudan Corp.*): *Am. P.* 2999116 (1961); *C. A.* 56, 2354 (1962).
- 114) *Eugster, C. H., K. Allner* u. *R. E. Rosenkrantz*: *Helv. Chim. Acta* 46, 1259 (1963).
- 115) *Ferro, C., u. R. Helg*: *Helv. Chim. Acta* 42, 2111 (1959).
- 116) *Fiechi, A., M. Galli Kienle, A. Scala, and P. Cabella*: *Tetrahedron Letters* 1967, 1681.
- 117) *Finley, K. T.*: *Chem. Rev.* 64, 573 (1964).
- 118) *Firmenich et Cie., Genf*: *Brit. P.* 985731 (1965); *Franz. P.* 1319516 (1963); *C. A.* 59, 9808 (1963).
- 119) *Fisher, B. E., and J. E. Hodge*: *J. Org. Chem.* 29, 776 (1964).
- 120) — — *Abstracts 150th National Meeting of the American Chemical Society, Atlantic City, N. J., Sept. 1965, 4D*; vgl. dazu auch *Lit.* 147 und 278.
- 121) *Flament, I., B. Willhalm* u. *M. Stoll*: *Helv. Chim. Acta* 50, 2233 (1967); vgl. dort den letzten Stand der Literatur auf diesem Gebiet.
- 122) *Flath, R. A., R. E. Lundin, and R. Teranishi*: *Tetrahedron Letters* 1966, 295.
- 123) *Friis, P., u. A. Kjaer*: *Acta Chem. Scand.* 20, 698 (1966).
- 124) *Fujita, Y., and T. Ueda*: *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.* [*Nippon Kagaku Zasshi*] 79, 1070 (1958).
- 125) — — *Perfumery Essent. Oil Record* 51, 240 (1960); *Chem. Ind. (London)* 1960, 236.
- 126) *Gehring, R. F., and S. G. Knight*: *Appl. Microbiol.* 11, 166 (1963).
- 127) *Giannotti, C., and H. Schwang*: *Tetrahedron* 24, 2055 (1968).
- 128) *Gianturco, M. A., A. S. Giammarino, and P. Friedel*: *Nature* 210, 1358 (1966).
- 129) — —, and *R. G. Pitcher*: *Tetrahedron* 19, 2051 (1963).
- 130) *Gildemeister, E., u. F. Hoffmann*: *Die ätherischen Öle. IV. Auflage von W. Treibs u. D. Merkel*, Bd. IIIb, S. 329. Berlin: Akademie-Verlag 1962.

- 131) — — Die ätherischen Öle. IV. Auflage von *W. Treibs* u. *D. Merkel*, Bd. IIIc, S. 38. Berlin: Akademie Verlag 1963.
- 132) — — Die ätherischen Öle. IV. Auflage von *W. Treibs* u. *K. Bornot*, Bd. V, S. 277. Berlin: Akademie Verlag 1959.
- 133) — — Die ätherischen Öle. IV. Auflage von *W. Treibs* u. *K. Bornot*, Bd. V, S. 374. Berlin: Akademie Verlag 1959.
- 134) — — Die ätherischen Öle. IV. Auflage von *W. Treibs* u. *K. Bornot*, Bd. V, S. 516, 552, 553 u. 606. Berlin: Akademie Verlag 1959.
- 135) — — Die ätherischen Öle. IV. Auflage von *W. Treibs* u. *K. Bornot*, Bd. VII, S. 471. Berlin: Akademie Verlag 1961.
- 136) Givaudan, L. et Cie. S. A.: Niederl. P. 6511161 (1966); C. A. 65, 7226 (1966).
- 137) *Gold, H. J.*, and *Ch. W. Wilson, III*: J. Org. Chem. 28, 985 (1963).
- 138) *Goldfarb, Y. L.*, *S. Z. Taitis* u. *L. I. Belenkii*: Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 139, 1356 (1961).
- 139) — — — Izv. Akad. Nauk. SSSR. Otd. Khim. Nauk 1963, 1356, 1451, 1460.
- 140) *Goldman, I. M.*, *J. Seibl*, *I. Flament*, *F. Gautschi*, *M. Winter*, *B. Willhalm* u. *M. Stoll*: Helv. Chim. Acta 50, 694 (1967).
- a) s. dort die Literatur der bisherigen Untersuchungen auf diesem Gebiet.
- 141) *Golovnyya, R. V.*, *G. A. Mironov*, and *S. D. Sokolov*: Russ. Chem. Rev. (English Transl.) 33, 366 (1964).
- a) s. dort die einschlägige Literatur.
- 142) *Gottlieb, O. R.*, and *M. T. Magalhaes*: Perfumery Essent. Oil Record 51, 611 (1960).
- 143) *Grawroth, B.*, u. *A. I. Virtanen*: Acta Chem. Scand. 21, 1654 (1967).
- 144) *Griffin, J. M.*: Manuf. Confectioner 43 [5], 47 (1963).
- 145) *Guenther, E.*, and *D. Althausen*: The Essential Oils. Bd. 2, S. 609, 692. New York: D. van Nostrand Co., Inc., 1949; s. dort die einschlägige Literatur.
- 146) *Gutsche, C. D.*, and *C. W. Armbruster*: Tetrahedron Letters 1962, 1267.
- 147) *Haagen-Smit, A. J.*, *J. G. Kirchner*, *C. L. Deasy*, and *A. N. Prater*: J. Am. Chem. Soc. 67, 1651 (1945).
- 148) *Haarmann* u. *Reimer*, Chem. Fabrik Holzminden: Ber. Deut. Chem. Ges. 27, R, 768 (1894).
- 149) — — D. P. 150827 (1903); C. 1904, I, 1379.
- 150) *Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis*, Bd. I, S. 251. Berlin: Verlag Julius Springer 1913.
- 151) *Harper, S. H.*, and *R. J. D. Smith*: J. Chem. Soc. 1955, 1512.
- 152) *Haverkamp-Begemann, P.*, and *J. C. Koster*: Nature 202, 552 (1964).
- 153) *Heinz, D. E.*, and *W. G. Jennings*: J. Food Sci. 31, 69 (1966).
- 154) *Henry, D. W.*, and *R. M. Silverstein*: J. Org. Chem. 31, 2391 (1966).
- 155) *Hill, J. W.*, and *W. H. Carothers*: J. Am. Chem. Soc. 55, 5026, 5031, 5039, 5043 (1933).
- — J. Am. Chem. Soc. 57, 5023 (1935).
- 157) *Hodge, J. E.* (United States, Department of Agriculture): Am. P. 2936308 (1960); C. A. 54, 17281 (1960).
- 158) —, and *B. E. Fisher*: Abstracts 145th Meeting of the American Chemical Society, New York, Sept. 1963, Division of Carbohydrate Chemistry, 3 D.
- 159) — —, and *E. C. Nelson*: Am. Soc. Brewing Chemists Proc. 1963, 84.
- 160) —, and *H. A. Moser*: Cereal Chem. 38, 221 (1961).
- 161) —, and *E. C. Nelson*: Cereal Chem. 38, 207 (1961).
- 162) *Hoegl, O.*: Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 49, 433 (1958).
- 163) *Hofmann, A.*, *W. v. Philipsborn* u. *C. H. Eugster*: Helv. Chim. Acta 48, 1322 (1965).

- 164) *Houlihan, W. J.* (Universal Oil Products Co.): Franz. P. 1374666 (1964); C. A. 62, 7658 (1965).
- 165) *Hubert, A. J.*: J. Chem. Soc. 1965, 6669.
- 166) — J. Chem. Soc. 1965, 6679.
- 167) *Huisgen, R.*: Angew. Chem. 69, 341 (1957).
- 168) *Hundsdiecker, H., H. Erlbach et E. Vogt*: Franz. P. 839188 (1939); C. 110, II, 2481 (1939).
- 169) *Hurst, J. J., and G. H. Witham*: J. Chem. Soc. 1960, 2864.
- 170) *Janistyn, H.*: Parfüm. Kosmetik 36, 55 (1955).
- 171) *Jellinek, P.*: Die psychologischen Grundlagen der Parfümerie (Untersuchungen über die Wirkungen von Gerüchen auf das Gefühlsleben), S. 55, 102. Heidelberg: Dr. Alfred Hüthig Verlag 1951.
- 172) *Jennings, W. G., and R. K. Creveling*: J. Food Sci. 28, 91 (1963).
- 173) — —, and *D. E. Heinz*: J. Food Sci. 29, 730 (1964).
- 174) — —, and *M. R. Sevenants*: J. Food Sci. 29, 158 (1964).
- 175) — — J. Food. Sci. 29, 796 (1964).
- 176) *Johnson, J. S., L. Rooney, and A. Salem*: In *R. F. Gould*, Flavor Chemistry, Advances in Chemistry Series 56. Chemistry of Bread Flavor, S. 153. Washington: Am. Chem. Soc. Publications 1966.
- 177) *Jutz, C.*: Chem. Ber. 92, 1983 (1959).
- 178) *Kariyone, T., and S. Shimizu*: J. Pharm. Soc. Japan 73, 336 (1953).
- 179) *Keeney, P. G., and S. Patton*: J. Dairy Sci. 38, 1390 (1955).
- 180) *Kerschbaum, M.*: Ber. Deut. Chem. Ges. 60, 902 (1927).
- 181) *Knunyants, J. L., u. B. P. Fabrichnyi*: Dokl. Akad. Nauk SSSR 85, 793 (1952); C. A. 47, 9945 (1953).
- 182) *Kobayashi, A., H. Sato, H. Nakumara, K. Ohsawa, and T. Jamanishi*: Agr. Biol. Chem. (Tokyo) 30, 779 (1966).
- 183) *Kondo, H., u. H. Suzuki*: Ber. Deut. Chem. Ges. 69, 2459 (1936).
- 184) *Kotake, M., u. H. Nonaka*: Liebigs Ann. Chem. 607, 153 (1957).
- 185) *Krepinsky, J., Z. Samek, F. Sorm, D. Lamparsky, P. Ochsner, and Y. R. Naves*: Tetrahedron, Suppl. 8, 53 (1966).
- 186) *Kulka, K.*: J. Agr. Food Chem. 15, 48 (1967).
- 187) *Lamberti, V., W. T. Weller u. J. C. M. Schogt*: Rec. Trav. Chim. 86, 504 (1967).
- 188) *Lederer, E.*: In *L. Zechmeister*, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Bd. VI, S. 97, 98, 103. Wien: Springer 1950.
- 189) — In *L. Zechmeister*, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Bd. VI, S. 120. Wien: Springer 1950.
- 190) —, *F. Marx, D. Mercier u. G. Pérot*: Helv. Chim. Acta 29, 1354 (1946).
- 191) —, *D. Mercier et G. Pérot*: Bull. Soc. Chim. France 1947, 345.
- 192) *Lucius, G.*: Miltitzer Berichte 1958, 117; 1960, 150.
- 193) *Lukas, G., J. C. N. Ma, J. A. McCloskey, and R. E. Wolff*: Tetrahedron 20, 1789 (1964).
- 194) *Major, R. T., P. Marchini, and A. J. Boulton*: J. Biol. Chem. 238, 1813 (1963).
- 195) *Marion, J. P., F. Mügler-Chavan, R. Viani, J. Bricout u. D. Reymond*: Helv. Chim. Acta 50, 1509 (1967); s. dort die Literatur der bisherigen Untersuchungen auf diesem Gebiet.
- 196) *Mason, M. E., and B. Johnson*: J. Agr. Food Chem. 14, 454 (1966).
- 197) *Mathur, H. H., and S. C. Bhattacharyya*: Perfumery Essent. Oil Record 57 629 (1966).
- 198) *Mattick, L. R., S. Patton, and P. G. Keeney*: J. Dairy Sci. 42, 791 (1959).
- 199) *Mazelis, M.*: Phytochem. 2, 15 (1963).

- 200) *McFadden, W. H., R. Teranishi, J. Corse, D. R. Black, and T. R. Mon*: J. Chromatog. 18, 10 (1965).
- 201) *McLeod, W. D. jr., and N. M. Buigues*: J. Food Sci. 29, 565 (1964).
- 202) *Meerwein, H.* (Schering-Kahlbaum A. G.): D. P. 579309 (1933); C. 1933, II, 1758.
- 203) *Meijer, T. H.*: Rec. Trav. Chim. 59, 191 (1940).
- 204) *Mins, S. S.* (R. J. Reynolds Tobacco Company): Franz. P. 1346170 (1963); C. A. 60, 14475 (1964).
- 205) *Mitsuhashi, H., and U. Nagai*: Tetrahedron 19, 1277 (1963).
- 206) *Mollan, T. R. M.*: Perfumery Essent. Oil Record 53, 13 (1962).
- 207) *Moore, R. E.*: Abstract of Papers of the Meeting of the Amer. chem. Soc., San Francisco 1. — 5. 4. 1968, S. 169.
- 208) *Morita, K., and S. Kobayashi*: Tetrahedron Letters 1966, 573.
- 209) *Morrison, F. R.*: Technological Museum, Bulletin Nr. 15, Sydney 1929; nach Ber. Schimmel u. Co. A. G., Miltitz 1931, 99.
- 210) *Mügler-Chavan, F., R. Viani, J. Bricout, D. Reymond u. R. H. Egli*: Helv. Chim. Acta 49, 1763 (1966).
- 211) *Mukerji, S. K., and H. L. Sharma*: Tetrahedron Letters 1966, 2479.
- 212) *Müller, A.*: Österr. Chemiker-Ztg. 41, No. 5, 89 (1938).
- 213) —, u. *A. F. Schütz*: Ber. Deut. Chem. Ges. 71, 692 (1938).
- 214) *Müller, E., M. Bauer u. W. Rundel*: Z. Naturforsch. 15b, 268 (1960).
- 215) — — — Tetrahedron Letters 1960, 30.
- 216) — — — Tetrahedron Letters 1961, 136.
- 217) — — — Liebigs Ann. Chem. 654, 92 (1962).
- 218) — — — (Phrix-Werke A.-G.): D. B. P. 1121609 (1962); C. A. 56, 14119 (1962).
- 219) *Murayama, Y.*: J. Pharm. Soc. Japan 1921, No. 477, Auszug in Deutsch S. 7; C. 1922, I, 416.
- 220) *Nakajima, N., K. Ichikawa, M. Kamada, and E. Fujita*: J. Agr. Chem. Soc. Japan, Bull. 35, 797, 803 (1961).
- 221) *Natta, F. J., J. W. Hill, and W. H. Carothers*: J. Am. Chem. Soc. 57, 930 (1935).
- 222) *Navellier, P.*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 23, 291, 303 (1960).
- 223) *Naves, Y. R.*: Helv. Chim. Acta 26, 1281 (1943).
- 224) — Bull. Soc. Chim. France 1967, 3152.
- 225) —, *D. Lamparsky et P. Ochsner*: Bull. Soc. Chim. France 1961, 645.
- 226) —, u. *P. Ochsner*: Helv. Chim. Acta 43, 406, 568 (1960).
- 227) *Nikishin, G. J., u. V. D. Vorobev*: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk 1962, 1874.
- 228) *Noguchi, T.*: J. Pharm. Soc. Japan 54, 913 (1934); C. A. 31, 101 (1937).
- 229) —, and *M. Kawanami*: J. Pharm. Soc. Japan 57, 191 (1937); C. 1937, II, 4050.
- 230) *Nozaki, H., T. Mori, and R. Noyori*: Tetrahedron Letters 1967, 779.
- 231) *Nursten, H. E., and A. A. Williams*: Chem. Ind. (London) 1967, 486.
- 232) *Nye, W., and H. A. Spoehr*: Arch. Biochem. 2, 23 (1943).
- 233) *Ohloff, G.*: Fette, Seifen, Anstrichmittel 57, 591 (1955).
- 234) — Angew. Chem. 69, 728 (1957).
- 235) — Liebigs Ann. Chem. 606, 100 (1957).
- 236) — Parfüm. Kosmetik 1957, 431.
- 237) — Chimia 12, 113 (1958).
- 238) — Extr. du Compt. rend du 31. Congrès Int. Chim. Industrielle, Liège 1958, Bd. II, 650.
- 239) — Helv. Chim. Acta 41, 845 (1958).
- 240) — Parfum, Cosmet., Savons 2, 15 (1959).

- 241) — (Dragoco Spezialfabrik konz. Riech- und Aromastoffe, Geberding u. Co. G. m. b. H.): D. B. P. 1 045 393 (1959); C. A. 55, 18686 (1961) und unveröffentlichte Arbeiten.
- 242) — Bekanntgegeben beim Symposium in Poona/Indien, Juni 1965: Intramolecular Reactions of Photo Activated Carbonyl Compounds via γ -Hydrogen-Transfer; Colloquium am Chem. Institut der Universität Zürich, 7. 6. 1966: Intramolekulare thermische Umlagerung unter 1,5-Wasserstoffverschiebung.
- 243) — Unveröffentlichte Beobachtung an einem synthetischen Präparat, das uns freundlicherweise von G. Büchi überlassen wurde.
- 244) — Nach unveröffentlichten Versuchen durch MnO_2 -Oxydation der entsprechenden Santalole dargestellt.
- 245) —, u. J. Becker (Firmenich et Cie.): Niederl. P. 6512 179 (1966); C. A. 66, 7157 (1967).
- 246) — — Unveröffentlichte Beobachtung.
- 247) — — u. K. H. Schulte-Elte: Helv. Chim. Acta 50, 705 (1967).
- 248) —, E. Klein u. G. Schade (Studiengesellschaft Kohle m. b. H.): Am. P. 3252 998 (1966); bisher nicht in C. A. aufgenommen.
- 249) — — u. G. O. Schenck: Angew. Chem. 73, 578 (1961).
- 250) —, u. G. Schade: Chem. Ber. 91, 2017 (1958).
- 251) — — Angew. Chem. 74, 944 (1962).
- 252) —, et K. H. Schulte-Elte (Firmenich et Cie.): Franz. P. 1 479 165 (1967); Niederl. P. 6606 426 (1966); C. A. 66, 7999 (1967).
- 253) — — Unveröffentlichte Beobachtung.
- 254) *Parliament, T. H., M. W. Parliament, and J. S. Fagerson*: Chem. Ind. (London) 1966, 1845.
- 255) *Parsons, C. G., and W. H. Pittmann* (Diamond Alkali Co.): Am. P. 3235 601 (1966); C. A. 64, 17450 (1966).
- 256) *Patton, S.*: J. Biol. Chem. 184, 131 (1950).
- 257) — *J. Dairy Sci.* 33, 102, 324, 410 (1950).
- 258) — *J. Agr. Food Chem.* 6, 132 (1958).
- 259) — *Perfumery Essent. Oil Record* 49, 387 (1958).
- 260) — *J. Dairy Sci.* 44, 207 (1961) und frühere Publikationen.
- 261) —, and R. J. *Flipse*: Science 125, 1087 (1957).
- 262) —, P. G. *Keeney*, and C. T. *Herald*: Science 119, 218 (1954).
- 263) *Perret, M. A., and J. R. McMahan* (Chas Pfizer u. Co. Inc., New York): Am. P. 3271 167 (1966); bisher nicht in C. A. aufgenommen.
- 264) *Pettersson, R. C., and A. Wamsgans*: J. Am. Chem. Soc. 86, 1648 (1964).
- 265) *Phillips, D. M. P.*: Nature 173, 1092 (1954).
- 266) *Porsch, F.* (Dragoco, Holzminden): Schweiz. P. 392 548 (1965); Brit. P. 876 684 (1959); C. A. 56, 5890 (1962).
- 267) *Potter, E., and S. Patton*: J. Dairy Sci. 39, 978 (1956).
- 268) *Prelog, V.*: In R. *Robinson* and A. *Todd*, Perspectives in Organic Chemistry, S. 104. New York-London: Interscience Publishers 1956.
- 269) —, u. U. *Geyer*: Helv. Chim. Acta 29, 1587 (1946).
- 270) —, u. L. *Ruzicka*: Helv. Chim. Acta 27, 61 (1944).
- 271) —, L. *Ruzicka*, P. *Meister* u. P. *Wieland*: Helv. Chim. Acta 28, 618 (1945).
- 272) *Raphael, R. A.*: Proc. Chem. Soc. 1962, 97; s. dort die weitere Literatur.
- 273) — In E. H. *Rodd*, Chemistry of Carbon Compounds. Bd. II, S. 270. Amsterdam-Houston-London-New York: A. Elsevier Publishing Comp. 1953.
- 274) *Reichstein, T., u. H. Standinger*: Ciba-Zeitschrift 11 (127), 4692 (1951); engl. Übersetzung dieses Textes in *Perfumery Essent. Oil Record* 46, 86 (1955).
- 275) *Reitsema, R. H.*: J. Am. Chem. Soc. 79, 4465 (1957).

- 276) Rizzi, G. P.: J. Agr. Food Chem. 15, 549 (1967).
277) Rodin, J. O., D. M. Coolson, R. M. Silverstein, and R. W. Leeper: J. Food Sci. 31, 721 (1966).
278) —, C. M. Himmel, R. M. Silverstein, R. W. Leeper, and W. A. Gortner: J. Food Sci. 30, 280 (1965).
279) Rosenkranz, R. E., K. Allner, R. Good, W. v. Philipsborn u. C. H. Eugster: Helv. Chim. Acta 46, 1259 (1963).
280) —, K. Allner, W. v. Philipsborn u. C. H. Eugster: Chimia [Zürich] 15, 516 (1961).
281) Rosenmund, K. W., u. H. Bach: Ber. Deut. Chem. Ges. 94, 2394 (1961).
282) — — Ber. Deut. Chem. Ges. 94, 2401 (1961).
283) — — Ber. Deut. Chem. Ges. 94, 2406 (1961).
284) Ruegg, R., A. Pfeiffner et M. Montavon: Recherches (Paris) (Roure Bertrand Fils et Justin Dupont S. A.) März 1966, 3.
285) Ruzicka, L.: Helv. Chim. Acta 9, 230 (1926).
286) — Helv. Chim. Acta 9, 715, 1008 (1926).
287) —, W. Brugger, M. Pfeiffer, H. Schinz u. M. Stoll: Helv. Chim. Acta 9, 499 (1926).
288) —, G. Büchi u. O. Jeger: Helv. Chim. Acta 31, 293 (1948).
289) —, M. W. Goldberg, M. Hürbin u. H. A. Boechoenogen: Helv. Chim. Acta 16, 1323 (1933).
290) —, u. M. M. Janot: Helv. Chim. Acta 14, 645 (1931).
291) —, u. F. Lardon: Helv. Chim. Acta 29, 912 (1946).
292) —, P. Meister u. V. Prelog: Helv. Chim. Acta 30, 867 (1947).
293) —, u. M. Pfeiffer: Helv. Chim. Acta 16, 1208 (1933).
294) —, V. Prelog u. P. Meister: Helv. Chim. Acta 28, 1651 (1945).
295) —, u. H. Schinz: Helv. Chim. Acta 17, 1592 (1934); 18, 381 (1935).
296) — — u. M. Pfeiffer: Helv. Chim. Acta 11, 686 (1928).
297) — — u. B. P. Susz: Helv. Chim. Acta 27, 1561 (1944).
298) —, u. C. F. Seidel: Helv. Chim. Acta 33, 1285 (1950).
299) — — u. L. L. Engel: Helv. Chim. Acta 25, 621 (1942).
300) — — u. M. Pfeiffer: Helv. Chim. Acta 31, 827 (1948).
301) —, u. M. Stoll: Helv. Chim. Acta 11, 1159 (1928).
302) — — Helv. Chim. Acta 17, 1308 (1934).
303) — —, W. Scherrer, H. Schinz u. C. F. Seidel: Helv. Chim. Acta 15, 1459 (1932).
304) — — u. H. Schinz: Helv. Chim. Acta 9, 249 (1926).
305) Ruys, A. H., et M. H. Klouwen: Parfum., Cosmet., Savons 2, 1 (1959).
306) Sack, E.: Chemiker-Ztg. 39, 538 (1915).
307) Sakai: Mitt. med. Ges. Tokio 1916, No. 6, 358; aus J. Pharm. Soc. Japan 54, 171 (1934).
308) Sakai, T., K. Nishimura, and Y. Hirose: Bull. Chem. Soc. Japan 38, 381 (1965).
309) Sandermann, W., u. K. Bruns: Chem. Ber. 99, 2835 (1966).
310) Sanders, H. J.: Chem. Eng. News 44 (H. 43), 108 (1966).
311) Scheidegger, U., K. Schaffner u. O. Jeger: Helv. Chim. Acta 45, 400 (1962).
312) Schenck, G. O., G. Ohloff u. E. Klein (Studiengesellschaft Kohle m. b. H.): D. P. 1137730 (1962); C. A. 58, 6695 (1963).
313) Schenck, J. R., and M. A. Spielman: J. Am. Chem. Soc. 67, 2276 (1945).
314) Schenk, H. R., H. Gutmann, O. Jeger u. L. Ruzicka: Helv. Chim. Acta 35, 817 (1952).
315) — — — — Helv. Chim. Acta 37, 543 (1954).
316) Schinz, H., L. Ruzicka, U. Geyer u. V. Prelog: Helv. Chim. Acta 29, 1524 (1946).
317) —, u. F. C. Seidel: Helv. Chim. Acta 40, 1839 (1957).
318) — — Helv. Chim. Acta 44, 278 (1961).

- 319) *Schmidt, H.*: Am. Perfumer Aromat. 75, No. 4, 33 (1960).
- 320) *Schreiber, J., D. Felix, A. Eschenmoser, M. Winter, F. Gautschi, K. H. Schulte-Elte, E. Sundt, G. Ohloff, J. Kalvoda, H. Kaufmann, P. Wieland u. G. Anner*: Helv. Chim. Acta 50, 2101 (1967).
- 321) *Schumacher, J. N.* (R. J. Reynolds Tobacco Company): Am. P. 2.905.576 (1959); C. A. 54, 2678 (1960).
- 322) *Schwimmer, S.*: Phytochem. 7, 401 (1968).
- 323) —, and *M. Mazelis*: Arch. Biochem. Biophysics 100, 66 (1963).
- 324) *Seidel, C. F., D. Felix, A. Eschenmoser, K. Biemann, E. Palluy u. M. Stoll*: Helv. Chim. Acta 44, 598 (1961).
- 325) —, u. *M. Stoll*: Helv. Chim. Acta 40, 1990 (1957).
- 326) — — Helv. Chim. Acta 42, 1830 (1959).
- 327) —, u. *A. Storni*: Chimia 13, 63 (1959).
- 328) *Sevenants, M. R., and W. G. Jennings*: J. Food Sci. 31, 81 (1966).
- 329) *Shive, B., S. M. Roberts, R. J. Mahan, and J. R. Bailey*: J. Am. Chem. Soc. 64, 909 (1942).
- 330) *Silverstein, R. M., J. O. Rodin, C. M. Himel, and R. W. Leeper*: J. Food Sci. 30, 668 (1965).
- 331) *Solms, J.*: Chimia 21, 169 (1967).
a) s. dort weitere Literatur.
- 332) —, u. *H. Neukom*: Aroma- und Geschmacksstoffe in Lebensmitteln. Zürich: Forster Verlag A. G. 1967.
- 333) *Solov'ev, V. I., u. Z. A. Smelova*: Tr., Vses. Nauchn.-Issled. Inst. Myasn. Prom. 9, 95 (1959).
- 334) *Sondheimer, F.*: J. Chem. Soc. 1950, 877.
- 335) — J. Am. Chem. Soc. 74, 4040 (1952).
- 336) —, and *Y. Amiel*: J. Am. Chem. Soc. 78, 4178 (1956).
- 337) *Spanagel, E. W., and W. H. Carothers*: J. Am. Chem. Soc. 57, 929 (1935).
- 338) — — J. Am. Chem. Soc. 58, 654 (1936).
- 339) *Spare, C. G., u. A. I. Virtanen*: Acta Chem. Scand. 17, 641 (1963).
- 340) *Späth, E., u. F. Keszler*: Ber. Deut. Chem. Ges. 67, 1496 (1934).
- 341) *Spielman, M. A., and M. Freifelder*: J. Am. Chem. Soc. 69, 2908 (1947).
- 342) *Ställberg-Stenhagen, S.*: Ark. Kemi 3, 517 (1951).
- 343) *Stetter, H., u. R. Lauterbach*: Chem. Ber. 93, 603 (1960).
- 344) *Stevens, P. G., and J. E. L. Erickson*: J. Am. Chem. Soc. 64, 144 (1942).
- 345) *Stevens, K. L., R. E. Lundin, and R. Teranishi*: J. Org. Chem. 30, 1690 (1965).
- 346) *Stoll, M.*: Manufact. Perfumer 1, 107 (1937).
- 347) — Fette, Seifen 46, 136 (1939).
- 348) — Chimia 10, 217 (1948).
- 349) — Helv. Chim. Acta 38, 1587 (1955).
- 350) — Riechstoffe Aromen 9, 394 (1959).
- 351) — France Parfums 8, 227 (1965).
- 352) —, *E. Demole, C. Ferrero, and J. Becker*: Nature 202, 350 (1964).
- 353) — — — (Firmenich et Cie.): Schweiz. P. 397716 (1965); bisher nicht in C. A. aufgenommen.
- 354) —, *P. Dietrich, E. Sundt u. M. Winter*: Helv. Chim. Acta 50, 2065 (1967).
- 355) —, u. *M. Hinder*: Helv. Chim. Acta 33, 1251 (1950).
- 356) — — Helv. Chim. Acta 33, 1308 (1950).
- 357) — — Helv. Chim. Acta 36, 1984, 1995 (1953).
- 358) — — Helv. Chim. Acta 38, 1593 (1955).
- 359) — — u. *B. Willhalm*: Helv. Chim. Acta 39, 200 (1956).
- 360) —, *J. Hulstkamp u. A. Rouvé*: Helv. Chim. Acta 31, 543 (1948).

- 361) —, u. *A. Rouvé*: *Helv. Chim. Acta* 78, 1087 (1935).
362) — — *Helv. Chim. Acta* 21, 1542 (1938).
363) — — *Helv. Chim. Acta* 30, 1822 (1947).
364) —, u. *M. Scherrer*: *Helv. Chim. Acta* 19, 735 (1936).
365) —, *B. Willhalm* u. *G. Büchi*: *Helv. Chim. Acta* 38, 1573 (1955).
366) —, *M. Winter*, *F. Gautschi*, *I. Flament* u. *B. Willhalm*: *Helv. Chim. Acta* 50, (1967).
a) s. dort die Literatur der bisherigen Untersuchungen auf diesem Gebiet.
367) *Story*, *P. R.*, *D. D. Denson*, *C. E. Bishop*, *B. C. Clark*, and *J. C. Farine*: *J. Am. Chem. Soc.* 90, 817 (1968).
368) *Strauß*, *H. J.*: *Soap, Perfumery, Cosmetics* 26, 256 (1953).
369) *Sundt*, *E.*, *B. Willhalm* u. *M. Stoll*: *Helv. Chim. Acta* 47, 408 (1964).
370) *Sy*, *M.*, *N. Buu-Hoi*, and *N. Xuong*: *J. Chem. Soc.* 1955, 21.
371) *Taits*, *S. Z.*, u. *Y. L. Goldfarb*: *Izv. Akad. Nauk, SSSR, Otd. Khim. Nauk* 1960, 1698.
372) *Takei*, *S.*, and *M. Ono*: *J. Agr. Chem. Soc. Japan, Bull.* 75, 20 (1939); *C.* 1939, II, 3705.
373) — — u. *K. Sinosaki*: *Ber. Deut. Chem. Ges.* 73, 950 (1940).
374) *Teegarden*, *R. W.*, and *L. Steinbach* (*Intern. Flavors and Fragrances Inc.*): *Am. P.* 947780 (1960); *C. A.* 55, 2522 (1961).
375) *Teisseire*, *P.*, *B. Corbier* et *M. Plattier*: *Recherches (Paris) 1967*, 5.
376) *Teranishi*, *R.*, *J. W. Corse*, *W. H. McFadden*, *D. R. Black*, and *A. I. Morgan*: *J. Food Sci.* 28, 478 (1963).
377) *Teuber*, *W.*: *Riechstoffe Aromen* 5, 338 (1955).
378) *Thomas*, *A. F.*: *Chem. Commun.* 1967, 947.
379) *Thompson*, *W. C.*, and *J. R. Bailey*: *J. Am. Chem. Soc.* 53, 1002 (1931).
380) *Tiemann*, *F.*, u. *P. Krüger*: *Ber. Deut. Chem. Ges.* 26, 2675 (1893).
381) *Treff*, *W.*, u. *H. Werner*: *Ber. Deut. Chem. Ges.* 68, 640 (1935).
382) *Treibs*, *W.*: *Ber. Deut. Chem. Ges.* 70, 85 (1936).
383) —, u. *H. Bast*: *Liebigs Ann. Chem.* 567, 165 (1949).
384) —, *G. Lucius*, *H. Kogler* u. *H. Breslauer*: *Liebigs Ann. Chem.* 587, 59 (1953).
385) *Ueda*, *R.*, and *Y. Fujita*: *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi]* 80, 1495 (1959).
386) *VEB Farbenfabrik Wolfen*: *Franz. P.* 1381663 (1964); *C. A.* 62, 13187 (1965).
387) *Virtanen*, *A. I.*: *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 1, 299 (1962).
388) — *Phytochem.* 4, 207 (1965).
389) *Vogel*, *J.*, u. *J. Deshusses*: *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* 56, 41 (1965).
390) *Vojtkевич*, *S. A.*: *Parfum., Cosmet., Savons* 8, 313 (1965).
391) *Völlmin*, *J. A.*, *I. Omura*, *J. Seibl*, *K. Grob* u. *W. Simon*: *Helv. Chim. Acta* 49, 1768 (1966).
392) *Wahlboos*, *O.*, u. *A. I. Virtanen*: *Acta Chem. Scand.* 19, 1327 (1965).
393) *Walbaum*, *H.*: *J. Prakt. Chem. II*, 73, 488 (1906).
394) —, u. *H. Rosenthal*: *J. Prakt. Chem.* 124, 55 (1930).
395) *Weber*, *S. H.*, *D. B. Spoelstra*, u. *R. J. Kleipool*: *Rec. Trav. Chim.* 75, 1433 (1956).
396) — — u. *E. H. Polak*: *Rec. Trav. Chim.* 74, 1179 (1955).
397) *White*, *J. D.*, and *D. M. Gupta*: *J. Am. Chem. Soc.* 88, 5364 (1966).
398) *Wienhaus*, *H.*: *Angew. Chem.* 47, 415 (1934).
399) —, u. *H. Dewein*: *Chem. Ber.* 91, 256 (1958).
400) *Wilke*, *G.*: *Angew. Chem.* 75, 10 (1963).
401) *Wilkens*, *W. F.*: *Cornell Univ. Agr. Expt. Sta. Mem. No.* 385, 31 (1964); *C. A.* 61, 8, 9771 (1964).

- 402) *Willhalm, B., E. Palluy u. M. Winter*: Helv. Chim. Acta 49, 65 (1966).
 403) —, *M. Stoll, and A. F. Thomas*: Chem. Ind. (London) 1965, 1629.
 404) *Winter, M.*: Helv. Chim. Acta 46, 1792 (1963).
 405) —, u. *F. Gautschi*: Helv. Chim. Acta 45, 2567 (1962).
 406) —, *G. Malet, M. Pfeiffer u. E. Demole*: Helv. Chim. Acta 45, 1256 (1962).
 407) —, u. *E. Sunät*: Helv. Chim. Acta 45, 2195 (1962).
 408) —, u. *B. Willhalm*: Helv. Chim. Acta 47, 1215 (1964).
 409) *Wittig, G., u. H. Reiff*: Angew. Chem. 90, 8 (1968).
 410) *Wode, G., and U. Holm* (Margarinbolaget): Am. P. 2903364 (1959); C. A. 55, 845 (1961).
 411) — — (Margarinbolaget): D. P. 1094563 (1960); C. A. 55, 23870 (1961).
 412) *Wolff, R. E.*: Compt. Rend. 239, 711 (1954).
 413) —, et *E. Lederer*: Bull. Soc. Chim. France 1955, 1466.
 414) —, *J. C. N. Ma et G. Lukas*: Compt. Rend. 257, 1784 (1963).
 415) *Wood, T. F.* (Givaudan et Cie. S. A.): Schweiz. P. 392496 (1965); bisher nicht in C. A. aufgenommen.
 416) —, and *J. Angiolini* (Givaudan Corp.): Am. P. 3152192 (1964); C. A. 61, 16025 (1964).
 417) *Wotiz, J. H., R. F. Adams, and C. G. Parsons*: J. Am. Chem. Soc. 83, 373 (1961).
 418) *Zalkow, L. H., J. W. Ellis, and M. R. Braman*: J. Org. Chem. 28, 1705 (1963).

Eingegangen am 26. August 1968

Konstitution und Eigenschaften von Tensiden

Prof. Dr. H. Kölbel und Dr.-Ing. P. Kurzendörfer*

Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin

Inhalt

1.	Einleitung	253
2.	Tensidfilmbildung und Mizellbildung	257
2.1.	Tensidfilmbildung	259
2.1.1.	Bestimmungsmethoden der Grenzflächenspannung	260
2.1.2.	Regel nach <i>Traube</i>	264
2.1.3.	Adsorbierte und gespreitete Tensidfilme	265
2.2.	Mizellbildung	269
2.2.1.	Methoden zur Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration c_k	269
2.2.2.	Regel nach <i>Stauff</i>	270
3.	Biologischer Abbau	270
3.1.	Problemstellung	270
3.2.	Bestimmungsmethoden der biologischen Abbaubarkeit	272
3.3.	Bestimmung geringer Mengen anionischer Detergentien	274
3.4.	Bestimmung geringer Mengen nichtionogener Detergentien	276
4.	Konstitution und Eigenschaften von Alkylsulfaten, Alkylsulfonaten und Alkylbenzolsulfonaten	276
4.1.	Einfluß der Alkylkettenlänge auf die grenzflächenaktiven Eigenschaften und die Mizellbildung von primären geradkettigen Alkylsulfaten und Alkylsulfonaten	276
4.2.	Mizellbildung und grenzflächenaktive Eigenschaften von sekundären Alkylsulfaten und Alkylsulfonaten	282
4.3.	Biologischer Abbau von Alkylsulfaten und Alkylsulfonaten	288
4.4.	Einfluß der Alkylkettenlänge, des Benzolkerns und einer intermediären hydrophilen Gruppe auf die grenzflächenaktiven Eigenschaften und die Mizellbildung von Alkylbenzolsulfonaten	291
4.5.	Einfluß der Verzweigung der Alkylgruppe auf die grenzflächenaktiven Eigenschaften und die Mizellbildung von Alkylbenzolsulfonaten	300
4.6.	Einfluß der Stellung der Sulfonatgruppe auf die grenzflächenaktiven Eigenschaften von Alkylbenzolsulfonaten	306
4.7.	Einfluß der Strukturelemente auf den Filmzustand der Alkylsulfate und Alkylbenzolsulfonate	307
4.8.	Biologischer Abbau von Alkylbenzolsulfonaten	310
5.	Konstitution und Eigenschaften nichtionogener Tenside	322
5.1.	Einfluß der Kettenlänge der Polyglykoläthergruppe auf die Oberflächenspannung und die Mizellbildung von Alkylpolyglykoläther	323

* Neue Anschrift: Henkel & Cie. GmbH, Düsseldorf

5.2.	Einfluß der Alkylkettenlänge und der Verzweigung in der Alkylgruppe auf die Oberflächenspannung und die Mizellbildung von Alkylpolyglykoläther	327
5.3.	Einfluß der Stellung der Polyglykoläthergruppe auf den Trübungspunkt und die grenzflächenaktiven Eigenschaften von Alkylphenolpolyglykoläther	332
5.4.	Einfluß der Verstärkung der hydrophoben und hydrophilen Gruppe auf den Filmzustand von Alkylpolyglykoläther	333
5.5.	Einfluß der Länge der Polyglykoläthergruppe und der Alkylgruppe auf die Gebrauchswerteigenschaften von Alkyl- und Alkylphenolpolyglykoläther	336
5.6.	Biologischer Abbau von Alkyl- und Alkylphenolpolyglykoläther	341
6.	Literatur	344

1. Einleitung

Im letzten Jahrzehnt verdrängten die als „Detergentien“ bezeichneten synthetischen Waschrohstoffe die Seife aus vielen Anwendungsbereichen in Industrie und Haushalt, so daß heute am Gesamtverbrauch Detergentien mit 80% bis 90% und Seife mit 10% bis 20% beteiligt sind ⁶⁵⁾. Die Detergentienproduktion in der Bundesrepublik Deutschland betrug 1967 bereits ca. 196700 t. Nach einer Schätzung teilt sie sich auf in: 60% Alkylbenzolsulfonate, 22% Fettalkoholsulfate, 14% Äthylenoxid-Produkte und 4% andere Detergentien. Rund 95% der Alkylbenzolsulfonate waren 1963 noch Tetrapropylenbenzolsulfonate ¹⁴⁶⁾.

Die Entwicklung synthetischer grenzflächenaktiver Stoffe, neuerdings auch „Tenside“ genannt ⁴¹⁾, hat wegen der Nachteile der Seife in erster Linie von der Textilindustrie ihren Ausgang genommen ²²⁾. Der Anwendungsbereich der Tenside ist heute sehr weit gespannt und in Gebiete vorgedrungen, die für Seifen bisher nicht zugänglich waren ⁶⁵⁾. Die Tenside werden in Industrie und Haushalt überall dort angewendet, wo es sich um Oberflächen- und Grenzflächenvorgänge handelt. Tenside werden zu Reinigungszwecken in Industrie und Haushalt beim Spülen und Waschen von Gefäßen, Geräten, Geweben und Räumlichkeiten benutzt. Sie haben sich beim Säubern von Reaktionstürmen bewährt. Bei der Oberflächenbehandlung von metallischen Werkstücken löst sich in ihrer Anwesenheit die Oxidschicht besser ab, beim Schweißen ist ihre Wirkung die eines Flußmittels. Die Anwendung in der Gießerei und Galvanisierung beruht auf der hohen Netzkräft, im Bergbau werden sie bei der Flotation und der Entstaubung eingesetzt, während sie im Bauwesen zur Bereitung von Schaumbeton und zur Imprägnierung dienen. Sie tragen in vielen Zweigen der Papier-, Kunststoff-, Leder-, Farben-, Foto- und pharmazeutischen Industrie zur Verfahrenserleichterung bei.

Ihre mengenmäßig größte Anwendung liegt in allen Produktionszweigen der Textilindustrie. Man bezeichnete daher zeitweise die Detergentien auch als Textilhilfsmittel ⁶⁵⁾.

In den zwanziger Jahren unseres Jahrhunderts setzte eine Entwicklung ein, die zu den im folgenden aufgeführten wichtigsten Gruppen der Tenside führte ^{22, 73)}.

Es begann mit den primären *Alkylsulfaten* oder Fettalkoholsulfonaten, die von *H. Bertsch*, *W. Schrauth* und *W. Kling* Ende der zwanziger Jahre entwickelt wurden.

„Gegen Ende des ersten Weltkrieges waren von der BASF Dipropyl- und Dibutyl-naphthalinsulfonate hergestellt und deren grenzflächenaktive Eigenschaften erkannt worden. Diese als ‚Nekale‘ in den Handel gebrachten Produkte waren ausgezeichnete Netzmittel, während ihre Wascheigenschaften zu wünschen übrig ließen“ ²²⁾. Damit erkannte man, daß die kurzkettigen verzweigten Tenside vor allem gute Netzeigenschaften aufweisen, während die Tenside mit langer gerader Kette ausgezeichnete Wäscher sind ²²⁾. Zwischen 1943 und 1948 brachte die Rheinpreussen AG (*Kölbel*) Alkyl-naphthalinsulfonate mit langer, unverzweigter Kette auf den Markt, die gute Waschwirkung zeigten, deren wäßrige Lösungen jedoch leicht gelb gefärbt waren. Die heute zu einer der wichtigsten Gruppen zählenden Alkylbenzolsulfonate sind Verwandte dieser Alkyl-naphthalinsulfonate. Sie wurden 1936 von der National Aniline zur technischen Reife entwickelt und unter der Handelsbezeichnung „Nacconol NR“ auf den Markt gebracht ^{73, 12)}.

„Anfang der dreißiger Jahre führten Arbeiten bei der IG-Farbenindustrie zur Entwicklung der Fettsäurekondensationsprodukte, speziell von Ölsäuren mit Isathionsäure bzw. mit Methyltaurin. Diese Ester- bzw. Amidsulfonate kamen als ‚Igepon A‘ und ‚Igegon T‘ in den Handel“ ²²⁾.

Der Mangel an waschaktiven Substanzen während des zweiten Weltkrieges war der Anlaß zur Entwicklung der *Alkylsulfonate*. Ihre Herstellung wurde durch Sulfochlorierung nach *Reed* von der IG-Farbenindustrie entwickelt, die mit dem Produkt „Mersolat“ auf den Markt kam.

„Wohl der bedeutendste Fortschritt nach und neben der Auffindung der primären Alkylsulfate und der Alkylbenzolsulfonate als anionische Tenside war die Entdeckung der nichtionogenen Tenside durch die IG-Farbenindustrie“ ⁷³⁾. Durch Addition von Äthylenoxid an Stoffe mit reaktionsfähigem Wasserstoff erhält man die nichtionogenen grenzflächenaktiven *Polyglykoläther* und *Polyglykolester*.

1948 setzte auch in Deutschland die Produktion der Alkylbenzolsulfonate durch die Rheinpreussen AG und die Chemischen Werke Hüls AG ein. Als Alkylkomponente setzte man zunächst die bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallenden Olefine und Paraffine, später auch das

preiswert durch die Petrochemie angebotene Tetrapropylen zur Kondensation mit Benzol ein. Bei der weitverbreiteten Anwendung des *Tetrapropylenbensolsulfonats* (TBS) zeigte es sich aber in den letzten Jahren, daß dieses Tensid im Abwasser nicht so leicht biologisch abgebaut wird wie Seife oder Alkylsulfate. Als Ursache der hohen biologischen Resistenz wurde die biologisch schwer oxidierbare stark verzweigte Tetrapropylkette erkannt. Die Produktion wurde wieder auf weitgehend *geradkettige Alkylbensolsulfonate* umgestellt.

Diese Umstellung wurde erleichtert durch die Entwicklung von Verfahren zur Abtrennung von n-Alkanen aus Erdölfractionen durch „Molekularsiebe“ und Harnstoff-Addukt-Bildung. Als Ausgangsstoffe können weiterhin n-Alkene eingesetzt werden, die entweder durch Crackung von Paraffinen, nach dem Ziegler-Verfahren aus Äthylen oder durch Dehydrochlorierung von n-Alkylchloriden zugänglich sind ⁴⁹⁾.

„Die nach den oben erwähnten Trennverfahren erhältlichen n-Alkane eröffneten auch den älteren Verfahren der Herstellung von Alkansulfonaten durch die Sulfochlorierung und Sulfoxidation von Kohlenwasserstoffen, die früher auf die relativ teuren Fischer-Tropsch-Kohlenwasserstoffe angewiesen waren, wieder neue Möglichkeiten. Bei diesen n-Alkansulfonaten handelt es sich um Produkte, die in bezug auf biologische Abbaubarkeit, Preis und Wirkungsweise allen Anforderungen entsprechen“ ⁴⁹⁾. So ist das Verfahren der Sulfoxidation von n-Alkanen durch Anwendung von γ -Strahlen aus Co^{60} ²⁰⁾ und durch Anwendung von UV-Strahlen ²¹⁾ weiter verbessert worden.

Wirtschaftliche Herstellungsmöglichkeiten für n-Alkene und weitere neue petrochemische Verfahren haben der ebenfalls schon lange bekannten Tensidgruppe der geradkettigen Alkylsulfate einen neuen Auftrieb gegeben. Sie sind biologisch schnell und vollständig abbaubar. Ihre anwendungstechnischen Eigenschaften lassen jedoch einige Wünsche offen ⁴⁹⁾. Auch bei den Alkylsulfaten mit möglichst gerader Alkylkette ist die Gewinnung der Rohstoffe, nämlich der Fettalkohole und α -Olefine, das Hauptproblem. Die älteren Verfahren der Reduktion natürlicher Fettsäuren zu Fettalkoholen und damit die Darstellung „biologisch weicher“ primärer Alkylsulfate sind zur Genüge bekannt. „Bei den neueren Methoden der Alkoholherstellung spielen auch die heute leicht zugänglichen n-Alkane eine ausschlaggebende Rolle. Ihre Oxidation zur Herstellung synthetischer Detergentien ist heute wieder in den Vordergrund des Interesses gerückt, nachdem nach dem *Baschkiroff*-Prozeß eine gelenkte Oxidation unter Bildung sekundärer Alkohole ohne wesentliche Spaltung der Kohlenwasserstoffkette möglich ist“ ⁴⁹⁾. Zu *sekundären Alkylsulfaten* gelangt man heute auch durch Sulfatieren von α -Olefinen, die aus Äthylen nach dem Ziegler-Verfahren und verbesserte Crackverfahren erhältlich sind. Weiterhin ist es heute möglich, nach dem Ziegler-Verfahren

ren vom Äthylen ausgehend und durch sogenannte Hydroformylierung von Crackolefinen, die heute mit hohem Anteil an α -Olefinen darstellbar sind, primäre Alkohole herzustellen. Sekundäre Alkohole aus n-Alkenen sind durch die „Oxo-Synthese“ von *Roelen* zugänglich.

„Daß Fette bzw. Fettsäuren als billige Naturprodukte nach wie vor wichtige Rohstoffe zur Herstellung ‚biologisch weicher‘ Detergentien sind, wurde bereits erwähnt. Was die in diesem Zusammenhang neuen Tenside vom Typ der Saccharose-Fettsäureester betrifft, so ist ihre künftige Rolle als Detergentien noch nicht zu übersehen. Sie bieten in bezug auf den biologischen Abbau keine Probleme und sind auch anwendungstechnisch bei geeigneter Formulierung, die gerade hier sehr wichtig ist, einsatzfähig. Die Gewinnung der als Waschmittel interessierenden Monofettsäureester ist jedoch noch relativ teuer“⁴⁹⁾.

Mit der verstärkten und vielschichtigen Anwendung der Tenside und durch zahlreiche und stets neue anwendungstechnische Probleme wurde immer stärker die Frage nach der Kenntnis der *Zusammenhänge zwischen Konstitution und Eigenschaften* der Tenside gestellt. „Vor allem *McBain*¹⁰⁶⁾ und *Langmuir*⁹⁷⁾ gebührt das Verdienst, uns erste tiefere Einblicke in diese Zusammenhänge gegeben zu haben. *Langmuir* hat bereits vor nahezu 50 Jahren die Vermutung ausgesprochen, daß Oeationen in wäßriger Lösung in Stäbchenform vorliegen und sich zu Mizellen zusammenlagern. Es folgten die Arbeiten einer Reihe von Forschern wie *Harkins*⁵¹⁾ und *Adam*⁴⁾, die die Anreicherung der Tenside an Grenzflächen, d.h. die Filmbildung bewiesen und damit den ersten Schritt zur Kenntnis der Wirkung der Tenside taten. Beide Effekte, die Mizellbildung und die Anreicherung an Grenzflächen, sind eine Folge des hydrophob-hydrophilen Bauprinzips der Tenside“²²⁾. Die *Mizellbildung* und die Grenzflächenaktivität bedingen nun grundsätzlich die charakteristischen anwendungstechnischen Eigenschaften der Tenside wie vor allem das Schaum-, Netz-, Solubilisations-, Dispergier-, Emulgier- und Waschvermögen. Daher ist eine nähere Kenntnis der Mizellbildung und der Filmbildung aus der Konstitution die Voraussetzung zum Verständnis der durch Tenside ausgeübten Wirkungen.

Die Zahl der ionischen und nichtionischen Tensidtypen und deren Varianten ist auf Grund der Forderungen der mannigfaltigen Anwendungsgebiete und der Abwasserhygiene ungewöhnlich groß geworden^{22, 73, 12, 49, 134, 16, 98, 121)}. Es gibt aber nur relativ wenige zusammenfassende Arbeiten zu dem Thema „Konstitution und Eigenschaften“ mit exakten Angaben über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Tenside. Der Grund dafür liegt vor allem in den Schwierigkeiten und dem hohen zeitlichen Aufwand bei der Herstellung homologer Reihen der verschiedenen Tensidtypen in Form definierter und chemisch reiner Modellsubstanzen. Aus den zahlreichen Arbeiten über technische Pro-

dukte, die durch isomere und homologe Derivate sowie durch anorganische Salze verunreinigt sind, können zwar mitunter allgemeine Regeln abgeleitet werden; jedoch sind die mit diesen Substanzen erhaltenen Meßwerte physikalisch-chemischer Größen mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet. An dieser Stelle sei nur kurz auf die präparativen Schwierigkeiten hingewiesen, die bei der Herstellung von Na-p-n-Alkylbenzolsulfonaten mit definierter gerader Alkylkette in 1-Stellung zum Benzolkern, von primären geradkettigen Na-n-Alkylsulfonaten und von Alkylpolyglykoläthern mit definierter Zahl der Äthylenoxidgruppen auftreten.

Eine sinnvolle Beschränkung in der Abhandlung des vorliegenden Themas wird deshalb darin liegen, nur über die eingangs erwähnten Tensidtypen zu referieren, die zur Zeit *praktische Bedeutung* haben, und hauptsächlich nur solche Arbeiten aufzunehmen, die über exakte Untersuchungen an reinen und definierten Modellsubstanzen berichten.

2. Tensidfilmbildung und Mizellbildung

Bei der Mizellbildung handelt es sich um das Bestreben der Tenside, sich zu Assoziaten (Mizellen) zusammenzulagern, wobei ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Einzelmolekülen und Assoziaten besteht. Man erkennt die Mizellbildung daran, daß in Tensidlösungen von einer bestimmten Volumenkonzentration an, bei der die Assoziation merklich wird, mehr oder weniger starke Änderungen des Lösungszustandes auftreten. Die bei beginnender Mizellbildung sich sprunghaft verändernden physikalisch-chemischen Eigenschaften wie z. B. die spezifische Leitfähigkeit, der osmotische Druck, die Oberflächenspannung etc. wurden erstmals von Hess⁵⁷⁾ am Beispiel des Na-Dodecylsulfats veranschaulicht und später auch von Ekwall³¹⁾ und Preston¹¹⁹⁾ gezeigt. Die Volumenkonzentration, bei der die Mizellbildung in der Lösung beginnt, wird kritische Mizellbildungskonzentration c_k genannt (Abb. 1).

Eine Substanz ist grenzflächenaktiv, wenn sie bevorzugt an Grenzflächen der Lösung adsorbiert wird, d. h. einen Grenzflächenfilm (Tensidfilm) bildet. Wie bei der Mizellbildung liegt ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den Einzelmolekülen in der Lösung und dem Grenzflächenfilm vor. Die Grenzflächenaktivität ist durch die Erniedrigung der Grenzflächenspannung des Lösungsmittels zu erkennen.

Da das hydrophob-hydrophile Bauprinzip der grenzflächenaktiven Anionen bzw. der grenzflächenaktiven Moleküle bei den nichtionogenen Tensiden Voraussetzung für Grenzflächenaktivität und Mizellbildung ist, müssen auch die hierzu führenden molekularen Wechselwirkungskräfte identisch sein. Es sei an dieser Stelle jedoch erwähnt, daß eine Betrachtung

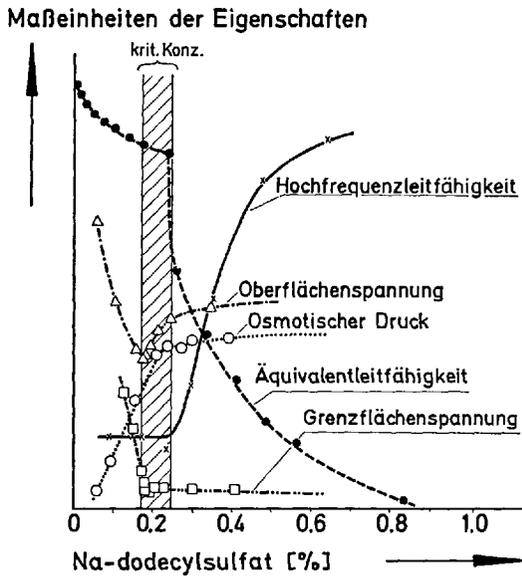


Abb. 1. Physikalische Eigenschaften wäßriger Lösungen von Na-Dodecylsulfat verschiedener Konzentration (25–38° C) ¹¹⁹⁾

tungsweise, die nur die intermolekularen Wechselwirkungskräfte berücksichtigt, keine ausreichende Erklärung der genannten Erscheinungen geben kann ^{93, 141, 161)}. Die Frage nach diesen molekularen Wechselwirkungskräften wird mit der hauptsächlich von *Eucken* ³³⁾, *Hartley* ⁵³⁾ und *Stauff* ¹⁴¹⁾ aufgestellten Theorie über die Mizell- und Filmbildung beantwortet. Diese Theorie führt zu dem Schluß, daß beim Übergang der Tenside aus dem Lösungsinnen an die Grenzfläche die hydrophile Gruppe im wesentlichen unverändert hydratisiert bleibt, während die hydrophobe Gruppe von den Wassermolekülen befreit wird. Das geschieht in der Weise, daß die hydrophobe Gruppe des Tensid-Ions oder Tensid-Moleküls bei der Filmbildung aus der Lösung gedrängt wird. Durch neuere kernmagnetische Messungen der Relaxationszeit konnte gezeigt werden, daß die Kohlenwasserstoffketten von in Wasser gelösten Tensiden hydratisiert sind ⁵⁶⁾. Zur Unterscheidung der Hydratation der polaren hydrophilen Gruppen wird die Hydratation von hydrophoben Gruppen als Hydratation 2. Art bezeichnet. Auch bei der Bildung von Mizellen in der Lösung, bei der hydrophobe Gruppen in das Innere der Mizelle weisen und die endständigen hydrophilen Gruppen an der Peripherie liegen, bleiben die hydratisierten hydrophilen Gruppen praktisch unverändert, während die hydrophoben Gruppen unter Abgabe der Wassermoleküle zusammentreten.

Die gleichen molekularen Wechselwirkungskräfte lassen danach die Tensidionen bzw. Tensidmoleküle zur Aggregationsform des Tensidfilms und der Tensidmizelle zusammentreten. In einem aber unterscheiden sich die beiden Zustandsänderungen, und zwar in ihrer Konzentrationsabhängigkeit. Das führt zu einer Beeinflussung der Tensidfilmbildung durch die Mizellbildung. Während die Grenzflächenaktivität mit steigender Volumenkonzentration des Tensids kontinuierlich zunimmt, tritt die Mizellbildung in der Tensidlösung erst von einer bestimmten Volumenkonzentration ab auf. Von dieser kritischen Mizellbildungskonzentration c_k an wird die Grenzflächenaktivität bei steigender Volumenkonzentration nicht mehr weiter verstärkt, dafür aber die Konzentration der Assoziate erhöht.

2.1. Tensidfilmbildung

Die exakte Bestimmung der Oberflächen- und Grenzflächenspannung wird dadurch erschwert, daß die Oberflächen- und Grenzflächenspannung von der Zeit abhängig ist und durch grenzflächenaktive Verunreinigungen erniedrigt werden kann. Das trifft besonders für verdünnte Tensidlösungen zu.

Grenzflächenaktive Verunreinigungen können stärker als das Tensid an der Grenzfläche adsorbiert werden und damit die Grenzflächenspannung^{a)} stärker als das reine Tensid herabsetzen. Bei Gegenwart solcher Verunreinigungen tritt nach Untersuchungen von *Miles* und *Shedlovsky* 109, 110, 137, 138) in der Konzentrationskurve der Grenzflächenspannung wäßriger Tensidlösungen bei c_k an Stelle des Knickpunktes ein Minimum auf. Das erklärt sich dadurch, daß unterhalb c_k die Verunreinigung stärker als das Tensid adsorbiert wird. Mit Beginn der Mizellbildung wird jedoch mit steigender Tensidkonzentration die Verunreinigung durch die Mizellen in steigendem Maße solubilisiert, ein Wiederanstieg der Grenzflächenspannung in einem engen Konzentrationsbereich oberhalb c_k ist die Folge. Bei relativ geringen Mengen von Verunreinigungen wird dabei wieder der Grenzwert der Grenzflächenspannung der reinen Tenside erreicht, d. h. geringe Mengen an Verunreinigungen können vollständig solubilisiert und damit nicht mehr grenzflächenaktiv werden. Nach Untersuchungen von *Shedlovsky* 138) und *Hutchinson* 66) sind Minima von ca. 1 dyn/cm nur auf geringste Mengen an Verunreinigungen zurückzuführen, bei Zugabe von beispielsweise 0,05% Dodecanol zu N-Dodecylsulfonat tritt bereits ein Minimum von ca. 12 dyn/cm auf. Die Entfernung der störenden Spuren ist meist nur sehr schwer zu erreichen,

^{a)} Soll im folgenden zur Vereinfachung als allgemeine Bezeichnung für die Oberflächen- und Grenzflächenspannung an der Grenzfläche einer Flüssigkeit verwendet werden.

so daß selbst die Konzentrationskurven der Grenzflächenspannung derjenigen Tenside, die unter erheblichem Aufwand dargestellt und gereinigt wurden, noch schwache Minima aufweisen können.

Die Zeitabhängigkeit der Grenzflächenspannung ist durch den Transport der Tensidionen bzw. Tensidmoleküle aus der Lösung an die zu messende Grenzfläche gegeben ²⁸⁾. Der zeitliche Verlauf der Tensidadsorption stellt sich in einer zeitlichen Abnahme der Grenzflächenspannung d. h. in abnehmenden dynamischen Grenzflächenspannungswerten dar, bis sich die dem Gleichgewichtszustand der Filmbildung entsprechende statische Grenzflächenspannung eingestellt hat. Für einen Vergleich der Grenzflächenaktivität von Tensiden unterschiedlicher Konstitution muß die statische Grenzflächenspannung herangezogen werden. Die genannten Ungleichgewichte stellen deshalb oft eine Fehlerquelle dar ⁸⁷⁾ und führen zu falschen Schlußfolgerungen beim Vergleich der Grenzflächenaktivität unterschiedlicher Tenside. Andererseits werden auch bewußt vom Adsorptionsgleichgewicht abweichende Grenzflächenspannungen gemessen, wenn es beispielsweise darauf ankommt, den Einfluß der Grenzflächenaktivität beim Netz- und Schaumvermögen von Tensidlösungen zu studieren. Denn beim Netzvorgang und Schaumprozeß spielt nicht nur die statische, sondern vor allem die dynamische Grenzflächenspannung, d. h. die Wanderungsgeschwindigkeit der Tensidmoleküle an die betreffende Grenzfläche eine maßgebende Rolle.

Zur Bestimmung der statischen Grenzflächenspannung ist jedoch neben der direkten Meßmethode auch die Messung der dynamischen Grenzflächenspannung heranzuziehen. Gehorcht nämlich die Zeitabhängigkeit der Grenzflächenspannung einer durch *Bartholomé* und *Schäfer* ¹¹⁾ aufgestellten Gleichung, dann ergibt sich durch Extrapolation der durch Auftragen von $\frac{1}{\Delta \gamma_t}$ gegen $\frac{1}{\sqrt{t}}$ erhaltenen Geraden auf $\frac{1}{\sqrt{t}} = \text{Null}$ die statische Grenzflächenspannungserniedrigung $\Delta \gamma_{t=\infty}$ ⁸⁸⁾; hierbei ist $\Delta \gamma_t = \text{Grenzflächenspannungserniedrigung zur Zeit } t$.

2.1.1. Bestimmungsmethoden der Grenzflächenspannung

Von den Methoden zur Messung der statischen und dynamischen Grenzflächenspannung wäßriger Tensidlösungen sollen nur die wichtigsten erwähnt werden ⁸⁷⁾.

Zur direkten Bestimmung der statischen Grenzflächenspannung darf die Messung erst nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts an der zu messenden Grenzfläche erfolgen; während der Messung darf dieses Gleichgewicht nicht gestört oder verändert werden. Das Gleichgewicht der Grenzfläche muß bei konstanter Temperatur und im Fall der Oberflächenspannungsmessung bei mit Wasserdampf gesättigter Gasphase

sich einstellen und gemessen werden können. Diesen Anforderungen wird von den bekannten Meßmethoden eine modifizierte Tropfenvolumen- und Tensiometermethode sowie die Methode der Bestimmung des Maximaldrucks in Luftblasen am ehesten gerecht.

Tropfenvolumenmethode 89, 39, 60, 30, 6)

Aus dem Volumen eines an einer kreisrunden Abtropffläche sich bildenden und schließlich abfallenden Tropfens kann die Grenzflächenspannung der Flüssigkeit errechnet werden.

$$\gamma = \frac{\rho \cdot v \cdot g}{2\pi \cdot r \cdot f \left(\frac{r}{v^{1/3}} \right)} \quad [\text{dyn/cm}]$$

v = Tropfenvolumen

ρ = Dichte der Tensidlösung

r = Radius der Abtropffläche der Kapillare

$f \left(\frac{r}{v^{1/3}} \right)$ = Korrekturfunktion nach *Harkins* und *Brown* ⁵²⁾

g = Erdbeschleunigung

Zur Messung des Volumens einzelner Tropfen eignet sich eine mit einem Mikrometertrieb versehene Injektionsspritze. Da heute sehr genau kalibrierte Mikrometerspritzen im Handel sind, hat ihre Verwendung für Messungen der Grenzflächenspannung weite Verbreitung gefunden. Hierbei ergibt sich auch der Vorteil, daß man die Geschwindigkeit der Tropfenvergrößerung in jedem Stadium der Tropfenentwicklung beliebig regulieren kann. Die Durchmesser der Abtropfflächen müssen je nach statischer Grenzflächenspannung der Tensidlösung variiert werden, so daß man bei der Auswertung zur Verringerung des Volumenfehlers immer in den flachen Bereich der Korrekturkurve von *Harkins* und *Brown* ⁵²⁾ für das Tropfenvolumen kommt. Eine Korrektur des gemessenen Tropfenvolumens ist notwendig, weil das Volumen des hängenden Tropfens immer etwas größer als das des abfallenden Tropfens ist. Die notwendige Modifizierung der Methode für Tensidlösungen besteht darin, daß der gebildete Tropfen so lange an der Abtropffläche hängen bleiben muß, bis sich das Adsorptionsgleichgewicht an der Oberfläche des Tropfens eingestellt hat. Das vorgegebene Volumen eines frisch gebildeten Tropfens einer Tensidlösung versucht sich aber wegen der abnehmenden dynamischen Grenzflächenspannung zu verringern, bis der statische Wert erreicht ist. Das anfängliche Tropfenvolumen muß deshalb so groß gewählt werden, daß der Tropfen nach Einstellung des Adsorptionsgleich-

gewichts gerade noch nicht abreißt. Durch eine geringste Volumenvergrößerung muß dann der Tropfen abfallen. Das Volumen eines auf diese Weise gebildeten Tropfens kann zur Berechnung der statischen Grenzflächenspannung herangezogen werden.

Tensiometermethode 135, 136)

Die Methode beruht darauf, daß ein vollständig benetzter Platinring in die zu messende ruhende Flüssigkeit taucht und allmählich aus ihr herausgezogen wird. Dabei muß für die Dehnung, d. h. für die Vergrößerung der Flüssigkeitsgrenzfläche, eine Kraft aufgewendet werden, die kurz vor dem Abriß ein Maximum durchläuft. Diese Kraft ist ein Maß für die Grenzflächenspannung. Die Kraft kann prinzipiell mit jeder beliebigen Waage gemessen werden. *P. du Nouy* hat durch Anwendung einer Torsionswaage das Verfahren besonders einfach gestaltet. Derartige Apparate sind unter der Bezeichnung „Tensiometer“ bekannt und handelsüblich.

$$\gamma = \frac{K}{4 \cdot \pi \cdot R} \cdot F \quad [\text{dyn/cm}]$$

γ = Grenzflächenspannung

K = Maximalkraft

R = Radius des Platinringes

F = Korrekturfaktor, der die Dicke des Platinringes und die Form der Meniskuskurve inner- und außerhalb des Platinringes berücksichtigt

Voraussetzung für die Bestimmung der statischen Grenzflächenspannung nach dieser Methode ist, daß sich die Grenzfläche der zu messenden Tensidlösung vor der eigentlichen Messung bereits im Gleichgewicht befindet und daß die Dehnung der Grenzfläche relativ langsam erfolgt, damit die dabei auftretende Verringerung der Grenzflächenkonzentration durch nachfolgende Tensidadsorption wieder rückgängig gemacht werden kann. Weiterhin muß das Abreißen des Platinringes aus der Flüssigkeitsoberfläche vermieden werden, weil dadurch der Tensidfilm gestört, die Benetzungsbedingungen des Platinringes verändert und damit die Streuung der Meßwerte größer würde.

Methode der Bestimmung des Maximaldrucks in Luftblasen 27, 82)

„Aus einer senkrecht in die Flüssigkeit eintauchenden Kapillare, deren Innenwand unten mit einer scharfen Kante endet, wird eine Luft- oder Gasblase langsam in die Flüssigkeit hineingedrückt. Der zur Überwin-

derung der Oberflächenspannung notwendige Druck erreicht bei einer bestimmten Größe der Blase einen Maximalwert, um bei weiterer Vergrößerung wieder abzufallen“ 87). Die Errechnung der Grenzflächenspannung wird für den Fall eines sehr kleinen Kapillarenradius r durchgeführt, da dann die Blase beim Druckmaximum annähernd die Form einer Halbkugel vom Radius r hat.

$$\gamma = \frac{p \cdot r}{3} \quad [\text{dyn/cm}] \quad \text{ohne Berücksichtigung der Schwere- und des hydrostatischen Druckes}$$

γ = Grenzflächenspannung

r = Kapillarradius

p = maximaler Blasendruck

Vertikalplattenmethode

„Wenn ein vertikal aufgehängtes rechteckiges, dünnes Plättchen in eine Flüssigkeit teilweise eintaucht und von ihr mit dem Randwinkel Null benetzt wird, erfährt es eine nach unten gerichtete Kraft.

$$\gamma = \frac{K}{U} \quad [\text{dyn/cm}] \quad \text{ohne Berücksichtigung des Eigengewichtes des Plättchens und des hydrostatischen Auftriebes}$$

K = Kraft

U = Umfang des Plättchens

Man mißt die Kraft am besten mit einem Kraftmesser mit möglichst geringer Auslenkung. *Guastalla* 48) beschreibt einen solchen Apparat mit einer Torsionswaage von an sich geringer Empfindlichkeit, deren Auslenkungen jedoch optisch stark vergrößert werden“ 87).

Da bei der Vertikalplattenmethode die Flüssigkeitsoberfläche im Augenblick der Messung völlig in Ruhe bleibt, ist diese Methode besonders geeignet, um zeitliche Änderungen der Grenzflächenspannung von Tensidlösungen zu verfolgen.

Stalagmometermethode

Die Methode stellt eine Abwandlung und Vereinfachung der Tropfenvolumenmethode dar. An Stelle der Volumenbestimmung einzelner Tropfen wird bei den handelsüblichen „Stalagmometern“ das Tropfvolumen ermittelt, indem man die Zahl der Tropfen bestimmt, die aus einem gegebenen Flüssigkeitsvolumen beim Abtropfen gebildet werden.

Bei Messungen der Grenzflächenspannungen von Tensidlösungen mit dem Stalagmometer wird man besonders bei relativ hohen Tropfengeschwindigkeiten und bei relativ niedrigen Tensidkonzentrationen, d. h. vor allem bei Tensidkonzentrationen jeweils unterhalb $c_k^{1, 111)$, nur die dynamischen Grenzflächenspannungswerte bestimmen.

2.1.2. Regel nach Traube

Für eine vergleichende Aussage über die Grenzflächenaktivität von Tensiden unterschiedlicher Konstitution bietet sich die von Traube gefundene empirische Regel an ¹⁵²⁾. Diese Regel, die an Hand von Konzentrationskurven der Oberflächenspannung der homologen Reihen der geradkettigen Alkohole, Fettsäuren und Fettsäureester aufgestellt wurde, gibt Auskunft über den Zusammenhang zwischen Grenzflächenaktivität und Alkylkettenlänge. Die Regel besagt, daß innerhalb einer homologen Reihe die Grenzflächenaktivität der Homologen mit wachsender Alkylkettenlänge zunimmt. Für eine gleiche Erniedrigung der Grenzflächenspannung der wäßrigen Lösungen der Homologen bei einem Kettenlängenunterschied von $x \cdot \text{CH}_2$ -Gruppen verhält sich die erforderliche molare Konzentration der Homologen $n+x$ und n wie etwa $1:3^x$. Es ist also eine etwa dreifache molare Konzentration des n -ten Homologen gegenüber dem $(n+1)$ -ten Homologen erforderlich. Dieses kann, auf die Vertreter einer homologen Reihe von Tensiden angewandt, wie folgt formuliert werden: Bei gleicher Erniedrigung der Grenzflächenspannung besitzt das Verhältnis der entsprechenden Konzentrationen zweier aufeinanderfolgender Homologen, unabhängig von der Konzentration und der Alkylkettenlänge, einen konstanten Wert. Dieser konstante Wert wird als Traubescher Faktor bezeichnet. Setzt man den Logarithmus der Konzentration für eine gleiche Grenzflächenspannung in Abhängigkeit zur C-Zahl der Alkylkette, dann erhält man nach Lange ⁹³⁾ für ionische und nichtionogene Tenside eine lineare Funktion.

$$\log c_n = -n \cdot \log A + \text{konstant}$$

c_n = Konzentration der Homologen für konstante Oberflächenspannung

n = Zahl der C-Atome in der Alkylkette der Homologen

A = Traubescher Faktor

Der konstante negative Anstieg der Geraden ist gleichbedeutend mit einem konstanten Traubeschen Faktor.

Die theoretische Begründung der Traubeschen Regel geht von bestimmten Modellen über die Orientierung der adsorbierten Tenside an der Grenzfläche aus ^{114, 5)}. Im wesentlichen stützen sich diese Modellvor-

stellungen auf die von *Langmuir* ⁹⁷⁾ entwickelte Überlegung, daß die *Traubesche* Regel nur verständlich ist, wenn keine wesentlichen Unterschiede in der Hydratation der Tensidmoleküle unterschiedlicher Alkylkettenlänge bestehen und wenn sich ferner jede Alkylkettenverlängerung um eine CH₂-Gruppe unabhängig von der Kettenlänge in derselben Weise an der Grenzfläche auswirkt.

2.1.3. Adsorbierte und gespreitete Tensidfilme

An der Grenzfläche von Tensidlösungen kommen vorwiegend zwei Methoden zur Untersuchung der monomolekularen Grenzschichten oder Filme von Tensidmolekülen in Betracht ⁹⁰⁾. Die eine Methode besteht in der Aufnahme des zweidimensionalen Zustandsdiagramms — d. h. des Filmdrucks *Π* als Funktion der pro Tensidmolekül verfügbaren Fläche *A* — von gespreiteten Tensidfilmen mit der Filmwaage. Eine andere Methode stellt eine Untersuchung der aus Tensidlösungen an der Grenzfläche adsorbierten Tensidfilme dar und bedient sich eines rechnerischen Verfahrens. Durch Messung der statischen Grenzflächenspannung der Tensidlösung in Abhängigkeit von der Volumenkonzentration wird zunächst der Filmdruck *Π* bestimmt. Aus der Konzentrationskurve der Grenzflächenspannung kann dann mit Hilfe der *Gibbsschen* Adsorptionsgleichung die Grenzflächenkonzentration *Γ* und daraus die zugehörige pro adsorbiertes Tensidmolekül verfügbare Fläche *A* berechnet werden. Beide Methoden unterliegen gewissen Einschränkungen.

Grenzflächenkonzentrationen wasserlöslicher nichtionogener und ionischer Tenside können nach *Lange* ^{88, 89)} mit befriedigender Genauigkeit aus der Konzentrationsabhängigkeit der statischen Grenzflächenspannung wäßriger Tensidlösungen mit Hilfe der *Gibbsschen* Adsorptionsgleichung bestimmt werden. Voraussetzung hierfür ist jedoch die Verwendung absolut reiner Tenside und damit zusammenhängend die Bedingung, daß keine Minima in den Konzentrationskurven der Grenzflächenspannung auftreten. Die *Gibbssche* Gleichung lautet in der für verdünnte wäßrige Lösungen nichtionogener Tenside gültigen vereinfachten Form

$$\Gamma = - \frac{1}{R \cdot T} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln c}$$

Hierin ist *Γ* die Grenzflächenkonzentration, d. h. die Zahl der pro cm² Grenzfläche adsorbierten Mole des gelösten Tensids, *c* die Volumenkonzentration in Mol/cm³ und *γ* die Grenzflächenspannung in dyn/cm. *Stauff* und *Rasper* ¹⁴²⁾ sowie *Lange* ⁹¹⁾ fanden, daß auch die Gleichung von *v. Szyskowski* in der Form

$$\gamma_0 - \gamma = \alpha \cdot \log \left(\frac{c}{\beta} + 1 \right)$$

auf die Konzentrationskurven der Oberflächenspannung nichtionogener Tenside anwendbar ist; dabei sind γ_0 die Grenzflächenspannung des reinen Wassers und α und β Konstanten. Bei Anwendung der *Gibbs*-schen Adsorptionsgleichung auf ionische Tenside, d.h. auf vollständig dissoziierende grenzflächenaktive Elektrolyte in wäßriger Lösung, erhält man eine Gleichung für die Grenzflächenkonzentration Γ in der Form ^{89, 92, 114}):

$$\Gamma = - \frac{1}{2 \cdot R \cdot T} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln a} \quad [\text{Mol/cm}^2] \quad (1)$$

Hierbei ist a die mittlere Aktivität eines Tensides NaA mit dem grenzflächenaktiven Anion $A^{(-)}$ und dem Kation $Na^{(+)}$. $a = \sqrt{a_{Na} \cdot a_A}$. Wenn der mittlere Aktivitätskoeffizient f annähernd konstant ist, gilt für verdünnte Tensidlösungen mit c , der molaren Volumenkonzentration des Tensides NaA ¹¹⁴):

$$\Gamma = - \frac{1}{2 \cdot R \cdot T} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln c} \quad [\text{Mol/cm}^2] \quad (2)$$

Für ionische Tensidlösungen mit konstantem Salzüberschuß ^{114, 92}) oder mit konstanter Ionenstärke von Tensid und Salzzusatz bei gleicher Wertigkeit aller Ionen ^{92, 89}) gilt die Adsorptionsgleichung in der Form:

$$\Gamma = - \frac{1}{R \cdot T} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln c} \quad [\text{Mol/cm}^2] \quad (3)$$

Von *Lange* ^{89, 92}) sind mit Na-n-Alkylsulfaten durch Grenzflächenspannungsmessungen mit der Tropfenvolumenmethode die *Gibbs*-schen Adsorptionsgleichungen für verdünnte, salzreiche Tensidlösungen (Gl. 2) und für verdünnte Tensidlösungen mit konstanter Ionenstärke (Gl. 3) auf ihre Gültigkeit überprüft und ihre Richtigkeit bestätigt worden.

Im folgenden sollen die Zustandsdiagramme von gespreiteten Tensidfilmen erläutert ^{90, 74}) und die Filmwaagetechnik zur Bestimmung der Zustandsdiagramme wasserlöslicher Tenside kurz beschrieben werden.

In den Zustandsdiagrammen kommt eine Reihe von Einflüssen der Filmmoleküle zum Ausdruck (Abb. 2).

Steht den Tensidmolekülen eine relativ große Grenzfläche zur Verfügung, kann man annehmen, daß die Moleküle untereinander keine Wechselwirkungskräfte ausüben und frei beweglich ihrem thermischen Ausbreitungsbestreben folgen können. „Man kann nach *Stauff* ^{141, 143}) einen solchen Film als eine ideale zweidimensionale Mischung aus der

gespreiteten Substanz und Wasser auffassen. Unter dieser Voraussetzung hat *Stauff* die Zustandsgleichung

$$\Pi = \frac{1}{A_0} \cdot kT \cdot \ln \left(1 - \frac{A_0}{A} \right)$$

abgeleitet. Hierin ist Π der Filmdruck, A die pro Molekül verfügbare Fläche und A_0 die von einem Molekül bei dichtester Packung beanspruchte Fläche (auch Eigenflächenbedarf genannt). Bei Reihenentwicklung des Logarithmus und Abbruch nach dem ersten Glied wird daraus die zweidimensionale Zustandsgleichung für ideal gasförmige Filme: $\Pi \cdot A = k \cdot T$ ⁹⁰⁾, (Abb. 2, Kurve 1).

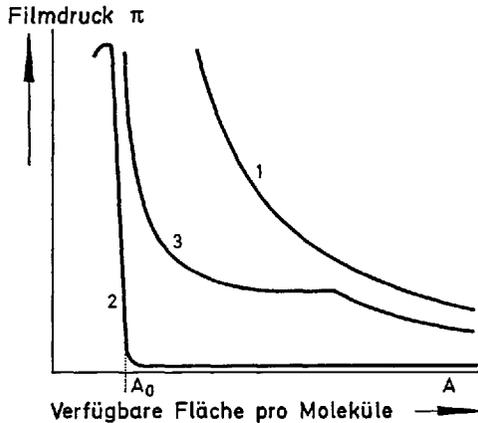


Abb. 2. Drei Typen von Filmdruck Π — Fläche A — Kurven, schematisch. Kurve 1 gasförmiger, Kurve 2 kondensierter, Kurve 3 expandierter Film ⁷⁴⁾

Mit größerer Annäherung der Moleküle in der Grenzfläche wird wegen auftretender verschiedener Wechselwirkungskräfte die ideale Zustandsgleichung ungültig, der Eigenflächenbedarf der Tensidmoleküle und die verschiedenen Wechselwirkungskräfte müssen berücksichtigt werden. Es kommt zur Ausbildung recht unterschiedlicher Filme und Zustandsdiagramme. Diese Wechselwirkungen können in den *van der Waalsschen* Attraktionskräften zwischen den hydrophoben Molekülgruppen, in den elektrostatischen Abstoßungskräften zwischen den polaren hydrophilen Molekülgruppen, in anderen elektrischen Wechselwirkungskräften und

auch in sterischen Behinderungen durch Faltung oder Knäulung der Moleküle oder auch durch Hydrathüllen der hydrophilen Gruppen bestehen ⁷⁴⁾.

So kann man beispielsweise annehmen, daß die Moleküle schon bei relativ großer verfügbarer Fläche wegen starker Attraktionskräfte kondensieren. Ein steiler Druckanstieg erfolgt erst, wenn größtmögliche Packungsdichte erreicht ist. Bei einem weiteren Komprimieren kommt es dann zum Kollaps, d. h. zum Übereinanderschieben des Films (Abb. 2, Kurve 2). Einen Übergang zwischen diesen beiden Extremen stellt in Abb. 2 die Kurve 3 dar, wobei ein scharfer Übergangspunkt mit anschließender Übergangsregion, d. h. ein Phasentübergang von dem gasförmigen in den kondensierten Filmzustand auftritt.

Bei Anwendung der Filmwaage zur Bestimmung exakter Zustandsdiagramme wasserlöslicher Tenside treten jedoch gewisse Schwierigkeiten auf ⁹⁰⁾. „Auf der Oberfläche eines mit Wasser gefüllten Troges der Filmwaage spreitet man die zu untersuchende Substanz. Die Oberfläche kann nun durch Verschieben einer Barriere vergrößert oder verkleinert werden. Dadurch wird gleichzeitig der Film expandiert oder komprimiert. Der Druck, den der Film dabei jeweils seitlich ausübt, wird mittels der an einem Torsionsdraht aufgehängten Meßbarriere kompensiert, auf ein Zeigerwerk übertragen und abgelesen“ ⁷⁴⁾. Filme von wasserlöslichen Tensiden können nicht ohne weiteres auf reinem Wasser untersucht werden. Spreitet man nämlich ein wasserlösliches Tensid — in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel gelöst — auf einer Wasseroberfläche, so löst sich der Film mehr oder weniger schnell auf, d. h. die Tensidmoleküle des Films werden desorbiert. Durch Diffusion wandern die Tensidmoleküle dann auch unter der Barriere der Filmwaage hinweg an die Vergleichswasseroberfläche. Aus diesen Gründen ist die Filmstabilität und eine exakte Filmdruckangabe nicht gewährleistet. Man kann die Desorptionsgeschwindigkeit aber erheblich herabsetzen, indem man als Substrat eine konzentrierte Salzlösung verwendet. Auf diese Weise kann man Filmwaagemessungen an Tensidfilmen wasserlöslicher Tenside mit hinreichender Genauigkeit durchführen.

Durch den Elektrolytgehalt des Substrats wird jedoch andererseits das zu bestimmende Zustandsdiagramm ionischer Tensidfilme verändert. Und zwar wird durch den Salzzusatz vor allem die Abstoßung zwischen den polaren Gruppen der adsorbierten Tensidionen verringert und damit der Filmdruck herabgesetzt. Durch Anwendung einer auf *Minassian* und *Saraga* ^{125, 112, 113)} zurückgehenden Versuchsmethodik können die bei Verwendung von reinem Wasser durch Desorption der Tensidmoleküle bedingten Schwierigkeiten umgangen werden ⁹¹⁾. Danach wird die Abhängigkeit des Filmdrucks Π einer gespreiteten Substanz von der Zeit t verfolgt, denn wegen der Desorption der Filmmoleküle wird der Filmdruck immer kleiner. Extrapoliert man die durch Auftragen von $\log \Pi$

gegen \sqrt{t} erhaltene Gerade auf den Druck Π zur Zeit $t = \text{Null}$, so erhält man den gesuchten und unverfälschten Filmdruck, bei dem aus dem gespreiteten Film noch keine Tensidmoleküle desorbiert waren.

2.2. Mizellbildung

Von den zahlreichen Methoden zur Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration ^{88, 139, 117, 8)} sind die Messungen der spezifischen Leitfähigkeit und der statischen Grenzflächenspannung am genauesten. Das liegt daran, daß die c_k am genauesten zu ermitteln ist, wenn der unbeeinflusste Assoziationszustand vorliegt. Oft angewandte Methoden wie beispielsweise die c_k -Bestimmung durch spektrale Änderung eines Farbstoffes und Solubilisation, die nur unter Zusatz bestimmter Substanzen zu der Tensidlösung durchgeführt werden können, sind aus diesem Grunde weniger exakt.

2.2.1. Methoden zur Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration c_k

c_k -Bestimmung durch Messung der spezifischen Leitfähigkeit

Die Messung der spezifischen Leitfähigkeit ionischer Tensidlösungen kann ohne Berücksichtigung besonderer Störfaktoren exakt durchgeführt werden. Geringe Mengen an grenzflächenaktiven Verunreinigungen stören die Bestimmung nicht. Die kritische Mizellbildungskonzentration wird zwar durch die Gegenwart höherer Elektrolytkonzentrationen verringert, aber aus Tensiden und Wasser lassen sich störende Elektrolyte ohne Schwierigkeiten entfernen.

Die Methode beruht darauf, daß die Beweglichkeit der Einzeltensidionen größer ist als die Beweglichkeit der von Gegenionen umgebenen ionischen Mizelle. Mit Beginn der Mizellbildung ist deshalb ein scharfer Abfall der Äquivalentleitfähigkeit zu beobachten. Die Beweglichkeit der ionischen Mizelle ist andererseits wegen der hohen Ladungsdichte der Mizellen sehr groß, wenn sich die bremsende Wirkung der Gegenionen nicht bemerkbar machen kann.

c_k -Bestimmung durch Messung der Grenzflächenspannung

Trägt man die Grenzflächenspannung einer Tensidlösung gegen den Logarithmus der molaren Volumenkonzentration des Tensids auf, so gibt der Knickpunkt der Kurven die kritische Mizellbildungskonzentration des Tensids an ^{89, 7, 139)}. Voraussetzung ist, daß die statischen Grenzflächenspannungswerte gemessen und absolut reine Tensidlösungen verwendet werden. Der Knickpunkt der Kurve kommt dadurch zustande, daß die Grenzflächenspannung einer Tensidlösung mit steigender Kon-

zentration zunächst abnimmt und dann mit beginnender Mizellbildung konstant bleibt. Da nur Einzelionen an der Grenzfläche adsorbiert werden und mit Beginn der Mizellbildung die Einzelionenkonzentration trotz steigender Volumenkonzentration konstant bleibt, wird bei c_k ein Grenzwert der Grenzflächenspannung erreicht.

2.2.2. Regel nach *Stauff*

Für einen Vergleich des Mizellbildungsvermögens ionischer Tenside unterschiedlicher Konstitution kann die von *Stauff* ¹⁴⁴⁾ formulierte und von *Klevens* ⁷²⁾ weiter entwickelte Regel der Abhängigkeit der kritischen Mizellbildungskonzentration c_k von der Zahl n der C-Atome der Alkylgruppe der Glieder einer homologen Reihe herangezogen werden. Es besteht bei den sogenannten Paraffinkettensalzen eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus der kritischen Mizellbildungskonzentration und der C-Zahl, die durch die *Stauff*-Funktion $\log c_k = A - B \cdot n$ wiedergegeben wird. Danach nimmt c_k innerhalb einer homologen Reihe mit steigender C-Zahl der hydrophoben Alkylgruppe ab. Nach *Klevens* ist die Steigung B der Geraden für unterschiedliche „Paraffinkettensalze“ annähernd konstant ($\log 2$), während der Ordinatenabschnitt A je nach Temperatur und homologer Reihe verschieden ist. Wenn somit die c_k eines Homologen experimentell ermittelt worden ist, läßt sich die c_k für jedes Glied der homologen Reihe bei konstanter Temperatur berechnen.

3. Biologischer Abbau

3.1. Problemstellung ^{65, 83, 84, 64)}

Die günstigen waschtechnischen und andere anwendungstechnische Eigenschaften der synthetischen Waschrohstoffe, die Preiswürdigkeit der hergestellten Waschmittel und die praktisch unbegrenzt zur Verfügung stehenden petrochemischen Ausgangsprodukte haben, wie bereits ausgeführt, zu einem zunehmenden Waschmittelverbrauch beigetragen. Dieser verstärkte Waschmittelverbrauch verursachte in den letzten Jahren in den häuslichen und industriellen Abwässern einen erhöhten Tensidgehalt, der im Zusammenwirken mit anderen Verunreinigungen in den Flüssen, an Schleusen und Wasserabstürzen zur Schaumbildung führte und der die mechanischen, chemischen und biologischen Reinigungsvorgänge in den Kläranlagen beeinträchtigte. „Eine für Menschen, Warmblüter, Fische, Mikroorganismen und Pflanzen bemerkbare oder gar schädliche Wirkung der in den Flußläufen gemessenen Tensidkonzentrationen konnte nach umfangreichen pharmakologischen und toxikologischen Untersuchungen bisher nicht festgestellt werden“ ⁸³⁾.

Die durch die Tenside hervorgerufenen nachteiligen Wirkungen wurden von der Wasserwirtschaft und der Industrie frühzeitig und aufmerksam beobachtet. Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, die Detergentien durch spezielle klärtechnische Verfahren aus dem Abwasser zu entfernen. Man hat beispielsweise „hochintensive“ Verfahren entwickelt, bei denen selbst die biologisch widerstandsfähigsten Tenside abgebaut werden konnten. Bekanntlich erfolgt die biologische Reinigung der Abwässer und die biologische Selbstreinigung der Flüsse von organischen Verunreinigungen durch Bakterien, Protozoen und andere Mikroorganismen, wobei ein biochemischer, oxidativer Abbau der Kohlenstoffverbindungen im günstigsten Fall bis zu Kohlensäure und Wasser führt. Die meisten Verfahren zur Entfernung der Detergentien aus den Abwässern erfordern jedoch einen beträchtlichen finanziellen Aufwand. Es blieb daher nur der von der Wasserwirtschaft und der betroffenen Industrie erfolgreich beschrittene Weg, einen Kompromiß zwischen realisierbarer Abwasserreinigung und produktionstechnischer Umstellung auf abbaubare, sogenannte „abbauweiche“ Waschrrohstoffe zu finden.

Der bis vor kurzem in Waschmitteln überwiegende Waschrrohstoff war das biologisch schwer abbaubare Tetrapropylenbenzolsulfonat (TBS). Die meist für Spezialzwecke angewandten Tenside anderer Konstitution hatten wegen ihres mengenmäßig geringeren Einsatzes keinen großen Einfluß auf die erwähnten Störungen in der Wasserwirtschaft, so daß sich die Versuche zur Beseitigung der genannten Schwierigkeiten praktisch nur auf das TBS bezogen. Auf Grund der hervorragenden anwendungstechnischen und vor allem der waschaktiven Eigenschaften des TBS war es naheliegend, die Umstellung auf andere, aber leichter abbaubare Alkylbenzolsulfonate zu betreiben. „Es war bekannt, daß geradkettige Alkylverbindungen, wie sie in den natürlichen Waschrrohstoffen z. B. den Fettsäuren vorliegen, biologisch leichter angreifbar sind. Aber es bestand kein Zweifel darüber, daß solche weitgehend dem Ernährungssektor entzogenen Naturprodukte zur Herstellung von Waschrrohstoffen keinesfalls in der den heutigen Ansprüchen genügenden Menge zur Verfügung stehen würden, so daß sich schon aus diesem Grunde die synthetischen Produkte nicht hätten verdrängen lassen können. Eine Rückkehr zur Seife als dominierenden Waschrrohstoff war aus nachteiligen anwendungstechnischen Eigenschaften der Seife auch nicht zu erwarten“⁸³⁾.

Durch gesetzliche Maßnahmen wurde bald in der Bundesrepublik Deutschland Einfluß auf die Herstellung von Detergentien genommen. Am 5. September 1961 hat der Deutsche Bundestag ein Gesetz über Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln erlassen, dessen § 1 lautet:

„Wasch- und Reinigungsmittel, die Detergentien enthalten, dürfen vom Hersteller oder Einführer nicht in den Verkehr gebracht werden,

wenn die Abbaubarkeit der Detergentien den Anforderungen einer zu erlassenden Rechtsverordnung nicht entspricht“.

Die Rechtsverordnung fordert eine Abbaubarkeit der Detergentien von mindestens 80%, einschließlich des Seifengehalts in den Produkten, wobei die Abbaubarkeit der Seife grundsätzlich mit 100% in die Berechnungsformel für die Abbaubarkeit eingesetzt wird. Nach dem 1. Oktober 1964 durften nur noch solche Detergentien in den Handel gebracht werden, die diesen Anforderungen entsprachen. Die Prüfung der biologischen Abbaubarkeit von anionischen Detergentien erfolgt nach einem Belebtschlammverfahren in einer Apparatur, die in der Rechtsverordnung festgelegt ist. Danach wird in einem Durchflußbehälter durch Einspeisen einer synthetischen Nährlösung ein vorwiegend aus Bakterien bestehender aktiver Belebtschlamm erzeugt. Gleichzeitig mit der Nährlösung zugegebene Detergentien werden im Zu- und Ablauf des kontinuierlichen Verfahrens nach der Methylenblau-Methode bestimmt und auf diese Weise die biologische Abbaubarkeit der anionischen synthetischen Waschrohstoffe ermittelt. „In entsprechenden Vergleichsuntersuchungen an mehreren großtechnischen biologischen Kläranlagen war in der Praxis festgestellt worden, daß die Abbauraten der Detergentien nach dem Prüfverfahren mit den Abbauraten der betreffenden Detergentien in den Kläranlagen praktisch übereinstimmen“ ⁶⁴).

3.2. Bestimmungsmethoden der biologischen Abbaubarkeit ^{55, 147}

Teste in offenen Systemen

„Die einfachste Form der Abbauprüfung ist der Flußwasser-Standtest in offenen Gefäßen. Die in den Oberflächengewässern enthaltenen Bakterien bauen die in bis zu einigen mg/l eingesetzten Prüfsubstanzen mehr oder weniger schnell ab. Diese Testmethode ist abhängig von dem verwendeten Wasser, der Anfangsmikroorganismenzahl und ihrer Zusammensetzung sowie von der Sauerstoffversorgung. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse verschiedener Untersucher ist daher schlecht. Bei dieser Methode kann grundsätzlich nur die analytisch gemessene Abnahme der Prüfsubstanz verfolgt werden, ggf. noch die Abnahme der Grenzflächenaktivität. Der Abbau kann durch bessere Sauerstoffversorgung in Form von Schüttel-, Rühr- oder Blasenbelüftungstesten beschleunigt werden“ ⁵⁵).

Günstiger ist die Verwendung von „synthetischem“ Oberflächenwasser aus destilliertem Wasser und Mineralsalzen. Ein Vorteil besteht darin, daß die Prüfsubstanz die einzige Kohlenstoffquelle für die Mikroorganismen ist und daß in dem rein mineralischen Wasser keine Abbau- und Stoffwechselüberschneidungen mit anderen organischen Substanzen auftreten. Außerdem gibt es dadurch bei der chemisch-analytischen Be-

stimmung keine wesentlichen Störungen. Es können daher sehr geringe Tensidkonzentrationen noch genau bestimmt werden. Ebenso ist die weitere Prüfung auf Abbauzwischenprodukte beispielsweise nach der Infrarotspektroskopie und Gaschromatographie möglich. Ein weiterer Vorteil besteht in der Möglichkeit, die für die Prüfung zu verwendenden Mikroorganismen in Form von Misch- oder Reinkulturen je nach erforderlicher Keimzahl einzusetzen.

Teste in geschlossenen Systemen

„Durch Prüfung des Abbaus in einem geschlossenen System in Form einer geeigneten Modifizierung der BSB-Flaschenteste ³⁶⁾ können wesentliche Schwierigkeiten der offenen Systeme ausgeschaltet werden“ ⁵⁵⁾. Es wird mit einem mit Luft gesättigtem und mit einer ausgewählten Mikroorganismenkultur geimpften „synthetischen“ Oberflächenwasser gearbeitet, wodurch der Abbau bei gleichen und genau bekannten Aerationbedingungen reproduzierbar untersucht werden kann. Man kann dadurch nicht nur sehr genau und ohne Störung die analytisch zu bestimmende Abnahme der Prüfsubstanz ermitteln, sondern auch gleichzeitig in Form des biochemischen Sauerstoffverbrauchs die tatsächliche Oxidation des Tensids verfolgen. Da der aerobe biochemische Abbau eine biochemische Oxidation ist, kann der Abbauvorgang auch durch den Sauerstoffverbrauch kontrolliert und beschrieben werden. Die Ergebnisse können dann kombiniert ausgewertet werden, da keine anderen organischen Substanzen außer der minimalen zu vernachlässigenden Impfmenge gleichzeitig im Prüfsystem sind. Die gemessenen Werte des Sauerstoffverbrauchs können über errechnete theoretische Endoxidationswerte für die Tenside in Form des „relativen Sauerstoffverbrauchs“ [%] ausgewertet werden. Auf diesem Wege ist indirekt auch die Prüfung des Abbaus von Tensiden möglich, die chemisch-analytisch nicht direkt bestimmt werden können. Diese Prüfmethode ist jedoch eingeeengt durch eine begrenzte Menge gelösten Sauerstoffs, ein Nachteil, der durch Anwendung des *Warburg*schen Respirimeters überwunden werden könnte. Auch sind die gemessenen Werte des Sauerstoffverbrauchs nicht immer eindeutig und ohne Bedenken auf die Oxidation des Tensidmoleküls zu beziehen. Vor allem ist darauf hinzuweisen, daß an dem gemessenen Sauerstoffverbrauch mannigfaltige mikrobiologische Reaktionen teilhaben können, so daß die prozentuale Angabe über den relativen Sauerstoffverbrauch nur bedingt genaue Auskunft über den Fortgang der Oxidation gibt.

Von mehreren Autoren ist auch mit der *Warburg*-Methode, d. h. mit der manometrischen Messung des Gasstoffwechsels experimentiert worden. „Diese für andere Versuchszwecke entwickelte Methode läßt sich nicht ohne Einschränkung auf die Prüfung der Abbaubarkeit von Ten-

siden übertragen. So dürfte beispielsweise die unterste, andwendbare Tensidkonzentration bei 20 bis 50 mg/l liegen, bei gleichzeitiger Gegenwart von synthetischem Oberflächenwasser und Impfung mit einer Bakteriensuspension von großer Keimzahl oder mit relativ dichtem Belebtschlamm. Die genaue Messung des Sauerstoffverbrauchs ist durch physikalische Störungen, wie Schäumen, Tensidadsorption an dem Belebtschlamm, Absetzen der Bakterienkulturen an die Gefäßwandung, sowie durch die Notwendigkeit verschiedener Korrekturen, wie die Basisatmung, die endogene Atmung, der Nitrifikation u. a. relativ ungenau und noch schwieriger auswertbar“⁵⁵⁾.

Prüfung in praxisnahen Modellanlagen

„Die direkte Prüfung des Abbaus in großtechnischen Kläranlagen ist besonders aufwendig und schwierig. In vielen Fällen wurden deshalb praxisnahe Laboratoriums-Modelle benutzt“⁵⁵⁾. Das hierher gehörende vom Deutschen Hauptausschuß „Detergentien und Wasser“ ausgearbeitete und in der Rechtsverordnung zum Detergentiengesetz vorgeschriebene Belebtschlammverfahren ist bereits beschrieben worden. Es unterscheidet sich in den folgenden Merkmalen besonders von anderen Methoden: Wesentlich ist die Forderung, in jedem Prüfversuch eine neue Züchtung des Belebtschlammes in Gegenwart des zu prüfenden Produkts vorzunehmen und damit die Einbeziehung des auch praktisch wichtigen Adaptationsproblems in die Auswertung. Die lange Laufzeit und die Aufwendigkeit sowie die möglichen technischen Störungen sind ein Nachteil dieser Methode. Außerdem können unter Umständen gewisse nicht oberflächenaktive Bestandteile den biologischen Abbau beeinflussen.

3.3. Bestimmung geringer Mengen anionischer Detergentien^{147, 35)}

Bestimmung der grenzflächenaktiven Eigenschaften

In destilliertem Wasser ist eine genaue Bestimmung kleiner Konzentrationen grenzflächenaktiver Substanzen durch Messung der Oberflächenspannung äußerst schwierig. Dagegen kann die Abbaubarkeit von Tensiden durch Messung der Veränderung der grenzflächenaktiven Eigenschaften wie z. B. der Oberflächenspannung und des Schaumvermögens qualitativ bestimmt werden.

Titrimetrische Methode

Die Methode beruht auf der stöchiometrischen Umsetzung (Komplexbildung) zwischen einem kationischen Stoff, z. B. Cetyltrimethylammoniumbromid, als Titriermittel und dem zu bestimmenden anionischen Ten-

sid. Die Titration beruht auf der Löslichkeitsdifferenz des Indikatorfarbstoff-Tensid-Komplexes in Wasser und Chloroform. Der Titrationsendpunkt ist scharf und wird wenig durch andere Faktoren wie Salzgehalt etc. gestört. Für die Abwasseranalyse mit ihren geringen Tensidmengen ist diese Methode trotz ihrer prinzipiellen Vorteile nicht geeignet.

Methylenblau-Methode

Die bisher am häufigsten benutzten Arbeitsweisen zur Bestimmung der Abbaubarkeit von Tensiden sind Modifikationen der Methylenblau-Methode. Der basische Farbstoff Methylenblau bildet mit dem anionischen Tensid im Wasser einen blauen Komplex, der mit Chloroform extrahiert und dann kolorimetrisch bestimmt werden kann. Die meisten Fehler werden durch Stoffe verursacht, die ebenso wie die anionischen Tenside extrahierbare Komplexe bilden und damit erhöhte Tensidwerte vortäuschen, z. B. organische Sulfate, Carbonsäuren, Phosphate, Phenole sowie anorganische Chloride und Nitrate. Demgegenüber treten meist die Fehler zurück, die besonders durch Amine und Eiweißstoffe verursacht sind ³⁵⁾. Nach der Methylenblau-Methode von *Longwell* und *Maniece* ¹⁰⁰⁾ wird der Farbkomplex zuerst in alkalischem Milieu gebildet und extrahiert, anschließend wird der Chloroformextrakt erneut mit einer entsprechend sauren wäßrigen Methylenblaulösung ausgeschüttelt. In der alkalischen Stufe werden die „Eiweißfehler“ ausgeschaltet, beim sauren Nachwaschen dagegen die durch anorganische Salze bedingten Störungen.

Die Angabe, daß ein Tensid während des Abbauversuchs nicht mehr durch Methylenblau angezeigt wird, sagt nur aus, daß das Tensid nicht mehr „methylenblauaktiv“ ist, gibt aber keine Auskunft über den Fortgang des Abbaus des Tensidmoleküls zu Zwischenprodukten oder zu vollständiger Mineralisierung zu CO_2 , H_2O und Na_2SO_4 . Deshalb kombiniert man, wie bereits ausgeführt wurde, bei der Prüfung der biologischen Abbaubarkeit die Tensidgehaltsbestimmung mit der gleichzeitigen Bestimmung des biochemischen Sauerstoffverbrauchs.

Anreicherungsverfahren

Bei den vorgenannten chemisch-analytischen Methoden ergibt sich die Schwierigkeit, daß das Abwasser wegen der Emulsionsbildung nicht unverdünnt analysiert und mit Chloroform extrahiert werden kann. Es sind daher Methoden ausgearbeitet worden, die durch verhältnismäßig umständliche Anreicherungs- und Isolierverfahren mit anschließender quantitativer Analyse (IR-Spektroskopie und Gaschromatographie der desulfonierten Alkyl- und Alkylbenzolsulfonate ⁷⁶⁾ bzw. der hydrolysierten Alkylsulfate) alle störenden Faktoren bei der Analyse auszuschalten versuchen.

3.4. Bestimmung geringer Mengen nichtionogener Detergentien

Nichtionogene Tenside vom Typ der Alkyl- und Alkylphenolpolyglykolyäther sind mit Methylenblau nicht nachweisbar. Da es längere Zeit keine quantitative analytische Methode zur Bestimmung nichtionogener Tenside im ppm-Bereich gab, war man gezwungen, den biologischen Abbau dieses Tensidtyps an Hand des relativen Sauerstoffverbrauchs oder der Veränderung der grenzflächenaktiven Eigenschaften wie beispielsweise der Oberflächenspannung und des Schaumvermögens zu verfolgen. In neuerer Zeit gelang jedoch die Entwicklung einiger Analysenmethoden für den geforderten niedrigen Konzentrationsbereich ⁵⁴⁾, von denen die kolorimetrische Methode mit Kobaltrhodanid ^{26, 62, 46)} zur quantitativen Tensidbestimmung während des Abbauvorganges besonders geeignet erscheint. Kobaltrhodanid bildet mit dem nichtionogenen Tensid einen blauen Komplex, der aus der wäßrigen Phase beispielsweise mit Chloroform oder Benzol extrahiert und kolorimetrisch bestimmt werden kann. Diese Methode ist in ihrer Aussage jedoch genau so begrenzt wie die Methylenblau-Methode für anionische Tenside.

4. Konstitution und Eigenschaften von Alkylsulfaten, Alkylsulfonaten und Alkylbenzolsulfonaten

4.1. Einfluß der Alkylkettenlänge auf die grenzflächenaktiven Eigenschaften und die Mizellbildung von primären geradkettigen Alkylsulfaten und Alkylsulfonaten

An den Na-n-Alkylsulfaten wurde erstmals das typische Verhalten anionischer Tenside in wäßriger Lösung als grenzflächenaktive Substanzen und als Assoziationskolloide eingehend studiert. Eine erste zusammenfassende Arbeit über die Eigenschaften primärer geradkettiger Alkylsulfate hat *Götte* ⁴²⁾ veröffentlicht.

Die Veränderung des Lösungszustandes bei einer bestimmten Volumenkonzentration, d.h. die Mizellbildung von homologen Na-n-Alkylsulfaten wurde mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen von *Lottermoser* und *Püschel* ¹⁰¹⁾ verfolgt. Bei kleinen Konzentrationen zeigen die Alkylsulfate das typische Verhalten von starken Elektrolyten, d.h. die Äquivalentleitfähigkeit nimmt linear mit der Quadratwurzel aus der molaren Volumenkonzentration ab. Sobald aber Mizellen auftreten, gilt diese lineare Abhängigkeit nicht mehr, und die Äquivalentleitfähigkeit fällt bei der kritischen Mizellbildungskonzentration c_k stärker ab. Die c_k von Na-n-Alkylsulfaten mit 8, 10, 12 und 14 C-Atomen in der Alkylkette konnte auf diese Weise erstmals bestimmt und eine Abnahme der c_k mit wachsender Alkylkettenlänge beobachtet werden.

Anfangs war es äußerst schwierig, die Grenzflächenaktivität von Alkylsulfaten reproduzierbar zu messen. Diese Schwierigkeiten ergaben sich aus den bereits geschilderten Gründen der Zeitabhängigkeit der Grenzflächenspannung von Alkylsulfaten und der starken Veränderung der Grenzflächenspannung durch Spuren von grenzflächenaktiven Verunreinigungen, d. h. in diesem Fall von freiem Fettalkohol. In diesem Zusammenhang muß auf eine frühe Arbeit von *Powney* und *Addison* ¹¹⁸⁾ hingewiesen werden, in der die statische Grenzflächenspannung von definierten, aber allerdings noch schwach verunreinigten Homologen der Na-n-Alkylsulfate bestimmt und erstmals darauf hingewiesen wurde, daß eine Übereinstimmung in der Änderung der Grenzflächenspannung und der Äquivalentleitfähigkeit bei einer bestimmten Konzentration besteht. Wie dann *Alexander* ⁷⁾ begründet hat, gibt der Knickpunkt in den Grenzflächenspannungs-Konzentrations-Kurven die kritische Mizellbildungskonzentration c_k an. Auch kann nach der genannten Arbeit die qualitative Forderung der *Traub*eschen Regel für die homologe Reihe der Na-n-Alkylsulfate — einer Verschiebung der Grenzflächenspannungskurven nach niederen Konzentrationen, d. h. eine wachsende Zunahme der Grenzflächenaktivität mit der Kettenlänge — als erfüllt angesehen werden. Später veröffentlichte Befunde über das Auftreten eines Optimums der Grenzflächenaktivität etwa beim Tridecylhomologen sind auf Messungen der dynamischen Grenzflächenspannung zurückzuführen ^{108, 109)}. Über dieses Problem wird im folgenden noch ausführlicher berichtet.

Exakte Bestimmungen der statischen Oberflächen- und Grenzflächenspannung von definierten und reinen Homologen der Reihe der Na-n-Alkylsulfate wurden vor allem von *Lange* ^{89, 94)} mit Hilfe der Tropfenvolumenmethode und der Blasendruckmethode durchgeführt (Abb. 3 u. 4). Danach werden die Oberflächen- und Grenzflächenspannungskurven der Na-n-Alkylsulfate mit wachsender Alkylkettenlänge

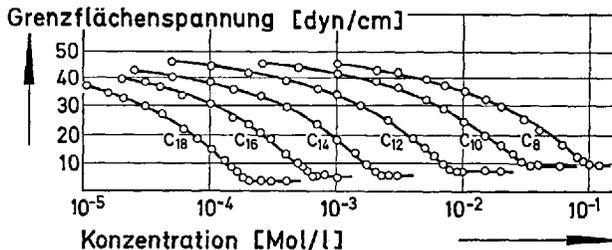


Abb. 3. Grenzflächenspannung von Na-n-Alkylsulfatlösungen gegen n-Heptan bei 50° C in Abhängigkeit vom Logarithmus der Konzentration. C_x = Zahl der C-Atome in der Alkylkette ⁸⁹⁾

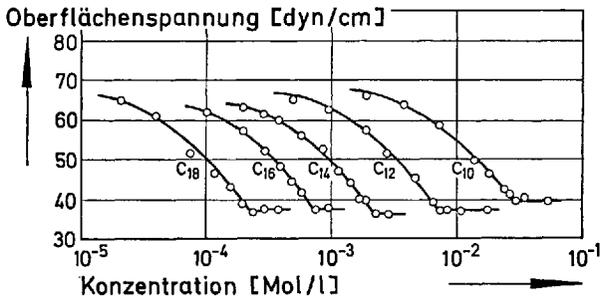


Abb. 4. Oberflächenspannung von Na-n-Alkylsulfatlösungen bei 50° C in Abhängigkeit vom Logarithmus der Konzentration. C_x = Zahl der C-Atome in der Alkylkette ⁹⁴⁾

regelmäßig nach niederen Konzentrationen verschoben, wie die lineare Funktion der Abhängigkeit der Konzentration für eine bestimmte Grenzflächenspannung von der Alkylkettenlänge zeigt. Es tritt somit ein konstanter *Traubescher* Faktor auf, d.h. die quantitative Forderung der *Traubeschen* Regel wird durch die Na-n-Alkylsulfate eindeutig erfüllt (Abb. 5).

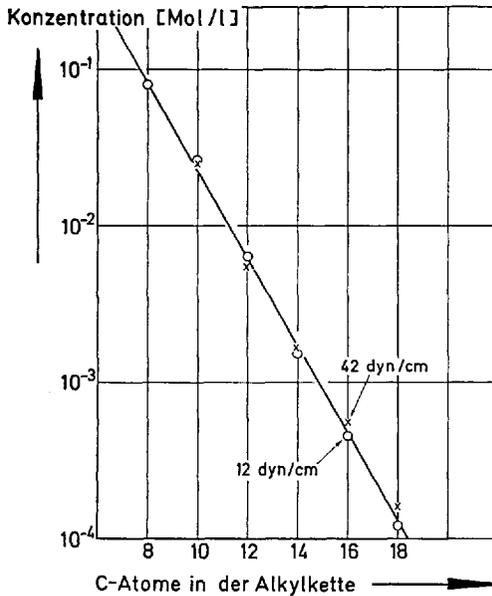


Abb. 5. Konzentration der Na-n-Alkylsulfate für die Oberflächenspannung von 42 dyn/cm und die Grenzflächenspannung von 12 dyn/cm bei 50° C als Funktion der Alkylkettenlänge

Lange ⁸⁹⁾ hat die aus den genannten Oberflächen- und Grenzflächen-
spannungskurven ermittelten c_k -Werte der einzelnen Homologen der
Na-n-Alkylsulfate mit den bei gleicher Temperatur aus Leitfähigkeits-
messungen erhaltenen c_k -Werten verglichen und zusammengestellt
(Tabelle 1).

Tabelle 1. Kritische Mizellbildungskonzentration c_k von Na-
n-Alkylsulfaten bei 50° C. Zahl der C-Atome in der Alkyl-
gruppe = C_x ⁸⁹⁾

C_x	c_k (10^{-3} Mol/l) aus der		
	Grenzflächen- spannung	Oberflächen- spannung	Leitfähigkeit
8	98	—	—
10	82	34	—
12	8.1	8.1	8.1
14	2.2	2.0	2.1
16	0.65	0.66	0.54
18	0.19	0.23	0.17

In Übereinstimmung mit der Regel von *Stauff* ergibt sich für die bei
konstanter Temperatur und nach verschiedenen Meßmethoden ermittel-
ten c_k -Werte der Na-n-Alkylsulfate in Abhängigkeit von der Alkylketten-
länge eine lineare Beziehung (Abb. 6).

Lange ⁸⁹⁾ hat weiterhin aus den genannten Grenzflächenspannungs-
kurven reiner Tensidlösungen und aus Grenzflächenspannungskurven
von Alkylsulfatlösungen mit NaCl-Zusatz bei konstanter Ionenstärke
mit Hilfe der entsprechenden *Gibbs*schen Adsorptionsgleichungen kurz
unterhalb c_k die pro Sulfatmolekül verfügbare Fläche A berechnet. Bei
beiden Meßreihen liegt der Flächenwert der Alkylsulfate unabhängig
von der Alkylkettenlänge bei 49 bis 52 Å². Im Vergleich zu dem Quer-
schnittswert der Kohlenwasserstoffkette von etwa 19,3 Å² ²⁾ hat also
der Tensidfilm der adsorbierten Alkylsulfate jeweils kurz unterhalb c_k
noch bei weitem nicht seine dichteste Packung erreicht. Der von der
Alkylkettenlänge unabhängige Flächenwert der adsorbierten Alkylsul-
fate deutet darauf hin, daß an der Grenzfläche Wasser/Öl die *van der*
*Waalss*chen Attraktionskräfte zwischen den Kohlenwasserstoffketten
wegen eingelagerter Ölmoleküle zwischen den hydrophoben Gruppen der
adsorbierten Tenside aufgehoben sind.

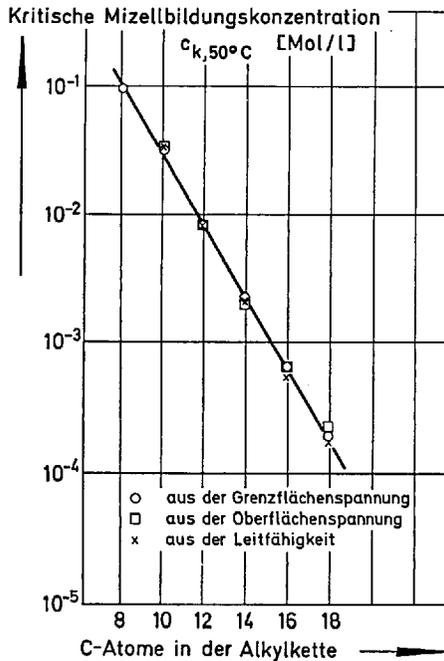


Abb. 6. Kritische Mizellbildungskonzentration c_k von Na-n-Alkylsulfaten bei 50°C als Funktion der Alkylkettenlänge (nach verschiedenen Meßmethoden bestimmt) ⁸⁹⁾

Die primären geradkettigen Alkylsulfonate verhalten sich in bezug auf die Abhängigkeit der Mizellbildung und der Grenzflächenaktivität von der Alkylkettenlänge grundsätzlich wie die Na-n-Alkylsulfate. Obwohl von der homologen Reihe der Na-n-Alkylsulfonate bisher noch keine Grenzflächenspannungskurven ohne schwache Minima veröffentlicht wurden, ist nach Untersuchungen verschiedener Autoren ^{158, 99, 160, 86)} sicher, daß die Na-n-Alkylsulfonate in bezug auf die Mizellbildung die *Stauff'sche* Regel und in bezug auf die Grenzflächenaktivität die *Traube'sche* Regel erfüllen. Andererseits fallen jedoch die c_k -Werte und Grenzflächenspannungskurven von Na-n-Alkylsulfaten und Na-n-Alkylsulfonaten gleicher Alkylkettenlänge bei konstanter Temperatur nicht zusammen ^{138, 155)} (Abb. 7 u. 8). Die c_k -Werte der Alkylsulfate liegen in dem betrachteten Kettenlängenbereich etwas niedriger als die der Alkylsulfonate mit gleicher C-Zahl. Die Grenzflächenspannungskurve des Alkylsulfats ist gegenüber der des Alkylsulfonates etwas nach niedriger Konzentration verschoben. *Klevens* ⁷²⁾ hat nun in bezug auf die Mizellbildung festgestellt, daß die *Stauff-Funktionen* der beiden „Paraffinketensalze“ zusammenfallen, wenn die Gesamtlängen der ideal gestreckten

grenzflächenaktiven Ionen statt der Zahl der C-Atome in den Alkylgruppen betrachtet werden. Wählt man also die Längen der grenzflächenaktiven Ionen $R-CH_2-O-SO_3^{(-)}$ und $R-CH_2-CH_2-SO_3^{(-)}$ als Bezugsgröße, so zeigt sich, daß der Brückensauerstoff der Sulfatgruppe formal einer Kettenverlängerung um eine CH_2 -Gruppe entspricht.

Im folgenden seien die von *Götte* zusammenfassend geprüften anwendungstechnischen Eigenschaften der primären geradkettigen Alkylsulfate in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge betrachtet ⁴²⁾.

Das Netzvermögen der Alkylsulfate bei 40° C ausgedrückt in Tensidmenge in g/l, die notwendig ist, um das Testgewebe in 100 sec durchzu-netzen, hat beim Tridecylhomologen ein Optimum. Das nach der Schlagmethode bestimmte Schaumvermögen der Alkylsulfate bei 45° C nimmt bei jeweils gegebener Tensidkonzentration im betrachteten Kettenlängenbereich von C_{10} bis C_{16} mit wachsender Kettenlänge zu, wobei allerdings das Hexadecylhomologe bei höherer Temperatur als die anderen Homologen geprüft wurde. Ein nach der Stiepel-Methode geprüftes Schaumvermögen der Alkylsulfate ⁴³⁾ dagegen ergibt bei einer Versuchstemperatur von 40° C ein optimales Schaumvermögen beim Tetradecylhomologen.

Das Waschvermögen wurde bei 40° C in Form eines Entfettungseffektes geprüft, wobei allerdings das Waschvermögen der homologen Reihe der Alkylsulfate mit einem konstanten Verschnitt von Natriumsulfat untersucht wurde. Danach liegt das optimale Waschvermögen beim Dodecyl- bis Tetradecylhomologen.

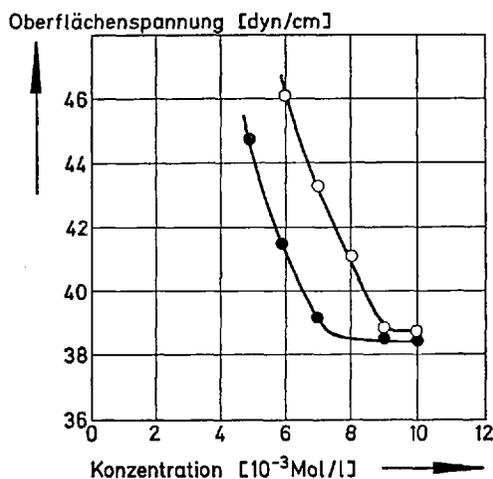


Abb. 7. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Na-Dodecylsulfat (●) und Na-Dodecylsulfonat (○) bei 27° C in Abhängigkeit von der Konzentration ¹³⁸⁾

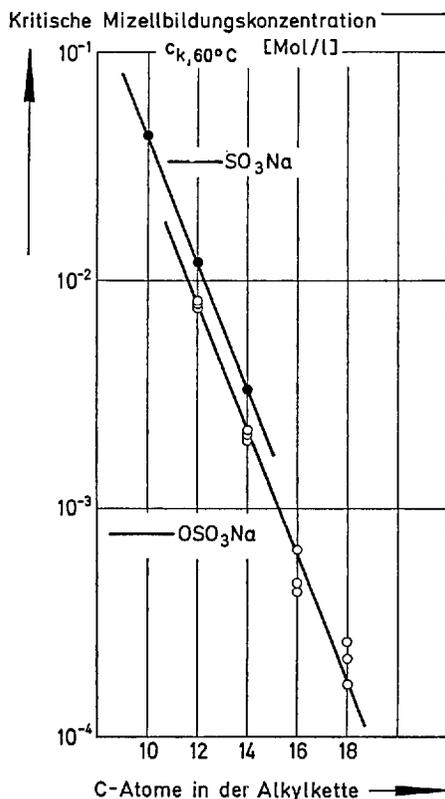


Abb. 8. Kritische Mizellbildungskonzentration c_k von Na-n-Alkylsulfaten und Na-n-Alkylsulfonaten bei 60°C als Funktion der Alkylkettenlänge ^{158, 118, 101)}

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß auch die von verschiedenen Autoren gemessene dynamische Oberflächenspannung der Na-n-Alkylsulfate etwa beim Na-n-Tridecylsulfat ein Optimum besitzt ^{108, 103)}, so daß die Adsorptionsgeschwindigkeit der Alkylsulfationen maßgeblich am Netz-, Schaum- und Waschvermögen beteiligt sein dürfte.

4.2. Mizellbildung und grenzflächenaktive Eigenschaften von sekundären Alkylsulfaten und Alkylsulfonaten

Höhermolekulare sekundäre Alkylsulfate konnten sich gegenüber den zahlreichen neuentwickelten Tensiden in einem nennenswerten Umfang bis heute behaupten ¹²⁰⁾. Der Grund dafür dürfte sowohl in ihren guten grenzflächenaktiven Eigenschaften als auch darin liegen, daß preis-

günstige Rohstoffe und einfache Herstellungsverfahren für diese Tensidgruppe zur Verfügung stehen. Es gibt zwei Arten von technisch verwendeten sekundären Alkylsulfaten: Olefinsulfate, die durch Anlagerung von Schwefelsäure an meist unverzweigte endständige Monoolefine der Kettenlänge C_{13} bis C_{18} gewonnen werden, und verzweigte Alkylsulfate, die durch Sulfatierung von synthetisch aufgebauten, mehrfach verzweigten sekundären Alkoholen zugänglich sind. Während die Alkylsulfate des zweiten Typs wegen der Sulfatierung unter nicht ionisierenden Bedingungen die hydrophile Sulfatgruppe an einem mehr oder weniger mittelständigen, durch die Synthese festgelegten C-Atom tragen, ist sie bei den Olefinsulfaten wegen auftretender Isomerie auf die gesamte Kette verteilt ¹⁴⁾. Nach neueren Untersuchungen scheint aber die Isomerisierung in Abhängigkeit vor allem von der Schwefelsäurekonzentration sowie von der Einwirkungsdauer mit der Entfernung von der ursprünglichen Stellung der Doppelbindung abzunehmen, so daß beispielsweise aus α -Olefinen Alkylsulfatgemische entstehen, in denen das 2-Alkylsulfat vorherrscht ²³⁾.

Von den unterschiedlich verzweigten sekundären und auch primären Alkylsulfaten sind im Vergleich zum geradkettigen primären Alkylsulfat nur zahlreiche Untersuchungen an technischen Produkten bekannt ⁹⁸⁾. Daraus sei eine kurze Zusammenstellung gegeben.

Bei höheren Konzentrationen setzen einfach und mehrfach verzweigte Alkylsulfate die Oberflächenspannung meist stärker herab als die isomeren n-Alkylsulfate, wie an einigen Beispielen in Abb. 9 gezeigt wird.

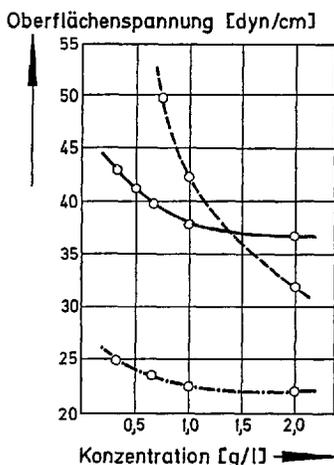


Abb. 9. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Na-2-(n-Hexyl)-n-decylsulfat (1) (---), Na-2,4,6-Triäthyl-n-decylsulfat (1) (----) und Na-n-Hexadecylsulfat (1) (—) bei 22° C in Abhängigkeit von der Konzentration (g/l) einges. Alkohol ¹⁰⁴⁾

Das Optimum der nicht dem Adsorptionsgleichgewicht entsprechenden Oberflächenspannung der verzweigten Alkylsulfate ist gegenüber dem der n-Alkylsulfate nach höheren C-Zahlen verschoben ^{108, 109)} (Abb. 10 u. 11). Im Gegensatz zu den Alkylbenzolsulfonaten hat die Ver-

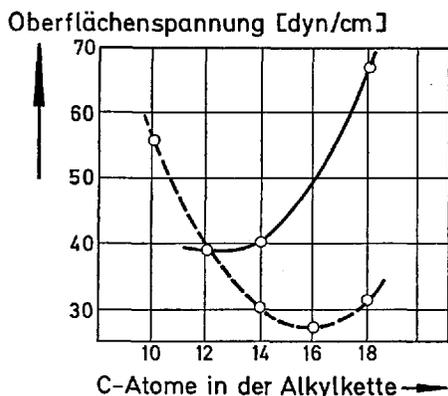


Abb. 10. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von geradkettigen (—) und stark verzweigten (---) Na-Alkylsulfaten als Funktion der Alkylkettenlänge (Temperatur 20° C, Konzentration: 1 g/l) ¹⁰⁸⁾

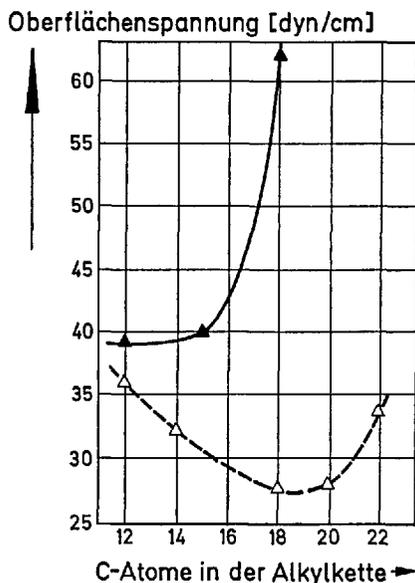


Abb. 11. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von geradkettigen (—) und β-verzweigten (---) Na-Alkylsulfaten als Funktion der Alkylkettenlänge (Temperatur 20° C, Konzentration: 1 g/l) ¹⁰⁹⁾

zweigung der Alkylgruppe in Alkylsulfaten einen deutlichen Einfluß auf das Schaumvermögen. In Übereinstimmung mit dem Maximum der nicht dem Adsorptionsgleichgewicht entsprechenden Erniedrigung der Oberflächenspannung der geradkettigen und verzweigten Alkylsulfate haben diese Tenside bei etwa gleicher C-Zahl ein maximales Schaumvermögen, das entsprechend bei den verzweigten Alkylsulfaten zu höheren Kettenlängen verschoben ist ¹⁰⁸⁾. Weiterhin gilt allgemein für Alkylsulfate, daß in bezug auf die Netzwirkung die Kettenverzweigung fördernd wirkt, während die Wascheigenschaften bei den geradkettigen Derivaten günstiger sind, sofern die optimale C-Zahl angewandt wird.

Im folgenden soll an definierten und reinen isomeren, geradkettigen Alkylsulfaten und Alkylsulfonaten der Einfluß der Stellung der hydrophilen Gruppe bei gleicher hydrophober Gruppe geprüft werden, denn die in bezug auf die Stellung der hydrophilen Gruppe komplexe Zusammensetzung der Olefinsulfate und Mersolate läßt es wünschenswert erscheinen, die einzelnen stellungsisomeren Individuen eines Isomeren gemisches zu untersuchen. So hat *Winsor* ¹⁵⁶⁾ erstmals reine isomere Tetradecylsulfate in bezug auf den Einfluß der Stellung der Sulfatgruppe auf die kritische Mizellbildungskonzentration untersucht und festgestellt, daß mit Wanderung der Sulfatgruppe vom Ende zur Mitte der Alkylkette die nach der Farbindikator-Methode ermittelte c_k erhöht wird. Dieses Ergebnis konnte *Evans* ³⁴⁾ an isomeren Alkylsulfaten unterschiedlicher Kettenlänge durch Bestimmung der c_k durch Leitfähigkeitsmessungen bestätigen (Abb. 12). Er fand, daß in Übereinstimmung mit der *Stauff'*-schen Regel für die Logarithmen der kritischen Mizellbildungskonzentrationen der untersuchten Homologen einer jeweiligen Reihe bei jeweils

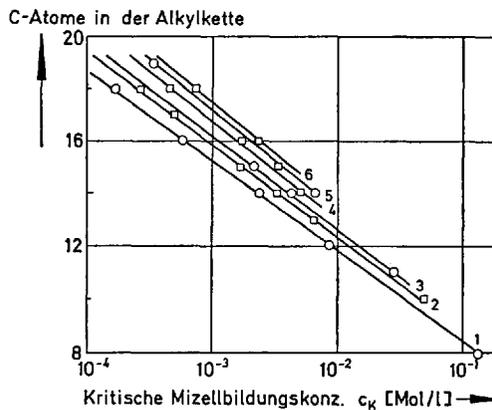


Abb. 12. Kritische Mizellbildungskonzentration c_k von stellungsisomeren Na-n-Alkylsulfaten als Funktion der Alkylkettenlänge ³⁴⁾

gleichbleibender Stellung der Sulfatgruppe in Abhängigkeit von der Kettenlänge lineare Beziehungen auftreten. *Püschel* ¹²⁰) untersuchte neuerdings unter vergleichbaren Bedingungen den Einfluß der Stellung der Sulfatgruppe bei Hexadecylsulfaten auf die Mizellbildung, die Oberflächenaktivität und das Netz-, Schaum- und Waschvermögen. In Abb. 13 ist die mit dem Tensiometer ermittelte statische Oberflächenspannung

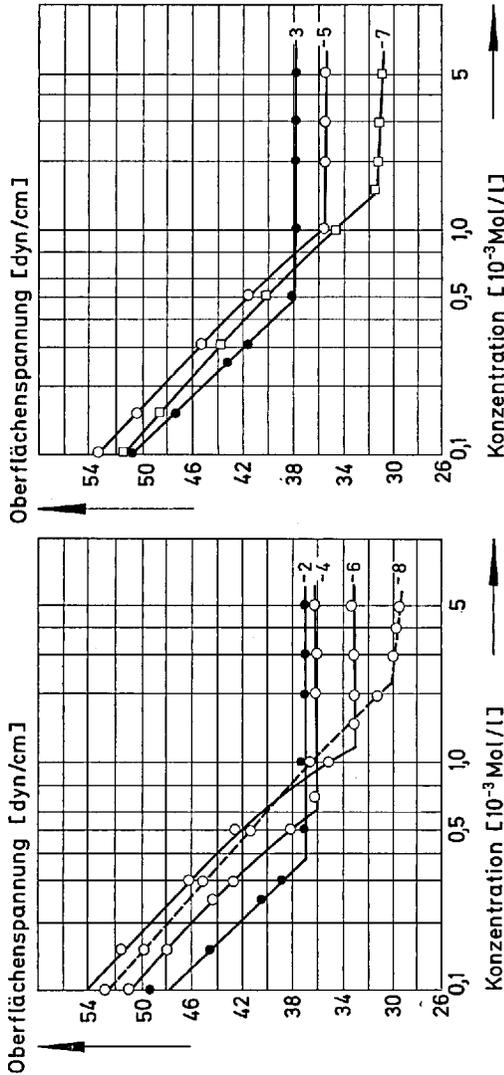


Abb. 13. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen der Na-n-Hexadecylsulfate -2, -3, -4, -5, -6, -7 und -8 bei 20° C in Abhängigkeit vom Logarithmus der Konzentration ¹²⁰)

der Hexadecylsulfate in Abhängigkeit von der Konzentration aufgezeigt. In dieser isomeren Reihe verstärkt sich mit einer Ausnahme die Oberflächenaktivität oberhalb c_k und erhöht sich die kritische Mizellbildungskonzentration in dem Maße, wie die Sulfatgruppe vom Ende zur Mitte des Moleküls vorrückt. Im Gebiet jeweils unterhalb c_k bis etwa $0,1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l kehrt sich die Reihenfolge der Oberflächenaktivität mit einer Ausnahme um; hier ist die Oberflächenaktivität um so größer, je endständiger die Sulfatgruppe angeordnet ist.

Im gleichen Sinne wie bei der Oberflächenaktivität wirken sich die konstitutionellen Einflüsse bei der Bestimmung des Netzvermögens (Tauchnetzmethode) aus, d. h. die Tensidkonzentrationen, die eine Untersinkzeit des Testgewebescheibchens von 100 sec bewirken, sind um so niedriger, je weiter die hydrophile Gruppe zur Kettenmitte wandert. Das Netzvermögen nimmt also bei Wanderung der Sulfatgruppe zur Kettenmitte zu, was gleichbedeutend mit einer wachsenden Verzweigung ist. Auch das nach der Methode von *Ross-Miles* ermittelte Schaumvermögen der Hexadecylsulfate nimmt in derselben Reihenfolge, allerdings weit schwächer, zu. Das Waschvermögen dagegen, geprüft mit einer Labor-Stöbel-Waschmaschine an Baumwolle mit EMPA-Anschmutzung, nimmt bei Wanderung der Sulfatgruppe zur Kettenmitte, d. h. mit wachsender Verzweigung ab.

Was die genannten anwendungstechnischen Eigenschaften betrifft, so kommt *Asinger* ⁹⁾ bei den stellungsisomeren Hexadecansulfonaten zu den gleichen Ergebnissen.

Püschel ¹²⁰⁾ hat weiterhin die Mizellbildung und die grenzflächenaktiven Eigenschaften der Na-1-(n-Alkyl)-n-dodecylsulfate-1 mit Alkylresten von Methyl- bis n-Butyl bestimmt. Hierbei handelt es sich um Dodecylsulfate, die in 1-Stellung einen wachsenden Alkylrest enthalten, wobei mit Verstärkung der hydrophoben Kohlenwasserstoffgruppe gleichzeitig eine Verschiebung der hydrophilen Sulfatgruppe in Richtung zur Kettenmitte auftritt. Die mit dem Tensiometer gemessene statische Oberflächenspannung nimmt sowohl oberhalb als auch unterhalb c_k mit wachsendem Alkylrest ab, d. h. die Konzentrationskurven der Oberflächenspannung werden mit wachsender Alkylkette in Gebiete geringerer Konzentration und Oberflächenspannung verschoben (Abb. 14). Mit wachsendem Substituenten nimmt die Oberflächenspannung und die kritische Mizellbildungskonzentration ab. Die Abnahme von c_k und die Verschiebung der Oberflächenspannungskurven nach geringerer Konzentration dürfte dabei sicherlich der verstärkten Hydrophobie der Alkylsulfate zuzuschreiben sein. Danach überwiegt die durch Verstärkung des hydrophoben Molekülteils hervorgerufene Wirkung gegenüber der Wirkung, die die gleichzeitige Wanderung der hydrophilen Sulfatgruppe zur Kettenmitte ausübt.

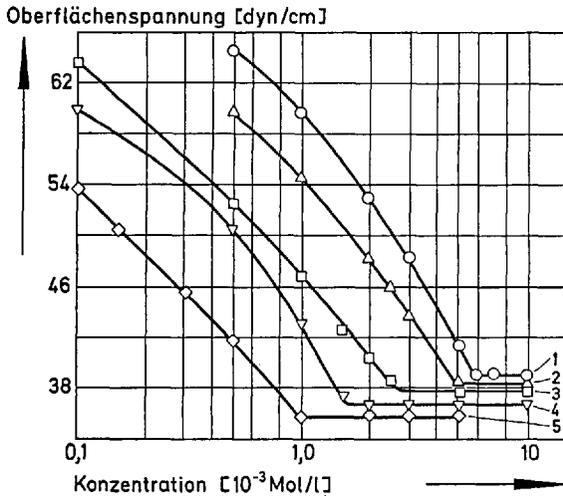


Abb. 14. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen der Na-1-(n-Alkyl)-n-dodecylsulfate-1 bei 20° C in Abhängigkeit vom Logarithmus der Konzentration ¹²⁰⁾. $C_x = 1, 2, 3, 4$ bzw. $5 =$ Zahl der C-Atome in der Alkylseitenkette in 1-Stellung

Die gleichzeitig im Molekül auftretende Wanderung der Sulfatgruppe zur Kettenmitte, was gleichbedeutend mit wachsender Verzweigung — oder nach *Püschel* gleichbedeutend mit zunehmender Symmetrie des Moleküls — ist, wird die Abnahme der Oberflächenspannung und damit auch das beobachtete verbesserte Netzvermögen bewirken.

4.3. Biologischer Abbau von Alkylsulfaten und Alkylsulfonaten

Abbauversuche von *Ruschenburg* ¹²³⁾ nach dem „Test in der geschlossenen Flasche“ mit einer Bakterienmischflora an primären geradkettigen Alkylsulfaten mit 12 und 16 C-Atomen in der Alkylgruppe ergaben, daß unter den gegebenen Bedingungen in dem geprüften Kettenlängenbereich kein meßbarer Einfluß der Kettenlänge auf den Abbau besteht. Es kann aus den mannigfaltigen an Alkylsulfaten vorgenommenen Abbauversuchen geschlossen werden, daß die geradkettigen Alkylsulfate durch Abwasserbakterien praktisch sofort enzymatisch hydrolysiert werden und daß der eigentliche biologische Abbauvorgang in der biochemischen Oxidation der nicht methylenblauaktiven Fettalkohole besteht ^{123, 17, 147)}. Der während des Abbauversuches nachgewiesene steigende relative Sauerstoffverbrauch zeigt, daß die Alkylsulfate nicht nur hydrolysiert, sondern die entstehenden Fettalkohole auch oxidiert werden.

Während primäre und sekundäre geradkettige Alkylsulfate leicht abgebaut werden, können stark verzweigte primäre Alkylsulfate den Abwasserbakterien gegenüber ziemlich resistent sein. Danach wird angenommen, daß die enzymatische Hydrolyse durch eine starke Verzweigung der Alkylgruppe verzögert werden kann ¹⁴⁷⁾.

Auch primäre und sekundäre Alkylsulfonate mit geradkettiger Alkylgruppe sind leicht abbaubar ¹⁴⁷⁾. Nach Untersuchungen von *Kölbl* u. Mitarb. ⁸¹⁾ nach dem „Test in der geschlossenen Flasche“ mit einer *Coli*-Reinkultur sind primäre geradkettige Alkylsulfonate mit 10 bis 16 C-Atomen in der Alkylkette nach einer bestimmten Adaptationszeit in bezug auf die Methylenblauaktivität abbaubar und werden nach Verlust der Methylenblauaktivität durch weiteren Abbau praktisch vollständig mineralisiert. Aus den Abbau(MBAS)^{b)}- und BSB^{c)}-Kurven ist übereinstimmend ersichtlich, daß die Alkylkettenlänge im geprüften Kettenlängenbereich keinen nennenswerten Einfluß auf die Adaptations- und Gesamtabbauzeit der Alkylsulfonate ausübt.

Aus Untersuchungen an geradkettigen Alkylsulfaten und Alkylsulfonaten von *Ruschenburg* ¹²³⁾ und von *Kölbl* u. Mitarb. ⁸⁰⁾ mit einer nicht adaptierten Bakterienmischflora und *Coli*-Reinkultur geht eindeutig ein unterschiedliches biologisches Verhalten dieser beiden Tensidklassen hervor (Abb. 15, 16, 17, 18). In Übereinstimmung von Abbau (MBAS)- und BSB-Kurven wird ersichtlich, daß die Alkylsulfate praktisch sofort

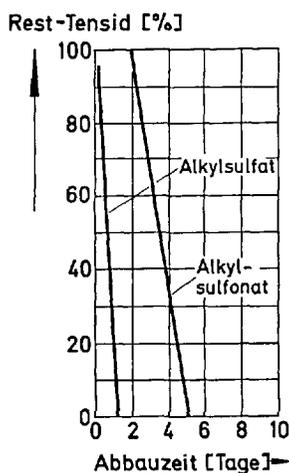


Abb. 15. Biologische Abbaubarkeit (MBAS) von Hexadecylsulfat aus Alfol — C₁₆ und von Tetradecyl-/Hexadecylsulfonat aus n-Paraffinen ¹²³⁾

b) MBAS = Methylenblauaktive Substanz.

c) BSB = Biologischer Sauerstoffbedarf.

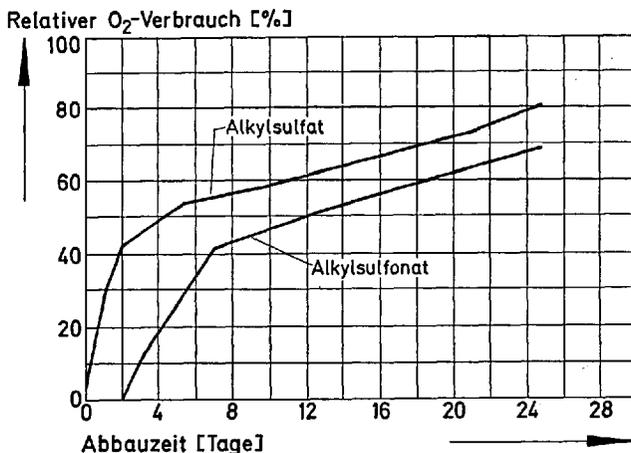


Abb. 16. Zu Abb. 15 gehöriger relativer Sauerstoffverbrauch von Hexadecylsulfat und von Tetradecyl-/Hexadecylsulfat¹²³⁾

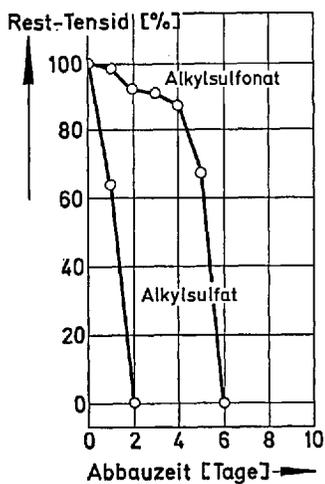
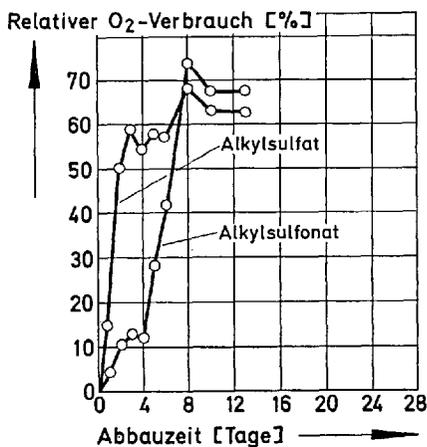


Abb. 18. Zu Abb. 17 gehöriger relativer Sauerstoffverbrauch von Na-n-Dodecylsulfonat und Na-n-Dodecylsulfat⁸⁰⁾

Abb. 17. Biologische Abbaubarkeit (MBAS) von Na-n-Dodecylsulfonat und Na-n-Dodecylsulfat⁸⁰⁾



oxidativ angegriffen werden, während bei den Alkylsulfonaten der Abbau erst nach einer bestimmten Adaptationszeit einsetzt. Der Unterschied in der Abbaubarkeit wird dadurch erklärt, daß im natürlichen Nahrungsangebot der Bakterien hydrolysierbare Stoffe vorkommen und somit die die Hydrolyse katalysierenden Fermente allgemein vorhanden sind. Offenbar müssen im Fall der Alkylsulfonate die für die Oxidation der Alkylkette notwendigen Fermente dagegen erst gebildet werden, da die hydrolysekatalysierenden Fermente zwar die C—O-Bindung in den Alkylsulfaten sofort spalten, die stabile hydrolytisch nicht spaltbare C—S-Bindung jedoch nicht anzugreifen vermögen ^{157, 126, 107, 67}). Wenn die passenden Enzymstufen für den oxidativen Angriff der endständigen CH₃-Gruppe einmal gebildet sind, geht der Abbau unabhängig von der Alkylkettenlänge mit gleicher Abbaugeschwindigkeit vonstatten, denn alle Homologen besitzen eine geradkettige Alkylgruppe ohne eine die fortlaufende Oxidation behindernde Struktur.

4.4. Einfluß der Alkylkettenlänge, des Benzolkerns und einer intermediären hydrophilen Gruppe auf die grenzflächenaktiven Eigenschaften und die Mizellbildung von Alkylbenzolsulfonaten

Vergleicht man die nach *Grieß* ⁴⁷⁾ sowie nach *Kölbel* und *Kühn* ⁷⁷⁾ mit dem Stalagmometer gemessenen Konzentrationskurven der Oberflächenspannung reiner homologer Na-p-n-Alkylbenzolsulfonate miteinander, so erkennt man, daß die Oberflächenspannung mit steigender Konzentration um so deutlicher abnimmt und der anschließende Übergang in den horizontalen Kurvenast um so markanter wird, je länger die Alkylkette ist (Abb. 19). Trägt man weiterhin die für bestimmte Konzentrationen erhaltenen Oberflächenspannungswerte als Funktion der

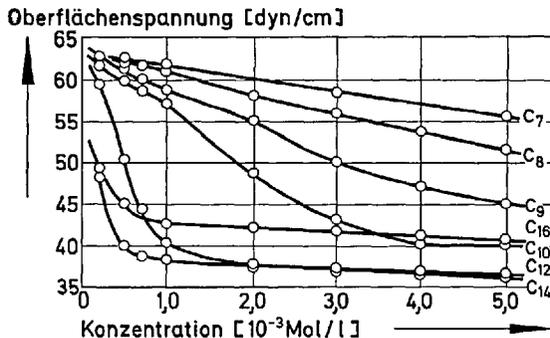


Abb. 19. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Na-p-n-Alkylbenzolsulfonaten bei 75° C in Abhängigkeit von der Konzentration (C_x = Zahl der C-Atome in der Alkylkette) ⁴⁷⁾

C-Zahl in der Alkylkette auf, dann erreicht die Oberflächenspannung der geradkettigen Alkylbenzolsulfonate beim Tetradecylhomologen ein Minimum (Abb. 20). Auch ein Vergleich der Oberflächenspannungswerte jeweils bei c_k zeigt vom C_{14} -Homologen an bei weiterer Kettenverlängerung wieder eine Erhöhung der Oberflächenspannung, d. h. die qualitative Forderung der *Traubeschen* Regel ist danach nicht erfüllt. Nach neueren Oberflächenspannungsmessungen von *Lange* ⁹³⁾ sowie von

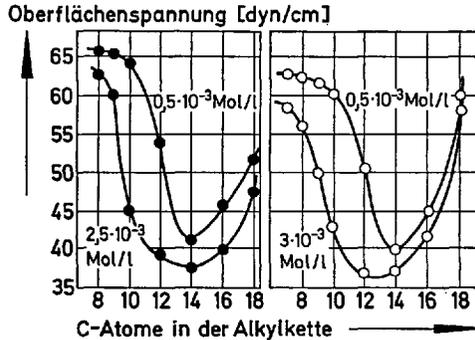


Abb. 20. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Na-p-n-Alkylbenzolsulfonaten als Funktion der Alkylkettenlänge bei 60° C (●—●) ⁷⁷⁾ bzw. 75° C (○—○) ⁴⁷⁾

Kölbel und *Kurzendörfer* ⁸⁶⁾ an reinen Na-p-n-Alkylbenzolsulfonaten mit der Tensiometer- und Tropfenvolumenmethode, die eine einwandfreie Bestimmung statischer Oberflächenspannungswerte ermöglicht, konnte jedoch der von der *Traubeschen* Regel geforderte gesetzmäßige Verlauf der Oberflächenspannungs-Konzentrations-Kurven gefunden werden, d. h. eine regelmäßige Verschiebung der Kurven mit steigender Alkylkettenlänge nach kleineren Konzentrationen (Abb. 21). Das Minimum in der Abhängigkeit der mit dem Stalagmometer gemessenen Oberflächenspannungswerte von der Alkylkettenlänge der Alkylbenzolsulfonate ist folglich nur dadurch erklärbar, daß wegen der relativ langen Einstellzeiten der dem Adsorptionsgleichgewicht entsprechenden Oberflächenspannungswerte bei den längerkettigen Homologen unter den gegebenen Meßbedingungen mit dem Stalagmometer zu hohe Werte gemessen werden ⁹³⁾. Mit anderen Worten, das Minimum ist auf die tatsächliche Messung der dynamischen Oberflächenspannung zurückzuführen, die danach selbst noch im mizellaren Bereich der Alkylbenzolsulfonate meßbar auftritt. Die *Traubesche* Regel kann also nur für beim Adsorptionsgleichgewicht gemessenen Oberflächenspannungen angewandt werden.

Um die Regel von *Stauff* über die Abhängigkeit von c_k von der Alkylkettenlänge an reinen Na-p-n-Alkylbenzolsulfonaten zu prüfen, werden

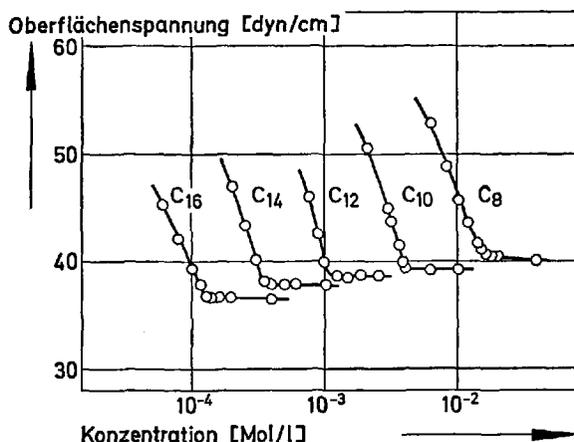


Abb. 21. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Na-p-n-Alkylbenzolsulfonaten bei 70° C in Abhängigkeit vom Logarithmus der Konzentration. C_x = Zahl der C-Atome in der Alkylkette ⁹³⁾

die von *Griß* ⁴⁷⁾ nach der Methode der spektralen Änderung eines Farbstoffes und die von *Lange* ⁹³⁾ sowie von *Köbel* und *Kurzendörfer* ⁸⁶⁾ aus der statischen Oberflächenspannung erhaltenen c_x -Werte der Homologen gegen die Zahl der C-Atome in der Alkylgruppe aufgetragen (Abb. 22).

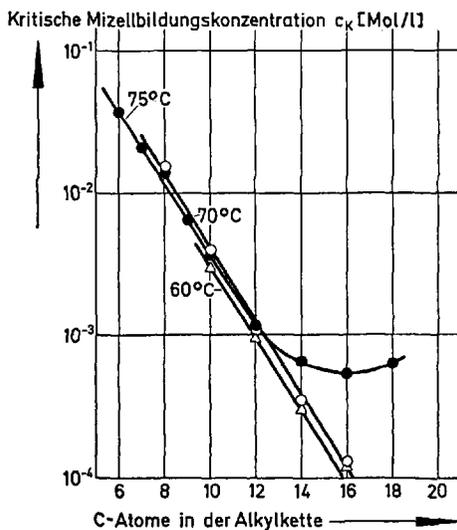


Abb. 22. Kritische Mizellbildungskonzentration c_k von Na-n-Alkylbenzolsulfonaten bei 60° C ⁸⁶⁾, 70° C ⁹³⁾ und 75° C ⁴⁷⁾ als Funktion der Alkylkettenlänge

Die aus der statischen Oberflächenspannung bei verschiedenen Temperaturen, d. h. bei 60° und 70° C, erhaltenen Kurven zeigen einen linearen Verlauf mit erwartungsgemäß unterschiedlichen Ordinatenabschnitten, die auf die bei ionischen Tensiden geforderte Erhöhung der kritischen Mizellbildungskonzentration bei Temperatursteigerung in diesem Temperaturbereich zurückzuführen sind. Die nach der Farbstoffmethode erhaltenen c_k -Werte weichen dagegen von den nach der statischen Oberflächenspannung bestimmten c_k -Werten trotz der Berücksichtigung des Temperaturunterschieds von 5° C bei den niederen Homologen durch etwas zu niedrige und bei den höheren Homologen durch deutlich zu hohe Werte ab. Vergleiche der nach verschiedenen Methoden in der Literatur bestimmten c_k -Werte zeigen, daß die Meßergebnisse *untereinander deutlich abweichen* können. Besonders die wegen ihrer einfachen Durchführung verbreitete Farbstoffmethode wird als ungünstig beurteilt⁸⁾. Es kann jedoch als sicher gelten, daß den aus der statischen Oberflächenspannung erhaltenen c_k -Werte schon deshalb der Vorzug vor den nach der Farbstoffmethode erhaltenen Werten zu geben ist, weil bei der letzten Methode die kritischen Mizellbildungskonzentrationen durch den Farbstoff beeinflusst werden können^{8b)}. *Mukerjee* und *Mysels*¹¹⁵⁾ haben festgestellt, daß die Farbstoffmethode mit erheblicher Ungenauigkeit behaftet ist und teils zu hohe, teils zu niedrige Werte ergibt. Danach werden die vor allem von dem linearen Kurvenverlauf abweichenden, nach der Farbstoffmethode bestimmten c_k -Werte der höheren Homologen der Alkylbenzolsulfonate mit Sicherheit als durch die Gegenwart des Farbstoffs verfälschte Werte angesehen werden müssen. In Übereinstimmung mit der Regel von *Stauff* werden folglich die kritischen Mizellbildungskonzentrationen der Na-p-n-Alkylbenzolsulfonate bei Alkylkettenverlängerung ohne Ausnahme auf Grund der ständig wachsenden hydrophoben Natur der Sulfonate regelmäßig herabgesetzt.

Es ist erstmals von *Paquette* u. Mitarb.¹¹⁶⁾ sowie von *Klevens*⁷²⁾ ausdrücklich festgestellt worden, daß ein Benzolkern in geradkettigen Alkylbenzolsulfonaten als Bestandteil der hydrophoben Gruppe etwa 3,5 C-Atomen in aliphatischer Kette in seiner Wirkung auf die Mizellbildung äquivalent ist. Diese Regel wurde von den genannten Autoren aus einem Vergleich der aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmten c_k -Werte bei 60° C von n-Octyl- und n-Dodecylbenzolsulfonat mit n-Decyl-, n-Dodecyl- und Tetradecylsulfonat abgeleitet. Nach neueren c_k -Messungen von *Kölbel* und *Kurzendörfer*⁸⁶⁾ an Na-n-Alkylsulfonaten und Na-p-n-Alkylbenzolsulfonaten nach der Leitfähigkeits-, Tensiometer- und Tropfenvolumenmethode konnte die genannte Regel überprüft werden (Abb. 23). Weiterhin soll an dieser Stelle der von den genannten Autoren ebenfalls geprüfte Einfluß einer bei Alkylbenzolsulfonaten zwischen Benzolkern und Alkylkette eingefügten hydrophilen N-Methylsäure-

amidgruppe auf die kritische Mizellbildungskonzentration aufgezeigt werden. Hierzu sind in Abb. 23 Glieder der homologen Reihe der reinen Na-p-N-Methyl-n-acylanilidsulfonate mit aufgeführt, wobei die c_k -Werte nach den genannten gleichen Methoden bestimmt wurden.

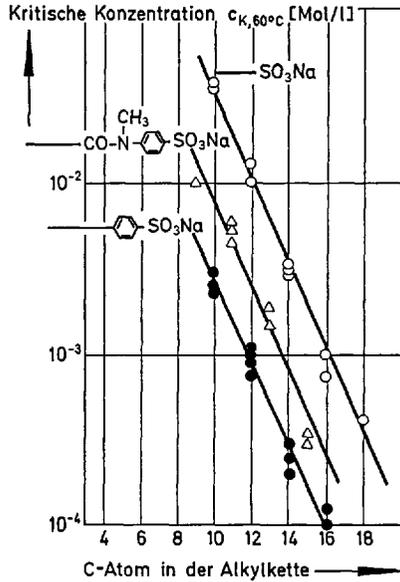


Abb. 23. Kritische Mizellbildungskonzentration der Alkyl-, Alkylbenzol- und Acylanilidsulfonate als Funktion der Alkylkettenlänge ⁸⁶⁾

In Übereinstimmung mit der Regel von *Stauff* ergeben sich für die homologen Reihen der Alkyl-, Alkylbenzol- und Acylanilidsulfonate lineare Funktionen mit annähernd gleicher Steigung. Die kritischen Konzentrationen wurden bei übereinstimmender Temperatur von 60° C bestimmt, so daß die Unterschiede der Ordinatenabschnitte auf die unterschiedliche Konstitution der homologen Reihen zurückzuführen sind. In den verschiedenen Ordinatenabschnitten äußert sich also der Einfluß des Benzolkerns und der hydrophilen N-Methyl-säureamidgruppe auf die Mizellbildung.

Bei einem Vergleich der *Stauff*-Funktionen der Alkyl- und Alkylbenzolsulfonate beziehungsweise der Alkylbenzol- und Acylanilidsulfonate kann der Einfluß des Benzolkerns bzw. der N-Methyl-säureamidgruppe auf die Mizellbildung abgeschätzt werden. Das scheint berechtigt zu sein, da die endständige hydrophile Gruppe stets die Sulfonatgruppe

ist. Damit liegt auch ein vergleichbarer Einfluß der elektrischen Ladungskräfte der polaren Gruppen auf die Mizellbildung ionischer Tenside vor. Weiterhin ist die Abschätzung wegen der annähernd gleichen Steigungen der Geraden über einen weiten Kettenlängenbereich berechtigt.

Aus dem Vergleich der Stauff-Funktionen der Alkyl- und Alkylbenzolsulfonate folgt, daß der Benzolkern im Alkylbenzolsulfonat bei der Mizellbildung etwa $4-4\frac{1}{2}$ C-Atomen einer geraden Alkylkette entspricht, und daß beim Einfügen eines Benzolkerns zwischen Alkyl- und Sulfonatgruppe die kritische Konzentration in Gebiete geringerer Volumenkonzentration verschoben wird.

Beim Vergleich der Stauff-Funktionen der Alkylbenzol- und Acylanilidsulfonate ist zu erkennen, daß beim Einfügen einer N-Methylsäureamidgruppe zwischen Alkylkette und Benzolkern die Mizellbildung erschwert wird (Abb. 23). Die intermediäre Gruppe fällt bei der Mizellbildung nicht nur als wirksame Gruppe aus, sondern sie verringert sogar das Mizellbildungsvermögen des Tensides um einen Anteil, wie er einer Alkylkettenverkürzung um eineinhalb C-Atomen entsprechen würde. Es bestätigt sich damit die aus vergleichenden Löslichkeitsuntersuchungen an Alkylbenzol- und Acylanilidsulfonaten aufgestellte Vermutung ⁷⁸⁾, daß die N-Methylsäureamidgruppe mit einer die Löslichkeit stark verbessernden hydratisierbaren, nichtionogenen hydrophilen Gruppe zu vergleichen ist. Denn nichtionogene hydrophile Gruppen wie z. B. OH-Gruppen längs einer Kohlenwasserstoffkette eines Tensides erhöhen die kritische Konzentration und die Löslichkeit ⁷²⁾. Ein möglicher hindernder Einfluß der Methylverzweigung am Stickstoffatom auf die Mizellbildung dürfte zu vernachlässigen sein. Aus der Literatur ⁴⁰⁾ ist bekannt, daß eine Methylverzweigung in 1-Stellung der Alkylkette bei n-Alkyl-1-benzolsulfonaten keine Erhöhung von c_k mit sich bringt. Nach der Mizelltheorie dürfte in der Hydratisierbarkeit der N-Methylsäureamidgruppe, d. h. in der Bildung einer stabilen Hydrathülle um die nichtionogene hydrophile intermediäre Gruppe die Ursache der Erhöhung von c_k zu suchen sein. Alkylbenzolsulfonate können sich bei der Mizellbildung ohne Behinderung einander nähern, während offenbar die Acylanilidsulfonate durch die Hydrathüllen der intermediären Gruppe am Zusammenlagern gehindert werden.

Aus den geschilderten, an reinen Alkyl- und Alkylbenzolsulfonaten durchgeführten Messungen der statischen Oberflächenspannung geht hervor, daß die Oberflächenaktivität der Homologen einer Reihe mit steigender Alkylkettenlänge zunimmt. Trägt man zur näheren Prüfung der Traubeschen Regel die für eine ausgewählte Oberflächenspannung zugehörigen Logarithmen der molaren Konzentrationen gegen die C-Zahl der Alkylkette auf, dann erhält man für die homologen Reihen der Alkyl- und Alkylbenzolsulfonate lineare Funktionen (Abb. 24). Die Geraden

beider homologer Reihen zeigen auch annähernd gleiche Steigung. Danach erfüllen die untersuchten homologen Reihen auch die quantitative Forderung der Regel eines konstanten *Traubeschen* Faktors, d.h. einer regelmäßigen Zunahme der Grenzflächenaktivität mit wachsender Alkylkette.

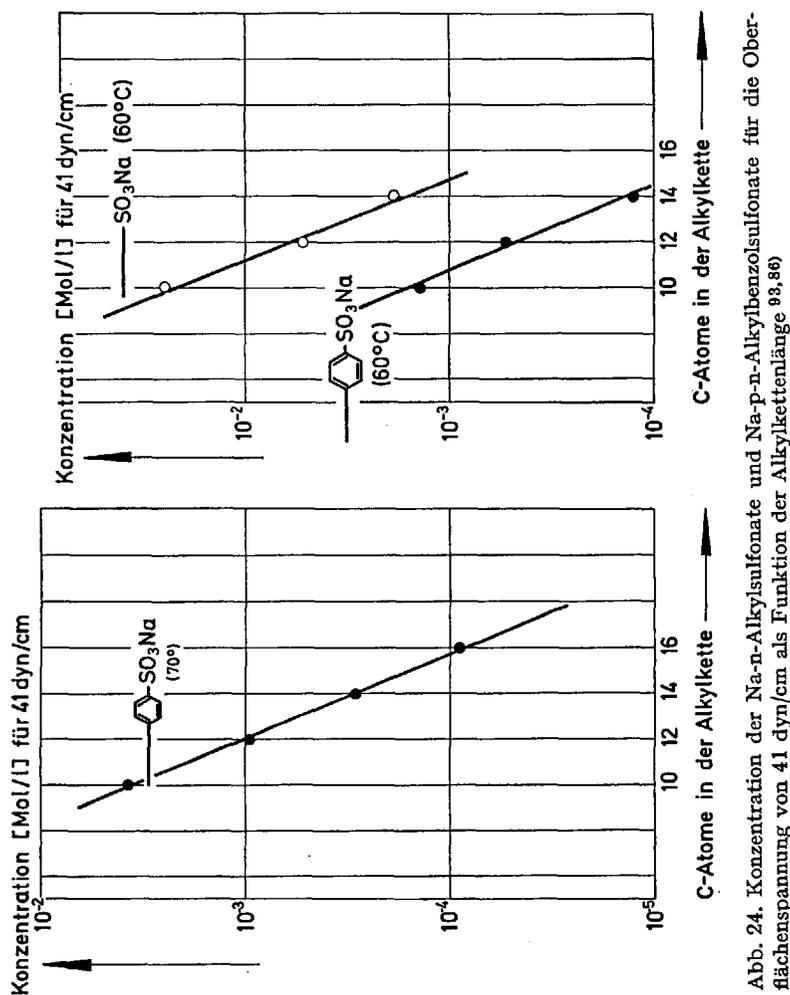


Abb. 24. Konzentration der Na-n-Alkylsulfonate und Na-p-n-Alkylbenzenesulfonate für die Oberflächenspannung von 41 dyn/cm als Funktion der Alkylkettenlänge ^{93,86)}

Nach *Lange* ⁹⁰⁾ ist ein *Benzolkern* in bezug auf die Mizellbildung und die Oberflächenaktivität gleichermaßen einer bestimmten C-Zahl in aliphatischer Kette äquivalent, was durch die Untersuchungen von *Kölbel* und *Kurzendörfer* ⁸⁶⁾ bestätigt werden kann. Aus dem Vergleich

der Traube-Funktionen der Alkylbenzol- und Alkylsulfonate (Abb. 24) folgte der Befund, daß der Benzolkern im Alkylbenzolsulfonat bei der Grenzflächenaktivität einer Alkylkette von etwa vier C-Atomen äquivalent ist. Dieses Ergebnis deckt sich annähernd mit der Wirksamkeit des Benzolkerns im Alkylbenzolsulfonat bei der Mizellbildung. Nach diesen Untersuchungen entspricht der Benzolkern bei der Grenzflächenaktivität und der Mizellbildung gleichermaßen der Hydrophobie einer geraden Alkylkette von etwa 4 bis $4\frac{1}{2}$ C-Atomen.

Das von *Grieff* ⁴⁷⁾ sowie von *Kölbel* u. Mitarb. ⁷⁷⁾ bestimmte Netzvermögen reiner und definierter Na-p-n-Alkylbenzolsulfonate beginnt ebenso wie die Erniedrigung der Oberflächenspannung beim Vergleich der mit dem Stalagmometer gemessenen dynamischen Oberflächenspannungswerte bei einer Alkylkettenlänge von etwa 7 C-Atomen merklich zu werden. Das Optimum des Netzvermögens liegt ebenfalls wie das der dynamischen Oberflächenspannung bei einer Alkylkettenlänge von 12 bis 14 C-Atomen. Daraus ist zu ersehen, daß der Einfluß der dynamischen Oberflächenspannung auf den Netzvorgang zur Deutung der textilen Netzzeit herangezogen werden kann. Die Konzentrationsabhängigkeit der textilen Netzzeit gleicht dem Konzentrationsdiagramm der Oberflächenspannung; das Netzvermögen nimmt bis zu einer bestimmten Konzentration zu und erreicht dann einen Grenzwert. Der Übergang in den Grenzwert ist jedoch nicht so scharf ausgeprägt wie bei der dynamischen Oberflächenspannung und fällt auch nicht mit der c_k zusammen, sondern liegt deutlich bei höheren Konzentrationen. Verantwortlich hierfür scheint die Anwesenheit des Gewebes, das durch Adsorption die Gleichgewichte Einzelion—Mizelle und Einzelion—Oberflächenfilm stört.

Nach Untersuchungen von *Grieff* ⁴⁷⁾ sowie von *Kölbel* u. Mitarb. ⁷⁷⁾ geht das *Schaumvermögen und die Schaumbeständigkeit* von Na-p-n-Alkylbenzolsulfonaten bei einer Alkylkettenlänge von 12 bis 14 C-Atomen bei verschiedenen Konzentrationen durch ein Maximum. Zusammenfassend kann damit, was den Einfluß der Alkylkettenlänge bei Alkylbenzolsulfonaten betrifft, die dynamische Oberflächenspannung als bestimmend für das Schaum- und Netzvermögen der Sulfonate angesehen werden (Abb. 25).

In einer neueren Arbeit ⁸⁶⁾ wurde das Schaumvermögen der Na-n-Alkylsulfonate und der Na-p-n-Alkylbenzolsulfonate unter vergleichbaren Bedingungen nach der Methode von *Ross-Miles* über einen weiten Konzentrationsbereich bestimmt. Danach nimmt bei jedem Homologen das Schaumvermögen mit steigender Konzentration zu und erreicht jeweils bei der kritischen Mizellbildungskonzentration c_k annähernd einen Grenzwert, d. h. mit wachsender Alkylkette werden die Kurven des Schaumvermögens der Homologen einer Reihe in Gebiete geringerer Konzentration verschoben. Gleichzeitig aber gehen die Grenzwerte des Schaum-

vermögens mit wachsender Alkylkette bei den Alkylsulfonaten beim Hexadecylhomologen und bei den Alkylbenzolsulfonaten beim Dodecylhomologen durch ein Maximum.

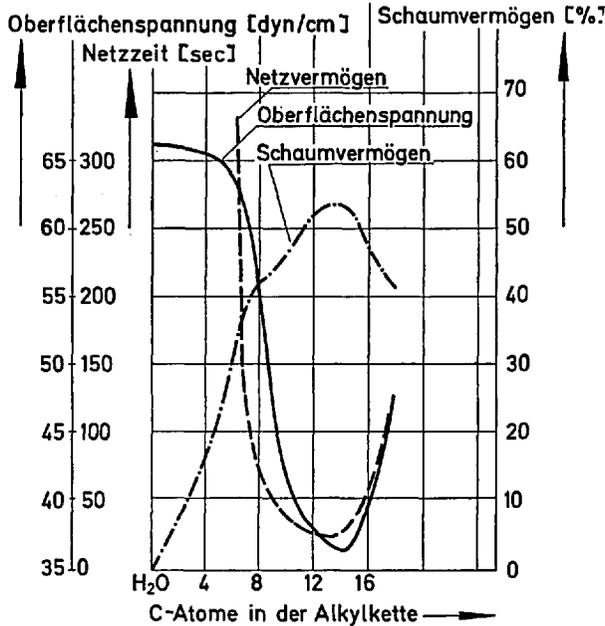


Abb. 25. Oberflächenspannung, Netzvermögen und Schaumvermögen in Abhängigkeit von der Länge der Alkylkette bei Na-p-n-Alkylbenzolsulfonaten ⁷⁷⁾

Die Verschiebung der Kurven der Homologen einer Reihe nach geringerer Konzentration ist auf die steigende Oberflächenaktivität (statische Oberflächenspannung) der Homologen mit der Kettenlänge zurückzuführen. Die sich einstellenden Grenzwerte des Schaumvermögens hängen sicher mit der Oberflächenaktivität in der Weise zusammen, daß bei beginnender Mizellbildung die Oberflächenaktivität eines Tensides nicht weiter verstärkt wird. Die Konzentrationsabhängigkeit der Erniedrigung der statischen Oberflächenspannung und des Schaumvermögens verlaufen demnach parallel, wie bereits aus einer früheren Arbeit ⁶⁹⁾ bekannt war. Dagegen sind die Maxima in der Abhängigkeit des Schaumvermögens von der Alkylkettenlänge der Sulfonate, wie bereits erläutert, auf die dynamische Oberflächenspannung zurückzuführen.

Wenn zusammenfassend die Stärke der Hydrophobie der Sulfonate, d.h. die hydrophobe Alkylkettenlänge gleichermaßen die Oberflächenaktivität und das Schaum- und Netzvermögen bestimmt, dann müßte

der Befund über die hydrophobe Wirksamkeit des Benzolkerns in bezug auf die Oberflächenaktivität auch durch Schaum- und Netzversuche bestätigt werden können.

In Übereinstimmung mit der Alkylkettenäquivalenz des Benzolkerns bei der Oberflächenaktivität sind vor allem die Kurven für das Schaumvermögen der Alkylsulfonate mit denen der Alkylbenzolsulfonate annähernd zur Deckung zu bringen, wenn der Benzolkern etwa 4 C-Atomen einer Alkylkette gleichgesetzt wird (Abb. 26).

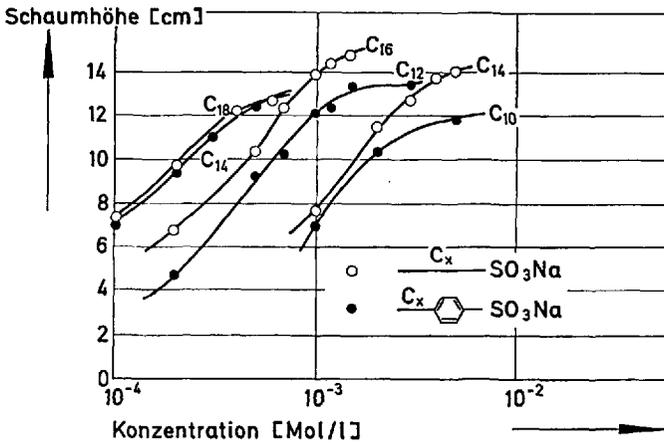


Abb. 26. Schaumvermögen von Alkyl- und Alkylbenzolsulfonatlösungen bei 60° C als Funktion der Konzentration. C_x = Zahl der C-Atome in der Alkylkette ⁸⁶⁾

Das Waschvermögen der Na-p-n-Alkylbenzolsulfonate nimmt nach Arbeiten von Kölbl u. Mitarb. ^{77, 79)} mit steigender Alkylkettenlänge zu, ohne im betrachteten Kettenlängenbereich von C₈ bis C₁₈ ein Optimum zu erreichen. Die Waschversuche wurden an EMPA-Testgeweben mit einer Stößel-Waschmaschine und mit einer Breitbandwaschmaschine durchgeführt. Danach wird die Waschwirkung erst vom Nonylderivat an deutlich. Auch Grieff ⁴⁷⁾ machte ähnliche Beobachtungen mit Waschflotten, die außer dem entsprechenden geradkettigen Alkylbenzolsulfonat noch ein Waschmittelgerüst konstanter Konzentration enthielten.

4.5. Einfluß der Verzweigung der Alkylgruppe auf die grenzflächenaktiven Eigenschaften und die Mizellbildung von Alkylbenzolsulfonaten

Der Einfluß der Verzweigung in der Alkylkette auf die charakteristischen Eigenschaften der Mizellbildung und der Oberflächenaktivität kann aus einem Vergleich von isomeren Na-p-Alkylbenzolsulfonaten ermittelt

werden. *Grieß* ⁴⁷⁾ untersuchte u. a. vier isomere Dodecylbenzolsulfonate, und zwar die Na-p-Sulfonate des geradkettigen n-Dodecyl-(1)-benzols und des verzweigten 2-Butyl-octyl-(1)- und 1,3,5,7-Tetramethyloctyl-(1)-benzols (Abb. 27, Tabelle 2).

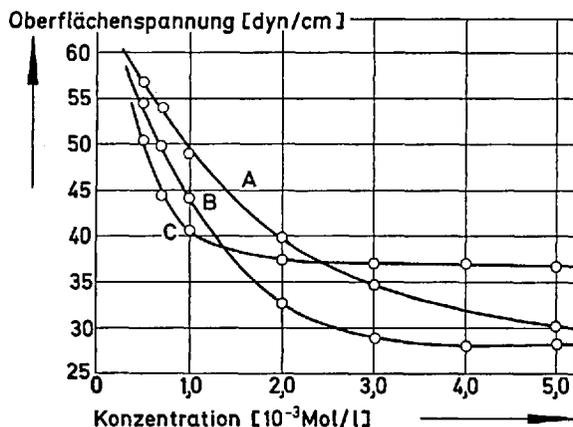


Abb. 27. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen isomerer Na-p-Dodecylbenzolsulfonate bei 75° C in Abhängigkeit von der Konzentration ⁴⁷⁾.

- A Na-p-[1.3.5.7-Tetramethyl-n-octyl-(1)]-benzolsulfonat
 B Na-p-[β-n-Butyl-octyl]-benzolsulfonat
 C Na-p-[n-Dodecyl-(1)]-benzolsulfonat

Tabelle 2. Kritische Mizellbildungskonzentration und Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Na-p-Alkylbenzolsulfonaten bei 75° C ⁴⁷⁾

Alkylrest	c_k [10^{-3} Mol/l]	Oberflächensp. bei c_k u. 75° C [dyn/cm]
n-Dodecyl	$1,19 \pm 0,01$	39,3
2-Butyl-octyl-(1)	$3,20 \pm 0,02$	27,9
1.3.5.7-Tetramethyl-n-octyl-(1)	$3,74 \pm 0,01$	31,2

Die c_k -Werte wurden nach der Methode der spektralen Änderung eines Farbstoffes bestimmt, da die mit dem Stalagmometer durchgeführten Oberflächenspannungsmessungen keine dem Adsorptionsgleichgewicht entsprechende Oberflächenspannungswerte ergeben und aus den

erhaltenen Oberflächenspannungs-Konzentrations-Kurven die c_k -Werte nicht exakt ablesbar sind. Danach wird durch eine Verzweigung in der Alkylgruppe die Mizellbildung erschwert und der sich oberhalb c_k einstellende Grenzwert der Oberflächenspannung herabgesetzt. Auch die mit anderen Meßmethoden, und zwar mit der Leitfähigkeitsmethode ermittelten c_k -Werte und mit der Tensiometermethode ermittelten statischen Oberflächenspannungen von isomeren Dodecyl- und isomeren Tetradecylbenzolsulfonaten, führen nach Kölbel u. Mitarb. ^{86, 80)} zu den gleichen Ergebnissen. Die Stärke der Mizellbildung beeinflusst also die Oberflächenaktivität oberhalb c_k in der Weise, daß die Oberflächenspannung im mizellaren Bereich infolge der höheren Einzelionenkonzentration in der Lösung bei den verzweigten Substanzen stärker herabgesetzt werden kann als bei den isomeren geradkettigen Substanzen.

Ähnlich wie bei einer Verlängerung der Alkylkette in Na-p-n-Alkylbenzolsulfonaten tritt nach Gershman ⁴⁰⁾ auch bei Addition einer Methylgruppe in α -Stellung des Alkylrests sowohl eine Erniedrigung der Oberflächenspannung für eine beliebige Konzentration als auch der kritischen Mizellbildungskonzentration ein, obwohl eine Verzweigung in der Alkylkette damit verbunden ist. Offenbar aber überwiegt in diesem Fall die durch Addition einer Methylgruppe verstärkte Hydrophobie des Tensidmoleküls. Am Beispiel des n-Decyl- und 1-Methyl-n-decylbenzolsulfonats wird durch Addition einer Methylgruppe in Übereinstimmung mit der Traubeschen Regel die mit dem Tensiometer gemessene Oberflächenspannungskurve nach geringerer Konzentration verschoben und in Übereinstimmung mit der Stauff'schen Regel c_k erniedrigt (Abb. 28).

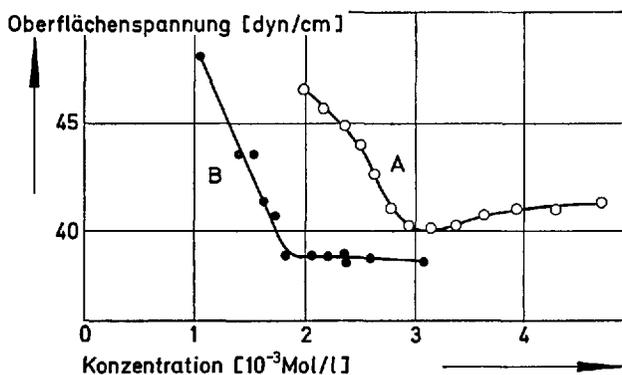


Abb. 28. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Na-p-n-Decylbenzolsulfonat (A, 50° C) und Na-p-1-Methyl-n-decylbenzolsulfonat (B, 40° C) in Abhängigkeit von der Konzentration ⁴⁰⁾

Asinger u. Mitarb. ⁸⁾ untersuchten an reinen und definierten Na-p-Tetradecylbenzolsulfonaten den Einfluß der Stellungsisomerie auf die Mizellbildung und die Oberflächenaktivität; gemessen wurden die Isomerenreihe der (1-7)-Phenyl-n-tetradecan-p-sulfonate (d.h. α -verzweigte Isomere) und der (1-7)-Benzyl-n-tridecan-p-sulfonate (d.h. β -verzweigte Isomere). Um den Einfluß der geringen strukturellen Unterschiede verfolgen zu können, mußten die zu untersuchenden Sulfonate und damit auch die Alkylbenzole in sehr hoher Reinheit dargestellt werden. Von den wäßrigen Lösungen der Sulfonate wurden mit dem Stalagmometer die Oberflächenspannung und durch Leitfähigkeitsmessungen die kritischen Mizellbildungskonzentrationen bestimmt (Abb. 29, Tabelle 3).

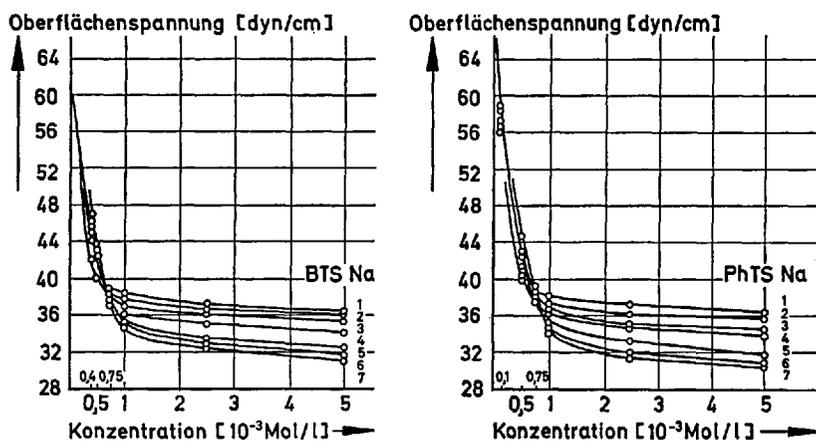


Abb. 29. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen der (1-7)-Benzyltridecan-p-sulfonate (BTSNa) und der (1-7)-Phenyltetradecan-p-sulfonate (PhTSNa) bei 75° C in Abhängigkeit von der Konzentration ⁸⁾

Tabelle 3. Kritische Mizellbildungskonzentration (10^{-3} Mol/l) der (1-7)-Benzyl-n-tridecan-p-sulfonate (BTSNa) und der (1-7)-Phenyl-n-tetradecan-p-sulfonate (PhTSNa) mit insgesamt 14 C-Atomen in den Seitenketten ⁸⁾

Sulfonat	c_k -Wert	Sulfonat	c_k -Wert
1-BTSNa	0,67	1-PhTSNa	0,67
2-BTSNa	0,68	2-PhTSNa	0,72
3-BTSNa	0,79	3-PhTSNa	0,77
4-BTSNa	0,93	4-PhTSNa	0,83
5-BTSNa	1,08	5-PhTSNa	0,93
6-BTSNa	1,24	6-PhTSNa	1,30
7-BTSNa	1,36	7-PhTSNa	1,73

Aus Tabelle 3 geht eindeutig hervor, daß mit der Wanderung des p-sulfierten Benzolkerns bzw. der p-sulfierten Benzylgruppe längs der Kohlenwasserstoffkette, die gleichbedeutend mit einer entsprechenden Wanderung der hydrophilen Sulfonatgruppe und auch gleichbedeutend mit einer Verstärkung der Verzweigung in α -Stellung bzw. β -Stellung ist, die kritische Mizellbildungskonzentration in einer Isomerenreihe zunimmt. Hiermit wird die an isomeren Tetradecylsulfaten beobachtete Erhöhung der c_k bei Wanderung der hydrophilen Gruppe vom Ende zur Mitte der Alkylkette ^{156, 34)} an Na-p-Alkylbenzolsulfonaten bestätigt. Ein zwischen hydrophiler Gruppe und Alkylkette eingefügter hydrophober Benzolkern bzw. Benzylrest beeinflusst demnach diesen Befund nicht.

Die Wanderung des sulfonierten Phenyl- bzw. Benzylrestes längs der Alkylkette ist jedoch auch als eine Verstärkung der Verzweigung in der Alkylgruppe zu interpretieren. Die Zunahme der kritischen Mizellbildungskonzentration mit verstärkter Verzweigung in einer Isomerenreihe erklärt sich deshalb nach *Asinger* u. Mitarb. ⁸⁾ aus einer Abnahme der Hydrophobie, die durch eine Verkürzung der „effektiven Kettenlänge“ des Alkylrestes veranschaulicht werden kann. Diese „wirksame Kettenlänge“ kann man anschaulich als Länge des — in wäßriger Lösung allerdings geknäulten — Kohlenwasserstoffrestes darstellen. Am Beispiel der Isomerenreihe der α -verzweigten Sulfonate soll diese Verkürzung der „wirksamen Kettenlänge“ mit verstärkter Verzweigung aufgezeigt werden (Abb. 30). Schon *Ludlum* ¹⁰²⁾ wies auf eine Veränderung der hydrophoben Natur von verzweigten Alkylbenzolsulfonaten in bezug auf die Mizellbildung hin, die durch Unterschiede in der „effektiven Länge“ der Alkylkette zustande kommt.

Wie aus Abb. 29 hervorgeht, fallen die Kurven mit verstärkter Verzweigung, d. h. mit Wanderung der hydrophilen Sulfonatgruppe zur

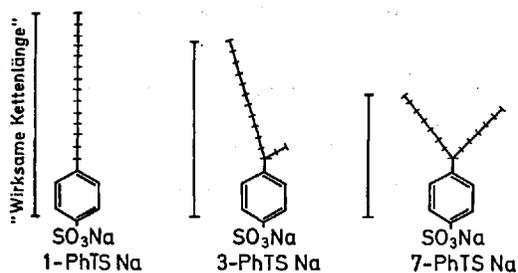


Abb. 30. Schematische Darstellung der „wirksamen Kettenlänge“ von Phenyltetradecan-p-sulfonaten (PhTSNa) in Abhängigkeit vom Verzweigungsgrad des Alkylrestes ⁸⁾

Kettenmitte immer weniger steil ab, erreichen dabei aber immer niedrigere Grenzwerte der Oberflächenspannung. „Da gleichlaufend mit der genannten Strukturänderung die kritische Mizellbildungskonzentration ansteigt, stehen die Einzelionen noch bis zu relativ hohen Konzentrationen für den weiteren Aufbau des Oberflächenfilms zur Verfügung, so daß sich trotz der verringerten Tendenz zum Filmaufbau Grenzwerte der Oberflächenspannung ergeben können, die jeweils tiefer liegen als die der Sulfonate mit endständiger Sulfonatgruppe“⁸⁾.

Folglich verhalten sich isomere Alkylbenzolsulfonate mit Wanderung des sulfonierten Phenyl- bzw. Benzylrestes zur Kettenmitte in den charakteristischen Tenseideigenschaften wie isomere Alkylbenzolsulfonate beim Übergang von der geradkettigen zu einer an mehreren Stellen der Kette verzweigten Alkylgruppe. Bei beiden Strukturänderungen wird die c_k erhöht und der Grenzwert der Oberflächenspannung oberhalb c_k herabgesetzt.

Bereits Ludlum¹⁰²⁾ und Baumgartner¹³⁾ haben an allerdings zum Teil uneinheitlichen Dodecylbenzolsulfonaten die genannten Änderungen der Mizellbildung und Oberflächenspannung mit Wanderung des sulfonierten Benzolrestes vom Ende zur Mitte der Alkylkette experimentell nachgewiesen.

Das Netzvermögen der Na-p-Alkylbenzolsulfonate hängt deutlich von der Struktur der Alkylgruppe ab. Nach Untersuchungen von Grieb⁴⁷⁾ besitzen beispielsweise die bis zu 14 C-Atomen im Alkylrest untersuchten Homologen bei in β -Stellung verzweigten Na-p-Alkylbenzolsulfonaten ein besseres Netzvermögen als die entsprechenden Derivate mit gerader Alkylkette.

Das Schaumvermögen der Na-p-Alkylbenzolsulfonate ist nach Grieb nicht nennenswert von der Struktur der Alkylgruppe abhängig. Obwohl verzweigte Alkylbenzolsulfonate nahe der c_k die Oberflächenspannung stärker herabsetzen als geradkettige Verbindungen, erreichen sie in diesem Konzentrationsbereich nur selten ein besseres Schaumvermögen⁴⁷⁾. Von den Gebrauchswertprüfungen wurde das Schaumvermögen der α - und β -verzweigten Isomeren der Na-p-Alkylbenzolsulfonate nach der Schlagmethode von Asinger u. Mitarb.⁸⁾ ermittelt. Obwohl die Meßgenauigkeit dieser Methode verhältnismäßig gering ist, wird eine Zunahme des Schaumvolumens mit dem Verzweigungsgrad der Alkylgruppe beobachtet. Durch eine Konzentrationserhöhung von 1 g/l auf 2 g/l wurde keine nennenswerte Steigerung der Meßwerte hervorgerufen, was verständlich ist, da sich der genannte Konzentrationsbereich oberhalb der c_k -Werte der Sulfonate befindet.

Wie nach Untersuchungen von Grieb⁴⁷⁾ am Beispiel isomerer Dodecylbenzolsulfonate gezeigt werden konnte, wird das Waschvermögen der Alkylbenzolsulfonate durch die Konstitution der Alkylgruppe stark

beeinflusst. Es wird ersichtlich, daß verzweigte Sulfonate bedeutend schlechter waschen als geradkettige Sulfonate mit gleicher C-Zahl in der Alkylgruppe.

4.6. Einfluß der Stellung der Sulfonatgruppe auf die grenzflächenaktiven Eigenschaften von Alkylbenzolsulfonaten

Gray ⁴⁵⁾ u. Mitarb. verglichen die Oberflächenaktivität, das Wasch-, Netz- und Schaumvermögen von reinen und definierten Na-o-n-Alkylbenzolsulfonaten und Na-p-n-Alkylbenzolsulfonaten. Die Bestimmung der statischen Oberflächenspannung mit dem Tensiometer ergab, daß die o-Derivate eine niedrigere Oberflächenspannung erreichen als die p-Derivate (Abb. 31). Diese Erhöhung der Grenzflächenaktivität beim

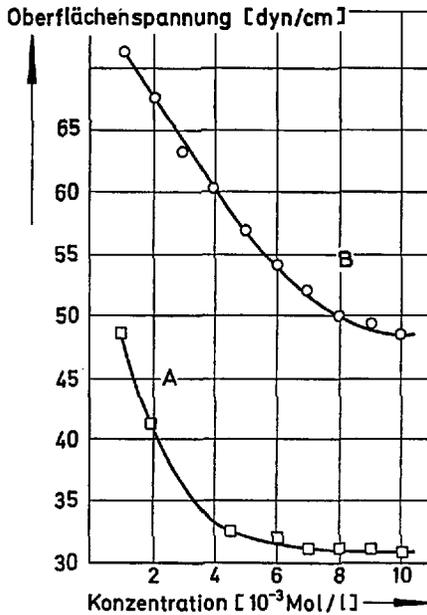


Abb. 31. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Na-o-Octylbenzolsulfonat (A) und Na-p-Octylbenzolsulfonat (B) bei 25° C in Abhängigkeit von der Konzentration ⁴⁵⁾

Wechsel von der p- zur o-Stellung der Sulfonatgruppe am Benzolkern scheint nach Ansicht der Autoren im Zusammenhang mit dem Strukturwechsel bei stellungsisomeren Alkylbenzolsulfonaten mit Wanderung des p-sulfonierten Benzolkerns vom Ende zur Mitte der Alkylkette zu stehen. Auch beim Übergang vom p- zum o-Alkylbenzolsulfonat liegt

eine Wanderung der endständigen hydrophilen Gruppe längs der hydrophoben Alkylbenzolgruppe vor. Diese Aussage wird durch die Ergebnisse aus den Gebrauchswertprüfungen bestätigt. Danach sind die p-Sulfonate den isomeren o-Sulfonaten im Waschvermögen deutlich überlegen, wobei es wie bei geradkettigen Alkylbenzolsulfonaten erst oberhalb C_8 zu einem nennenswerten Wascheffekt kommt. Dagegen ist das Netzvermögen der o-Sulfonate besser als das der p-Sulfonate, während sich das Schaumvermögen der isomeren Derivate nicht nennenswert voneinander unterscheidet.

4.7. Einfluß der Strukturelemente auf den Filmzustand der Alkylsulfate und Alkylbenzolsulfonate

Unter vergleichbaren Bedingungen wurden an der Grenzfläche Wasser/Luft von *Lange* ⁹⁰⁾ Messungen mit der Filmwaage an homologen Reihen der Na-n-Alkylsulfate (Abb. 32), der Na-p-n-Alkylbenzolsulfonate (Abb. 33) und der Na-n-Fettsäuremonoöthanolamidsulfate (Abb. 34) durchgeführt. Damit konnte der Einfluß der Verstärkung der hydrophoben Gruppe durch Alkylkettenverlängerung und Einbau eines Benzolkerns sowie die Wirksamkeit des Einbaus eines hydrophilen Brückengliedes (Säureamidgruppe) in die hydrophobe Alkylkette geprüft werden. Die Erkenntnisse der Untersuchungen über diese Struktureinflüsse auf den Filmzustand sind sowohl von anwendungstechnischem als auch von theoretischem Interesse.

Aus den Zustandsdiagrammen der aufgeführten homologen Reihen anionenaktiver Tenside ist ersichtlich, daß mit der Verlängerung der Alkylkette ohne Veränderung der endständigen hydrophilen Gruppe und unabhängig von der sonstigen Tensidkonstitution eine Verringerung der

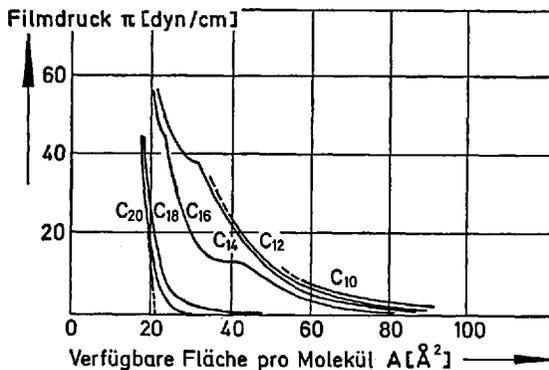


Abb. 32. Filmdruck π — Fläche A — Kurven für Na-Alkylsulfate auf 5 n NaCl. C_x = Zahl der C-Atome in der Alkylkette ⁹⁰⁾

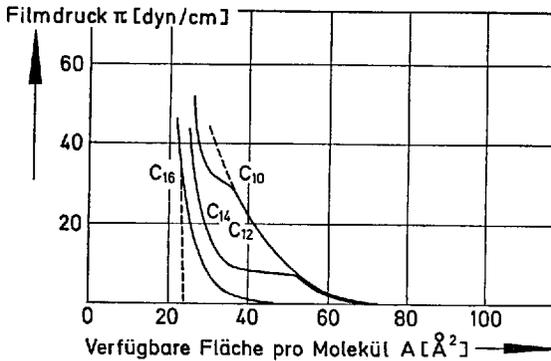


Abb. 33. Filmdruck Π — Fläche A — Kurven für Na-p-n-Alkylbenzolsulfonate auf 5 n NaCl. C_x = Zahl der C-Atome in der Alkylkette ⁹⁰⁾

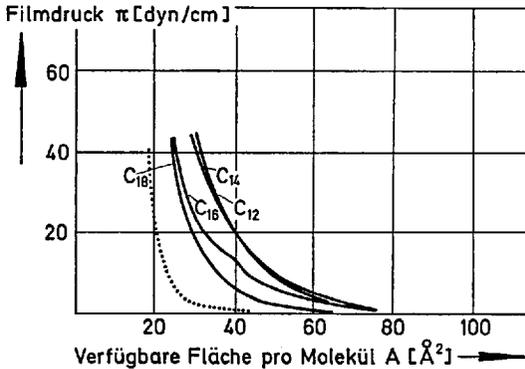


Abb. 34. Filmdruck Π — Fläche A — Kurven für Fettsäuremonoäthanolamidsulfate (Na-Salze) auf 5 n NaCl. Punktierte Kurve: Na-Oktadecylsulfat ⁹⁰⁾

Filmexpansion im Bereich des gasförmigen Filmzustandes auftritt. Bei einer Alkylkettenverlängerung werden die Filmdruck-Fläche-Kurven in Gebiete geringer Fläche verschoben, d. h. es tritt eine Abnahme des Film-drucks bei gegebener Fläche auf. Das bedeutet, daß mit einer Alkylkettenverlängerung eine wachsende *van der Waalssche* Attraktion der Kohlenwasserstoffketten bei allen genannten Tensidtypen wirksam wird.

Eine weitere Folge der Alkylkettenverlängerung und damit der wachsenden Attraktion besteht darin, daß bei den Alkylsulfaten und Alkylbenzolsulfonaten scharfe Phasenübergänge aus dem gasförmigen in den kondensierten Filmzustand beobachtet werden, während bei den Fettsäuremonoäthanolamidsulfaten allmähliche Phasenübergänge auftreten.

So geht beispielsweise aus der Kurvenform der homologen Alkylsulfate hervor, daß die Filme der C_{10} - und C_{12} -Homologen sich im gesamten

untersuchten Bereich im gasanalogen Zustand befinden. Die C_{14} - und C_{16} -Homologen zeigen dagegen bei bestimmten Filmdrucken je einen scharfen Übergangspunkt, an den sich die Übergangsregion zum kondensierten Zustand anschließt. Bei den C_{18} - und C_{20} -Homologen liegen die Übergangspunkte schon bei sehr geringen Filmdrucken, so daß diese höheren Homologen wegen der auf die langen Alkylketten zurückzuführenden sehr starken Attraktionskräfte praktisch nur kondensierte Filme geben. Diese Homologen kondensieren schon bei relativ großen zur Verfügung stehenden Grenzflächen.

Man erkennt weiterhin aus den Zustandsdiagrammen der Alkylsulfate, daß der durch Extrapolation der Kurven auf die Fläche beim Druck Null bei den höheren Gliedern erhaltene Flächenbedarf eines Tensidmoleküls im kondensierten Zustand Werten zustrebt, die bei 20 \AA^2 liegen und damit etwa dem Querschnitt einer Kohlenwasserstoffkette entsprechen.

Eine Extrapolation der Kurventeile für den kondensierten Zustand im Diagramm der Alkylbenzolsulfonate ist weniger sicher. „Jedoch ist die Kurve für das C_{16} -Homologe offenbar mit dem von *Adam*³⁾ angegebenen Wert von 24 \AA^2 für p-substituierte langkettige Benzolderivate in Einklang zu bringen. Darin, daß die Fläche für die Alkylbenzolsulfonate etwas größer ist als die für die Alkylsulfate, äußert sich der etwas größere Platzbedarf des Benzolkerns“⁹⁰⁾.

Es zeigt sich also, daß bei Verkleinerung der Oberfläche die sorbierten aber frei beweglichen und ihrem thermischen Ausbreitungsbestreben folgenden ionischen Tenside allmählich aufgerichtet und zu einem kondensierten Film mit dichtester paralleler Anordnung der Tensidmoleküle senkrecht zur Oberfläche formiert werden können. In diesem Filmzustand entspricht die Fläche pro Molekül dem Eigenflächenbedarf A_0 des Moleküls, wie die annähernde Übereinstimmung mit dem Querschnittswert der hydrophoben Gruppe zeigt.

„Will man die Abhängigkeit der Filmeigenschaften von der Größe der hydrophoben Gruppe für die Alkylsulfate und Alkylbenzolsulfonate miteinander vergleichen und damit den Einfluß des Benzolkerns aufzeigen, so muß berücksichtigt werden, daß der Benzolkern zur hydrophoben Gruppe gehört und zu dessen Größe beiträgt“⁹⁰⁾. Bei der Oberflächenaktivität und Mizellbildung in wäßrigen Alkylbenzolsulfonatlösungen gilt als Regel, daß ein Benzolkern etwa 4 CH_2 -Gruppen in aliphatischer Kette äquivalent ist. Mit einiger Annäherung ist diese Regel auch auf die Filmeigenschaften anwendbar, wie aus der Abhängigkeit der Filmdrucke bei den Übergangspunkten von der Alkylkettenlänge für die Alkylsulfate und Alkylbenzolsulfonate zu ersehen ist. Die Werte für beide homologen Reihen lassen sich mit guter Annäherung durch eine gemeinsame Kurve darstellen, wenn man dem Benzolkern eine Alkylkettenäquivalenz von 3 CH_2 -Gruppen zuschreibt (Abb. 35).

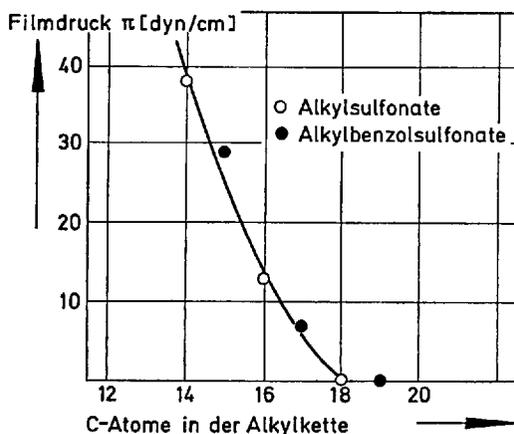


Abb. 35. Filmdruck π beim Übergangspunkt für Na-Alkylsulfate und Na-Alkylbenzolsulfonate auf 5 n NaCl in Abhängigkeit von der Kettenlänge. Benzolkern als drei CH_2 -Gruppen in aliphatischer Kette äquivalent gesetzt ⁹⁰⁾

Bei einem Vergleich der Diagramme der Alkylsulfate (Abb. 32) und Fettsäuremonoäthanolamidsulfate (Abb. 34) kann der Einfluß einer die hydrophobe Alkylkette unterbrechende hydrophile Säureamidgruppe studiert werden. Es zeigt sich, daß eine solche intermediäre Gruppe den Übergang in den kondensierten Filmzustand erschwert und verzögert. Während das Tetradecyl- und Hexadecylsulfat bei bestimmten Filmdrucken scharfe Übergänge in den kondensierten Zustand aufweisen, zeigen die Fettsäuremonoäthanolamidsulfate von gleicher C-Zahl in der Alkylkette bei den entsprechenden und auch bei höheren Filmdrucken keine derart scharfen Übergänge.

Weiterhin wird bei den höheren Homologen durch den Einfluß der hydrophilen intermediären Gruppe der Tensidfilm stärker expandiert, wie man durch Vergleich der miteingezeichneten C_{18} -Verbindung der Alkylsulfate in Abb. 34 deutlich erkennen kann.

Diese Erscheinungen dürften so zu erklären sein, daß die Säureamidgruppe hydratisiert ist. Diese verstärkte Hydrathülle widersetzt sich offenbar einer dichteren Packung der Moleküle im Film und läßt die *van der Waalsschen* Attraktionskräfte zwischen den Alkylketten nicht voll wirksam werden.

4.8. Biologischer Abbau von Alkylbenzolsulfonaten

Infolge der „Rechtsverordnung über die Abbaubarkeit von Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln“ zum Detergentiengesetz, die am 1.10.1964 in der Bundesrepublik Deutschland wirksam wurde, wurde

die Produktion der früher im großen Umfang eingesetzten Alkylbenzolsulfonate aus Tetrapropylen eingestellt ^{65, 124, 123}). Das handelsübliche Tetrapropylen ist ein Gemisch von mehrfach und unterschiedlich verzweigten isomeren Dodecenen. In den technischen Synthesen aus Tetrapropylen und Benzol werden Gemische einer Vielzahl von isomeren Alkylbenzolen erhalten. Diese Vielfalt in der Struktur der Alkylgruppe ist jedoch nicht nur durch die Verzweigung im Dodecen bedingt. Unter dem Einfluß der Katalysatoren ist auch eine Isomerisierung möglich, weiterhin stellt sich eine statistische Verteilung bei der Verknüpfung des Benzolkerns längs der Kohlenwasserstoffkette des Olefins ein, was beispielsweise mit Tetrapropylen zur Bildung von Isomeren mit quaternären C-Atomen an der Verknüpfungsstelle des Benzols mit der Kohlenwasserstoffkette führt. Aus Tetrapropylen hergestellte Alkylbenzolsulfonate haben daher eine mehr oder weniger große Anzahl von tertiären und quaternären C-Atomen.

Untersuchungen ergaben, daß die Art und das Ausmaß des Verzweigungsgrades von großer Bedeutung für das biologische Verhalten der Alkylbenzolsulfonate in der Abwasserreinigung sind. Durch zunehmenden Umfang an einfachen und mehrfachen Verzweigungen in der Alkylgruppe wird die biologische Abbaubarkeit nach Geschwindigkeit und Ausmaß zunehmend behindert. Aus dieser Grunderkenntnis wurde eine Umstellung vom stark verzweigten Tetrapropylen auf möglichst unverzweigte Ausgangskohlenwasserstoffe — wie n-Paraffine und n-Olefine — vorgenommen, die zu den zur Zeit handelsüblichen weitgehend geradkettigen und daher „biologisch weichen“ Alkylbenzolsulfonaten geführt hat, wie sie von der Rheinpreußen AG bereits seit 1949 hergestellt wurden. Untersuchungen mit dem Labor-Belebtschlammverfahren ergaben ¹⁴⁶), daß Tetrapropylenbenzolsulfonat nur zu etwa 30% abgebaut wird, während ein Alkylbenzolsulfonat mit weitgehend geradkettiger Alkylgruppe einen Abbau von ca. 95% zeigt.

In der einschlägigen Literatur liegen nun eine Reihe von Arbeiten vor, in denen definierte Alkylbenzolsulfonate mit unterschiedlicher Struktur in der Alkylgruppe auf ihre biologische Abbaubarkeit näher untersucht wurden, um genauere Kenntnis über den Struktureinfluß der Alkylgruppe auf die biologische Abbaubarkeit zu erhalten. Das Ziel dieser Untersuchungen ist es vor allem, ein optimales Ergebnis im anwendungstechnischen und biologischen Verhalten zu erreichen.

Einfluß der Alkylkettenlänge

Die Prüfung des Einflusses der Alkylkettenlänge auf den biologischen Abbau von Alkylbenzolsulfonaten wurde an geradkettigen primären und sekundären Na-p-Alkylbenzolsulfonaten vorgenommen und führte bei

beiden Tensidtypen zu übereinstimmenden Ergebnissen. *Swisher* 148) bzw. *Kölbel* u. Mitarb. 81) bestimmten die Abbaubarkeit primärer Na-p-n-Alkylbenzolsulfonate unter den Bedingungen eines verdünnten, nicht adaptierten biologischen Systems nach dem „Flußwasser-Standtest“ durch Bestimmung der Methylenblauaktivität (Abb. 36) bzw. nach dem „Test in der geschlossenen Flasche“ mit einer Coli-Reinkultur durch

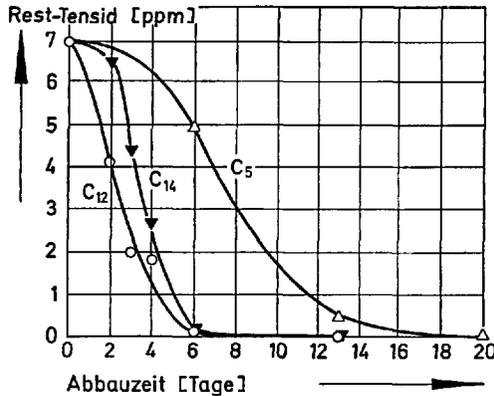


Abb. 36. Biologische Abbaubarkeit (MBAS) der Na-p-n-Alkylbenzolsulfonate 148). C_x = Zahl der C-Atome in der Alkylkette.

gleichzeitige Bestimmung der Methylenblauaktivität und des biochemischen Sauerstoffbedarfes (Abb. 37 und 38). Die Untersuchungen ergaben, daß geradkettige primäre Alkylbenzolsulfonate nicht resistent gegenüber dem Stoffwechsel von Abwasserbakterien sind. Aber es liegt ein unterschiedlicher Einfluß der Alkylkettenlänge vor, und zwar zeigen die Alkylbenzolsulfonate mit etwa 10 bis 14 C-Atomen in der Alkylkette ein praktisch übereinstimmendes optimales biologisches Verhalten in bezug auf die Adaptations- und Gesamtabbauzeit. Kürzer- und längerkettige Homologe sind „biologisch härter“.

Beim Abbaувersuch mit Coli-Bakterien stimmt der zeitliche Verlauf des relativen Sauerstoffverbrauches mit der jeweils zugehörigen Abbaukurve (MBAS) des Homologen überein. Nach der Adaptation beginnt die biochemische Oxidation des Tensids unter Verringerung der Methylenblauaktivität. Zu dem Zeitpunkt, bei dem kein anionaktives Tensid mehr nachweisbar ist, haben sich annähernd „Grenzwerte“ des relativen Sauerstoffverbrauches eingestellt. Somit sind geradkettige Alkylbenzolsulfonate auch dem biochemischen Abbau durch Coli-Bakterien nach einer gewissen Zeit der enzymatischen Anpassung zugänglich. Während

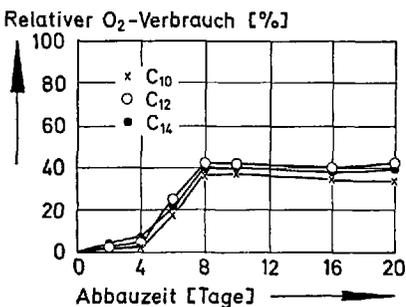
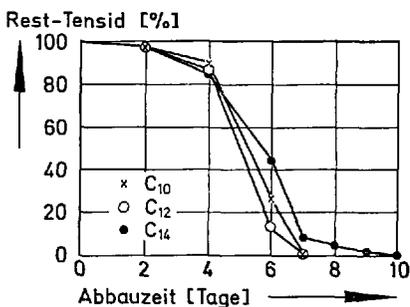


Abb. 37. Biologische Abbaubarkeit (MBAS) und relativer Sauerstoffverbrauch der Na-p-n-Alkylbenzolsulfonate ⁸¹⁾. C_x = Zahl der C-Atome in der Alkylkette

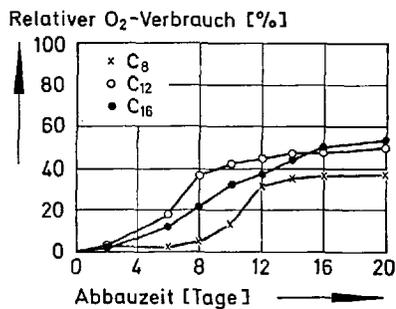
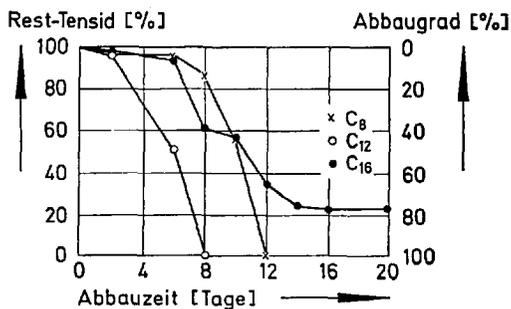


Abb. 38. Biologische Abbaubarkeit (MBAS) und relativer Sauerstoffverbrauch der Na-p-n-Alkylbenzolsulfonate ⁸¹⁾. C_x = Zahl der C-Atome in der Alkylkette

aber Alkylsulfonate nahezu bis zur vollständigen Mineralisierung durch Coli-Bakterien angegriffen werden, tritt bei den Alkylbenzolsulfonaten eine deutliche Hemmung bei der Oxidation des Tensidmoleküls auf. Unter der Annahme, daß die biochemische Oxidation am freien Ende der Alkylkette beginnt ^{107, 127, 149, 38)}, wurde ein „Grenzwert“ des relativen Sauerstoffverbrauchs von ca. 48–69%, bezogen auf die vollständige Oxidation der Alkylkette, errechnet. Es muß danach angenommen werden, daß die Gegenwart des Benzolkerns die vollständige Oxidation der Alkylkette verhindert und daß der Benzolkern durch Coli-Bakterien nicht angegriffen wird, worauf noch einmal später eingegangen wird.

Zur Prüfung des Einflusses der Kettenlänge wurden weiterhin von *Swisher* ^{148, 150)} bzw. von *Ruschenburg* ¹²⁴⁾ Abbauversuche nach dem „Flußwasser-Standtest“ bzw. nach dem „Test in der geschlossenen Flasche“ mit einer nicht adaptierten Bakterienmischflora an sekundären Na-p-Alkylbenzolsulfonaten mit 6 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe vorgenommen. Es handelt sich bei den jeweils geprüften Homologen um ein Gemisch der möglichen Stellungsisomeren. Die geprüften Isomerenmische weisen wie die einheitlichen primären Alkylbenzolsulfonate mit Alkylkettenlängen größer oder kleiner als etwa C₁₀ bis C₁₃ eine längere Adaptations- und Gesamtabbauzeit in bezug auf die Methylenblauaktivität auf.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß geradkettige primäre und sekundäre Na-p-Alkylbenzolsulfonate nach einer relativ schnellen enzymatischen Anpassung in bezug auf die Methylenblauaktivität mehr oder weniger schnell abgebaut werden, d.h. mit Methylenblau nicht mehr nachweisbar sind. Bei der Prüfung der als Isomerenmische vorliegenden geradkettigen sekundären Alkylbenzolsulfonate nach dem Labor-Belebtschlammverfahren mit einem adaptierten biologischen System konnte *Ruschenburg* ¹²⁴⁾ beobachten, daß diese technischen Alkylbenzolsulfonate mit etwa 11 bis 16 C-Atomen in der Alkylgruppe durchweg Abbauraten um 90% ergaben. *Swisher* ^{148, 150)} fand ebenfalls, daß in Gegenwart einer adaptierten Bakterienmischflora ein Kettenlängenunterschied weniger stark in der Gesamtabbauzeit wirksam wird. *Ruschenburg* ^{123, 124)} zieht aus den genannten Ergebnissen den Schluß, daß in biologisch verdünnten und nicht adaptierten Systemen sich zunehmende Hemmungen für die Bakterien zeigen, wenn die Kettenlängen der Alkylbenzolsulfonate über den Bereich von C₁₁ bis C₁₃ hinausgehen. In adaptierten Systemen treten dagegen solche Behinderungen weniger stark in Erscheinung.

Um das technische, als Isomerenmisch vorliegende Alkylbenzolsulfat herauszufinden, welches optimales waschtechnisches und biologisches Verhalten aufweist, hat *Ruschenburg* in einer schematischen Darstellung das unterschiedliche Abbauverhalten der Alkylbenzolsulfonate

dem Waschverhalten dieser Sulfonate in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge gegenübergestellt. Danach kann der Bereich zwischen den Decyl- und Tetradecylbenzolsulfonaten als optimal angesehen werden (Abb. 39).

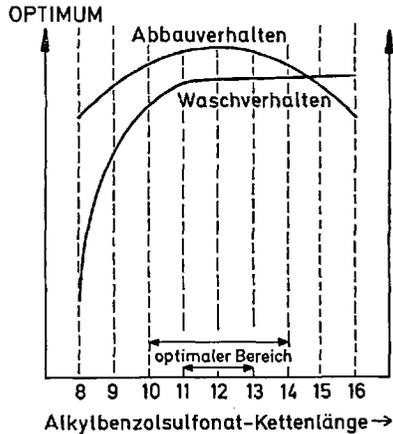


Abb. 39 Schematische Darstellung der Waschwirkung und des biologischen Verhaltens von Alkylbenzolsulfonaten aus n-Kohlenwasserstoffen ^{123, 124}

Einfluß des Benzolkerns

Nach Arbeiten von *Ruschenburg* ^{123, 124}) und von *Kölbel* u. Mitarb. ^{81, 80}) konnte durch vergleichende Abbauuntersuchungen an geradkettigen Alkyl- und Alkylbenzolsulfonaten der Einfluß des Benzolkerns auf den biologischen Abbau geprüft werden. Die Versuche ergaben, daß der Einbau eines Benzolkerns zwischen Alkyl- und Sulfonatgruppe die enzymatische Anpassung erschweren und auch die Abbaugeschwindigkeit verringern kann, so daß die Gesamtabbauzeit von geradkettigen Alkylbenzolsulfonaten gegenüber Alkylsulfonaten merklich erhöht wird.

Einfluß der Stellungsisomerie

Von *Swisher* ^{147, 148, 150}) wurde der Einfluß der Stellung des Benzolkerns längs der geraden Alkylkette eines Na-p-Dodecylbenzolsulfonates nach dem „Flußwasser-Standtest“ auf den Abbau geprüft (Abb. 40). Man erkennt, daß mit Wanderung des Benzolkerns vom Ende zur Mitte der Alkylkette die Adaptationszeit länger und die Abbaugeschwindigkeit geringer wird. Ein langsamerer Abbau der mittelständigen Isomeren konnte auch bei der Abbauprüfung eines jeweiligen Isomerengemisches

des Dodecyl- und Tetradecylbenzolsulfonates mittels Gaschromatographie erhalten werden (Abb. 41). Ein Vergleich der Gaschromatogramme der genannten Alkylbenzolsulfonate vor dem Abbau und nach fünfzigprozentigem Abbau, bezogen auf die Methylenblauaktivität, zeigt, daß

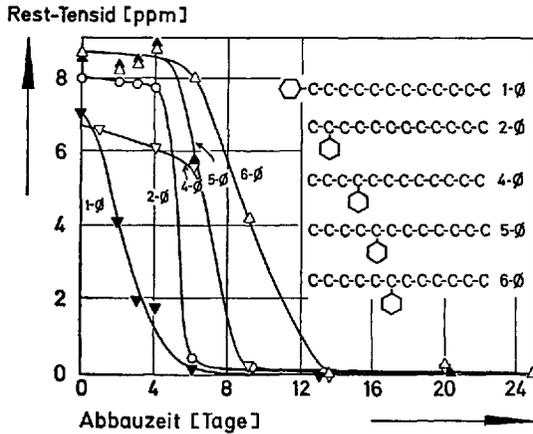


Abb. 40. Biologische Abbaubarkeit (MBAS) von Na-p-Dodecylbenzolsulfonaten ¹⁴⁸⁾

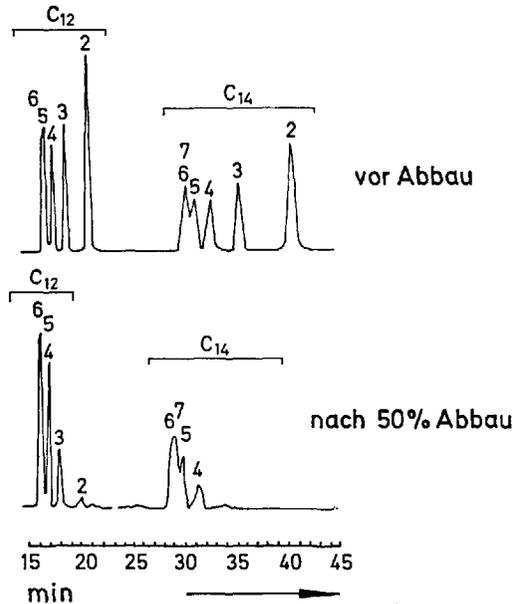


Abb. 41. Gaschromatogramme der Isomerengemische von Na-Dodecylbenzolsulfonat (C₁₂) und Na-Tetradecylbenzolsulfonat (C₁₄) vor dem Abbau und nach 50%igem Abbau ¹⁴⁸⁾

vor allem die 2- und 3-Stellungsisomeren schneller abgebaut werden. *Swisher* formuliert diesen Befund über den Abbau der stellungsisomeren Na-p-Alkylbenzolsulfonate wie folgt: Der Abbau geht um so schneller vor sich, je größer der Abstand zwischen der Sulfonatgruppe und dem äußersten Ende der Alkylkette ist.

Ruschenburg ^{123, 124)} untersuchte bei Na-p-Alkylbenzolsulfonaten mit unterschiedlicher C-Zahl den Abbau von je zwei Stellungsisomeren, und zwar von der in 2-Stellung und in Mittelstellung arylierten Verbindung. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Swisher* zeigen die in 2-Stellung arylierten Verbindungen grundsätzlich kürzere Adaptationszeiten als die in der Kettenmitte arylierten. Beim 2-ständigen Octyl-derivat setzt zwar der Abbau nach längerer Adaptation als bei den anderen in 2-Stellung arylierten Verbindungen ein, aber für die mittelständigen Isomeren vom Octyl- und Hexadecyl-derivat werden die Hemmungen für eine Anpassung der Bakterien überhaupt nicht überwunden.

Einfluß der Stellung der Sulfonatgruppe am Benzolkern

Swisher ¹⁴⁸⁾ fand bei der Untersuchung definierter para- und ortho-Sulfonate vom 1-Phenyl-dodecan mit dem „Flußwasser-Standtest“, daß das para-Isomere in bezug auf die Methylenblauaktivität leichter und schneller abgebaut wird als das ortho-Isomere. Die entsprechenden Tetradecylbenzolsulfonat-Isomeren verhalten sich analog. Auch *Huysen* ⁶⁷⁾ beobachtete denselben Einfluß der Stellung der Sulfonatgruppe. Nach *Swisher* ¹⁴⁸⁾ wird durch dieses Ergebnis die Regel bestätigt, die besagt, daß der Abstand zwischen der Sulfonatgruppe und dem äußersten Alkylkettenende mitbestimmend für die Abbaugeschwindigkeit ist.

Einfluß der Verzweigung der Alkylgruppe

Nach den bisherigen Untersuchungen kann mit Sicherheit angenommen werden, daß die Struktur der Alkylgruppe von entscheidender Bedeutung für die Abbaubarkeit der Sulfonate ist. Daß eine Verzweigung in der Alkylkette die Abbaubarkeit von Na-p-Alkylbenzolsulfonaten stark hemmen oder über einen relativ langen Zeitraum verhindern kann, zeigen die unter jeweils gleichen Bedingungen eines nicht adaptierten biologischen Systems, einer Bakterienmischflora und einer Coli-Reinkultur ausgewählten Abbauprobversuche von *Swisher* ^(147, 150), „Flußwasser-Standtest“, Abb. 42) und von *Kölbel* u. Mitarb. ⁽⁸¹⁾, „Test in der geschlossenen Flasche“, Abb. 43). Zuvor sei jedoch erwähnt, daß eine so schwache Verzweigung wie die Einführung einer Methylgruppe als Seitenkette, ganz gleich an welcher Stelle der Alkylkette zum Benzolkern, praktisch keinen Einfluß auf den Abbau hat ^{148, 147)}.

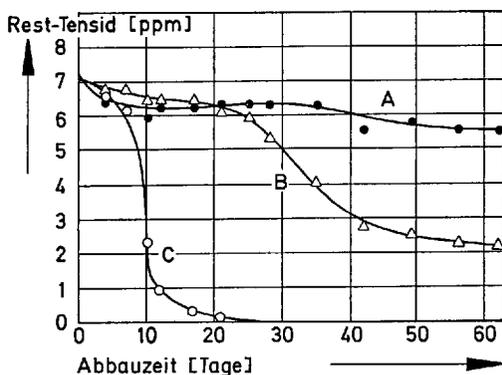


Abb. 42. Biologische Abbaubarkeit (MBAS) von Na-p- ω -Trimethyl-octylbenzolsulfonat (A), Na-Tetrapropylbenzolsulfonat (B) und Na-p-Dodecylbenzolsulfonat (C, Isomerengemisch) ¹⁴⁷

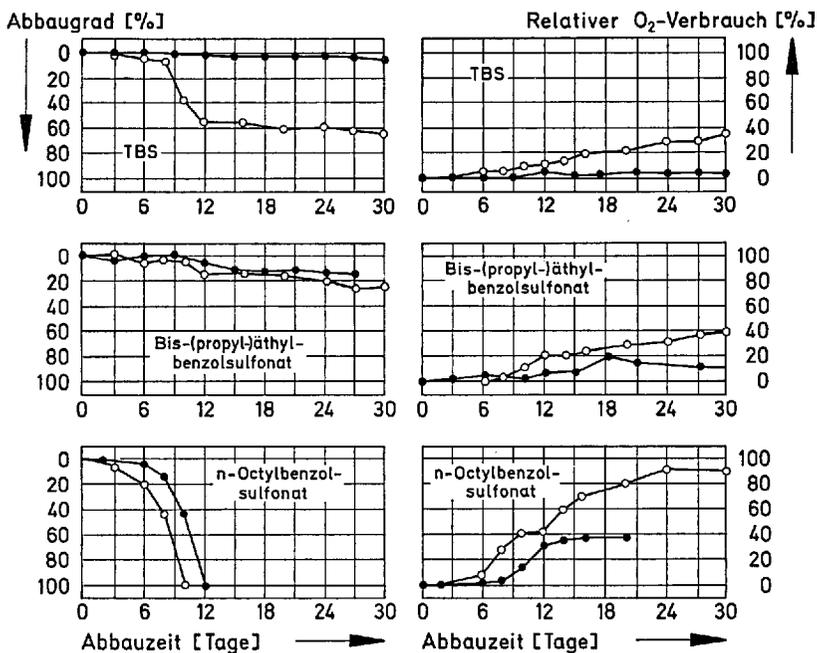


Abb. 43. Biologische Abbaubarkeit (MBAS) und zugehöriger relativer Sauerstoffverbrauch verschiedener Alkylarylsulfonate ⁸¹.

- Abbau durch Coli-Bakterien
- Abbau durch Abwasserbakterien

Aus dem Verlauf der Abbau- und zugehörigen Sauerstoffverbrauchs-kurven kann geschlossen werden, daß Coli-Bakterien nicht in der Lage sind, das Tetrapropylbenzolsulfonat (TBS) zu oxidieren, da die Hemmung bis zum Ende des Beobachtungszeitraums nicht überwunden wurde. Die verschiedenen Mikroorganismen einer Bakterienmischflora dagegen bauen nach übereinstimmenden Ergebnissen der genannten Autoren das TBS nach einer Adaptionsperiode bis zu einem maximalen Wert ab, der restliche Anteil des Produktes bleibt als methylenblauaktive und damit als grenzflächenaktive Substanz erhalten.

Aus der Literatur ist nun zu entnehmen, daß der aerobe Abbau der Alkylbenzolsulfonate mit der Oxidation der endständigen Methylgruppe zur Carboxylgruppe beginnt und die weitere Oxidation der Alkylkette nach dem Mechanismus der β -Oxidation weiter verlaufen kann ^{107, 127, 149, 38)}. Deshalb ist anzunehmen, daß es vor allem die Alkylbenzolsulfonate mit einem quaternären C-Atom in der Alkylkette sind, die biologisch resistent sind. Die Resistenz des geprüften Na-p- ω -Trimethyl-octylbenzolsulfonates bestätigt diese Annahme. Selbst das die Benzylgruppe in der Kettenmitte an einem tertiären C-Atom tragende Octylbenzolsulfonat ist sowohl gegenüber Coli-Bakterien als auch gegenüber verschiedenen Abwasserbakterien ziemlich resistent. Dagegen wird das aus 2-Dodecen und Benzol dargestellte geradkettige Na-p-Dodecylbenzolsulfonat, das ein Gemisch von fünf Stellungsisomeren ist, und das einheitliche primäre Na-p-n-Octylbenzolsulfonat nach relativ kurzer Adaptionszeit bis zum Verschwinden der Methylenblauaktivität abgebaut. Coli-Bakterien wie auch andere Abwasserbakterien vermögen das geradkettige Octylbenzolsulfonat mit gleicher Geschwindigkeit abzubauen. Nur die Adaptionszeit der Coli-Bakterien ist etwas größer. Die BSB-Kurven dagegen zeigen einen charakteristisch unterschiedlichen Verlauf. Während sich beim Abbau mit Coli-Bakterien mit dem Verlust der Methylenblauaktivität annähernd ein „Grenzwert“ des relativen Sauerstoffverbrauchs einstellt, tritt beim Abbau mit einer Bakterienmischflora praktisch vollständige Oxidation ein. Die sich daraus ergebende Schlußfolgerung, daß die Bakterienmischflora im Gegensatz zu den Coli-Bakterien den Benzolkern zu oxidieren vermag, konnte durch weitere Untersuchungen von Kölbl u. Mitarb. ⁸⁰⁾ erhärtet werden, indem neben der gleichzeitigen Bestimmung des Tensid- und Sauerstoffgehaltes auch UV-Spektren der Tensidlösungen zur Verfolgung des Abbaus der aromatischen Struktur der Alkylbenzolsulfonate aufgenommen wurden. Dabei zeigte es sich, daß beim Abbau mit Coli-Bakterien die Aromatenbande bei 225 μ bis zum Ende des Versuchszeitraumes von 30 Tagen und damit auch nach dem Verschwinden der Methylenblauaktivität erhalten bleibt, während beim Abbau mit einer Bakterienmischflora die Aromatenbande nach einer bestimmten Zeit schwächer wurde und zuletzt ganz verschwand.

Untersuchungen von *Swisher*¹⁴⁸⁾ an Na-p-Alkylbenzolsulfonaten mit einem endständigen quaternären C-Atom und gleichzeitig mit bzw. ohne freies Alkylkettenende haben ergeben, daß die Gegenwart eines quaternären C-Atoms nur dann den biologischen Abbau hemmt, wenn sonst kein freies Alkylkettenende im Molekül mehr vorliegt, d. h. wenn in primären Na-p-Alkylbenzolsulfonaten ein endständiges quaternäres C-Atom auftritt. Im Gegensatz dazu soll nach anderen Angaben in der Literatur ein quaternäres C-Atom in 1-Stellung zum Benzolkern den Abbau besonders stark blockieren^{107, 65, 63, 126, 50)}. Um den Stellungseinfluß eines quaternären C-Atoms auf den Abbau eindeutig zu erkennen, haben *Kölbel* u. Mitarb.⁸⁰⁾ unter vergleichbaren Bedingungen mit dem „Test in der geschlossenen Flasche“ den Abbau von einheitlichen isomeren Na-p-n-Alkylbenzolsulfonaten, Na-p-1,1-Dimethyl-alkylbenzolsulfonaten und Na-p- ω -Trimethyl-alkylbenzolsulfonaten untersucht (Abb. 44, 45). Aus den Abbauprobungen mit einer *Coli*-Reinkultur und einer Bakterienmischflora geht eindeutig hervor, daß ein quaternäres C-Atom am Ende der Alkylkette im Gegensatz zu einem in 1-Stellung zum Benzolkern den Abbau des geraden Alkylkettenabschnittes verhindert oder zeitlich sehr stark verzögert. Alkylbenzolsulfonate mit einem quaternären C-Atom in 1-Stellung zum Benzolkern sind wie die primären geradkettigen Alkylbenzolsulfonate allerdings nach einer etwas längeren Adaptationszeit durch *Coli*- und andere Abwasserbakterien unter Verlust ihrer Methylenblauaktivität oxidierbar. Es besteht auch — in Übereinstimmung mit dem Mechanismus der β -Oxidation — für den Abbau des geraden Alkylkettenabschnittes bis zum quaternären C-Atom kein strukturelles Hindernis. Andererseits besteht bei den Alkylbenzolsulfonaten mit einem endständigen quaternären C-Atom mit Methylsubstituenten nach dem Mechanismus der β -Oxidation nicht die Möglichkeit der Oxidation der CH_3 -Gruppe zur Carboxylgruppe, weil dazu ein H-Atom am benachbarten C-Atom benötigt wird. Wenn jedoch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Swisher*^{147, 148)} bei den Na-p- ω -Trimethyl-alkylbenzolsulfonaten nach einer relativ sehr langen Anpassungsdauer ein oxidativer Angriff erfolgen kann, dann deutet das darauf hin, daß die Bakterien auch in der Lage sind, die Alkylkette zwischen Benzolkern und quaternärem C-Atom aufzuspalten. *Swisher*¹⁴⁷⁾ hält einen oxidativen Angriff längs des geraden Kettenabschnittes schon deshalb für möglich, da Bakterien auch Cyclohexan anzugreifen vermögen.

Wie *Burnop* und *Bunker*¹⁸⁾ nach Untersuchungen mit einem Belebtschlammverfahren zeigen konnten, verlieren jedoch ω -Trimethyl-nonylbenzolsulfonate mit einem quaternären C-Atom oder zwei tertiären C-Atomen zwischen einem endständigen quaternären C-Atom und dem Benzolkern selbst nach sehr langen Anpassungszeiten nicht ihre Methylenblauaktivität. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß durch mehrere

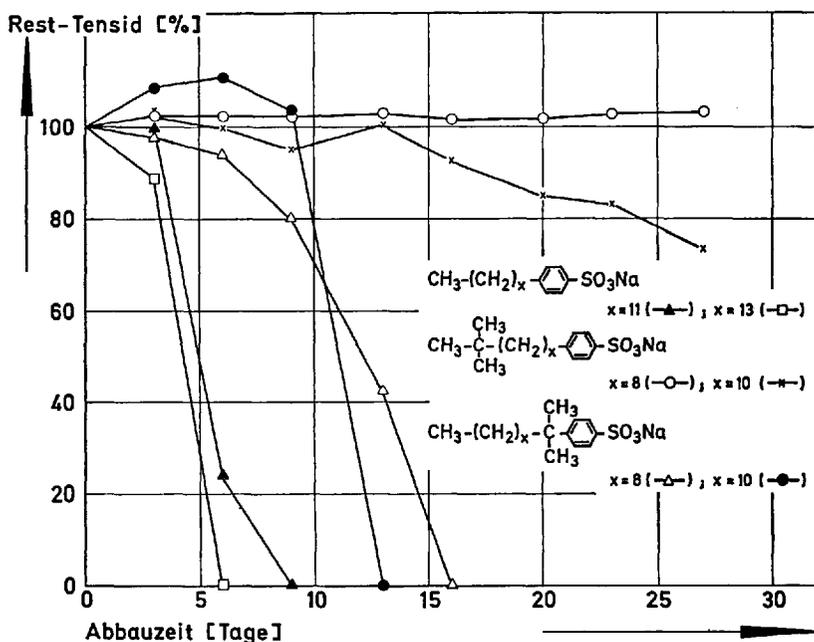


Abb. 44. Biologische Abbaubarkeit (MBAS) von Na-p-Alkylbenzolsulfonaten mit unterschiedlichen Alkylgruppen durch Coli-Bakterien ⁸⁰⁾

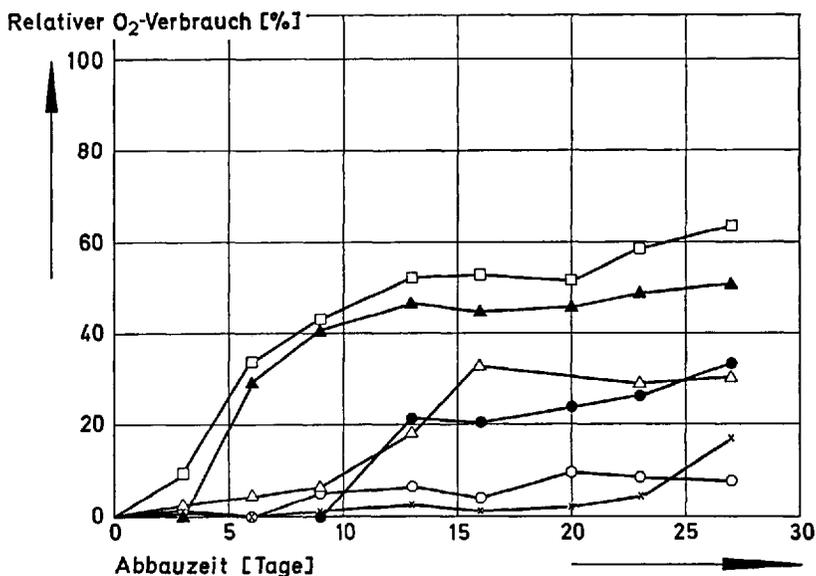


Abb. 45. Zu Abb. 44 gehöriger relativer Sauerstoffverbrauch ⁸⁰⁾

Verzweigungsstellen von tertiären und quaternären C-Atomen in der Alkylgruppe, d. h. daß mit steigendem Verzweigungsgrad in der Alkylgruppe unter Verkürzung eines geraden Alkylkettenabschnittes die Alkylbenzolsulfonate weitgehend resistent gegenüber Abwasserbakterien sind.

5. Konstitution und Eigenschaften nichtionogener Tenside

Die nichtionogenen Tenside werden durch Addition von Äthylenoxid an langkettige Alkohole, Alkylphenole und andere Verbindungen mit aktivem H-Atom hergestellt. Bei dieser Additionspolymerisation entstehen grundsätzlich Gemische polymerhomologer Verbindungen, d. h. die Herstellung reiner und definierter Alkyl- oder Alkylphenolpolyglykoläther mit einer bestimmten Anzahl von Äthylenoxidgruppen ist äußerst schwierig ^{151, 132}). Deshalb wird es notwendig sein, auch auf Arbeiten über nichtionogene Tenside mit statistischer Verteilung der Zahl der Äthylenoxidgruppen im Produkt zurückzugreifen. Die Polyglykolätherkette ist der Träger der Hydrophilie im Tensidmolekül, denn eine endständige Hydroxylgruppe weist ein viel zu geringes Hydratationsvermögen auf, um die Wasserlöslichkeit dieser relativ hochmolekularen Verbindungen hinreichend zu erklären ⁹⁸). Mit wachsender Länge der Polyglykolätherkette verstärkt sich die Hydrophilie und damit die Wasserlöslichkeit der Alkylpolyglykoläther. Nach *Wurzschnitt* ¹⁵⁹) wird vermutet, daß sich bei Anlagerung der Wassermoleküle an die Polyglykolätherkette Polyoxoniumverbindungen bilden, die dem Tensidmolekül einen schwach kationischen Charakter verleihen. In diesem Zusammenhang muß auf ein charakteristisches Verhalten der nichtionogenen Tenside in wäßriger Lösung hingewiesen werden. Und zwar sind diese Produkte bei Zimmertemperatur oder auch bei mäßigen Temperaturen klar in Wasser löslich und ergeben bei einer bestimmten höheren Temperatur plötzlich Trübungerscheinungen, die bis zur Abscheidung der öligen Produkte gehen können ⁹⁸). Man spricht vom Trübungspunkt bzw. von der Trübungstemperatur ^{139, 85}). Dieser Vorgang der Trübung ist reversibel. Der Trübungspunkt ist vom Oxäthylierungsgrad der Alkylpolyglykoläther abhängig, und zwar liegt er bei um so höherer Temperatur, je länger die Polyglykolätherkette ist ¹⁰⁵).

Die Tatsache, daß die Alkylpolyglykoläther mit ihrer relativ langen Polyglykolätherkette grenzflächenaktiv sind und Mizellen bilden wie die bekannten anionischen Tenside, schien nicht mit der Vorstellung über die typische Balance eines langen hydrophoben Molekülbausteins mit einem kurzen, aber stark hydrophilen Molekülbaustein in Einklang zu stehen ⁹⁸). „Durch die nachgewiesene Kontraktion der Polyglykoläther-

ketten ergibt sich jedoch eine strukturelle Annäherung an die hydrophob-hydrophile Balance der ionischen Tenside“⁹⁸⁾.

Durch Zusammenfassung der Befunde röntgenographischer Arbeiten und durch Untersuchungen über die Feinstruktur der Alkylpolyglykoläther kamen *Kehren* und *Rösch*⁷⁰⁾ zu dem Ergebnis, daß die im wasserfreien Zustand auftretende reine Zickzack- oder wechselnde Zick-Zack-Mäander-Struktur der Polyglykolätherketten im wasserhaltigen Zustand in ein Mizellengitter von ausschließlicher Mäanderstruktur übergeht. Dieser Strukturwechsel beinhaltet eine geordnete Kontraktion der Polyglykolätherkette, wobei eine 40%ige Verkürzung auftritt¹²²⁾. *Schöllner* setzt diese Kontraktion in Analogie zur Knäulung anderer hochpolymerer Stoffe¹³³⁾.

Ein umfassendes Werk von *Schick*¹³¹⁾ über die Chemie, die physikalische Chemie, die Analytik und die Biologie der nichtionogenen Tenside, auf das wir besonders hinweisen möchten, ist nach Abschluß unserer Arbeit erschienen.

5.1. Einfluß der Kettenlänge der Polyglykoläthergruppe auf die Oberflächenspannung und die Mizellbildung von Alkylpolyglykoläther

Die Alkylpolyglykoläther sind wegen der Darstellbarkeit von Homologen mit definierter Polyglykolätherkette eine Tensidklasse, an der man den Einfluß der Stärke der hydrophilen Gruppe auf die grenzflächenaktiven Eigenschaften und die Mizellbildung von hydrophil-hydrophob aufgebauten Tensiden untersuchen kann.

Oberflächenspannungsmessungen von *Lange*⁸⁸⁾ an reinen und definierten Dodecylpolyglykoläthern mit variabler Zahl $m = 5, 7, 9, 12$ der Äthylenoxidgruppe können zur Klärung des genannten Konstitutionseinflusses herangezogen werden. Mit der Vertikalplattenmethode wurde die zeitliche Abhängigkeit der Oberflächenspannung der Dodecylhomologen gemessen und daraus jeweils die statische Oberflächenspannung ermittelt. In Abb. 46 sind die auf diese Weise erhaltenen Konzentrationskurven der Oberflächenspannung der Dodecylhomologen dargestellt. Die Kurven zeigen den für reine grenzflächenaktive Stoffe charakteristischen Verlauf. Danach erhält man mit steigender Zahl der Äthylenoxidgruppen, d. h. mit wachsender Stärke der nichtionogenen hydrophilen Gruppe, eine Verringerung der Oberflächenaktivität bei gleicher Konzentration ober- und unterhalb von c_k und ein Ansteigen der kritischen Mizellbildungskonzentration der Dodecylpolyglykoläther. Die aus der Oberflächenspannung erhaltenen c_k -Werte der Dodecylpolyglykoläther gehorchen annähernd einer von *Hsiao*, *Dunning* und *Lorenz*⁶¹⁾ an technisch äthoxilierten Alkylphenolen aufgestellten empirischen Beziehung zwischen c_k und der Zahl m der Äthylenoxidgruppen von der allgemeinen

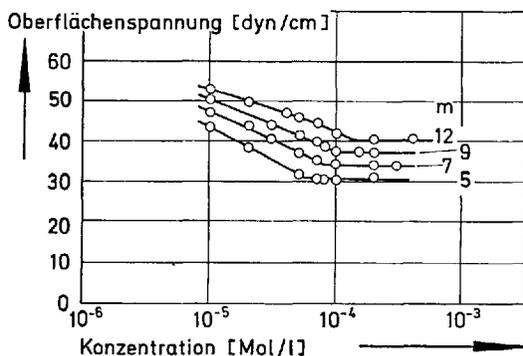


Abb. 46. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Dodecylpolyglykoläthern in Abhängigkeit von der Konzentration ⁸⁸⁾. m = Zahl der Äthylenoxidgruppen

Form: $\ln c_k = a \cdot m + b$, wie der lineare Verlauf der Funktion zeigt (Abb. 47). Durch Untersuchungen von *Schick* ¹²⁸⁾ konnte der von *Lange* formulierte Einfluß der Länge der Polyglykolätherkette auf die Oberflächenaktivität und die c_k von Alkylpolyglykoläthern bestätigt und darüber hinaus auch für reine Alkylphenolpolyglykoläther und für reine Dodecylpolyglykoläther mit stärkerer nichtionogener Gruppe bis zu 30 Äthylenoxidgruppen aufgezeigt werden.

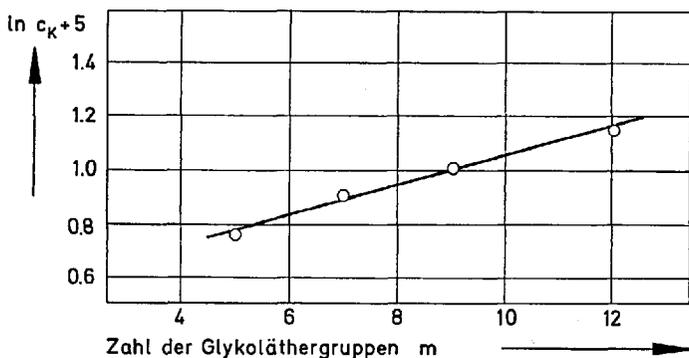


Abb. 47. Logarithmus der kritischen Mizellbildungskonzentration c_k in Abhängigkeit von der Zahl m der Äthylenoxidgruppen ⁸⁸⁾

Im folgenden soll der Einfluß der Stärke der hydrophilen nichtionogenen Gruppe der von *Lange* untersuchten Dodecylpolyglykoläther auf die Flächenbeanspruchung im Oberflächenfilm diskutiert werden ⁸⁸⁾. Aus der graphisch ermittelten Steigung der Oberflächenspannungskurven

von Dodecylhomologen (Abb. 46) jeweils unmittelbar unterhalb c_k wurde nach der für verdünnte Lösungen nichtionogener Tenside gültigen *Gibbs*schen Gleichung die Adsorption Γ (Mol/cm²) und daraus die pro adsorbiertes Tensidmolekül verfügbare Fläche A (Å²) berechnet (Tabelle 4).

Tabelle 4. Adsorption Γ und pro adsorbiertes Molekül verfügbare Fläche A von Dodecylpolyglykoläthern an der Grenzfläche Wasser/Luft bei c_k aus den Oberflächenspannungs-Konzentrations-Kurven ermittelt⁸⁸⁾. m = Zahl der Äthylenoxidgruppen

m	$-\frac{d\gamma}{d \log c}$ [dyn/cm]	Γ [Mol/cm ²]	A [Å ²]
5	17,4	$3,07 \cdot 10^{-10}$	54
7	15,9	$2,80 \cdot 10^{-10}$	59
9	13,3	$2,34 \cdot 10^{-10}$	71
12	12,2	$2,15 \cdot 10^{-10}$	77

Daraus geht hervor, daß die pro Tensidmolekül zur Verfügung stehende Fläche kurz unterhalb c_k mit wachsender Polyglykolätherkette zunimmt. Das gleiche Ergebnis hatten *Hsiao* u. Mitarb.⁶¹⁾ an einer Reihe von technischen äthoxylierten Alkylphenolen festgestellt. „Da nun das Gefälle der Oberflächenspannungskurven jeweils in einem gewissen Konzentrationsbereich unterhalb c_k annähernd konstant ist, kann man annehmen, daß die Adsorptionsschicht bei c_k in einer verhältnismäßig dichten Packung vorliegt. Daraus folgt, daß die Zunahme der Fläche A mit steigender Zahl m der Äthylenoxidgruppen durch eine Vergrößerung des Flächenbedarfs der adsorbierten Moleküle einschließlich deren Hydrathüllen verursacht wird. Hieraus kann weiter geschlossen werden, daß die hydratisierte Polyglykolätherkette in der Adsorptionsschicht nicht senkrecht zur Oberfläche ausgestreckt sein kann, sondern zu einem gewissen Grade geknäult sein muß“⁸⁸⁾. Aus den erwähnten Oberflächenspannungsmessungen von *Schick*¹²⁸⁾ an Alkylphenol- und Dodecylpolyglykoläthern und aus den bei einem Oberflächendruck von 20 dyn/cm errechneten Flächenwerten geht ebenfalls hervor, daß die pro Molekül verfügbare Fläche mit Verlängerung der Polyglykolätherkette relativ stark zunimmt und bedeutend größer ist als die Querschnittsfläche der Kohlenwasserstoffgruppe bzw. des Benzolkerns. Eine Änderung der Struktur der hydrophoben Gruppe wird danach einen weitaus kleineren Effekt auf den Flächenwert eines nichtionogenen Tensidmoleküls ausüben als eine Verlängerung der stark geknäult anzunehmenden Polyglykolätherkette.

Mit einer von *Lange*⁹¹⁾ durchgeführten quantitativen Auswertung der Oberflächenspannungskurven der Dodecylpolyglykoläther mit Hilfe der Gleichung von *v. Szyskowski* und *Langmuir* — womit auch eine Bestimmung des Eigenflächenbedarfs A_0 bei Sättigungsadsorption ermöglicht wird — können die ausgeführten Vorstellungen beweiskräftiger gemacht werden.

Nach dieser Auswertung nimmt der Eigenflächenbedarf A_0 bei Sättigungsadsorption — wobei Sättigungsadsorption jedoch nicht unbedingt einen Adsorptionsfilm mit dichtester Packung der Tensidmoleküle bedeutet — mit wachsender Polyglykolätherkette, d. h. mit der Zahl m der Äthylenoxidgruppe zu (Tabelle 5).

Tabelle 5. *Eigenflächenbedarf* A_0 von Dodecylpolyglykoläthern an der Grenzfläche Wasser/Luft⁹¹⁾. m = Zahl der Äthylenoxidgruppen

m	A_0 [Å ²]	$A_0 \cdot m^{-1/2}$ [Å ²]
5	56,0	25,0
7	64,8	24,5
9	72,9	24,3
12	85,8	24,8

Dieser Befund berechtigt weit mehr als die Folgerung aus der Abhängigkeit der pro Molekül verfügbaren Fläche A von der Polyglykolätherkettenlänge bei einem beliebigen Oberflächendruck Π zu der Annahme, daß die Polyglykolätherketten als hydratisierte Knäule in die wäßrige Phase eintauchen. Für dieses Modell hat *van Voorst Vader*¹⁵⁴⁾ abgeleitet, daß bei Sättigungsadsorption der Eigenflächenbedarf A_0 proportional \sqrt{m} sein sollte. Diese Beziehung gilt nun tatsächlich für die von *Lange*⁹¹⁾ bei der Sättigungsadsorption berechneten Werte des Eigenflächenbedarfs, wie aus der annähernden Konstanz der Werte für $A_0 \cdot m^{-1/2}$ hervorgeht (Tabelle 5).

Durch Kombination der Gleichung von *Langmuir* und der auf die gemessenen Oberflächenspannungskurven der Dodecylpolyglykoläther anwendbaren Gleichung von *v. Szyskowski* erhält man die für die untersuchten nichtionogenen Tenside gültige Gleichung in der Form:

$$\Pi = \frac{1}{A_0} \cdot kT \cdot m \frac{A}{A - A_0}$$

Diese Gleichung ergibt bei gegebenem Flächenwert A um so höhere Werte für den Oberflächendruck Π des Tensidfilms, je größer der Eigenflächenbedarf A_0 ist. Da bei den Dodecylpolyglykoläthern der Eigenflächenbedarf A_0 mit wachsender Länge der Polyglykolätherkette zunimmt, folgt daraus, daß die adsorbierten Filme mit wachsender hydrophiler Gruppe immer stärker expandiert werden.

5.2. Einfluß der Alkylkettenlänge und der Verzweigung in der Alkylgruppe auf die Oberflächenspannung und die Mizellbildung von Alkylpolyglykoläther

Von ionenaktiven Tensiden ist bekannt, daß sich mit wachsender Länge der hydrophoben Alkylkette und der *Traubesc*hen Regel ⁷⁴⁾ entsprechend die Oberflächenspannungskurven in Richtung kleinerer Konzentrationen verschieben. Andererseits hat es sich gezeigt, daß nichtionogene Tenside bei gleicher hydrophober Gruppe schon bei nennenswert kleineren Konzentrationen die Oberflächenspannung des Wassers auf einen ähnlichen Wert herabsetzen ¹⁹⁾. „So ist beispielsweise zur Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers auf 40 dyn/cm beim Na-Dodecylsulfat eine Konzentration von $6,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l erforderlich, beim Dodecylheptaglykoläther aber nur eine von $0,035 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. Verlängert man nun die hydrophobe Kette dieses Polyglykoläthers weiter, so sollte man unter der Annahme, daß die *Traubesc*he Regel auch für nichtionogene Tensidlösungen gilt, eine deutliche Oberflächenaktivität schon bei außerordentlich kleinen Konzentrationen erwarten“ ⁹⁵⁾. Diese Annahme konnte durch präzise Oberflächenspannungsmessungen von *Lange* ⁹⁵⁾ bestätigt werden. Zuvor gab es eine Anzahl von Veröffentlichungen ^{10, 24, 58, 96)}, aus denen hervorging, daß bei den Alkylpolyglykoläthern mit wachsender Alkylkettenlänge die Oberflächenaktivität nur bis etwa C_{12} oder C_{14} ansteigt, um bei weiterer Verlängerung der Alkylkette wieder abzunehmen. Dieser Widerspruch erklärt sich nach neueren Untersuchungen von *Lange* ⁹⁵⁾ durch die unerwartet langsame Einstellung der statischen Oberflächenspannung von wäßrigen Lösungen von Alkylpolyglykoläthern mit längeren Alkylketten. Daß eine sehr langsame Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts eine Umkehrung der Richtung des Einflusses der Alkylkettenlänge auf die Oberflächenaktivität vortäuschen kann, zeigen beispielsweise die von *Lange* in Abb. 48 zusammengestellten Zeitkurven der Oberflächenspannung bei verschiedenen Konzentrationen für den Hexadecyldekaglykoläther und den Dodecylheptaglykoläther, wobei sich die Kurven der beiden Alkylpolyglykoläther bei gleicher Konzentration immer überschneiden ⁹⁵⁾. Ein Vergleich der Konzentrationskurven der von *Lange* ⁹⁵⁾ mit der Vertikalplattenmethode direkt gemessenen statischen Oberflächenspannung für den Hexadecyldekagly-

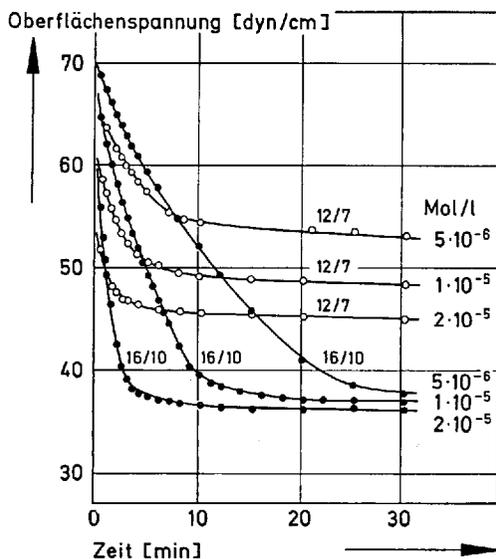


Abb. 48. Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Zeit für Hexadecyldeca- glykoläther (16/10) und Dodecylheptaglykoläther (12/7) bei verschiedenen Konzentrationen ⁹⁵⁾

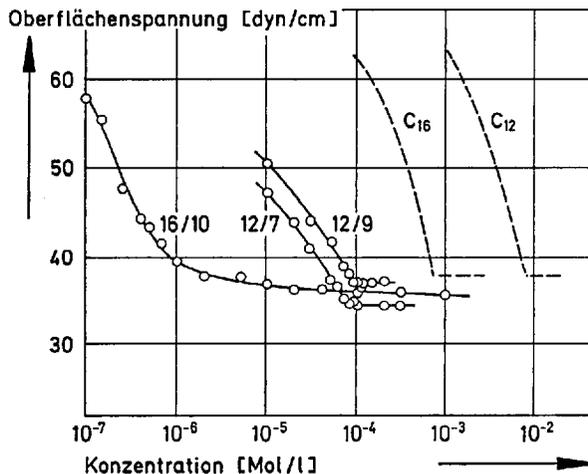


Abb. 49. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Hexadecyldeca- glykoläther (16/10) sowie von Dodecylhepta- und -nonaglykoläther (12/7 bzw. 12/9) in Abhän- gigkeit von der Konzentration ⁹⁵⁾

koläther und für die beiden Dodecylpolyglykoläther läßt erkennen, daß auch bei höheren Gliedern in der homologen Reihe der Alkylpolyglykoläther die *Traubesche* Regel qualitativ erfüllt ist (Abb. 49).

Weitere Untersuchungen von *Lange* bestätigen und vervollständigen diese nur an zwei Homologen abgeleitete Aussage ⁹³⁾. Um die Darstellung der neueren Ergebnisse nicht durch eine große Zahl von Oberflächenspannungs-Konzentrations-Kurven unübersichtlich zu machen, und um die Exaktheit der regelmäßigen Verschiebung der Kurven mit wachsender Kettenlänge aufzuzeigen, wurde die Tensidkonzentration für einen bestimmten Oberflächenspannungswert in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge dargestellt (Abb. 50). Für die homologe Reihe der *n*-Alkylpolyglykoläther mit gleicher Anzahl der Äthylenoxidgruppen im Molekül liegt danach eine lineare Abhängigkeit vor, was einem konstanten *Traubeschen* Faktor entspricht.

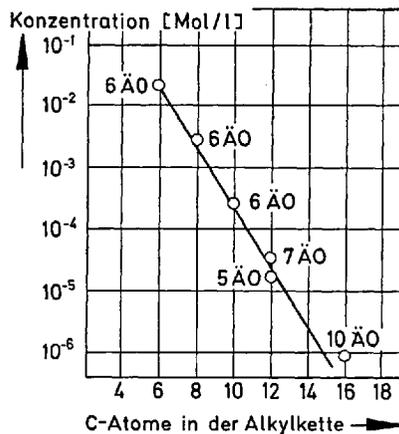


Abb. 50. Konzentration der *n*-Alkylpolyglykoläther für die Oberflächenspannung von 40 dyn/cm als Funktion der Alkylkettenlänge ⁹³⁾. X(Ä O) = Zahl der Äthylenoxidgruppen

Weiterhin wird aus den Konzentrationskurven der Oberflächenspannung der Alkylpolyglykoläther deutlich (Abb. 49), daß die kritische Mizellbildungskonzentration dieser nichtionogenen Tenside bei gleicher Stärke der hydrophilen Gruppe mit wachsender Alkylkettenlänge abnimmt, wie es auch für die bekannten homologen Reihen der anionischen Tenside gilt. Eine Überprüfung dieser aus der statischen Oberflächenspannung erhaltenen c_k -Werte der genannten reinen Alkylpolyglykol-

äther nach Methoden der Messung der Solubilisation und der spektralen Verschiebung eines Farbstoffs ⁹⁵⁾, sowie die allerdings nicht aus exakten statischen Oberflächenspannungen erhaltenen c_k -Werte von definierten *n*-Octyl-, *n*-Dodecyl- und *n*-Hexadecylhexaglykoläthern ²⁵⁾ bestätigen den formulierten Befund über die Abhängigkeit der Mizellbildung von der Alkylkettenlänge.

Wie ungewöhnlich klein die Volumenkonzentrationen sind, bei denen die Alkylpolyglykoläther bereits deutlich oberflächenaktiv sind und Mizellen bilden, zeigt sich besonders eindrucksvoll bei einem Vergleich mit den in Abb. 49 mit eingezeichneten Kurven für das Na-Dodecyl- und Na-Hexadecylsulfat, also den ionogenen Alkylsulfaten mit gleicher hydrophober Gruppe wie die nichtionogenen Alkylpolyglykoläther. Aus diesem Vergleich geht hervor, daß auch die Art der hydrophilen Gruppe — ob ionogen oder nichtionogen — bei gleicher Alkylkettenlänge einen wesentlichen Einfluß auf die Oberflächenaktivität und das Mizellbildungsvermögen der Tenside besitzt. Und zwar kann unter bestimmten Vorbehalten gesagt werden, daß bei gleicher Alkylkettenlänge eine Anzahl von 10 Äthylenoxidgruppen im nichtionogenen Tensidmolekül bei weitem nicht ausreicht, um die Wirkung einer Sulfatgruppe im ionogenen Tensidmolekül auf die Mizellbildung und zur Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers auf einen bestimmten Wert zu erreichen. Beim Vergleich der Oberflächenspannungskurven des Dodecylheptaglykoläthers und des Na-Dodecylsulfats zeigt sich beispielsweise, daß der c_k -Wert des nichtionogenen Dodecylderivats mit 7 Äthylenoxidgruppen um das etwa 100-fache niedriger liegt als der der ionogenen Dodecylverbindung.

Eine weitere Untersuchung an nur um eine Äthylenoxidgruppe kürzeren Alkylhexaglykoläthern ergab im Vergleich mit den entsprechenden Na-Alkylsulfaten der Alkylkettenlänge C₈, C₁₂ und C₁₆ das gleiche Ergebnis ²⁵⁾. Man kann deshalb unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die c_k -Werte der Alkylpolyglykoläther mit wachsender Polyglykolätherkette zunehmen ⁸⁸⁾, zusammenfassend sagen, daß die kritischen Mizellbildungskonzentrationen der Alkylpolyglykoläther um ca. 1 bis 2 Zehnerpotenzen niedriger liegen als die ionischer Tenside mit vergleichbarer hydrophober Gruppe ⁹⁸⁾. Verursacht wird dies vor allem durch die bei den nichtionogenen Tensiden fehlenden elektrostatischen Abstößungskräfte, die sich der Aggregation der Einzeltensidionen zu Mizellen widersetzen ^{128, 130)}.

Aus den Untersuchungen wäßriger Lösungen der nichtionogenen Tenside geht also hervor, daß die Alkylpolyglykoläther mit starker hydrophober Gruppe schon bei ungewöhnlich kleinen Volumenkonzentrationen eine deutliche Grenzflächenaktivität und Mizellbildung aufweisen. „Man könnte danach vermuten, daß auch die praktisch ausnutzbaren

Wirkungen von Tensiden, wie beispielsweise textile Netzwirkung und Waschvermögen, die eine Folge der Grenzflächenaktivität sind, bei nichtionogenen Tensiden ebenfalls schon bei minimalen Konzentrationen vorhanden sein sollten. Die bisherigen praktischen Erfahrungen zeigen jedoch, daß dies nicht zutrifft. Dieser scheinbare Widerspruch dürfte durch die bei kleinsten Konzentrationen sehr geringen Adsorptionsgeschwindigkeiten zu erklären sein, wie sie aus der langsamen Einstellung der statischen Oberflächenspannung hervorgehen. Die Wirksamkeit eines Tensids wird nach der Geschwindigkeit dieses Vorgangs beurteilt, beispielsweise bei der textilen Benetzung. Diese hängt aber vor allem von der Geschwindigkeit der Herabsetzung der Oberflächenspannung ab. Daher ist es erklärlich, daß die Netzwirkung der Hexadecylpolyglykoläther bei kleinsten Konzentrationen trotz starker Oberflächenaktivität verhältnismäßig gering ist. Für das Waschen gelten ähnliche Überlegungen, als praktisch eine Reinigung schon in wenigen Minuten erwartet wird“⁹⁵⁾.

In einer Arbeit von *Elworthy* und *Florence*³²⁾ wird durch Vergleich der mit der Tropfenvolumenmethode bestimmten statischen Oberflächenspannungen von definierten und reinen geradkettigen und verzweigten Alkylpolyglykoläthern der Einfluß der Verzweigung auf die Mizellbildung von nichtionogenen Tensiden ermittelt (Tabelle 6).

Tabelle 6. Kritische Mizellbildungskonzentration c_k von Alkylpolyglykoläthern³²⁾

Verbindung	c_k [Mol/l]	Temp. [° C]
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_6-\text{OH}$	0,796 0,760	20 30
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_6-\text{OH}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$ $6,5 \cdot 10^{-2}$	20 30
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \rangle \text{CH}-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_6-\text{OH}$	0,91 0,88	20 30
$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \rangle \text{CH}-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_6-\text{OH}$	0,100 0,093	20 30
$\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix} \rangle \text{CH}-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_6-\text{OH}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$ $2,0 \cdot 10^{-2}$	20 30
$\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix} \rangle \text{CH}-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_6-\text{OH}$	$3,10 \cdot 10^{-3}$ $2,84 \cdot 10^{-3}$	20 25
$\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix} \rangle \text{CH}-\text{CH}_2-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_9-\text{OH}$	$3,20 \cdot 10^{-3}$ $2,79 \cdot 10^{-3}$	20 30

Danach wird in Übereinstimmung mit den Befunden bei ionischen Tensiden gefunden, daß die c_k von isomeren Alkylpolyglykoläthern bei gleicher Länge der Polyglykolätherkette mit auftretender Verzweigung erhöht und die c_k von Derivaten einer bestimmten Verzweigungsart bei gleicher hydrophiler Gruppe mit steigender Zahl der C-Atome in der Alkylgruppe herabgesetzt wird.

Aus den Konzentrationskurven der Oberflächenspannung wurde mit Hilfe der für verdünnte Lösungen nichtionogener Tenside gültigen *Gibbs*-schen Gleichung die pro Molekül zur Verfügung stehende Fläche A kurz unterhalb c_k berechnet. Mit steigender Zahl der C-Atome in der geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppe ist eine Verringerung des Flächenwertes zu beobachten. Die Flächenwerte der untersuchten Tenside liegen zwischen 60 und 80 Å² und sind damit größer als die Querschnittsflächen der geradkettigen und verzweigten Alkylgruppen, womit gezeigt werden kann, daß die Polyglykolätherkette bestimmend für die relativ großen Flächenwerte sein dürfte.

5.3. Einfluß der Stellung der Polyglykoläthergruppe auf den Trübungspunkt und die grenzflächenaktiven Eigenschaften von Alkylphenolpolyglykoläther

Denk und *Frank* ²⁹⁾ konnten an reinen und definierten geradkettigen ortho- und para-Alkylphenolpolyglykoläthern zeigen, daß auch die Stellung der hydrophilen Polyglykolätherkette am Benzolkern die Eigenschaften der nichtionogenen Tenside deutlich beeinflusst. Dieser Einfluß macht sich besonders ausgeprägt bei dem für die Alkyl- bzw. Alkylphenolpolyglykoläther charakteristischen Trübungspunkt der wäßrigen Lösungen bemerkbar. Da der Trübungspunkt allgemein als Maß für das hydrophob-hydrophile Gleichgewicht im Tensidmolekül angesehen wird, ist es verständlich, daß auch die anwendungstechnischen Eigenschaften durch die Stellung der hydrophilen Gruppe im Tensidmolekül beeinflusst werden.

Bei den Versuchen mit oxäthylierten geradkettigen Alkylphenolen mit gleicher C-Zahl in der Alkylkette zeigte es sich, daß man bei den o-Derivaten wesentlich mehr, und zwar zwei bis drei Äthylenoxideinheiten im Molekül anlagern muß, um zu den gleichen Trübungspunkten zu kommen wie bei den entsprechenden p-Derivaten. Aus den Diagrammen für die o- und p-Derivate, in denen die Trübungspunkte gegen den natürlichen Logarithmus des Oxäthylierungsgrades aufgetragen sind, ist dieser Befund deutlich zu ersehen (Abb. 51). Andererseits kann man die Diagramme derart interpretieren, daß bei gegebener Polyglykolätherkette bei den o-Derivaten eine scheinbare Verstärkung des hydrophoben Molekülteils vorliegt. So weisen beispielsweise die o-n-Butylphenolpolyglykoläther Trübungspunkte auf, die etwa den um 8 CH₂-

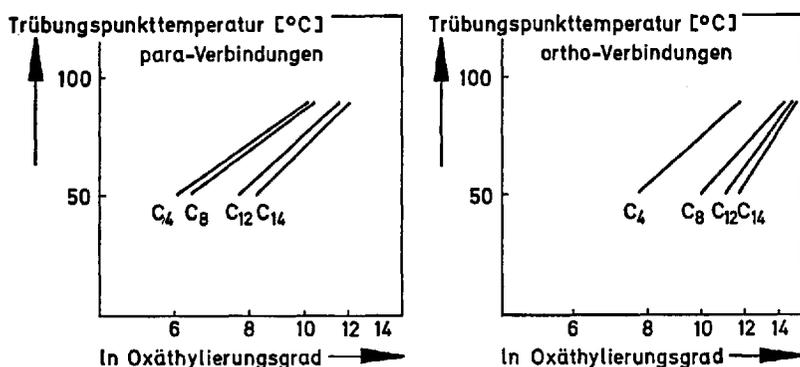


Abb. 51. Abhängigkeit des Trübungspunktes der ortho- und para-Alkylphenolglykoläther vom natürlichen Logarithmus des Oxäthylierungsgrades ²⁹⁾. C_x = Zahl der C-Atome in der Alkylkette

Gruppen größeren p-n-Dodecylphenolpolyglykoläthern entsprechen. Eine mögliche Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten der o- und p-Derivate könnte in der Bildung innermolekularer Wasserstoffbrücken zwischen der Alkylkette und der Polyglykolätherkette bei den o-Derivaten zu suchen sein ²⁹⁾. „Dadurch könnte ein Teil der hydrophilen Polyglykolätherkette derart blockiert und in seiner Wirkung ausgeschaltet sein, daß kein Wasser angelagert werden kann“ ²⁹⁾. Das hydrophob-hydrophile Gleichgewicht ist danach in Richtung verstärkter Hydrophobie des Moleküls verschoben, was nur durch eine Verlängerung der hydrophilen Gruppe wieder rückgängig gemacht werden kann. Diese Veränderung des hydrophoben Charakters der o-Derivate gegenüber den entsprechenden p-Derivaten wirkt sich notwendigerweise auf das Netz- und Schaumvermögen dieser Tenside aus. Die Netzwirkung der o-Derivate ist etwas besser als die der p-Derivate, mit zunehmender Alkylkettenlänge sinkt die Netzwirkung bei den p-Derivaten steiler ab. Auch das Schaumvermögen nimmt mit wachsender Alkylkettenlänge bei den p-Derivaten stärker ab als bei den o-Derivaten. Die anwendungstechnischen Eigenschaften der geradkettigen Alkylphenolpolyglykoläther werden damit nicht allein durch die Länge der Alkylkette und der Polyglykolätherkette, sondern auch durch die Stellung der Polyglykolätherkette am Benzolkern bestimmt.

5.4. Einfluß der Verstärkung der hydrophoben und hydrophilen Gruppe auf den Filmzustand von Alkylpolyglykoläther

Für die Untersuchungen des Filmzustands gespreiteter nichtionogener Tenside werden die Filmwaagemessungen von *Lange* mit einer 5 n NaCl-

Lösung ⁹⁰⁾ und mit reinem Wasser ⁹¹⁾ als Substrat herangezogen. Alkylpolyglykoläther eignen sich gut zur Prüfung des Einflusses der Verstärkung der hydrophoben und der hydrophilen Gruppe auf den Filmzustand.

Wie aus einem Vergleich der Filmdruck-Fläche-Kurven des Hexadecyldekaglykoläthers und des Dodecyldekaglykoläthers hervorgeht (Abb. 52), tritt in Analogie zu den unter den gleichen Bedingungen untersuchten ionischen Tensiden auch bei den nichtionogenen Alkylpolyglykoläthern mit Verlängerung der Alkylkette bei unveränderter hydrophiler Gruppe eine Verringerung der Filmexpansion auf ¹¹⁸⁾. Auch bei den nichtionogenen Tensiden äußern sich in der Verminderung der Expansion mit Verstärkung der hydrophoben Gruppe die anwachsenden Attraktionskräfte der längeren Kohlenwasserstoffketten.

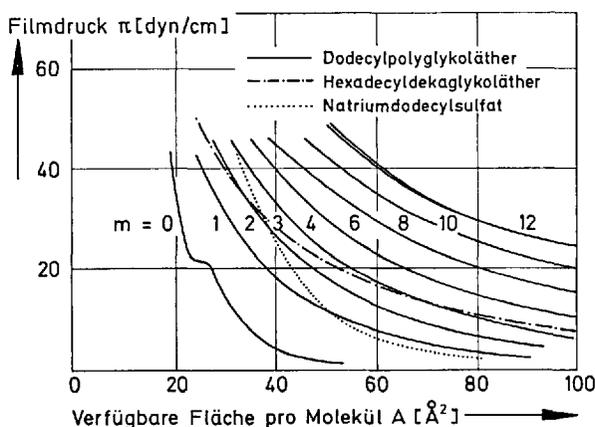


Abb. 52. Filmdruck Π – Fläche A – Kurven für Dodecyl- und Hexadecylpolyglykoläther auf 5 n NaCl. Zum Vergleich Na-Dodecylsulfat ⁹⁰⁾. m = Zahl der Äthylenoxidgruppen

In Abb. 52 sind weiterhin die Diagramme der Dodecylpolyglykoläther mit steigender Zahl $m = 1 - 12$ der Äthylenoxidgruppen zusammengestellt. „Die beim Dodecylalkohol ($m = 0$) noch vorhandene Übergangsregion zum kondensierten Zustand wird schon durch eine einzige Äthylenoxidgruppe im Tensidmolekül aufgehoben“ ⁹⁰⁾. Mit wachsender Polyglykolätherkette, d.h. mit Verstärkung der hydrophilen Gruppe, nimmt weiterhin die Expansion stark zu. Man kann aus den Kurvenverläufen einen relativ hohen Eigenflächenbedarf der nichtionogenen Tenside mit längerer Polyglykolätherkette abschätzen. Die expandierende Wirkung jeder einzelnen und zusätzlichen Äthylenoxidgruppe wird deutlich.

„Die Expansion des Films für den Dodecyldekaglykoläther, mit einer größeren Anzahl von Äthylenoxidgruppen im Molekül, ist außergewöhnlich hoch und setzt sich auch bis zu sehr hohen Flächenwerten fort (Abb. 53). Zugleich ist in die Abbildung die ‚Idealkurve‘ des gasförmigen Filmzustands nach der Gleichung $\Pi \cdot A = k \cdot T$ miteingezeichnet. Man erkennt, daß die gemessene Kurve erst zwischen 400 und 500 \AA^2 mit der ‚Idealkurve‘ zusammenfällt. Eine Berücksichtigung der *van der Waalsschen* Attraktion der Kohlenwasserstoffketten würde nur eine Abweichung der experimentellen Kurve nach unten erklären“⁹⁰⁾. Abschätzungen über den Einfluß der Eigenfläche A_0 und des Dipolmoments der Alkylpolyglykoläther auf die genannte Abweichung in Richtung einer stärkeren Expansion deuten darauf hin, „daß die Polyglykolätherketten der Tensidfilm-moleküle, solange ihnen genügend Fläche zur Verfügung steht, nicht senkrecht zur Oberfläche orientiert sind, sondern geknüllt sein müssen. Hinzu kommt, daß die Polyglykolätherketten als wasserlöslichmachende Gruppe der nichtionogenen Tenside stark hydratisiert sind, so daß anzunehmen ist, daß die Hydrathüllen stark zu dem hohen Flächenbedarf der Alkylpolyglykoläther im Oberflächenfilm beitragen“⁹⁰⁾.

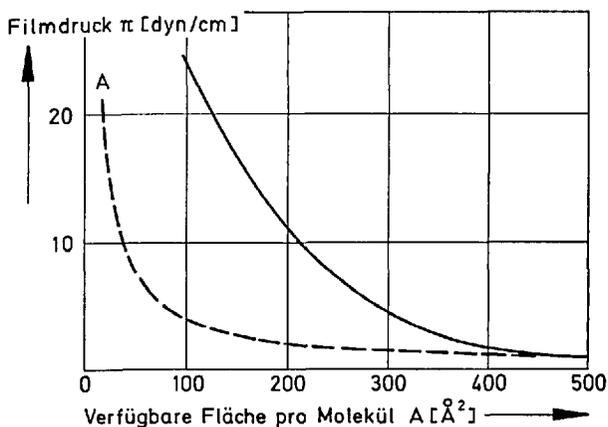


Abb. 53. Filmdruck Π -Fläche A -Kurven für Dodecyldekaglykoläther auf 5 n NaCl bei großen Flächenwerten. Miteingezeichnet ist die berechnete Kurve für den ideal gasförmigen Film (A)⁹⁰⁾

Bei einem Vergleich der Zustandsdiagramme der Dodecylpolyglykoläther mit der miteingezeichneten Kurve des Na-Dodecylsulfats (gemessen unter den gleichen Bedingungen, d.h. auf einer 5 n NaCl-Lösung als Substrat) ist zu ersehen, daß die Einführung von etwa 1 bis 2 Äthylenoxidgruppen in den Dodecylalkohol den Tensidfilm in ungefähr dem gleichen Maße expandiert wie die Einführung einer Sulfatgruppe (Abb. 52).

Die nach dem erwähnten Extrapolationsverfahren ⁹¹⁾ ermittelten Diagramme der auf reinem Wasser gespreiteten Dodecylpolyglykoläther mit verschiedener Länge der hydrophilen Kette (der Einfluß der Salzlösung auf den Filmzustand wird ausgeschaltet) ergeben den gleichen Befund der expandierenden Wirkung jeder einzelnen Äthylenoxidgruppe. Darüber hinaus kann mit diesen Diagrammen der Tensidfilme dieses Tensidtyps die seit langem interessierende Frage behandelt werden, inwieweit die Eigenschaften der adsorbierten und gespreiteten Filme miteinander vergleichbar sind ⁹¹⁾. „Qualitativ besteht die Übereinstimmung für die beiden Filmtypen darin, daß sie mit Verlängerung der Polyglykolätherketten immer stärker expandiert werden“ ⁹¹⁾ (siehe Abschnitt 5.1.). Ein quantitativer Vergleich nach *Lange* ⁹¹⁾ zeigt, daß die Diagramme der auf reinem Wasser gespreiteten Dodecylpolyglykoläther jedoch erheblich von den Diagrammen der adsorbierten Filme, die aus den Oberflächenspannungsdaten ermittelt wurden, abweichen. Eine Entscheidung über die möglichen Ursachen kann nach *Lange* noch nicht getroffen werden.

5.5. Einfluß der Länge der Polyglykoläthergruppe und der Alkylgruppe auf die Gebrauchswerteigenschaften von Alkyl- und Alkylphenolpolyglykoläther

In einer umfassenden Arbeit von *Hollis* ⁵⁹⁾ wurden von Alkyl- und Alkylphenolpolyglykoläthern variabler Länge der Alkylkette und der Polyglykolätherkette das Schaum-, Netz- und Waschvermögen unter vergleichbaren Bedingungen bestimmt. Mit dieser Arbeit soll ein Überblick über die Gebrauchswerteigenschaften der nichtionogenen Tenside gegeben werden. Bei den untersuchten Tensiden handelt es sich um verzweigte Alkylphenolpolyglykoläther und um verzweigte und geradkettige Alkylpolyglykoläther. Die Zahl der Äthylenoxidgruppen im Tensidmolekül sind Durchschnittswerte einer Verteilung von Molekülen unterschiedlicher Polyglykolätherkettenlänge. Das Schaumvermögen wurde nach der Methode von *Ross-Miles* und das Netzvermögen nach dem standardisierten *Draves-Clarkson-Test* bestimmt. Waschversuche wurden mit angeschnitzter Wolle durchgeführt.

Von den Derivaten unterschiedlicher Alkylkettenlänge wurden die genannten Gebrauchswerteigenschaften bestimmt. Die Ergebnisse wurden dann, wie am Beispiel des Nonylphenolpolyglykoläthers gezeigt werden soll, dessen Verhalten typisch für die nichtionogenen Tenside ist, in Abhängigkeit von der Zahl der Äthylenoxidgruppen graphisch aufgetragen (Abb. 54). Die jeweils für ein Derivat erreichten optimalen Werte konnten dann in den Diagrammen für das Wasch-, Netz- und Schaumvermögen in Abhängigkeit von der Zahl der C-Atome in der Alkylgruppe zusammengefaßt werden (Abb. 55).

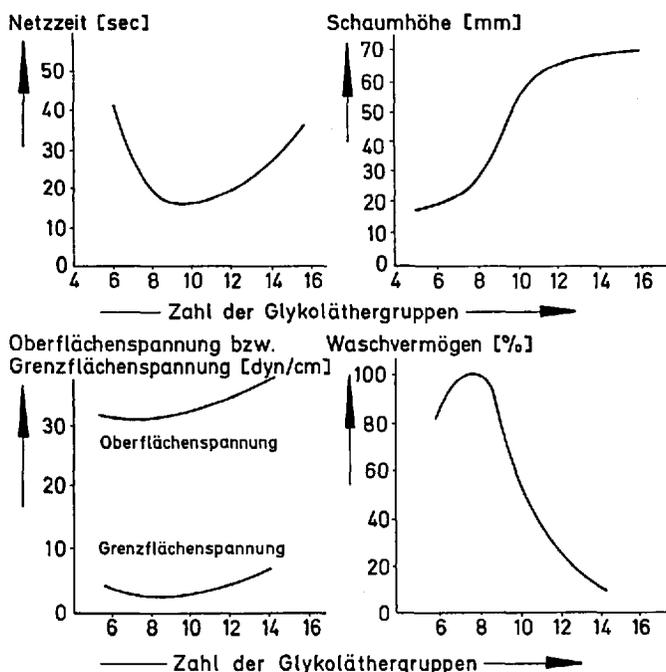


Abb. 54. Netzvermögen, Schaumvermögen, Grenz- und Oberflächenspannung sowie Wollwaschvermögen in Abhängigkeit von der Länge der Polyglykoläthergruppe bei Nonylphenolpolyglykoläthern ⁵⁹⁾

Sowohl die Alkyl- als auch die Alkylphenolpolyglykoläther zeigen wie das Beispiel des Nonylphenolderivats in den untersuchten Eigenschaften charakteristische Änderungen mit der Polyglykolätherkettenlänge in der Weise, daß bei einer bestimmten Zahl der Äthoxygruppen optimale Werte oder auch Grenzwerte erreicht werden. Hierbei wird deutlich, daß von den untersuchten Eigenschaften das Wollwaschvermögen vergleichsweise sehr empfindlich auf eine Änderung der Länge der hydrophilen Gruppe anspricht. Der Grenzwert des Schaumvermögens liegt bei merklich höherer Zahl der Äthylenoxidgruppen als die optimalen Werte des Netz- und Waschvermögens. Solche Produkte vom Typ der Alkyl- und Alkylphenolpolyglykoläther, die ein gutes Netz- und Waschvermögen besitzen, sind demnach keine guten Schäumer.

Daß mit dem Oxäthylierungsgrad bei gleicher hydrophober Gruppe die Gebrauchswerteigenschaften der Alkyl- und Alkylphenolpolyglykoläther ein Optimum durchlaufen, ist in vielen Veröffentlichungen übereinstimmend beobachtet worden. Eine besonders wichtige Rolle als Grundstoff für die Herstellung nichtionogener Tenside spielt heute das

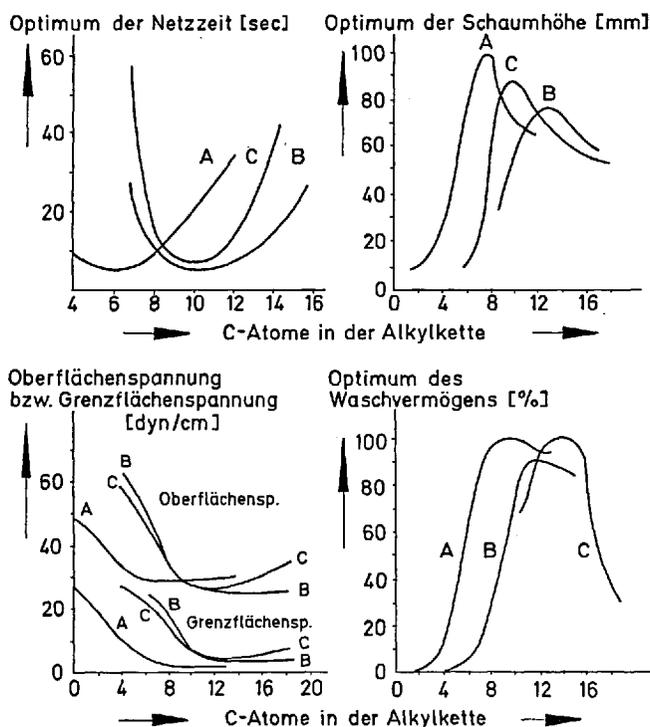


Abb. 55. Optimale Werte des Netz- und Schaumvermögens, der Grenzflächen- und Oberflächenspannung sowie des Wollwaschvermögens (bezogen auf Nonylphenol mit 8 Äthylenoxidgruppen und auf eine Konzentration von 0,05%) in Abhängigkeit von der Länge der Alkylkette bei verzweigten Alkylphenolpolyglykoläthern (A) und verzweigten sowie geradkettigen Alkylpolyglykoläthern (B sowie C) ⁵⁹⁾

Nonylphenol, das durch Kondensation von Tripropylen mit Phenol gewonnen wird. Deshalb wurde das Nonylphenolderivat als Beispiel ausgewählt. In einer weiteren Arbeit über den Nonylphenolpolyglykoläther findet *Frank* ³⁷⁾ übereinstimmend mit *Hollis* ein optimales Netz- und Waschvermögen bei etwa 6 bis 10 Äthylenoxidgruppen und einen Grenzwert des Schaumvermögens oberhalb 14 Äthylenoxidgruppen. Weiter untersuchten *Frank* und andere Autoren ^{37, 105, 68)} neben der Wollwäsche die Baumwollwäsche bei Nonylphenolpolyglykoläthern mit übereinstimmenden Ergebnissen. Sie fanden, daß die Waschkurve für Baumwolle ein schwaches Maximum bei etwa 10 Äthylenoxidgruppen bildet, sonst aber fast die gleiche Wirkung zwischen 6 und 30 Äthylenoxidgruppen aufzeigt, während das Waschvermögen für Wolle eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Oxäthylierungsgrad mit einem scharfen Optimum zwischen 6 und

10 Äthylenoxidgruppen besitzt. Darin zeigt sich der ungleichartige Verlauf der Waschwirkung nichtionogener Tenside gegenüber beiden Fasertypen, wobei der schwachkationische Charakter der Alkylphenolpolyglykoläther eine Rolle spielen dürfte ⁹⁸⁾. An dieser Stelle seien noch die von *Kehren* und *Rösch* ⁷¹⁾ durchgeführten und vor allem den Praktiker interessierenden Untersuchungen über die Waschwirkung nichtionogener Tenside in neutraler, saurer und alkalischer Flotte erwähnt.

Es ist eine von vielen Autoren festgestellte Tatsache, daß in wäßriger Lösung die nichtionogenen Tenside im Vergleich zu den Alkylarylsulfonaten vielfach schwache bis mäßige Schäumer sind ⁹⁸⁾. Nach *Schick* ¹²⁹⁾ erreicht der aus der Konzentrationsabhängigkeit bestimmte Grenzwert des Schaumvermögens und der Schaumstabilität bei einer bestimmten Länge der Polyglykolätherkette, d. h. bei einem sogenannten kritischen hydrophil-hydrophoben Gleichgewicht ein Maximum. Bei diesem Maximum liegen das Minimum des Wasserabflusses zwischen den Tensidfilmen des Schaumes und das Maximum an Resistenz (Tensidfilmelastizität) gegenüber dem Tensidfilmzusammenbruch.

Von *Götte* ⁴⁴⁾ ist noch eine Arbeit über die Abhängigkeit des Netzvermögens der Dodecylpolyglykoläther von der Stärke der hydrophilen Gruppe zu erwähnen, wonach unabhängig von der Tensidkonzentration das Optimum des Netzvermögens bei ca. 6 Äthylenoxidgruppen liegt.

Aus der schon erwähnten Arbeit von *Hollis* ⁵⁹⁾ ist bei den Alkyl- und Alkylphenolpolyglykoläthern der charakteristische Einfluß der Alkylkettenlänge auf die optimalen Eigenschaften aus den Gebrauchswertprüfungen zu erkennen. Mit der Alkylkettenlänge nimmt zunächst das Netz-, Schaum- und Waschvermögen zu. Bei annähernd übereinstimmenden C-Zahlen in der Alkylgruppe erreichen jeweils die Derivate einer homologen Reihe ihre optimalen Eigenschaften (Tabelle 7) mit Werten der gleichen Größenordnung (Tabelle 8).

Tabelle 7. Homologe der Alkyl- und Alkylphenolpolyglykoläther mit optimalen Eigenschaften ⁵⁹⁾

Eigenschaft	verzweigte Alkylphenol-derivate	verzweigte Alkylderivate	geradkettige Alkylderivate
Netzvermögen	5— 6	10	9—10
Oberflächensp.	5—12	11—18	11—13
Grenzflächensp.	8—12	11—18	11—15
Schaumvermögen	7— 8	12—14	9—10
Wollwaschverm.	9—10	11—13	13—14

Tabelle 8. Erreichte optimale Werte der geprüften Eigenschaften der Alkyl- und Alkylphenolpolyglykoläther ⁵⁹⁾

Eigenschaft	verzweigte Alkylphenol-derivate	verzweigte Alkylderivate	geradkettige Alkylderivate
Netzzeit [sec]	5	4	6
Oberflächensp. [dyn/cm]	30	28	27
Grenzflächensp. [dyn/cm]	2	4	5
Schaumhöhe [mm]	80	81	88
Wollwaschverm. [%]	96	69	94

Während zwischen den geradkettigen und verzweigten Alkylpolyglykoläthern nur geringe Unterschiede in der Wirksamkeit zu erkennen sind (die verzweigten Derivate netzen etwas besser, waschen und schäumen schlechter), zeigen im Vergleich dazu die Kurven der Alkylphenolpolyglykoläther bei allen geprüften Eigenschaften eine deutliche und einheitliche Verschiebung um etwa 4,5 bis 5 C-Atome nach geringerer C-Zahl (Tabelle 9).

Tabelle 9. Durch Vergleich der geprüften Eigenschaften der Alkyl- und Alkylphenolpolyglykoläther ermittelte Alkylkettenäquivalenz des Benzolkerns ⁵⁹⁾

Eigenschaft	Zahl der C-Atome
Oberflächenspannung	5
Grenzflächenspannung	5,2
Netzvermögen	4,7
Schaumvermögen	4,8
Wollwaschvermögen	3,2—4,9

Man erkennt, daß der Benzolkern in den Alkylphenolpolyglykoläthern in seiner Wirksamkeit etwa 4,5 bis 5 C-Atomen einer Alkylkette äquivalent ist. Die durch den Einbau eines Benzolkerns in die Alkylpoly-

glykoläther verstärkte Hydrophobie wirkt sich in den geprüften anwendungstechnischen Eigenschaften deutlich aus.

Nach Angaben von *Götte* ⁴⁴⁾ liegt das Optimum des Netzvermögens beim Tetradecylpolyglykoläther, während nach den Untersuchungen von *Hollis* ⁵⁹⁾ das Optimum der geradkettigen nichtionogenen Tenside davon abweichend beim Decylpolyglykoläther liegt.

5.6. Biologischer Abbau von Alkyl- und Alkylphenolpolyglykoläther

Einfluß der Alkyl- und Polyglykolätherkettenlänge

Nach Untersuchungen von *Huddleston* und *Allred* ⁶²⁾ an geradkettigen Alkylpolyglykoläthern mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylkette und mit etwa gleicher Polyglykolätherkettenlänge im Molekül wurde ein etwas langsamerer Abbau des geprüften höchsten und niedrigsten Homologen festgestellt („Flußwasser-Standtest“, Bestimmung des Tensidgehaltes mit Kobaltrhodanid) (Abb. 56). Daß die Homologen mit 10 bis 16 C-Atomen in der Alkylkette bei gleicher Stärke der hydrophilen Gruppe praktisch gleiche Abbaugeschwindigkeit aufweisen, konnte auch von *Blankenship* und *Piccolini* ¹⁵⁾ bestätigt werden.

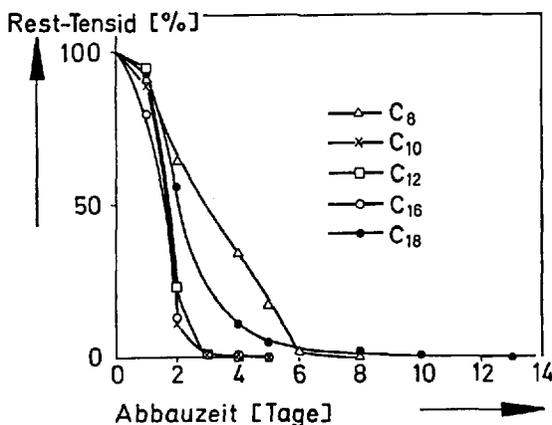


Abb. 56. Biologische Abbaubarkeit (Resttensidgehalt) der primären n-Alkylpolyglykoläther ⁶²⁾. C_x = Zahl der C-Atome in der Alkylkette

Nach *Huddleston* ⁶²⁾ und *Blankenship* ¹⁵⁾ sind geradkettige Alkylpolyglykoläther mit relativ geringem Äthylenoxidgehalt gut abbaubar mit Abbaugeschwindigkeiten etwa vergleichbar mit denjenigen von geradkettigen Alkylsulfaten.

Untersuchungen verschiedener Autoren ^{147, 123)} über die Abbaubarkeit von Alkylpolyglykoläthern mit variabler Polyglykolätherkettenlänge bei gleicher hydrophober Gruppe zeigen übereinstimmend, daß bei nichtionogenen Tensiden mit höherem Äthylenoxidgehalt und mit Verlängerung der Polyglykolätherkette zunehmende Resistenz auftritt und der Abbau verlangsamt wird. Aus den nach dem „Flußwasser-Standtest“ durch Bestimmung der Oberflächenaktivität ¹⁵⁾ und nach dem „Test in der geschlossenen Flasche“ durch Bestimmung des relativen Sauerstoffverbrauchs ¹²³⁾ (Abb. 57) erhaltenen Abbaukurven der Dodecyl- und Hexadecylpolyglykoläther wird dieses Ergebnis deutlich. Außerdem wird aus der Lage der Abbaukurve des in das BSB-Diagramm (Abb. 57) mit eingezeichneten Na-Hexadecylsulfates erkennbar, daß der Übergang von der Ester- zur Ätherbindung den Abbau behindert.

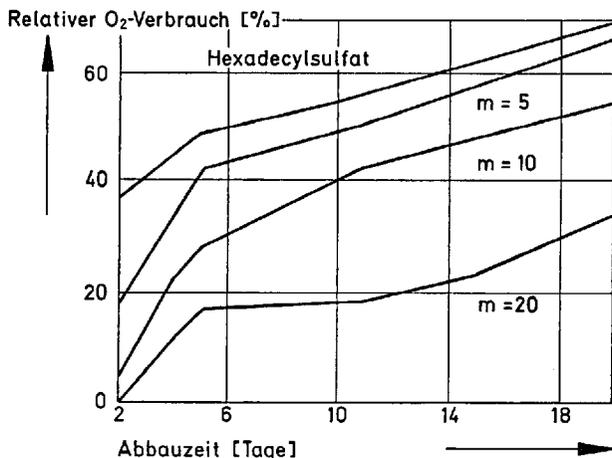


Abb. 57. Relativer Sauerstoffverbrauch der Hexadecylpolyglykoläther und des Na-Hexadecylsulfates ¹²³⁾, m = Zahl der Äthylenoxidgruppen

Einfluß der Verzweigung, des Benzolkerns und der Stellungsisomerie

Bestimmte Änderungen in der Struktur der hydrophoben Gruppe und die Stellung der hydrophilen Gruppe am hydrophoben Molekülteil beeinflussen den biologischen Abbau der nichtionogenen Tenside ähnlich wie den der anionaktiven Tenside. Die unter gleichen Bedingungen von *Huddleston* und *Allred* ⁶²⁾ nach dem „Flußwasser-Standtest“ mit Kobaltrhodanid bestimmte Abbaubarkeit von gerad- und verzweigt-kettigen Alkylpolyglykoläthern einerseits und von geradkettigen Alkyl- und

Alkylphenolpolyglykoläthern andererseits ergab, daß eine Verzweigung in der Alkylgruppe und der Einbau eines Benzolkerns zwischen Alkylkette und Polyglykolätherkette den biologischen Abbau deutlich verzögert (Abb. 58 u. 59). Durch andere Abbaumethoden (Belebtschlammverfahren, Schütteltest) konnten die genannten Befunde erhärtet werden. Auch die Arbeiten anderer Autoren ^{147, 145, 159} bestätigen, daß mit auftretender Verzweigung der Alkyl- und Alkylphenolpolyglykoläther und daß durch die Gegenwart eines Benzolkerns der biologische Abbau erschwert wird.

Wie bei den anionaktiven interessiert auch bei den nichtionogenen Tensiden der Einfluß der Stellung der hydrophilen Gruppe am hydrophoben Molekülteil auf den biologischen Abbau. *Blankenship* und *Piccolini*¹⁵⁾

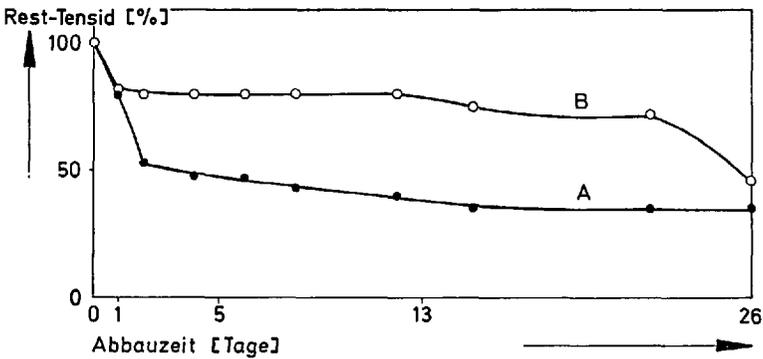


Abb. 58. Biologische Abbaubarkeit (Resttensidgehalt) geradkettiger (A) und verzweigter (B) Nonylphenolpolyglykoläther ⁶²⁾

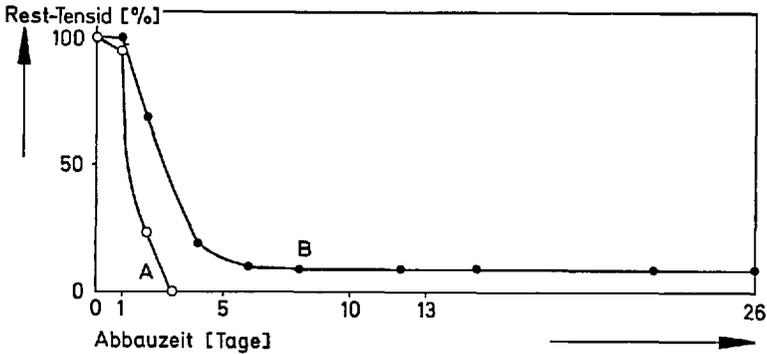


Abb. 59. Biologische Abbaubarkeit (Resttensidgehalt) geradkettiger Dodecylpolyglykoläther (A) und Dodecylphenolpolyglykoläther (B) ⁶²⁾

prüften zur Klärung dieser Frage den Abbau der Dodecyl-1, Dodecyl-4 und Dodecyl-6-polyglykoläther sowie der ortho- und para-Octylphenolpolyglykoläther. Danach wird in Übereinstimmung mit den Ergebnissen an stellungsisomeren Alkylbenzolsulfonaten durch die Wanderung der hydrophilen Gruppe vom Ende zur Mitte der Alkylkette und beim Übergang von der para- zur ortho-Verbindung die Abbaugeschwindigkeit verringert. Der von *Swisher*^{14b)} beim Abbau stellungsisomerer Alkylbenzolsulfonate erhaltene Befund wird an Alkyl- und Alkylphenolpolyglykoläther bestätigt: Der Abstand zwischen der hydrophilen Gruppe und dem äußersten freien Alkylkettenende ist für die Abbaugeschwindigkeit mitbestimmend. Weiterhin zeigt sich, daß auch bei nichtionogenen Tensiden der biochemische Angriff der Abwasserbakterien bei abbaubaren Derivaten mit einer Oxidation der hydrophoben Gruppe des Tensidmoleküls beginnt¹⁵⁾.

6. Literatur

- 1) *Adam, K. K., and H. L. Shute*: Trans. Faraday Soc. 34, 758 (1938).
- 2) *Adam, N. K.*: Proc. Roy. Soc. (London) A 101, 452, 516 (1922).
- 3) — Proc. Roy. Soc. (London) A 103, 676 (1923).
- 4) *Adam, W. K.*: The Physics and Chemistry of Surfaces. London 1941.
- 5) *Adamson, A. W.*: Physical Chemistry of Surfaces. New York: Interscience Publishers, Inc. 1960.
- 6) *Alexander, A. E., and P. Johnson*: Colloid Science. Oxford: Clarendon Press 1949.
- 7) — Nature 148, 752 (1941).
- 8) *Asinger, F., W. Berger, E. Fanghänel, K. R. Müller u. G. Richter*: J. Prakt. Chem. 22 [4], 153, 290 (1963); 23 [4], 89 (1964); 27 [4], 82 (1965).
- 9) — — J. Prakt. Chem. 2 [4], 233 (1955).
- 10) *Baldacci, R.*: Ann. Chim. (Rome) 40, 358 (1950).
- 11) *Bartholomé, E., u. K. Schäfer*: Melliand Textilber. 31, 487 (1950).
- 12) *Baumann, P.*: Vortrag auf dem IV. Int. Kongreß für Grenzflächenaktive Stoffe, Brüssel 1964.
- 13) *Baumgartner, F. N.*: Ind. Eng. Chem. 46, 1349 (1954).
- 14) *Baumgarten, P.*: Ber. Deut. Chem. Ges. 75, 977 (1942).
- 15) *Blankenship, F. A., and V. M. Piccolini*: Soap Chem. Specialties 39, Heft 12, 75, 181 (1963).
- 16) *Blaser, B.*: III. Int. Kongreß für Grenzflächenaktive Stoffe, Köln 1960, Bd. 1, S. 35.
- 17) *Bogan, R. H., and C. N. Sawyer*: Sewage Ind. Wastes 27, 917 (1955).
- 18) *Burnop, V. D. E., et H. J. Bunker*: Centre Belge Etude Doc. Eaux, Bull. Trimestr. CEBEDEAU 4, 262 (1960).
- 19) *Bury, C. R., and J. Browning*: Trans. Faraday Soc. 49, 209 (1953).
- 20) Chem. Ind. (Düsseldorf) 15, 539 (1963).
- 21) Chem. Ind. (Düsseldorf) 17, 505 (1965).
- 22) *Chwala, A.*: Tenside 1, 41 (1964).
- 23) *Clippinger, E.*: Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. 3, 3 (1964).

- 24) *Cohen, M.*: Mem. Serv. Chim. Etat (Paris) 36, 93 (1951).
- 25) *Corkill, J. M., J. F. Goodman, and R. H. Ottewill*: Trans. Faraday Soc. 57, 1627 (1961).
- 26) *Crabb, N. T., and H. E. Persinger*: J. Am. Oil Chemists' Soc. 41, 752 (1964).
- 27) *Cuny, K. H., u. K. L. Wolf*: Ann. Physik 17, 57 (1956).
- 28) *Davis, J. T., and E. K. Rideal*: Interfacial Phenomena. New York-London: Academic Press 1963.
- 29) *Denk, W., u. W. Frank*: Fette, Seifen, Anstrichmittel 65, 47 (1963).
- 30) *Douglas, H. W.*: J. Sci. Instr. 27, 67 (1950).
- 31) *Ekwall, P.*: J. Colloid Sci., Suppl. 1, 66 (1954).
- 32) *Elworthy, P. H., u. A. T. Florence*: Kolloid-Z. 195, 23 (1964).
- 33) *Euclen, A.*: Lehrbuch der chemischen Physik, Bd. 2. Leipzig 1949.
- 34) *Evans, A. C.*: J. Chem. Soc. I, 579 (1956).
- 35) *Fischer, W. K.*: Fette, Seifen, Anstrichmittel 63, 14 (1961).
- 36) — Fette, Seifen, Anstrichmittel 65, 37 (1963).
- 37) *Frank, W.*: In *K. Lindner*, Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe, Bd. 1, S. 892. Stuttgart 1964.
- 38) *Fuhs, G. W.*: Arch. Mikrobiol. 39, 374 (1961).
- 39) *Gaddum, J. H.*: Proc. Roy. Soc. (London) B 109, 114 (1932).
- 40) *Gershman, J. W.*: J. Phys. Chem. 61, 581 (1957).
- 41) *Götte, E.*: Tenside 1, 2 (1964).
- 42) — Fette, Seifen, Anstrichmittel 56, 583, 670 (1954).
- 43) — Kolloid-Z. 64, 327 (1933).
- 44) — In *K. Lindner*, Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe, Bd. 1, S. 936. Stuttgart 1964.
- 45) *Gray, F. W., J. F. Gerecht, and I. J. Krems*: J. Org. Chem. 20, 511 (1955); 26, 209 (1961).
- 46) *Greef, R. A., E. A. Setzkorn, and W. D. Leslie*: J. Am. Oil Chemists' Soc. 42, 180 (1965).
- 47) *Grieß, W.*: Fette, Seifen, Anstrichmittel 57, 24, 168, 236 (1955).
- 48) *Guastalla, J.*: J. Chim. Phys. 51, 583 (1954).
- 49) *Hagge, W.*: Fette, Seifen, Anstrichmittel 67, 205 (1965).
- 50) *Haney, P. D.*: J. Am. Water Works Assoc. 51, 1251 (1959).
- 51) *Harkins, W. D.*: The Physical Chemistry of Surface Films. New York 1952.
- 52) —, and *F. E. Brown*: J. Am. Chem. Soc. 41, 499 (1919).
- 53) *Hartley, G. S.*: Aqueous Solutions of Paraffin chain salts. Paris 1936.
- 54) *Heinerth, E.*: Tenside 3, 109 (1966).
- 55) *Heinz, H. J., u. W. K. Fischer*: Fette, Seifen, Anstrichmittel 66, 685 (1964).
- 56) *Hertz, H. G., u. M. D. Zeidler*: Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 68, 821, 907 (1964).
- 57) *Heß, K., W. Philippoff u. H. Kiessig*: Kolloid-Z. 88, 40 (1939).
- 58) *Heusch, R.*: III. Int. Kongreß für Grenzflächenaktive Stoffe, Köln 1960, Bd. 2, S. 85.
- 59) *Hollis, G. L.*: IV. Int. Kongreß für Grenzflächenaktive Stoffe, Brüssel 1964, Bd. A/II, 3.
- 60) *Hommelen, J. R.*: J. Colloid Sci. 14, 385 (1959).
- 61) *Hsiao, L., H. N. Dunning, and P. B. Lorenz*: J. Phys. Chem. 60, 657 (1956).
- 62) *Huddleston, R. L., u. R. C. Allred*: IV. Int. Kongreß für Grenzflächenaktive Stoffe, Brüssel 1964, Bd. C/VII, 11.
- 63) *Husmann, W.*: Seifen-Oele-Fette-Wachse 91, 123 (1965).
- 64) — IV. Int. Kongreß für Grenzflächenaktive Stoffe, Brüssel 1964, Bd. C/VII, 2.
- 65) —, *F. Malz u. H. Jendreyko*: Beseitigung von Detergentien aus Abwässern und Gewässern. Köln-Opladen: Westdeutscher Verlag 1963.

- 68) *Hutchinson, E.*: Trans. N. J. Acad. Sci. 71, 266 (1949).
- 67) *Huyser, H. W.*: III. Int. Kongreß für Grenzflächenaktive Stoffe, Köln 1960, Bd. 3, S. 295.
- 68) *Jelinek, Ch. F.*, and *R. L. Mayhew*: Textile Res. J. 24, 765 (1954).
- 69) *Kashiwagi, M.*: Bull. Chem. Soc. Japan 30, 193, 572 (1967).
- 70) *Kehren, M.*, u. *M. Rösch*: Fette, Seifen, Anstrichmittel 59, 1, 80 (1957).
- 71) — — Melliland Textilber. 37, 1194, 1308, 1421 (1956).
- 72) *Klevens, H. B.*: J. Am. Oil Chemists' Soc. 30, 74 (1953).
- 73) *Kling, W.*: Parfüm. Kosmetik 45, 1, 29 (1964).
- 74) —, u. *H. Lange*: SVF-Fachorgan 19, 162 (1964).
- 76) *Knight, J. D.*, and *R. House*: J. Am. Oil Chemists' Soc. 36, 195 (1959).
- 77) *Kölbel, H.*, u. *P. Kühn*: Angew. Chem. 71, 211 (1959); *P. Kühn*, Dissertation, Technische Universität Berlin 1959.
- 78) —, *D. Klamann* u. *P. Kurzendörfer*: Liebigs Ann. Chem. 632, 16 (1960); *P. Kurzendörfer*, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin 1959.
- 79) — — u. *V. Hopp*: III. Int. Kongreß für Grenzflächenaktive Stoffe, Köln 1960, Bd. D S. 173.
- 80) —, *P. Kurzendörfer* u. *C. Werner*: Tenside 4, 33 (1967); *C. Werner*, Dissertation, Technische Universität Berlin 1966.
- 81) — — u. *M. Zahiruddin*: Tenside 1, 7 (1964).
- 82) *Krämer, H.*: Dissertation, Techn. Hochschule Karlsruhe, 1958.
- 83) *Krüger, R.*: Jahrbuch für das Textil-Reinigungsgewerbe 1962 — Wäscherei und Chemischreinigung.
- 84) — Fette, Seifen, Anstrichmittel 66, 217 (1964).
- 85) *Kuriyama, K.*: Kolloid-Z. 181, 144 (1962).
- 86) *Kurzendörfer, P.*: Dissertation, Technische Universität Berlin 1966.
- 87) *Lange, H.*: Ulmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, Bd. II/1 (1961).
- 88) — III. Int. Kongreß für Grenzflächenaktive Stoffe, Köln 1960, Bd. 1, S. 279.
- 89) — Proceedings of the Second Int. Congress of Surface Activity, London 1957, Vol. 1, p. 295.
- 90) — Kolloid-Z. 182, 123 (1962).
- 91) — Kolloid-Z. 201, 131 (1965).
- 92) — Kolloid-Z. 153, 155 (1957).
- 93) — IV. Int. Kongreß für Grenzflächenaktive Stoffe, Brüssel 1964, Bd. B/IV, 1.
- 94) — In *K. Lindner*, Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe, Bd. 2, S. 1232. Stuttgart 1964.
- 95) — Fette, Seifen, Anstrichmittel 64, 457 (1962).
- 96) — Kolloid-Z. 163, 9 (1959).
- 97) *Langmuir, J.*: J. Am. Chem. Soc. 39, 1848 (1917).
- 98) *Lindner, K.*: Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe, Bd. 1 u. Bd. 2. Stuttgart 1964.
- 99) *Lingafelter, E. C.*, *O. L. Wheeler*, and *H. V. Tartar*: J. Am. Chem. Soc. 68, 1490 (1946).
- 100) *Longwell, J.*, and *W. D. Maniece*: Analyst 80, 167 (1955).
- 101) *Lottermoser, A.*, u. *F. Püschel*: Kolloid-Z. 63, 175 (1933).
- 102) *Ludlum, D. B.*: J. Phys. Chem. 60, 1240 (1956).
- 103) *Machemer, H.*: Angew. Chem. 64, 213 (1952).
- 104) — Melliland Textilber. 40, 56, 174 (1959).
- 105) *Mayhew, R. L.*, and *R. C. Hyatt*: J. Am. Oil Chemists' Soc. 29, 357 (1952).
- 106) *McBain, J. W.*, and *M. Taylor*: Ber. Deut. Chem. Ges. 43, 2, 321 (1910).
- 107) *McKinney, R. E.*, and *J. M. Symons*: Sewage Ind. Wastes 31, 549 (1959).
- 108) *Meerkamp van Embden, J.*: Dissertation, Universität Freiburg/Brsg. 1957.

- 109) *Miles, G. D., and L. Shedlovsky*: J. Phys. Chem. *48*, 57 (1944).
 110) — J. Phys. Chem. *49*, 71 (1945).
 111) *Milicevic, B.*: Helv. Chim. Acta *46*, 188 (1963).
 112) *Ter Minassian, et L. Saraga*: J. Chim. Phys. *52*, 80 (1955); J. Colloid Sci. *11*, 398 (1956).
 113) — — J. Chim. Phys. *52*, 181 (1955).
 114) *Moilliet, J. L., B. Collie, and W. Black*: Surface Activity. London: E. & F. N. Spon, Ltd. 1961.
 115) *Mukerjee, P., and K. J. Mysels*: J. Am. Chem. Soc. *77*, 2937 (1955).
 116) *Paquette, R. G., E. C. Lingafelter, and H. V. Tartar*: J. Am. Chem. Soc. *65*, 686 (1943).
 117) *Pethica, B. A.*: III. Int. Kongreß für Grenzflächenaktive Stoffe, Köln 1960, Bd. 1, S. 212.
 118) *Powney, J., and C. C. Addison*: Trans. Faraday Soc. *33*, 1243 (1937).
 119) *Preston, W. C.*: J. Phys. Chem. *52*, 84 (1948).
 120) *Püschel, F.*: Tenside *3*, 71 (1966).
 121) *Reinheckel, H.*: Tenside *3*, 174 (1966).
 122) *Rösch, M.*: Kolloid-Z. *147*, 79 (1956); *150*, 153 (1957).
 123) *Ruschenburg, E.*: Vom Wasser, Jahrbuch für Wasserchemie und Wasserreinigungstechnik, XXX. Band, S. 240, 1963.
 124) — Fette, Seifen, Anstrichmittel *65*, 810 (1963).
 125) *Saraga, L.*: Compt. Rend. *233*, 135 (1951).
 126) *Sawyer, C. N., and D. W. Ryckman*: J. New Engl. Water Works Assoc. *71*, 261 (1957).
 127) —, *R. H. Bogan, and I. R. Simpson*: Ind. Eng. Chem. *48*, 236 (1956).
 128) *Schick, M. J.*: J. Colloid Sci. *17*, 801 (1962).
 129) —, and *E. A. Beyer*: J. Am. Oil Chemists' Soc. *40*, 66 (1963).
 130) —, *S. M. Atlas, and F. R. Eirich*: J. Phys. Chem. *66*, 1326 (1962).
 131) — Nonionic Surfactants. New York: Marcel Dekker, Inc. 1967.
 132) *Schönfeldt, N.*: Oberflächenaktive Anlagerungsprodukte des Äthylenoxyds. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft 1959.
 133) *Schöllner, C.*: Melliand Textilber. *36*, 603 (1955).
 134) *Schwen, G.*: Tenside *2*, 65 (1965).
 135) *Seelich, F.*: Monatsh. Chem. *79*, 348 (1948).
 136) — Fette, Seifen, Anstrichmittel *48*, 15 (1941).
 137) *Shedlovsky, L.*: Ann. N. J. Acad. Sci. *49*, 279 (1948).
 138) — J. Colloid Sci. *4*, 25 (1949).
 139) *Shinoda, K., T. Nakagawa, B. Tamamushi, and T. Isemura*: Colloidal Surfactants. New York-London: Academic Press 1963.
 140) *Stachelberg, M. v., W. Kling, W. Benzal u. F. Wilke*: Kolloid-Z. *135*, 67 (1954).
 141) *Stauff, J.*: Kolloidchemie. Berlin-Göttingen-Heidelberg: 1960.
 142) —, u. *J. Rasper*: Kolloid-Z. *151*, 148 (1957).
 143) — Z. Physik. Chem., N. F. *10*, 24 (1957).
 144) — Z. Physik. Chem., Abt. A *183*, 55 (1938/1939).
 145) *Steinle, E. C., R. C. Myerly, and C. A. Vaih*: J. Am. Oil Chemists' Soc. *41*, 804 (1964).
 146) *Ströbele, R.*: Chem.-Ing.-Techn. *36*, 858 (1964).
 147) *Swisher, R. D.*: J. Am. Oil Chemists' Soc. *40*, 648 (1963).
 148) — J. Water Pollution Control Federation *35*, 877 (1963).
 149) — Soap Chem. Specialties *39*, Heft 2, 58 (1963).
 150) — Proc. Chem. Specialties Mfrs. Assoc. *87* (1963).

- 151) *Tischbirek, G.*: III. Int. Kongreß für Grenzflächenaktive Stoffe, Köln 1960, Bd. 1, S. 126.
- 152) *Traube, J.*: Liebigs Ann. Chem. 265, 27 (1891).
- 153) *Vath, A. C.*: Soap Chem. Specialties 40, Heft 2, 56 (1964); 40, Heft 3, 55 (1964).
- 154) *Van Voorst Vader, F.*: Trans. Faraday Soc. 56, 1078 (1960).
- 155) *Windhoff, J.*: Diplomarbeit, Technische Universität Berlin 1963.
- 156) *Winsor, P. A.*: Trans. Faraday Soc. 44, 463 (1948).
- 157) *Winter, W.*: Wasserwirtsch. — Wassertech. 12, 265 (1962).
- 158) *Wright, K. A., A. D. Abbott, V. Sivertz, and H. V. Tartar*: J. Am. Chem. Soc. 61, 549, 553 (1939).
- 159) *Wurzschnitt, B.*: Z. Anal. Chem. 130, 105 (1950).
- 160) *Zahiruddin, A. M.*: Diplomarbeit, Technische Universität Berlin 1962.
- 161) *Lange, H.*: Vortrag an den „Koloristischen Tagen“ des Vereins Ungarischer Chemiker im September 1965. Kolorisztikai Ertesitö 1965 / 11–12.

Eingegangen am 18. Oktober 1968

Eigenschaften und Strukturen thermotroper kristallin-flüssiger Zustände

Prof. Dr. H. Sackmann und Dr. D. Demus

Institut für Physikalische Chemie der Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), DDR

Dem Andenken an den im Jahre 1964 verstorbenen Physiker Prof. Dr. W. Maier gewidmet.

Inhalt

1. Einleitung und Historisches	349
2. Die chemischen Spezies	350
3. Polymorphie	353
4. Die Struktur der kristallin-flüssigen Zustände.....	358
a) Die Röntgenbeugung	358
b) Die Texturen	362
c) Optische und dielektrische Untersuchungen	367
d) Theorien der kristallin-flüssigen Zustände	374
e) Kalorisches und mechanisches Verhalten	376
5. Anwendungen und Ausblick	378
6. Literatur	380

1. Einleitung und Historisches

Die kristallin-flüssigen Stoffzustände besitzen eine strukturelle Ordnung zwischen derjenigen kristalliner Festkörper und den nur noch Nahordnung aufweisenden isotropen Flüssigkeiten. Man kennt viele kristallin-flüssige Zustände, die so niederviscos sind, daß sie jene äußeren Merkmale zeigen, die in dem Begriff „Flüssigkeit“ zusammengefaßt sind. Es gibt aber kristallin-flüssige Zustände mit hoher Viscosität und kristallähnlichem Habitus (Abb. 10) sowie glasartige Varianten. Es sind daher auch die Synonyme „flüssige Kristalle“, „anisotrope“ oder „mesomorphe Flüssigkeiten“ sowie „Mesophasen“ im Gebrauch.

Die Gesamtheit dieser Zustände kann man in zwei Gruppen einteilen: die *thermotropen kristallinen Flüssigkeiten* existieren in temperatur- und druckbestimmten Zustandsgebieten an meist organischen Stoffen und Stoffmischungen, während die *lyotropen kristallin-flüssigen Zustände* erst

durch die Mitwirkung eines Lösungsmittels zustande kommen, dessen Moleküle nicht dem Bauprinzip von Stoffen mit kristallin-flüssigen Modifikationen entsprechen. Die vorliegende Übersicht beschäftigt sich nur mit den thermotropen kristallin-flüssigen Zuständen; die lyotropen Systeme wurden erst kürzlich zusammenfassend behandelt ¹⁾.

Im Jahre 1888 beobachtete *Reinitzer* ²⁾ an Cholesterinacetat und Cholesterinbenzoat trübe Schmelzen, die erst bei reproduzierbaren höheren Temperaturen in klare Flüssigkeiten übergangen. *Lehmann*, dem die Substanzen zur weiteren Untersuchung überlassen wurden, erkannte die optische Anisotropie der Schmelzen und prägte den Begriff „Fließende Kristalle“ ³⁾. *Gattermann* synthetisierte einige Azoxyphenoläther, an denen *Lehmann* ähnlich trübe Schmelzen wie an den genannten Cholesterinderivaten konstatierte und sie als „krystallinische Flüssigkeiten“ bezeichnete ^{4,5)}. *Lehmann* postulierte eine parallele Anordnung der Moleküle als Ursache für die Anisotropie dieser Zustände.

Bereits früher hatten einige Autoren an Cholesterin-Derivaten auffällige Farberscheinungen ⁶⁾ und an Gemischen aus Ölsäure, Fetten und wäßrigen Alkalien die Bildung von sogenannten „Myelinen“ ⁷⁾ beobachtet, ohne die besonderen Eigenschaften dieser nach unserer heutigen Kenntnis kristallin-flüssigen Systeme zu erkennen.

Die ersten Ergebnisse von eingehenderen Untersuchungen an kristallinen Flüssigkeiten sind in Büchern von *Lehmann* ⁸⁾ und *Schenck* ⁹⁾ zusammengefaßt.

An neueren Darstellungen seien einige Artikel und zwei Bücher genannt, welche neben mehr oder weniger zusammenfassenden Übersichten auch spezielle Probleme abhandeln ¹⁰⁻¹⁵⁾.

2. Die chemischen Spezies

Bisher sind kristallin-flüssige Zustände fast nur aus dem Bereich der organischen Chemie bekannt. Insbesondere durch die Arbeiten *Vorländer's* wurde die langgestreckte weitgehend unverzweigte Molekülgestalt als Voraussetzung für das Auftreten kristallin-flüssiger Zustände erkannt ¹⁶⁾.

Beim Vorliegen von Einfachbindungen können infolge der gewöhnlich mehr oder weniger freien Drehbarkeit um die Bindungsachsen *Rotationsisomere* auftreten, die eine geknickte und damit für das Auftreten von kristallin-flüssigen Zuständen ungünstige Molekülgestalt besitzen. Starre π -Bindungssysteme begünstigen dagegen die gestreckte Molekülgestalt. Durch passende lineare Verknüpfung der in Tabelle 1 angegebenen Beispiele von aromatischen (a), anderen cyclischen (b) und linearen Gruppen (c) kann man Moleküle zusammensetzen, deren Struktur dem Bauprinzip der kristallin-flüssigen Substanzen entspricht. Die Mannigfaltigkeit des chemischen Aufbaues von Stoffen mit kristallin-flüssigen Eigenschaften ist daher außerordentlich groß (siehe Zusammenstellung ¹⁷⁾). Stoffe mit ausgedehnten π -Bindungssystemen besitzen im allgemeinen hohe, Stoffe mit überwiegend aliphatischen Molekülteilen gewöhnlich niedrigere Umwandlungstemperaturen.

Aus der Kennzeichnung der Verbindungen durch ihre Umwandlungstemperaturen in homologen Reihen zogen insbesondere *Weygand* 18) und *Gray* 12,10) wertvolle Schlüsse über den Einfluß des Molekülbaus für das Auftreten kristallin-flüssiger Zustände. *Gray* untersuchte außerdem systematisch den Einfluß von Substituenten auf die kristallin-flüssigen Eigenschaften der Substanzen. *Wiegand* 20,21) belegte durch mehrere Arbeiten die Notwendigkeit des ebenen Baues der Moleküle, während in neuester Zeit *Schubert* 22-24) an verschiedenartigen Heterocyclen und Cyclohexanderivaten kristallin-flüssige Zustände nachweisen konnte.

Tabelle 2

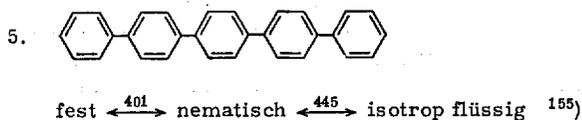
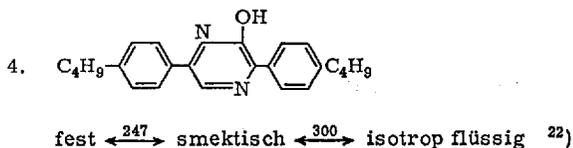
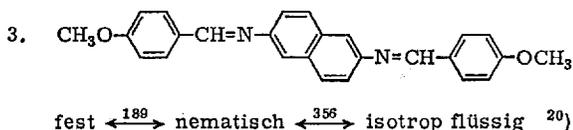
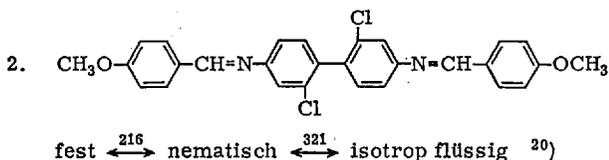
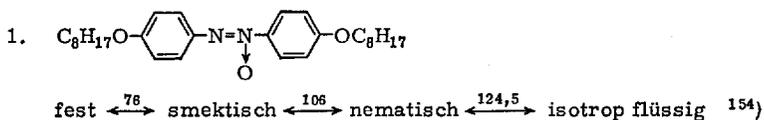
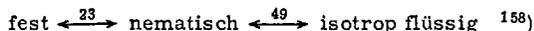
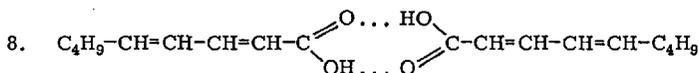
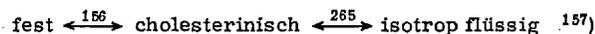
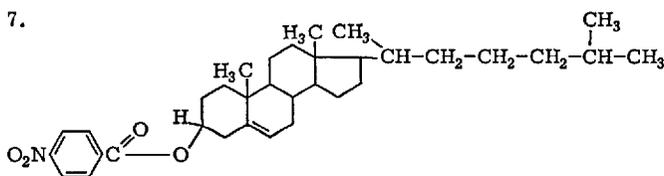
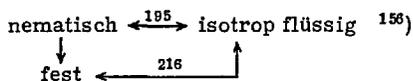
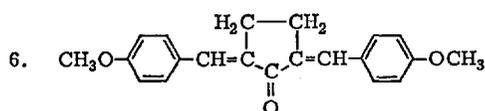


Tabelle 2 (Fortsetzung)



Aus der Beobachtung der molekularen chemischen Spezies kann als gemeinsames Merkmal aller Stoffe mit kristallin-flüssigen Eigenschaften eine mit der Formanisotropie verknüpfte starke molekulare *Anisotropie der Polarisierbarkeit* genannt werden. Die damit verbundene Dispersionswechselwirkung kann durch den Einfluß von permanenten und induzierten elektrischen Momenten der Molekeln noch modifiziert werden ^{25,26)}.

3. Polymorphie

Die Beobachtung der kristallin-flüssigen Zustände mit Hilfe von Heitzmikroskopen unter Verwendung polarisierten Lichtes führte zu einer allgemeinen Einteilung in drei Typen, die man heute allgemein als

nematische,
cholesterinische (oder cholesterische) und
smektische

zu bezeichnen pflegt. Diese Bezeichnungen wurden von *Friedel* ²⁷⁾ eingeführt (nach dem griech. *νήμα* = Faden, auf Grund fadenförmiger Dis-

kontinuitäten der Texturen, *σμηγμα* = Seife nach entsprechenden Texturen, die an Seifen vorkommen und den bei Cholesterin-Derivaten beobachteten Texturmerkmalen), der auch das mikroskopische Bild kristallin-flüssiger Zustände als „Textur“ bezeichnete.

Diese Einteilung wurde vertieft durch die Beobachtung *Vorländers*¹⁶⁾, daß mehrere kristallin-flüssige Modifikationen an ein und derselben Verbindung auftreten können (Polymorphie). Die Modifikationen gehen bei definierten Umwandlungstemperaturen ineinander über und können bei diesen Temperaturen im allgemeinen auch nebeneinander beobachtet werden.

Neben einer nematischen oder cholesterinischen Modifikation (oder auch ohne diese) können mehrere smektische Modifikationen an einer Verbindung beobachtet werden. Wie umfangreiche Untersuchungen ergaben, ist eine weitergehende Klassifikation der kristallin-flüssigen Modifikationen durch die Ermittlung ihrer Mischbarkeitsbeziehungen in binären Systemen möglich²⁸⁾. Es zeigte sich nämlich, daß auswählende Mischbarkeitsbeziehungen bestehen, die in einer *Mischbarkeitsauswahlregel* zusammengefaßt werden können: Alle kristallin-flüssigen Modifikationen der Komponenten, welche in binären Systemen durch eine

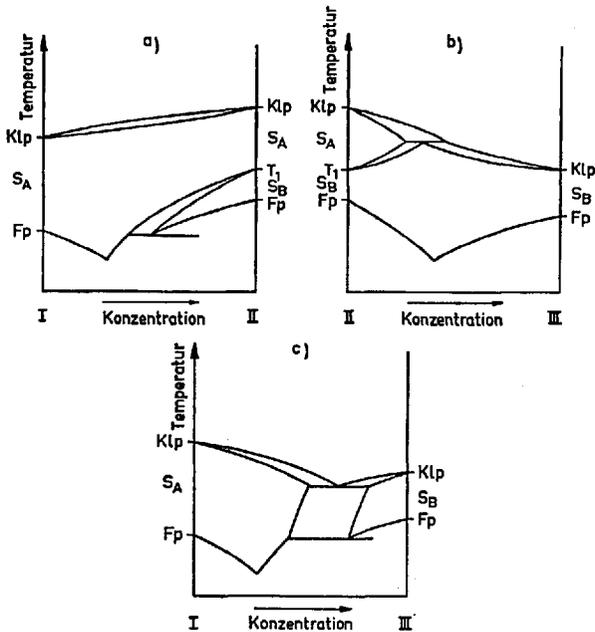


Abb. 1. Zuordnung kristallin-flüssiger Modifikationen durch Untersuchung der Mischbarkeit in binären Systemen

lückenlose Reihe von Mischphasen miteinander verbunden sind, können ohne Widerspruch mit einem gemeinsamen Symbol gekennzeichnet werden. Ohne Widerspruch bedeutet, daß in keinem Falle lückenlose Mischbarkeitsbeziehungen zwischen kristallin-flüssigen Modifikationen mit unterschiedlicher Kennzeichnung beobachtet wurden.

Die Abb. 1 demonstriert dies: a) Die durch ein Gebiet lückenloser Mischbarkeit verbundenen smektischen Modifikationen der Komponenten I und II erhalten die gemeinsame Kennzeichnung S_A . b) Entsprechend können die Modifikationen der Komponenten II und III mit S_B bezeichnet werden. c) Zwischen den Modifikationen S_A und S_B der Komponenten I und III kommt es nicht zur Ausbildung eines Gebietes lückenloser Mischbarkeit.

Durch systematische Mischbarkeitsuntersuchungen dieser Art an etwa 150 Substanzen in über 200 binären Systemen konnten die in Tabelle 3 verzeichneten Fälle von Polymorphie im kristallin-flüssigen Zustand nachgewiesen werden ²⁸⁻³²).

Tabelle 3

Klp		T_1	T_2	T_3	Zahl der beobachteten Fälle	
a)	is	n*)			über 1000	
	is	chol.*)			über 50	
b ₁)	is	S_A			über 50	
b ₂)	is	S_C			etwa 30	
c ₁)	is	n	S_A		etwa 30	
	is	chol.	S_A		7	
c ₂)	is	n	S_B		2	
c ₃)	is	n	S_C		etwa 30	
d ₁)	is	S_A	S_B		etwa 20	
d ₂)	is	S_A	S_C		etwa 25	
d ₃)	is	S_A	S_E		2	
d ₄)	is	S_C	S_B		4	
d ₅)	is	S_D	S_C		1	
e ₁)	is	n	S_A	S_B	etwa 10	
e ₂)	is	n	S_A	S_C	2	
e ₃)	is	n	S_C	S_B	1	
e ₄)	is	S_A	S_C	S_B	6	
e ₅)	is	S_A	S_D	S_C	1	
g)	is	n	S_A	S_C	S_B	4

Polymorphie im kristallin-flüssigen Zustand: is = isotrop flüssiger Zustand, n, chol. = nematischer bzw. cholesterinischer Zustand, s mit Index A,B,C,D,E = smektischer Zustand der speziellen Kennzeichnung A,B,C,D,E; Klp = Klärpunkt, T_1 , T_2 , T_3 = Umwandlungspunkte zwischen kristallin-flüssigen Modifikationen.

*) *Leclercq, Billard und Jaques* ¹⁶⁸⁾ untersuchten kalorimetrisch einige Substanzen, an denen 2 durch eine Umwandlung mit erstaunlich hoher Wärmetönung getrennte nematische bzw. cholesterinische Modifikationen auftreten sollen.

Zusammenfassend ergibt sich aus Tabelle 3 folgendes:

1. Alle nematischen und cholesterinischen Modifikationen bilden auf Grund ihrer Mischbarkeitsbeziehungen eine Gruppe. Die smektischen Modifikationen zeigen in keinem Fall mit nematischen oder cholesterinischen Modifikationen Gebiete lückenloser Mischbarkeit und können auf Grund ihres auswählenden Mischbarkeitsverhaltens in 5 Gruppen mit den vorläufigen Kennzeichnungen A, B, C, D, E unterteilt werden, so daß sich insgesamt 6 Gruppen ergeben.

2. Die kristallin-flüssigen Zustände der einzelnen Gruppen erscheinen temperaturabwärts stets in einer bestimmten Reihenfolge, von der bisher keine Abweichungen beobachtet wurden.

Im einzelnen findet man: Besitzt eine Substanz außer einer nematischen bzw. cholesterinischen Modifikation noch smektische Zustände, so treten letztere stets bei tieferen Temperaturen auf. Smektische Modifikationen der *Gruppe A* bilden gegenüber anderen smektischen Zuständen stets die Hochtemperaturform. Temperaturabwärts erscheinen sie demnach entweder aus isotropen oder aus nematischen bzw. cholesterinischen Schmelzen. Modifikationen der *Gruppe B* bilden gegenüber denjenigen der Gruppe C stets die Tieftemperaturform, während letztere wiederum als Tieftemperaturform gegenüber Modifikationen der Gruppe D fungieren.

Diese gesetzmäßige Reihenfolge im Auftreten der kristallin-flüssigen Zustände ist eine Folge ihrer strukturellen Ordnung (Abschnitt 4a und 4e).

Die Tabelle 3 ist keineswegs als abgeschlossen zu betrachten. Mit der Auffindung weiterer smektischer Modifikationen und weiteren Polymorphievarianten kann gerechnet werden. Eine Modifizierung der in Punkt 1 und 2 zusammengefaßten sonstigen Sachverhalte ist dagegen nicht zu erwarten.

Das Auftreten *kristallin-flüssiger Zustände in Mischungen* ist im wesentlichen in binären Systemen untersucht worden. Man kennt Systeme mit kristallin-flüssigen Mischphasen, bei denen keine, eine oder beide Komponenten über kristallin-flüssige Modifikationen verfügen.

Im ersten Falle kann es sich um das Auftreten „stabilisierter Zwischenphasen“¹⁶⁷⁾ handeln, die auf die Existenz nicht nachweisbarer instabiler (latenter) Modifikationen bei den reinen Komponenten zurückgeführt werden^{166,169)}. Von diesen instabilen Modifikationen gehen kristallin-flüssige Mischphasengebiete aus, die auf Grund der Stabilitätsverhältnisse anderer Phasengebiete gewöhnlich bei mittleren Konzentrationen als stabile kristallin-flüssige Mischphasengebiete nachweisbar sind (Abb. 2). Formal gehören auch die lyotropen kristallin-flüssigen Systeme, wie sie z.B. an wäßrigen Seifenlösungen beobachtet werden, hierher. Ferner wird von einigen Autoren, meist ohne nähere Begründung,

eine Verbindungsbildung der Komponenten in Betracht gezogen ³³⁾. Die entstandene intermediäre Verbindung soll dann im Gegensatz zu den reinen Komponenten kristallin-flüssige Eigenschaften besitzen.

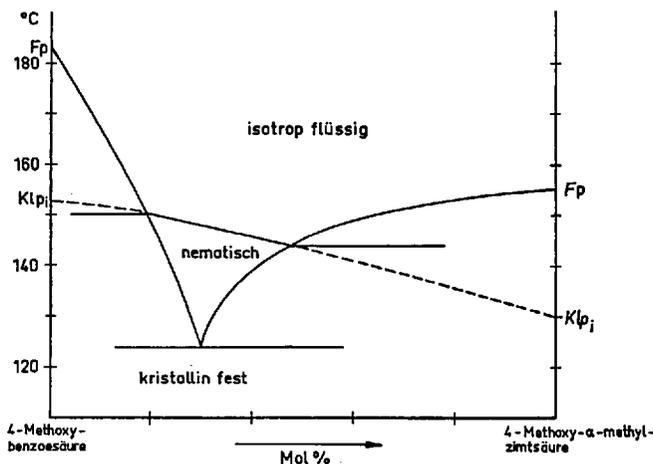


Abb. 2. Zustandsdiagramm eines binären Systems mit stabilisierter Zwischenphase 149)

Kristallin-flüssige Zustände zeigen für zugesetzte Stoffe organischer Natur eine gewisse Löslichkeit ³⁴⁾. Dabei wird die Löslichkeitsgrenze nach höheren Konzentrationen des gelösten Stoffes in dem Maße verschoben, in welchem die Molekülgestalt sich dem Bauprinzip der kristallinen Flüssigkeiten annähert.

Besitzt die Komponente mehrere kristallin-flüssige Modifikationen, so nimmt die Löslichkeit in diesen mit ihrer Reihenfolge temperaturabwärts ab. Die Löslichkeit in einem gegebenen System ist also im nematischen Zustand stets größer als im smektischen ^{35,36)}. Einige binäre Systeme der geschilderten Art zeigen Maxima in den Umwandlungskurven der kristallin-flüssigen Phasengebiete, und es treten auch intermediäre kristallin-flüssige Zustände anderer Art als an den reinen Komponenten auf ³⁵⁻³⁷⁾. Es liegt nahe, in solchen Fällen eine Verbindungsbildung zu vermuten ³⁵⁾.

An Systemen, deren beide Komponenten kristallin-flüssige Modifikationen zeigen, wurde die genannte Mischbarkeitsauswahlregel sowie die Systematik der kristallin-flüssigen Zustände erhalten ²⁸⁻³²⁾. Allein durch die Möglichkeit, je zwei Komponenten mit den in Tabelle 3 genannten Polymorphieverhältnissen zu kombinieren, ergibt sich eine große Vielfalt für das Auftreten von kristallin-flüssigen Mischphasengebieten.

Es werden jedoch noch weitere Besonderheiten beobachtet: Zwischenphasengebiete, die auf die Existenz latenter kristallin-flüssiger Modifikationen hinweisen¹⁶⁶; Minima in den Umwandlungskurven, die als Tendenz zu Entmischungsvorgängen angesehen werden können³⁸; Maxima in den Umwandlungskurven, die in manchen Fällen auf eine Verbindungsbildung hinzuweisen scheinen^{29,39}. Bisher ist es nicht gelungen, kristallin-flüssige Gebiete vollständiger Mischbarkeit zwischen salzartigen und nichtsalzartigen Substanzen nachzuweisen⁴⁰.

4. Die Struktur der kristallin-flüssigen Zustände

Die Abb. 3 zeigt die wesentlichen Merkmale der Molekülanordnungen der verschiedenen kristallin-flüssigen Zustände. Die langgestreckte Molekülgestalt und die dadurch bedingte zwischenmolekulare Wechselwirkung ergibt eine mehr oder weniger weitgehende Parallelordnung der Längsachsen der Moleküle. In nematischen Zuständen (Abb. 3a) ist diese Parallelordnung das einzige Orientierungsmerkmal. Die cholesterinischen Zustände sind eine Variante der nematischen. Die durch die Parallelordnung der Moleküle bedingte Vorzugsrichtung existiert nur innerhalb von parallelen Ebenen (Abb. 3b). Beim Fortschreiten in der zu diesen Ebenen senkrechten Richtung ändert sich die Vorzugsrichtung kontinuierlich, so daß eine verdrillte Struktur mit einer ∞ -zähligen Schraubenachse entsteht. Die Verdrillung ist die Folge einer vorhandenen molekularen Asymmetrie (optisch aktive Verbindungen).

In den smektischen Zuständen tritt meist zu der Parallelordnung noch eine Schichtung der Moleküle (Abb. 3c). Durch verschiedene Anordnung innerhalb der Schichten können die verschiedenen Polymorphievarianten des smektischen Zustandes entstehen.

In den folgenden Abschnitten werden Untersuchungen skizziert, die dieses Bild von der Struktur kristallin-flüssiger Zustände belegen und vertiefen.

Es ist häufig notwendig, homogen orientierte Proben zu verwenden. Die ausgezeichneten Richtungen sind dann im ganzen Volumen der Proben einheitlich festgelegt (flüssige Einkristalle), wodurch die Anisotropie der Eigenschaften quantitativ bestimmt werden kann. Solche Orientierungen erhält man im Magnetfeld^{12,13}, in elektrischen Feldern^{12,13}, an mikroskopischen Präparaten auch durch den Einfluß der vorher geriebenen Präparatgläser⁴¹ oder mechanische Einwirkung^{42,43}.

a) Die Röntgenbeugung

Die Abb. 4 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme von zwei smektischen Modifikationen, wie man sie nach dem Debye-Scherrer-Verfahren mit Zählrohrregistrierung erhält. Sämtliche kristallin-flüssigen Zustände ergeben eine geringere Zahl von Reflexen als Kristalle, was dem Verlust der dreidimensionalen Gitterbeziehungen entspricht.

Eigenschaften und Strukturen thermotroper kristallin-flüssiger Zustände

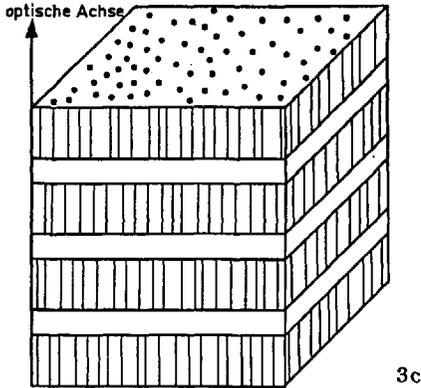
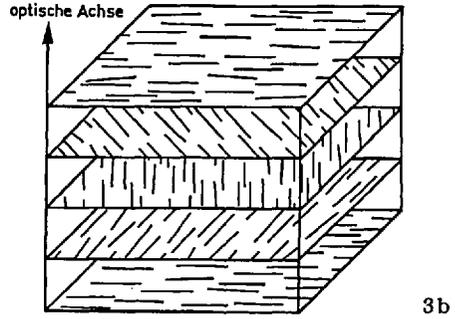
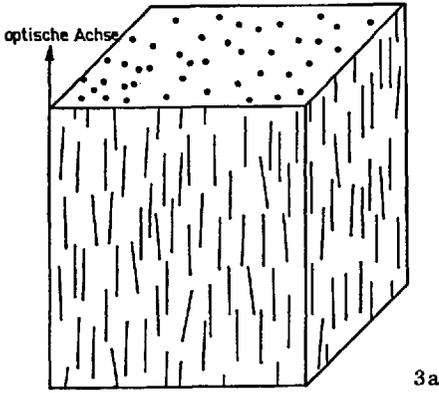


Abb. 3. Schematische Darstellung der Strukturen kristallin-flüssiger Zustände. a) nematischer; b) cholesterinischer; c) smektischer Zustand. Die eingezeichneten Striche deuten die Moleküllängsachse an. Wegen der Übersichtlichkeit sind in b) von dem kontinuierlich verdrillten Medium nur einzelne Ebenen dargestellt

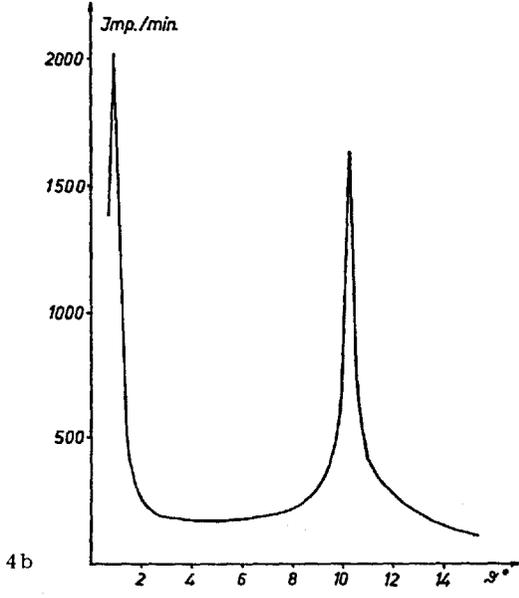
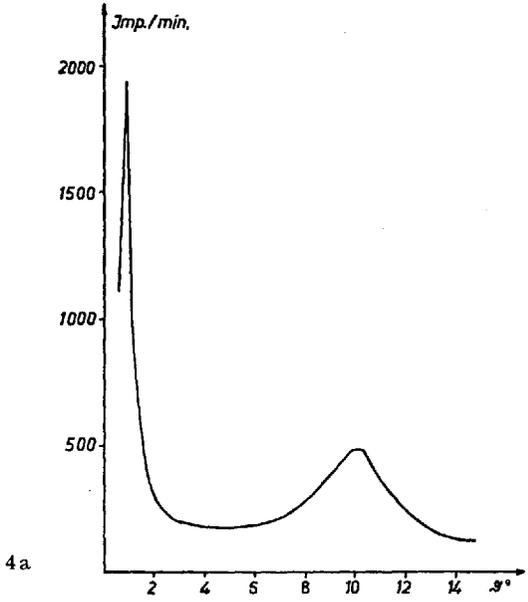


Abb. 4. Zählrohraufnahmen an nicht orientierten Proben: a) smektische A-Modifikation; b) smektische B-Modifikation

Nematische Flüssigkeiten zeigen diffuse Reflexe wie die isotropen Flüssigkeiten ⁴⁴⁻⁴⁶. Die Intensitätsmaxima zeigen lediglich gewisse Verschiebungen, die durch geringe Veränderungen in den zwischenmolekularen Abständen auf Grund der Parallelorientierung hervorgerufen werden. Durch Orientierung der Proben erhält man eine Aufspaltung der diffusen Reflexe ^{47,48}. Die Parallelordnung der Moleküle ist unvollständig und temperaturabhängig; durch Beugungsuntersuchungen an orientierten Proben kann man die mittleren Schwankungen der Orientierung der Moleküle um die Vorzugsrichtung ermitteln und den Ordnungsgrad (s. Abschnitt c) berechnen ⁴⁹.

Röntgenbeugungsdiagramme von *cholesterinischen Flüssigkeiten* ergeben keinen Hinweis auf die Verdrillung und entsprechen deshalb denen der nematischen Flüssigkeiten ^{42,45,50}.

Die Beugungsbilder der *smektischen Zustände* des Typs A zeigen (Abb. 4a) bei größeren Winkeln einen diffusen Reflex, der auf den mittleren Querabstand der Moleküle zurückzuführen ist und eine weitgehend statistische Verteilung der Moleküle innerhalb der Schichtebenen anzeigt. Bei kleinen Winkeln liegt ein relativ scharfer Reflex, der von der Anordnung der Moleküle in Schichten herrührt ^{46,48,51,52}. Nach der *Bragg*-schen Beziehung ergibt sich für die Schichtdicke ein Wert in der Größenordnung der Moleküllänge. Die an vielen Seifen gefundenen sog. neat-Modifikationen ⁵³ entsprechen den smektischen A-Modifikationen; allerdings sind die Moleküle in Doppelschichten angeordnet.

Die Röntgenogramme der smektischen B-Modifikationen zeigen einen scharfen engen und einen scharfen weiten Reflex (Abb. 4b). Das deutet auf eine Schichtstruktur mit noch nicht genau bekannter geordneter Verteilung der Moleküle innerhalb der Schichten hin ^{46,52}. An smektischen C-Modifikationen sind bisher keine Unterschiede gegenüber den A-Modifikationen gefunden worden. Die Strukturen dieser beiden Zustände dürften sich demnach sehr nahestehen. Vorläufige Untersuchungen ⁵² der smektischen D-Modifikationen weisen auf kubische Strukturen hin. An den smektischen E-Modifikationen werden neben dem Reflex bei kleinen Winkeln drei Reflexe bei großen Winkeln erhalten, was ebenfalls eine höhere Ordnung gegenüber den A- und C-Modifikationen anzeigt.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit der Reihenfolge der Modifikationen bei den Polymorphie-Varianten der Tabelle 3, so erkennt man, daß im allgemeinen die jeweiligen Tieftemperaturmodifikationen gegenüber den Hochtemperaturmodifikationen höher geordnete Zustände repräsentieren.

Eine Auswertung durch Fourier-Analyse wurde nur in wenigen Fällen an nematischen, cholesterinischen und smektischen A-Phasen vorgenommen ^{42,50,54}. Die ermittelten Verteilungsfunktionen ermöglichen genauere Angaben über Bau und Anordnung der Moleküle, bestätigen aber die eben genannten allgemeineren Strukturaussagen.

Bezüglich allgemeinerer Strukturtheorien, als deren Spezialfälle die hier dargestellten Strukturen abzuleiten sind, sei auf ⁵⁵⁾ verwiesen.

b) Die Texturen

Die Entstehung kristallin-flüssiger Modifikationen, insbesondere aus den isotropen Schmelzen, zeigt ähnliche Merkmale, wie sie bei der Kristallisation zu beobachten sind. Von *Keimen* ausgehend entstehen Wachstumsformen, deren häufige Instabilität an gegenseitigen spontanen Impfvorgängen gut zu beobachten ist. Die entstehenden Texturen zeigen eine große Mannigfaltigkeit. Bei der Beobachtung unter gewissen Bedingungen weisen sie jedoch Spezifitäten auf, die eine Zuordnung zu nematischen, cholesterinischen und smektischen Zuständen gestatten ^{27,28,56)}. Im folgenden werden einige häufiger auftretende Texturen erläutert, die an Präparaten zwischen Objektträger und Deckglas im polarisierten Licht zu beobachten sind.

Nematische Flüssigkeiten zeigen, besonders in etwas größeren Schichtdicken, oft eine Schlierentextur (Abb. 5). Die Vorzugsrichtung der Molekül-Längsachsen ist über größere Bereiche nicht einheitlich, sondern im

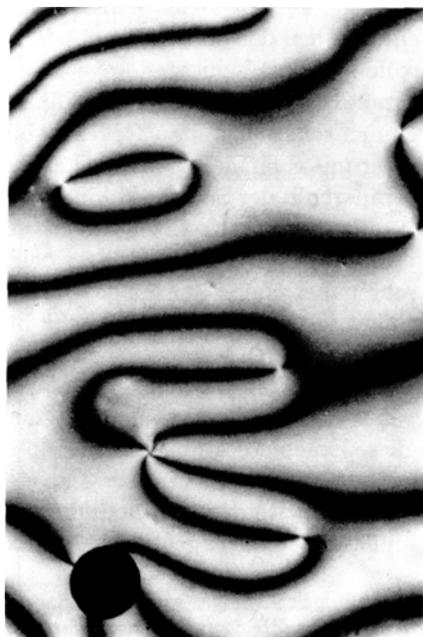


Abb. 5. Nematische Schlierentextur von 1,4-Bis(p-äthoxybenzal)-cyclohexanon. Gekreuzte Polarisatoren, $\times 120$

allgemeinen kontinuierlich veränderlich. An gewissen Stellen treten jedoch starke, diskontinuierliche Änderungen dieser Vorzugsrichtungen ein, die sich infolge der starken Ablenkung des Lichtes an diesen Stellen als Fäden zu erkennen geben ^{13,27,57,58,59}. Besonders in dünnen Schichten kann der Effekt der Ausrichtung der Flüssigkeiten durch die Wände vorherrschend sein, und man erhält bei nicht vorbehandelten Gläsern eine marmorierte Textur (Abb. 6), die starke Schwankungen der Vorzugsrichtung anzeigt. Durch definiertes Reiben der Glasscheiben in einer Richtung ⁴¹ oder durch sehr sorgfältiges Reinigen ^{27,13,57} erhält man homogene Schichten mit einheitlicher Orientierung in der ganzen Ausdehnung; im ersten Fall steht die optische Achse parallel, im zweiten Fall senkrecht zu den Begrenzungsflächen.

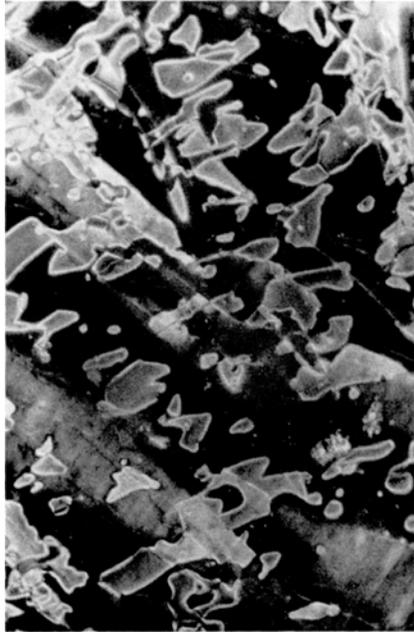


Abb. 6. Nematische marmorierte Textur von Di-p-n-pentyloxy-azoxybenzol. Gekreuzte Polarisatoren, $\times 120$

Infolge der verdrehten Struktur zeigen *cholesterinische Flüssigkeiten* Besonderheiten. So erscheinen oft mehr oder weniger gut ausgeprägte Fokalkegelschnitt-Texturen ^{13,27,60} (Abb. 7), die ein Ausdruck der

Existenz bevorzugter Flächen in diesen Flüssigkeiten sind. Bei einheitlicher Orientierung der optischen Achse erhält man die Ebenentextur ²⁷⁾, deren außergewöhnliche optische Eigenschaften in Abschnitt 4c erläutert werden.

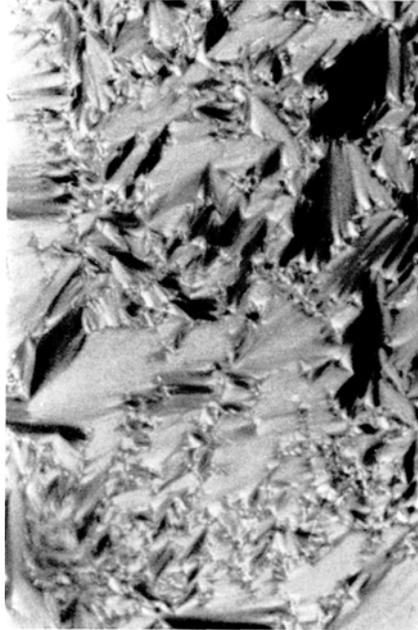


Abb. 7. Cholesterinische Fokalkegelschnitt-Textur von 1,4-Bis-(p-äthoxybenzal)-3-methylcyclohexanon. Gekreuzte Polarisatoren, $\times 200$

Die *smektischen A-Modifikationen* treten oft ebenfalls in Varianten der Fokalkegelschnitt-Textur auf. *Friedel* ^{27,61)} deutete diese Textur bereits vor der Durchführung von Röntgenstrukturuntersuchungen als Folge einer ausgeprägten Schichtstruktur. Darüber hinaus konnte er die Krümmung der Molekülschichten nachweisen und zeigen, daß als Folge von Diskontinuitäten der Struktur optisch wahrnehmbare Ellipsen und Hyperbeln in konfokaler Anordnung entstehen (s. Abb. 8) ^{27,62,63)}. Verschiebt man die Gläser eines mikroskopischen Präparates, so kann sich ein flüssiger „Einkristall“ bilden, dessen optische Achse senkrecht zu den Begrenzungsflächen steht ²⁷⁾. Die Krümmung der Schichten ist dann aufgehoben. Auf sehr sauberen Glasscheiben oder frisch gespaltenem



Abb. 8. Fokalkegelschnitt-Textur der smektischen A-Modifikation von 4,4'-Azoxybenzoesäure-di-äthylester. Gekreuzte Polarisatoren, $\times 120$

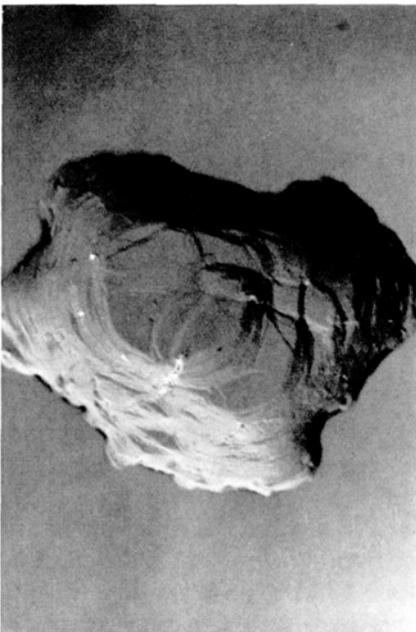


Abb. 9. Stufentropfen der smektischen A-Modifikation von 4,4'-Azoxyzimtsäure-di-n-propylester. Gekreuzte Polarisatoren, $\times 120$

Glimmer können ohne Deckglas Stufentropfen ^{27,64} (Abb. 9) entstehen, die einen direkten Hinweis auf die Schichtstruktur der A-Modifikationen liefern.

Die *smektischen B-Modifikationen* bilden Texturen mit optisch homogenen Mosaikflächen (Abb. 10) ^{28,56}. Das Auftreten von Stufentropfen zeigt die Schichtstruktur an. Im Unterschied zu den A-Modifikationen sind gekrümmte Schichten instabil. Nach Einstellung des Gleichgewichtes liegen nur noch ebene Schichten vor.

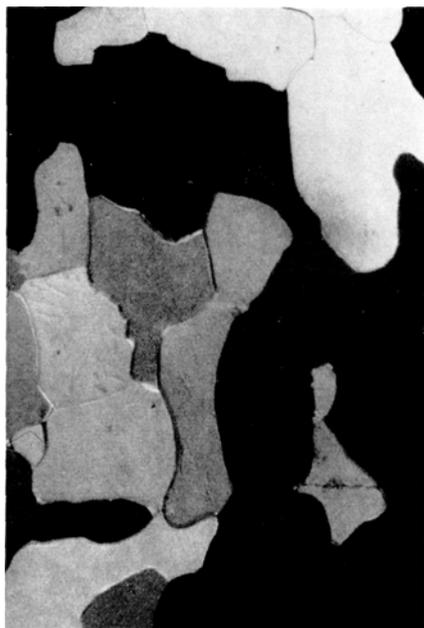


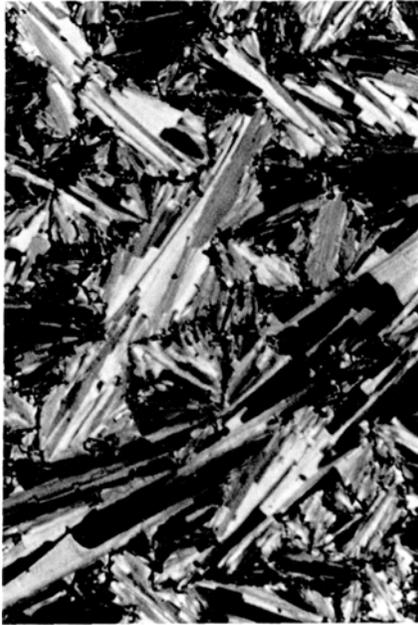
Abb. 10. Mosaiktextur der smektischen B-Modifikation von 4-(n-Propylmercaptobenzal)-aminoazobenzol. Gekreuzte Polarisatoren, $\times 120$

Die *smektischen C-Modifikationen* ^{28,56,65} zeigen eine enge Verwandtschaft zu den A-Modifikationen. Es können Stufentropfen sowie Fokalkegelschnitt-Texturen mit eigentümlichen Unterbrechungen (Abb. 11) auftreten; mit zunehmender Feinheit der einzelnen Bezirke kommt man zu mikroskopisch nicht mehr auflösbaren Bildern mit schlierenartigen Gebilden (smektische Schlierentextur). In einigen Fällen kann man die C-Modifikationen, ähnlich wie nematische Flüssigkeiten, an geriebenen

Glasscheiben orientieren ⁶⁶⁾. Dieser Effekt sowie das Auftreten der Schliere-
textur sind vermutlich durch eine relativ niedrige Viscosität bedingt.

Die *smektischen D-Modifikationen* ³²⁾ können für kurze Zeit in einer
doppelbrechenden Textur erscheinen, die derjenigen der B-Modifikationen
ähnlich ist. Meist jedoch erhält man eine isotrope Textur, die bei konosko-
pischer Beobachtung keine Interferenzfigur ergibt und bei langsamer
Temperaturänderung in Form von Vier- oder Sechsecken aus der smektischen
C-Modifikation entsteht (Abb. 12). Eine isotrope kristallin-flüssige
Modifikation ist sonst nur an den lyotropen kristallin-flüssigen Systemen
(„viscous isotropic phase“) bekannt ⁶⁷⁾.

An den *smektischen E-Modifikationen* ist gewöhnlich eine wenig spezi-
fische Textur zu beobachten, die bisher nicht näher untersucht wurde.



c) Optische und dielektrische Untersuchungen

Homogen orientierte kristallin-flüssige Präparate verhalten sich wie
einachsige Kristalle und zeigen bis auf einige Ausnahmen optische und
dielektrische Anisotropie. Bei den nematischen und den smektischen

Zuständen (außer den D-Modifikationen) fällt die optische Achse mit der Vorzugsrichtung der Moleküllängsachsen, die zugleich die Richtung größter Polarisierbarkeit ist, zusammen.

Deshalb wird Licht, dessen E-Vektor parallel zur optischen Achse schwingt (außerordentlicher Strahl mit dem Brechungsindex n_e) stärker gebrochen als Licht mit senkrecht zur optischen Achse schwingendem E-Vektor (ordentlicher Strahl mit dem Brechungsindex n_o). Es gilt $\Delta n = n_e - n_o > 0$, d.h. positive Doppelbrechung (Stäbchendoppelbrechung ⁶⁸⁾). Bei cholesterinischen Flüssigkeiten steht die optische Achse senkrecht zur Vorzugsorientierung der Moleküllängsachsen, deshalb gilt $\Delta n = n_e - n_o < 0$, d.h. negative Doppelbrechung (lamellare Doppelbrechung ⁶⁹⁾).

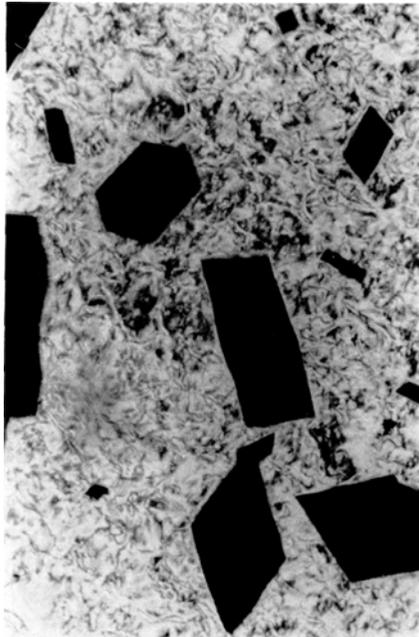


Abb. 12. Entstehen der Modifikation smektisch D aus smektisch C der 4'-n-Hexadecyloxy-3'-nitrodiphenyl-4-carbonsäure. Gekreuzte Polarisatoren, $\times 120$

In Abb. 13 sind repräsentative Beispiele für die an kristallin-flüssigen polymorphen Stoffen beobachtete ⁷⁰⁾ Temperaturabhängigkeit der Brechungsindices dargestellt. Die Existenzbereiche der verschiedenen kristallin-flüssigen Modifikationen sind an den Umwandlungstemperaturen durch deutliche Sprünge abgegrenzt. Die bisher an zwei Substanzen gefundenen D-Modifikationen sind optisch isotrop, was mit den Ergebnissen der bisherigen Röntgenuntersuchungen (Abschnitt 4 b) in Einklang steht. Bisher ungeklärt ist die dicht unterhalb des Klärpunktes cholesterinischer Zustände beobachtete optische Isotropie ^{12,70)}.

Eigenschaften und Strukturen thermotroper kristallin-flüssiger Zustände

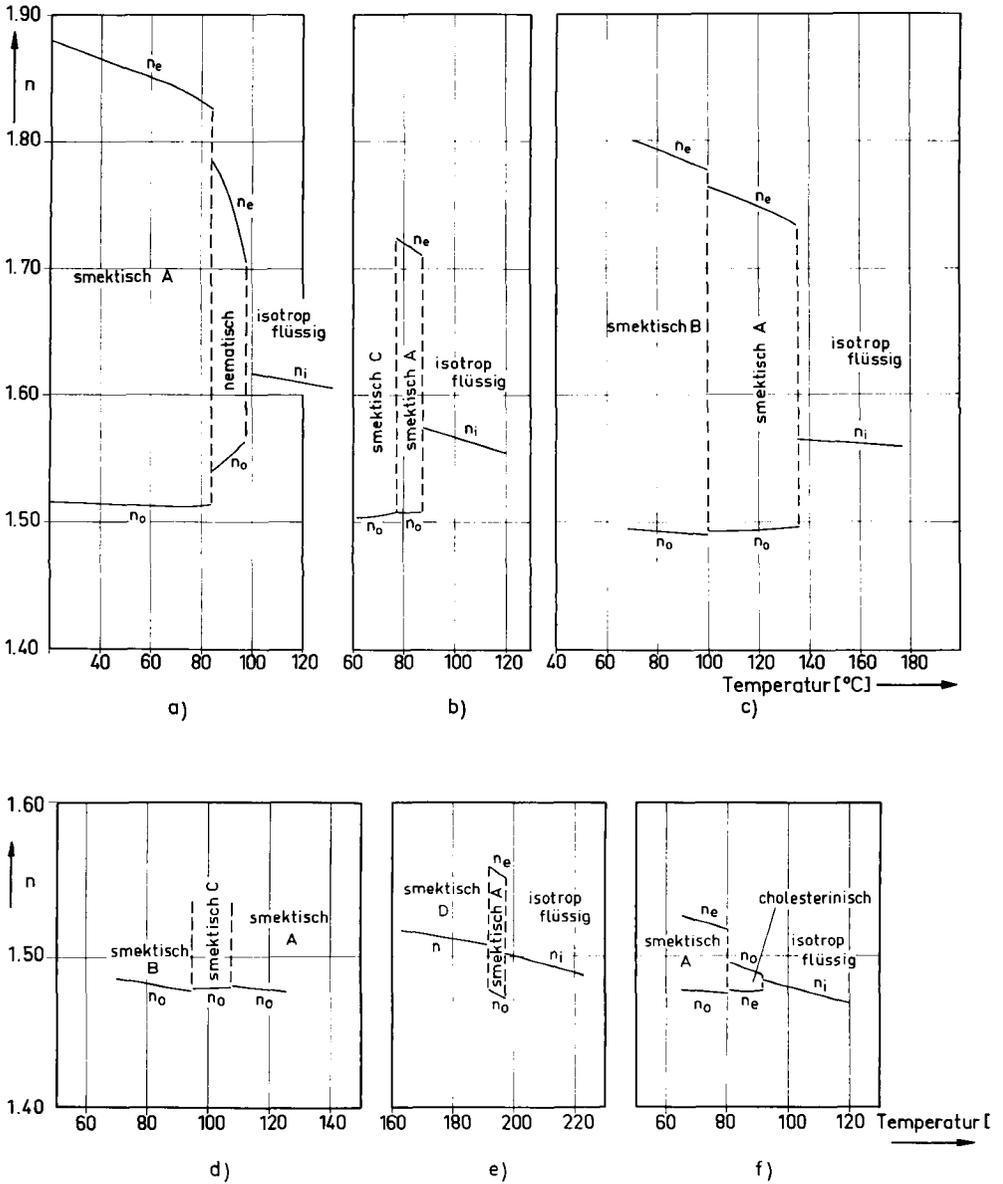


Abb. 13. Brechungsindices bei $\lambda = 546 \text{ nm}$: a) Äthoxybenzal-4-amino- α -methylzimsäure-n-butylester, b) 4,4'-Azoxy- α -methylzimsäure-di-n-undecylester, c) 4-n-Octyloxybenzal-4-aminozimsäure-n-amyloxyester, d) 4-n-Dodecyloxybenzal-4-aminozimsäure-n-amyloxyester, e) 4'-n-Hexadecyloxy-3'-nitrodiphenyl-4-carbonsäure, f) n-Decansäure cholesteryloxyester

Die Brechung bzw. Doppelbrechung ist mit der Dichte und mit der Güte der Parallelordnung der Moleküle verknüpft, die durch den Ordnungsgrad S beschrieben werden kann ⁷¹⁾.

$$S = 1 - \frac{3}{2} \overline{\sin^2 \Theta}$$

In der Mittelwertbildung kommt zum Ausdruck, daß die Winkel Θ der Moleküllängsachsen mit der Vorzugsrichtung Schwankungen unterworfen sind. Bei vollkommener Parallelordnung aller Moleküle gilt $S = 1$. Bei homogen orientierten Proben ist die Vorzugsrichtung eine auch makroskopisch ausgezeichnete Achse (z.B. Magnetfeldrichtung), während sie bei nicht homogenen Proben nicht ortsfest ist. Der Ordnungsgrad S nimmt mit der Temperatur in nematischen und vermutlich auch cholesterinischen Zuständen stark, in smektischen geringfügiger ab. Deshalb beobachtet man an nematischen Zuständen eine stärkere, an den smektischen Zuständen eine geringere (wesentlicher durch die Dichteänderungen bedingte) Temperaturabhängigkeit von Brechung bzw. Doppelbrechung.

Orientierte Proben nematischer Flüssigkeiten gestatten die Messung der Hauptdielektrizitätskonstanten (DK) ϵ_1 in Richtung der optischen Achse (Magnetfeldrichtung) und ϵ_2 senkrecht dazu und damit die Ermittlung der Anisotropie $\Delta \epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_2$ ⁷²⁻⁸²⁾. Die ϵ_1 und ϵ_2 hängen von der Verschiebungspolarisation und der Dipolorientierungspolarisation ab, welche wesentlich durch den Ordnungsgrad bestimmt werden. Mit einer erweiterten Onsager-Theorie ⁸³⁾ erhält man für die Suszeptibilitäten folgende Beziehungen:

$$\sigma_1 = \frac{\epsilon_1 - 1}{4\pi} = N_n h F \left\{ \bar{\alpha} + \frac{2}{3} \Delta \alpha S + F \frac{\mu^2}{3kT} [1 - (1 - \cos^2 \beta) S] \right\}$$

$$\sigma_2 = \frac{\epsilon_2 - 1}{4\pi} = N_n h F \left\{ \bar{\alpha} - \frac{1}{3} \Delta \alpha S + F \frac{\mu^2}{3kT} [1 + \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \beta) S] \right\}$$

Es bedeuten $\bar{\alpha} = \frac{1}{3} (\alpha_1 + 2 \alpha_q)$ mit den molekularen Polarisierbarkeiten α_1 und α_q , in der Richtung bzw. quer zu den Moleküllängsachsen; $\Delta \alpha = \alpha_1 - \alpha_q$; $\bar{\epsilon} = \frac{1}{3} (\epsilon_1 + 2 \epsilon_2)$. $N_n = \frac{N_L \cdot \rho}{M}$ mit der Loschmidtschen Zahl N_L , der Dichte ρ und der Molmasse M , sowie den Faktoren h , F der Onsager-Theorie, welche das innere Feld charakterisieren. Das Gesamtdipolmoment bildet mit der Moleküllängsachse den Winkel β .

Wie man sieht, enthalten die ersten beiden Glieder der Beziehungen den von den Polarisierbarkeitseigenschaften der Moleküle und vom Ordnungsgrad abhängigen Anteil (Verschiebungspolarisation), während

die dritten Glieder jeweils den Orientierungsanteil in Abhängigkeit vom Ordnungsgrad und den Längs- bzw. Querkomponenten des Dipolmoments angeben. Je nach der Größe von Verschiebungs- und Orientierungsanteil kann gelten:

$$\sigma_1 > \sigma_2, \text{ d.h. } \varepsilon_1 - \varepsilon_2 > 0 \quad (\text{positive DK-Anisotropie})$$

$$\sigma_1 < \sigma_2, \text{ d.h. } \varepsilon_1 - \varepsilon_2 < 0 \quad (\text{negative DK-Anisotropie})$$

Eine positive DK-Anisotropie beobachtet man bei Stoffen mit geringer Querkomponente des Dipolmoments, z. B. Azophenoläthern^{75,79}, während man eine negative DK-Anisotropie an Stoffen mit starker Querkomponente des Dipolmoments wie Azoxyphenoläthern^{72,73,74} findet.

Im Bereich der *Mikrowellenfrequenzen* ist auch bei letzteren die DK-Anisotropie infolge des Ausfalls der Orientierungspolarisation positiv^{80,81}. Die beiden Werte ε_1 und ε_2 erleiden eine charakteristische Dispersion (Abb. 14). Sie ist bedingt durch die Gleichgewichtseinstellung des um die Längsachse drehenden Quermomentes der mit dem Molekül starr verbundenen Azoxy-Gruppe, sowie der um die para-Bindungen des Mittelteils innermolekular drehbaren Momente der Alkoxygruppen. Sowohl im nematischen als auch im isotrop-flüssigen Bereich erhält man Relaxationszeiten von etwa 10^{-11} sec. Dagegen ist die Einstellung des Längsmomentes der Azoxy-Gruppe durch Drehung um die Querachsen in nematischen Zuständen stark behindert (Relaxationszeit ca. 10^{-8} sec.) Das ergibt für ε_1 eine zusätzliche Dispersionsstufe (vgl. Abb. 14), die bei ε_2 fehlt^{73,80,81,84}.

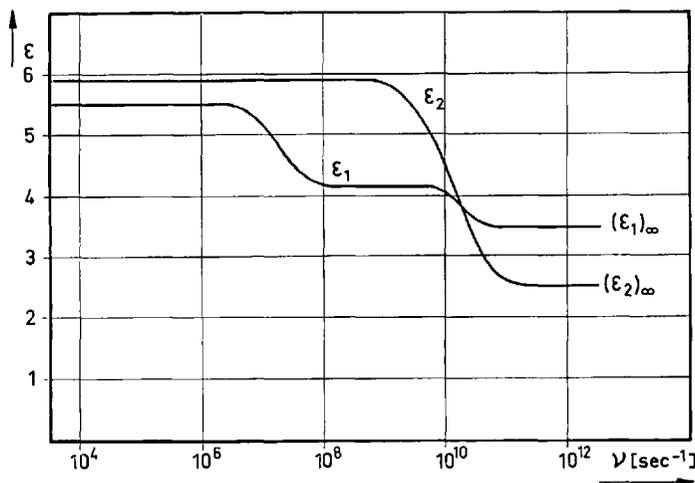


Abb. 14. Frequenzabhängigkeit der Hauptdielektrizitätskonstanten von Azoxyanisol, nach⁸⁴) schematisch

Bei den Azophenoläthern ist sie infolge eines fehlenden mit dem Molekül starr verbundenen Dipolmoments nicht vorhanden ⁷⁹⁾, und man findet für ϵ_1 und ϵ_2 nur die auch im isotrop-flüssigen Gebiet auftretenden hochfrequenten Dispersionsstufen (Debye-Relaxation).

Von den smektischen Zuständen ist bisher nur die C-Modifikation des 4,4'-Di-n-heptyloxyazoxybenzols untersucht worden ^{74,80)}. Man findet auch hier die niederfrequente Dispersionsstufe für ϵ_1 und im Mikrowellengebiet die hochfrequenten Dispersionsstufen wie im nematischen und isotrop-flüssigen Zustand. Die Relaxationszeit ist gegenüber dem nematischen Zustand etwas erhöht.

Das optische und hochfrequente dielektrische Verhalten der nematischen Zustände ist damit im wesentlichen geklärt. In Wechselfeldern niedriger Frequenz und im statischen elektrischen Feld werden dagegen Phänomene beobachtet, die im einzelnen noch nicht gedeutet sind. Neben einer durch die dielektrische Anisotropie bedingten Ausrichtung treten Strömungen auf, die vermutlich in einer von Verunreinigungen beeinflussten Ionenbildung ⁸⁵⁾ ihren Ursprung haben. In dünnen nematischen Schichten können sich in niederfrequenten Feldern regelmäßige Muster bilden ⁸⁶⁻⁹²⁾. Wahrscheinlich hängen sie mit den Strömungen zusammen, denn in Präparaten mit einem vertikalen Temperaturgefälle ⁵⁹⁾ sowie im Ultraschallfeld ⁹³⁾ erhält man ähnliche Muster. Andererseits wird vermutet ^{94,95)}, daß die Muster auf ferro-elektrische Eigenschaften dünner nematischer Schichten hinweisen. Ferro-elektrisches Verhalten kann man auch aus dem Auftreten von Hysterese und sehr großen DK-Werten in niederfrequenten Feldern schließen ^{87,94-95)}, während die Untersuchung in hochfrequenten elektrischen Feldern ⁷²⁻⁸²⁾ dieses Verhalten nicht bestätigt.

Der für die quantitative Beschreibung des nematischen Zustandes wichtige Ordnungsgrad kann aus den diamagnetischen Suszeptibilitäten ^{97,98)}, den Brechungsindices ^{97,99)}, dem UV- und dem Infrarotdichroismus ^{97,100,101)}, Protonenresonanzen ^{97,102)} und Röntgenbeugungsuntersuchungen ⁴⁹⁾ bestimmt werden. Abb. 15 zeigt die nach verschiedenen Methoden bestimmten Ordnungsgrade von Azoxyanisol.

Die aus den eben skizzierten Untersuchungen hervorgehende Kenntnisse über die Struktur nematischer Phasen können sicher auch auf cholesterinische Zustände übertragen werden. Einer besonderen Betrachtung bedarf noch die aus der molekularen Asymmetrie bei optisch aktiven Verbindungen hervorgehende Verdrillung der Vorzugsorientierung der Moleküllängsachsen. Sie zeigt sich insbesondere am optischen Verhalten.

Cholesterinische Phasen zeigen in der Ebenentextur ein hohes Drehvermögen für die Schwingungsebene linear polarisierten Lichtes. Es kommen Werte von über 10000 Grad pro mm vor ¹⁰³⁾. Sie übersteigen bei weitem die Werte der Drehung an Lösungen optisch aktiver Substanzen. Die Untersuchung der Rotationsdispersion zeigt, daß es schmale Wellenlängengebiete gibt, in welchen nach Durchlaufen hoher Drehwerte eine Inversion des Drehsinnes auftritt (Abb. 16). In diesen Gebieten, welche

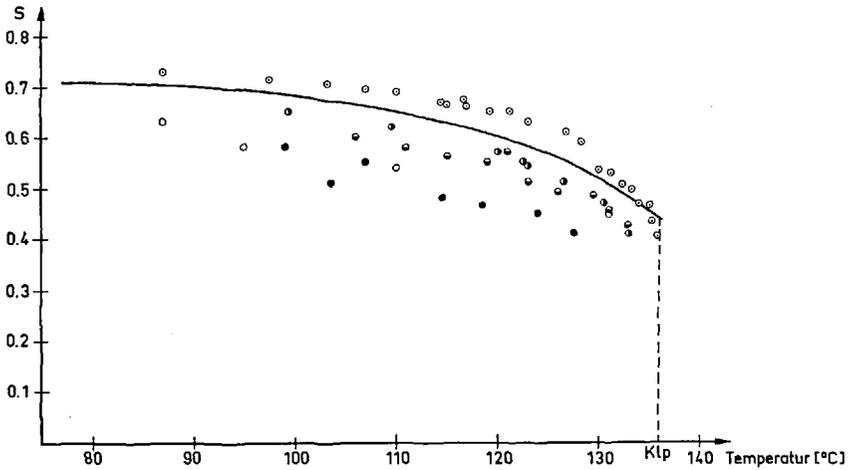


Abb. 15. Ordnungsgrad von Azoxyanisol, nach ⁸²⁾: ● = UR-Spektrum, ○ = UV-Spektrum, ◐ = diamagnetische Suszeptibilität, ●◐ = Brechungsindices bei 546 nm, ⊙ = Protonenresonanz. Ausgezogen die nach der Theorie ²⁶⁾ berechnete Kurve

bei normalen optisch-aktiven Systemen Absorptionsgebiete darstellen, findet bei cholesterinischen Zuständen eine starke Reflexion statt. Bei Einstrahlung linear polarisierten Lichtes in Richtung der Verdrillungsachse (Abb. 3b) stellt man fest, daß eine zirkular-polarisierte Welle das Medium ungehindert passiert, während die andere ohne Umkehr des Drehsinnes total reflektiert wird ^{27,104-106}).

Die Vorzugsrichtung der *Moleküllängsachsen* schraubt sich im cholesterinischen Medium um die optische Achse mit einer Ganghöhe p , d. h. im Abstand p sind die übereinanderliegenden Schichten um 360°

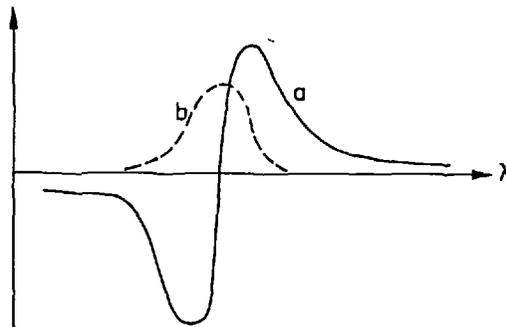


Abb. 16. Rotationsdispersion (Kurve a) und Zirkulardichroismus (Kurve b) des cholesterinischen Zustands

gegeneinander verdreht und damit gleichwertig. An orientierten keilförmigen Präparaten machen sich die jeweils um 180° gegeneinander verdrehten Schichten als sog. *Grandjeansche Ebenen* ¹⁰⁷⁾ optisch bemerkbar, aus denen die Ganghöhe p , die in der Größenordnung einiger nm liegt, bestimmt werden kann ^{108,109)}. Durch Beugungsuntersuchungen mit Laser-Strahlung ist es ebenfalls gelungen, p zu messen ¹¹⁰⁾. An einigen Cholesterin-Derivaten zeigte sich dabei eine bemerkenswerte Temperaturabhängigkeit von p . Mit steigender Temperatur nimmt der Wert von p zu, geht vermutlich durch ∞ und fällt wieder ab ¹¹⁰⁾. Für $p \rightarrow \infty$ zeigten die Substanzen nematisches Aussehen ¹¹⁰⁾, der Brechungsindex scheint jedoch keine Anomalie zu besitzen ¹¹¹⁾. Bei früheren Untersuchungen an anderen Substanzen war praktisch keine Temperaturabhängigkeit von p gefunden worden ¹⁰⁹⁾.

Eine elektromagnetische Theorie der optischen Eigenschaften der cholesterinischen Zustände kann die gefundenen Phänomene der Drehung und der Inversion sowie der Reflexion deuten ¹¹²⁾. Die Theorie ist inzwischen mehrfach bestätigt ^{113–116)} und auch verfeinert ¹¹⁷⁾ worden.

Nematische Flüssigkeiten werden durch einen geringen Zusatz von optisch aktiven Stoffen cholesterinisch ^{27,113,114)}. Da mit steigendem Zusatz des optisch aktiven Stoffes die Ganghöhe p geringer wird, ist bezeichnenderweise das Drehungsvermögen der Konzentration der optisch aktiven Komponente umgekehrt proportional ^{109,113,114)}.

Der nahe Zusammenhang zwischen nematischen und cholesterinischen Zuständen (vgl. Abschn. 3) wird durch die Beobachtung vertieft, daß an mechanisch verdrillten nematischen Schichten ein Drehvermögen bis zu 90° beobachtet werden kann ^{27,118,119)}. Andererseits ist es gelungen, die Verdrillung des cholesterinischen Zustandes im elektrischen ¹²⁰⁾ und magnetischen Feld ^{121,122)} aufzuheben und dadurch optische Eigenschaften zu erhalten, wie man sie sonst an gewöhnlichen nematischen Flüssigkeiten findet. Ferner besteht die Möglichkeit, aus rechts- und linksdrehenden cholesterinischen Stoffen Mischungen mit nematischem Charakter zu erhalten ^{113,121,123,124,125)}.

d) Theorien der kristallin-flüssigen Zustände

Die für das Auftreten kristallin-flüssiger Zustände bestimmende Orientierung der Molekeln kann allein aus der Natur der zwischenmolekularen Dispersionswechselwirkung, wie sie sich unter Voraussetzung der bei diesen Stoffen vorhandenen starken molekularen Polarisierbarkeitsanisotropie ergibt, verstanden werden. *Maier* und *Saupe* haben dies durch eine *molekularstatistische Behandlung nematischer Flüssigkeiten* gezeigt ²⁶⁾. Sie greifen den Bornschen Versuch ¹⁷⁹⁾ einer Fernordnungstheorie (ähnlich der *Weißschen* Theorie der Ferromagnetika auf. Die Summierung der

Wechselwirkung eines jeden Moleküls mit allen anderen wird näherungsweise durch die Betrachtung der Kopplung der Moleküle an ein konstantes Kraftfeld (inneres Feld) ersetzt, welches bestimmt wird durch eine geeignete Mittelung über alle einzelnen Energieanteile. Es ergibt sich ein ordnungsabhängiger für die nematischen Flüssigkeiten charakteristischer mittlerer Energieanteil D der zwischenmolekularen Wechselwirkung für ein beliebiges Molekül:

$$D = -\frac{1}{2} \frac{A}{V^2} S (3 \cos^2 \Theta - 1)$$

V = Molvolumen,

Θ = Winkel zwischen Moleküllängsachse und makroskopischer Vorzugsrichtung.

Die Größe $\frac{A}{V^2}$ enthält als wesentlichen substanz-charakteristischen Anteil die Anisotropie der Übergänge der für die Dispersionswechselwirkung zuständigen Elektronen.

Es ist nun möglich, die von dieser nematischen Fernordnung herrührenden Anteile der thermodynamischen Energiefunktionen zu berechnen. Für den Klärpunkt einer nematischen Flüssigkeit findet man eine Beziehung

$$A/kT_k V_{nk}^2 = 4,55$$

k = Boltzmannkonstante,

T_k und V_{nk} = Klärpunkttemperatur und Klärpunktvolumen der nematischen Phase

so daß die Größe von A empirisch ermittelt werden kann. Damit ist der Ordnungsgrad S berechenbar, welcher in Abb. 15 mit experimentell bestimmten Werten verglichen wird.

$$S = \frac{3}{2} \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp\left(-\frac{D}{kT}\right) \cos^2 \Theta \sin \Theta d\Theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp\left(-\frac{D}{kT}\right) \sin \Theta d\Theta} - \frac{1}{2}$$

Die weitere experimentelle Überprüfung der Theorie ¹²⁶⁻¹²⁸⁾ ergab infolge der vielen Vereinfachungen nur qualitative, nicht aber quantitative Übereinstimmung.

Die *dem Auge wahrnehmbare Trübung* der kristallinen Flüssigkeit ist Ausdruck einer starken Lichtstreuung. Sie ist auch an nematischen Phasen bei homogener Orientierung noch zu beobachten ¹²⁹⁾. Die diese

Streuung verursachenden Orientierungsschwankungen lassen auf die Existenz von größeren Gruppen von Molekülen schließen, sogenannten Schwärmen, welche mit nur geringer Wechselwirkung aneinander gekoppelt im Inneren eine weitgehende parallele Anordnung der Moleküle besitzen (*Schwarmtheorie*)¹³⁰⁾. Bei homogener Orientierung, etwa im Magnetfeld, stellt sich die nunmehr mit einer Gruppenachse zu kennzeichnende Orientierung der Schwärme zur Feldrichtung her. Wegen der weitgehenden Orientierungsfreiheit der Schwärme wird bei Wegfall der Vorzugsrichtung wieder eine regellose Anordnung eingenommen; insbesondere die Ergebnisse beim Studium des zeitlichen Verlaufes der Orientierung bzw. Desorientierung, bei Anlegen und Ausschalten des Orientierungsfeldes stehen im Widerspruch zur Existenz frei beweglicher Schwärme¹³¹⁾.

Die einzelnen Volumenelemente stehen offenbar in viel engerer Wechselwirkung. Die Lage der Vorzugsrichtung ist in der nichtorientierten Flüssigkeit im allgemeinen kontinuierlich ortsabhängig und wird nur an ausgezeichneten Stellen gestört (z. B. durch äußere Einflüsse, wie Randwirkungen). Eine Flüssigkeit solcher Art kann der Behandlung mit einer *Kontinuumstheorie* deformierbarer Strukturen unterworfen werden¹³²⁾. Die Deformationsenergie, z. B. bei Längsbiegung, Querbiegung und Verdrillung läßt sich aus entsprechenden elastischen Konstanten berechnen. Bisher liegen nur wenige Kenntnisse über solche Konstanten vor¹³³⁾. Die errechneten Deformationsenergien sind gering. Bemerkenswert ist, daß die Kontinuumstheorie die nematischen (cholesterinischen) und smektischen Zustände umfaßt.

e) Kalorisches und mechanisches Verhalten

Gegenwärtig liegen Daten über die *Umwandlungswärmen* unter Beteiligung folgender kristallin-flüssiger Modifikationen vor (in Klammern Anzahl der untersuchten Fälle):

- kristallin-fest — kristallin-flüssig (60);
- nematisch — isotrop (26);
- nematisch — cholesterinisch (16);
- smektisch C — nematisch (4);
- smektisch A — nematisch (8);
- smektisch A — cholesterinisch (6);
- smektisch B — smektisch C (2);
- smektisch C — smektisch A (3);
- smektisch B — smektisch A (1);
- smektisch A — isotrop (10);
- smektisch C — isotrop (3)^{126,134-139,168)}.

Man stellt für die einzelnen Umwandlungstypen eine z. T. erhebliche Variationsbreite der latenten Wärme fest, die durch die Variation des Molekülbaues bedingt ist (z. B. Kettenlängenabhängigkeit in homologen Reihen).

Darüber hinaus lassen sich Einflüsse erkennen, die mit der Struktur der beteiligten Zustände zusammenhängen: Besonders große Werte besitzen die Schmelzwärmen (etwa 3 bis 20 kcal/Mol), die für den Abbau des Gitters aufgewendet werden müssen. Extrem kleine Werte zeigen die Umwandlungen smektisch C — smektisch A (etwa 0,025 bis 0,150 kcal/Mol), was in Übereinstimmung mit den röntgenographischen Untersuchungen (Abschnitt 4a) die nahe Verwandtschaft beider Modifikationen ausweist. Demgegenüber sind dann erwartungsgemäß die Umwandlungswärmen smektisch B — smektisch A (0,5 kcal/Mol) und smektisch B — smektisch C (1,3 bis 2,5 kcal/Mol) erheblich größer. Auch für alle Übergänge mit Beteiligung nematischer oder cholesterinischer Modifikationen werden vergleichbare Wärmetönungen erhalten.

In Verbindung insbesondere mit den röntgenographischen und auch allen anderen Daten ist gezeigt, daß die auf Grund von Mischbarkeitsuntersuchungen gewonnene Systematik kristallin-flüssiger Zustände (Tabelle 3) eine Systematik strukturell und energetisch verschiedener Ordnungszustände darstellt.

Die in Tabelle 3 enthaltene charakteristische Reihenfolge der Existenzbereiche der hier untersuchten Modifikationen entspricht somit einem mit zunehmender Temperatur stufenweise erfolgenden Ordnungsabbau von der kristallin-festen Ordnung über jeweils niedrigere Ordnungsstufen zum isotropen Zustand.

Bemerkenswert ist die Temperaturabhängigkeit der *Molwärmern* in kristallin-flüssigen Zuständen. Einige Grade unterhalb der Umwandlungstemperatur beginnt ein starker Anstieg; in den neugebildeten Modifikationen (insbesondere auch in den isotropen) wird kurz oberhalb der Umwandlungstemperatur häufig ein Abfall beobachtet; nach Durchlaufen eines Minimums beginnt ein erneuter zunächst linearer Anstieg oder bei kleinen Existenzgebieten der Modifikationen ein sofortiges starkes Anwachsen ^{126,135}. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die Ausdehnungskoeffizienten ^{141,142}.

Zahlreiche Untersuchungen der Geschwindigkeit und Absorption des Ultraschalls ^{93,128,142,143} ergeben ebenfalls Anomalien bei Umwandlungen, an denen kristallin-flüssige Zustände beteiligt sind, und auch die Viscosität nematischer und cholesterinischer Flüssigkeiten zeigt Klärpunktsanomalien ^{144–149}.

Bezüglich dieser Effekte besteht noch keine einheitliche Auffassung. Die direkte Beobachtung der Koexistenz kristallin-flüssiger Zustände im *Gleichgewicht* (auch im „Dreiphasengleichgewicht“ in binären Systemen),

der Verlauf der Umwandlungskurven in binären Systemen, die Ergebnisse der molekularstatistischen Theorie u. a. deuten auf Umwandlungsvorgänge 1. Ordnung (Phasenumwandlungen). Die Anomalien werden auf Vor- und Nachumwandlungseffekte zurückgeführt. Bereits vor der Umwandlung wird ein stärkerer Abbau der kristallin-flüssigen Ordnung angenommen (s. auch Abb. 15), während bei Annäherung an den Umwandlungspunkt von höheren Temperaturen ein verstärkter Aufbau von Nahordnungsbezirken in Betracht gezogen wird ^{135,150}).

Diese Effekte können auch im Sinne der Theorie der heterophasigen Fluktuation ¹⁵¹) gedeutet werden, wobei innerhalb einer Phase bereits Keime der neuen Phase existieren, deren Zahl bei Annäherung an den Umwandlungspunkt exponentiell zunimmt. Die Theorie sagt für geringe Umwandlungswärmen, wie sie bei kristallinen Flüssigkeiten vorkommen, besonders ausgeprägte Effekte voraus.

Es findet sich auch die Auffassung, daß die Umwandlungen kristallin-flüssiger Phasen kritische ¹²⁸) und superkritische ¹⁵²) Übergänge darstellen.

Die *Viscosität* der kristallin-flüssigen Zustände zeigt starke Anisotropie. An orientierten nematischen Flüssigkeiten ist es gelungen, drei Hauptviskositätskoeffizienten zu messen: η_1 für parallel zur Fließrichtung und η_2 für parallel zum Geschwindigkeitsgefälle orientierte Moleküllängsachsen sowie η_3 für den Fall, daß die Moleküllängsachsen senkrecht zu den beiden vorigen Richtungen stehen ¹⁴⁴). η_1 ist kleiner als die Viscosität der isotropen Flüssigkeit. In normalen Viscosimetern orientieren sich die kristallinen Flüssigkeiten je nach Schergeschwindigkeit, jedoch nicht immer vollständig. Es ergibt sich dann Strukturviscosität mit Werten zwischen η_1 und η_2 , was die z. T. widersprüchlichen Literaturwerte ¹⁴⁴⁻¹⁴⁹) verständlich macht.

Die Viscosität nematischer und cholesterinischer Flüssigkeiten nimmt mit steigender Temperatur ab, durchläuft ein Minimum und ein Maximum am Klärpunkt ¹⁴⁵⁻¹⁴⁸). Das Verhalten in der Nähe des Klärpunktes kann auf Vorumwandlungserscheinungen zurückgeführt werden ¹⁴⁷). Die bisher wenig untersuchten smektischen Zustände zeigen höhere Viscositäten als die nematischen Flüssigkeiten, aber ebenfalls Strukturviscosität ^{145,147,149}).

Die bisherigen Kenntnisse über die *Oberflächenspannung* kristalliner Flüssigkeiten lassen noch kein klares Bild erkennen ^{9,153}).

5. Anwendungen und Ausblick

Das erneute intensive Studium der kristallin-flüssigen Zustände in den vergangenen 20 Jahren brachte auch neue *Anwendungen in Wissenschaft und Praxis*, die in Zukunft sicher weiter ausgebaut werden.

Die bereits erwähnten (Abschn. 3) Eigenschaften kristallin-flüssiger Phasen als Lösungsmittel sind durch ihre Verwendung als *Trennflüssigkeiten in der Gaschromatographie* mit bemerkenswertem Erfolg ausgenützt worden¹⁵⁹). Es ist dies eine Folge des orientierenden Einflusses der kristallin-flüssigen Zustände auf die gelösten Moleküle.

Dieser Einfluß wird neuerdings mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie erfolgreich untersucht^{15,121-124,160}). Die in kristallin-flüssigen Phasen gelösten Moleküle sind *gegenüber einem Magnetfeld bevorzugt orientiert*. Die *anisotropen* Anteile der Spin-Kopplungen können an den Absorptionssignalen erfaßt werden. Es ergeben sich hieraus neue Wege zur Strukturbestimmung von Molekülen. Die Ermittlung der Anisotropie der chemischen Verschiebung wird praktisch erst mit dieser Methode möglich.

Auch für die Beeinflussung der Reaktivität durch den orientierenden Einfluß kristallin-flüssiger Medien bei Polymerisationsreaktionen liegen erste Hinweise vor¹⁶¹).

Die optischen Eigenschaften der cholesterinischen Flüssigkeiten haben bereits mehrfache Anwendung gefunden. Die Farbe des von den cholesterinischen Flüssigkeiten in der Ebenentextur reflektierten Lichtes ist stark temperaturabhängig. Dünne Schichten können deshalb zur Temperaturbestimmung verwendet werden, insbesondere zur flächenhaften Temperaturregistrierung (Thermographie)^{11,162,164}). Ferner können cholesterinische Schichten als Detektor für IR- bzw. Mikrowellenstrahlung benutzt werden, da sie bei entsprechender Einstrahlung infolge örtlicher Erwärmung Farbeffekte zeigen^{163,165}).

Die Temperaturverteilung in einem nur einseitig erwärmten Körper läßt Rückschlüsse auf die Wärmeleitfähigkeit zu und es wurde deshalb vorgeschlagen, die Thermographie mittels cholesterinischer Schichten zur Materialprüfung zu benutzen^{11,164}).

Durch Beimengungen wird die Reflexionsfarbe der cholesterinischen Schichten ebenfalls verändert und kann deshalb zum Nachweis sehr geringer Mengen von Gasen und Dämpfen dienen¹¹).

In *statischen elektrischen Feldern* erfahren nematische Flüssigkeiten eine makroskopische Orientierung (vgl. Seite 372). Bei negativer DK-Anisotropie (starke Querkomponente des elektrischen Dipolmoments) werden die Moleküle mit ihrer Längsachse senkrecht zur Richtung des elektrischen Feldes orientiert. Bei hohen Feldstärken können sich Ionen bilden, die infolge ihrer Wanderung im elektrischen Feld die homogene Ausrichtung der Flüssigkeit stören und damit eine erhebliche Trübung der Schicht verursachen. Es sind Systeme bekannt, in denen die dünne nematische Schicht durch ein statisches elektrisches Feld von etwa 10^4 V/cm so stark getrübt wird, daß die Lichtdurchlässigkeit der Schicht auf etwa $\frac{1}{20}$ absinkt^{85,91}). Besitzt die nematische Schicht eine schwarze

Unterlage, so kann die Intensität des gestreuten Lichts bei Anlegen des elektrischen Feldes auf das 20fache des Wertes des feldfreien Zustands ansteigen ⁸⁵⁾. Dieser elektrooptische Effekt („dynamic scattering“) erscheint bzw. verschwindet innerhalb einiger msec nach Anlegen bzw. Abschalten des elektrischen Feldes, so daß er zur Umwandlung veränderlicher elektrischer in optische Signale, wie es z. B. beim *Fernsehen* erforderlich ist, geeignet erscheint. Gewisse Substanzgemische lassen sich durch statische elektrische Felder permanent orientieren, d. h. die Orientierung verschwindet auch nach Abschalten des Feldes nicht mehr. Schichten aus derartigen Gemischen können zur vorübergehenden Bildspeicherung genutzt werden; eine Löschung des gespeicherten Bildes kann durch Anlegen eines hochfrequenten elektrischen Wechselfeldes erfolgen ¹⁷⁰⁾.

Pseudoisotrope nematische Schichten werden durch mechanische Beeinflussung (Druck, Stoß) in ihrer Orientierung gestört und zeigen dann im durchfallenden linear polarisierten Licht zwischen gekreuzten Polarisatoren eine vorübergehende Aufhellung. Diesen elastooptischen Effekt kann man zum *Nachweis von Ultraschallschwingungen* ausnutzen ¹⁷¹⁾.

Weiterhin ist die Orientierung nematischer Schichten zur Polarisatorherstellung mehrfach beschrieben und patentiert worden ¹⁷²⁾.

Es gibt zahlreiche über die Gesamtheit der biochemischen, biologischen und medizinischen Literatur verstreute Hinweise, die als Gelegenheitsbeobachtungen auf das Vorliegen kristallin-flüssiger Zustände hinweisen ¹⁷³⁾. Lipoide, Lipoproteine und Phospholipide können in der Flüssigkeit lebender Zellen gemeinsam mit anderen Stoffen als lyotrope kristallin-flüssige Systeme auftreten ^{174–177)}. Die Bedeutung der Anisotropie dieser Zustände für die Wachstums- und Lebensprozesse wurde diskutiert ¹⁷⁴⁾ und speziell auf einen Zusammenhang mit der Funktion von Zellmembranen hingewiesen ¹⁷⁶⁾. Ferner ergibt sich eine interessante Erklärung für die Wirkung von Magnetfeldern auf biologische Systeme, wenn man beim Vorliegen von kristallin-flüssigen Zuständen eine Ausrichtung im Magnetfeld in Betracht zieht ¹⁷⁸⁾.

Die bisherige Kenntnis der biologisch interessanten kristallin-flüssigen Zustände ist noch recht lückenhaft, doch es ist zu erwarten, daß auf diesem Gebiet neue Entwicklungen einsetzen.

6. Literatur

- 1) Winsor, P. A.: Chem. Rev. 68, 1 (1968).
- 2) Reinitzer, F.: Monatsh. Chem. 9, 421 (1888).
- 3) Lehmann, O.: Z. Physik. Chem. 4, 462 (1889).
- 4) Gattermann, L., u. A. Ritschke: Ber. Deut. Chem. Ges. 23, 1738 (1890).
- 5) Lehmann, O.: Z. Physik. Chem. 5, 427 (1890); Ann. Phys. u. Chem. N. F. 40, 401 (1890).

- 6) *Planer*: Liebigs Ann. Chem. 118, 25 (1861). — *Loebisch*, W.: Ber. Deut. Chem. Ges. 5, 510 (1872). — *Rayman*, B.: Bull. Soc. Chim. France (2) 47, 898 (1887).
- 7) *Virchow*, R.: Virchows Arch. Pathol. Anat. Physiol. 6, 562 (1854). — *Liebreich*, O.: ibid. 32, 387 (1865). — *Neubauer*, C.: ibid. 36, 303 (1866).
- 8) *Lehmann*, O.: Flüssige Kristalle. Leipzig: W. Engelmann Verlag 1904.
- 9) *Schenck*, R.: Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle. Leipzig: W. Engelmann Verlag 1905.
- 10) *Kast*, W.: Angew. Chem. 67, 592 (1955). — *Brown*, G. H., and *W. G. Shaw*: Chem. Rev. 57, 1049 (1957). — *Janik*, J. A.: Postepy Fiz. 11, 551 (1960). — *Tschistjakow*, I. G.: Usp. Fiz. Nauk 89, 563 (1966). — *Mannschreck*, A.: Chemiker-Ztg. 92, 69 (1968).
- 11) *Ferguson*, J. L.: Sci. Am. 211, 76 (1964).
- 12) *Gray*, G. W.: Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals. London-New York: Academic Press 1962.
- 13) *Tschistjakow*, I. G.: Flüssige Kristalle (russ.). Moskau: Verlag Wissenschaft 1966.
- 14) *Brown*, G. H.: Chemie in unserer Zeit 2, 43 (1968).
- 15) *Saupe*, A.: Angew. Chem. 80, 99 (1968).
- 16) *Vorländer*, D.: Ber. Deut. Chem. Ges. 40, 1415, 1970, 4527 (1907). — Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten. Leipzig: Akadem. Verlagsges. 1924.
- 17) *Kast*, W.: In *Landolt-Börnstein*, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, 6. Aufl., 2. Bd., Teil 2a, S. 266. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1960.
- 18) *Weygand*, C.: Chemische Morphologie der Flüssigkeiten. In *Eucken-Wolf*, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 2, Teil III C. Leipzig 1941.
- 19) *Gray*, G. W.: Mol. Cryst. 1, 333 (1966).
- 20) *Wiegand*, Ch.: Z. Naturforsch. 9b, 516 (1954).
- 21) —, u. *E. Merkel*: Z. Naturforsch. 3b, 313 (1948). — *Wiegand*, Ch.: ibid. 4b, 249 (1949); 6b, 240 (1951).
- 22) *Schubert*, H., *I. Eissfeldt*, *R. Lange* u. *F. Trefflich*: J. Prakt. Chem. (4) 33, 265 (1966).
- 23) *Uhlig*, V.: Diplomarbeit, Halle 1967.
- 24) *Schubert*, H., u. *F. Trefflich*: Z. Chem. 4, 228 (1964). — *Schubert*, H., *R. Hacker* u. *K. Kindermann*: J. Prakt. Chem. (4) 37, 12 (1968).
- 25) *Maier*, W., u. *A. Saupe*: Z. Naturforsch. 12a, 668 (1957).
- 26) — — Z. Naturforsch. 13a, 564 (1958); 14a, 882 (1959); 15a, 287 (1960).
- 27) *Friedel*, G.: Ann. Phys. (Paris) (9) 18, 274 (1922).
- 28) *Sackmann*, H., and *D. Demus*: Mol. Crystals 2, 81 (1966).
- 29) *Pelzl*, G., *D. Demus* u. *H. Sackmann*: Z. Physik. Chem. 238, 22 (1968).
- 30) *Demus*, D., *H. Sackmann*, *G. Kunicke*, *G. Pelzl* u. *B. Röhlig*: Z. Physik. Chem. 238, 215 (1968).
- 31) — — — — u. *R. Salfner*: Z. Naturforsch. 23a, 76 (1968).
- 32) —, *G. Kunicke*, *J. Neelsen* u. *H. Sackmann*: Z. Naturforsch. 23a, 84 (1968).
- 33) *Młodziejowski*, A.: Z. Physik 20, 317 (1923); Z. Physik. Chem. A 135, 129 (1928). — *Tschistjakow*, I. G., u. *W. A. Usolzewa*: Izv. Vysshikh. Uchebn. Zavedenii Khim. i Khim. Teknol. 5, 589 (1962).
- 34) *Dave*, J. S., and *M. J. S. Dewar*: J. Chem. Soc. 1954, 4616; 1955, 4305. — *Dave*, J. S., and *J. M. Lohar*: Proc. Natl. Acad. Sci. India A 29, 35, (1960). — *Dave*, J. S., and *K. L. Vasanth*: Mol. Crystals 2, 125 (1966). — *Dave*, J. S., and *J. M. Lohar*: J. Chem. Soc. (A) 1967, 1473.
- 35) *Schroeder*, J. P., and *D. C. Schroeder*: J. Org. Chem. 33, 591 (1968).
- 36) *Nelles*, A.: Dissertation, Halle 1966.
- 37) *Dave*, J. S., *P. R. Patel*, and *K. L. Vasanth*: Indian J. Chem. 4, 505 (1966).

- 38) *Weißborn, H.*: Diplomarbeit, Halle 1967.
- 39) *Sackmann, H.*, u. *D. Demus*: Z. Physik. Chem. 224, 177 (1963).
- 40) *Baum, E.*: Diplomarbeit, Halle 1968. — *Seibert, K.*: Diplomarbeit, Halle 1968.
- 41) *Zocher, H.*, u. *K. Coper*: Z. Physik. Chem. 132, 295 (1928). — *Chatelain, P.*: Compt. Rend. 213, 875 (1941); 214, 32 (1942). — *Billard, J.*, and *R. Cerne*: Mol. Crystals 2, 27 (1966).
- 42) *Tschistjakow, I. G.*: J. Strukt. Khim. 5, 550 (1964).
- 43) *Gusakowa, L. A.*, u. *I. G. Tschistjakow*: Kristallografiya (Moskau) 13, 545 (1968).
- 44) *Lingen, J. S. v. d.*: Ber. Deut. Physik. Ges. 15, 913 (1913). — *Katz, J. R.*: Naturwissenschaften 16, 758 (1928).
- 45) *Hüchel, E.*: Physikal. Z. 22, 561 (1921).
- 46) *Herrmann, K.*, u. *A. H. Krummacker*: Z. Kristallogr. Mineral., Petrogr. Abt. A 81, 317 (1932); 92, 49 (1935).
- 47) *Kast, W.*: Ann. Physik 83, 418 (1927). — *Glamann, P. W.*, *K. Herrmann* u. *A. H. Krummacker*: Z. Kristallogr., Mineral. Petrogr. Abt. A, 74, 73 (1930). — *Stewart, G. W.*: Phys. Rev. 38, 931 (1931). — *Kast, W.*: Ann. Physik (5) 19, 571 (1934). — *Letner, H. R.*, and *G. W. Stewart*: Phys. Rev. 47, 332 (1935). — *Stewart, G. W.*: J. Chem. Phys. 4, 231 (1936).
- 48) *Herrmann, K.*, u. *A. H. Krummacker*: Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. A, 79, 134 (1931). — *Herrmann, K.*, *A. H. Krummacker* u. *K. May*: Z. Physik 73, 419 (1932).
- 49) *Falgueirettes, J.*: Compt. Rend. 241, 225 (1955); Bull. Soc. Franc. Mineral. Cryst. 82, 171 (1959); J. Phys. Radium 22, 60 (1961).
- 50) *Tschistjakow, J. G.*: Kristallografiya (Moskau) 8, 859 (1963).
- 51) *Broglie, M. de*, et *E. Friedel*: Compt. Rend. 176, 738 (1923). — *Friedel, E.*: ibid. 180, 269 (1925). — *Friedel, G.*, u. *E. Friedel*: Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. A, 79, 325 (1931).
- 52) *Diele, S.*: unveröffentlichte Arbeiten.
- 53) *Herrmann, K.*: Trans. Faraday Soc. 29, 972 (1933). — *Nordsieck, H.*, *F. B. Rosevear*, and *R. H. Ferguson*: J. Chem. Phys. 16, 175 (1948). — *Gallot, B.*, u. *A. Skoulios*: Compt. Rend. 252, 142 (1961); Acta Cryst. 15, 826 (1961); Kolloid-Z., Z. Polymere 210, 143 (1966); 213, 143 (1966); 222, 51 (1968); Mol. Crystals 1, 263 (1966).
- 54) *Wainstein, B. K.*, u. *I. G. Tschistjakow*: Dokl. Akad. Nauk SSSR 153, 326 (1963). — *Wainstein, B. K.*, *I. G. Tschistjakow*, *E. A. Kosterin* u. *W. M. Tschai-kowski*: ibid. 174, 341 (1967). — *Tschistjakow, I. G.*, u. *W. M. Tschai-kowski*: Kristallografiya (Moskau) 12, 883 (1967). — *Tschistjakow, I. G.*, u. *E. A. Kosterin*: ibid. 13, 295 (1968). — *Gusakowa, L. A.*, u. *I. G. Tschistjakow*: ibid. 13, 545 (1968).
- 55) *Alexander, E.*, u. *K. Herrmann*: Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. A, 69, 285 (1928). — *Herrmann, C.*: ibid. 79, 186 (1931). — *Mabis, A. J.*: Acta Cryst. 15, 1152 (1962). — *Pawley, G. S.*: Z. Kristallogr. Mineral., Petrogr. Abt. A, 116, 1 (1961). — *Hosemann, R.*, *K. Lemm*, and *W. Wilke*: Mol. Crystals 2, 333 (1967).
- 56) *Arnold, H.*, *D. Demus* u. *H. Sackmann*: Z. Physik. Chem. 222, 15 (1963).
- 57) *Zocher, H.*: Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. A, 79, 122 (1931). — *Zocher, H.*, u. *G. Ungar*: Z. Physik. 110 529 (1938).
- 58) *Tschistjakow, I. G.*: Rost Kristallov 4, 74 (1964).
- 59) *Naggiar, V.*: Ann. Phys. (Paris) (11) 18, 1 (1943).
- 60) *Tschistjakow, I. G.*: Kristallografiya (Moskau) 5, 764 (1962).
- 61) *Friedel, G.*: Compt. Rend. 151, 762 (1910). — *Friedel, G.*, et *F. Grandjean*: Bull. Soc. Franc. Mineral. Cryst.; 33, 409 (1910); Compt. Rend. 152, 322 (1911).

- 62) —, et *E. Friedel*: J. Phys. Radium (7) 2, 133 (1931).
- 63) *Bragg, W.*: Trans. Faraday Soc. 29, 1056 (1933); Nature 133, 445 (1934). — *Tschistjakow, I. G.*: Kristallografiya (Moskau) 8, 123 (1963). — *Billard, J.*, et *J. P. Meunier*: Compt. Rend., Ser. C 266, 937 (1968).
- 64) *Grandjean, F.*: Bull. Soc. Franc. Mineral. Cryst. 39, 164 (1916).
- 65) *Arnold, H.*, u. *H. Sackmann*: Z. Elektrochem. 63, 1171 (1959).
- 66) Eigene Beobachtungen an Azoxyphenoläthern sowie Privatmitteilung *A. Saupe* (Vortrag Kent 1968).
- 67) *Luzzati, V.*, *H. Mustacchi*, and *A. Skoulios*: Discussions Faraday Soc. 25, 43 (1958). — *Luzzati, V.*, and *F. Husson*: J. Cell. Biol. 12, 207 (1962). — *Clunie, J. S.*, *J. M. Corkill*, and *J. F. Goodman*: Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 285, 520 (1965). — *Balmbr, R. R.*, *J. S. Clunie*, and *J. F. Goodman*: ibid. 285, 534 (1965). — *Lawson, K. D.*, *A. J. Mabis*, and *T. J. Flautt*: J. Phys. Chem. 72, 2058 (1968). — *Lawson, K. D.*, and *T. J. Flautt*: ibid. 72, 2066 (1968).
- 68) *Wiener, O.*: Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. 61, 113 (1909).
- 69) — Physik. Z. 5, 332 (1904).
- 70) *Pelzl, G.*: noch nicht veröffentlichte Arbeiten.
- 71) *Zwethoff, W.*: Acta Physicochim. UdSSR 16, 132 (1942).
- 72) *Maier, W.*, *G. Barth* u. *H. E. Wiehl*: Z. Elektrochem. 53, 674 (1954).
- 73) *Maier, W.*, u. *G. Meier*: Z. Naturforsch. 16a, 470 (1961).
- 74) — — Z. Naturforsch. 16a, 1200 (1961).
- 75) — — Z. Phys. Chem. N. F. 13, 251 (1957).
- 76) *Carr, E. F.*, and *R. D. Spence*: J. Chem. Phys. 22, 1481 (1954).
- 77) — J. Chem. Phys. 26, 420 (1957); 30, 600 (1959); 32, 620 (1960); 37, 104 (1962).
- 78) — J. Chem. Phys. 38, 1536 (1963); 39, 1979 (1963); 42, 738 (1965); 43, 3905 (1965); Advan. Chem. Ser. 63, 76 (1967).
- 79) *Axmann, A.*: Z. Naturforsch. 21a, 290 (1966).
- 80) — Z. Naturforsch. 21a, 615 (1966).
- 81) *Weise, H.*, u. *A. Axmann*: Z. Naturforsch. 21a, 1316 (1966).
- 82) *Axmann, A.*: Mol. Crystals 3, 471 (1968).
- 83) *Maier, W.*, u. *G. Meier*: Z. Naturforsch. 16a, 262 (1961).
- 84) *Meier, G.*, and *A. Saupe*: Mol. Crystals 1, 515 (1966).
- 85) *Heilmeier, G. E.*, *L. A. Zanon*, and *L. A. Barton*: Proc. IEEE, N. Y. 56, 1162 (1968).
- 86) *Williams, R.*: J. Chem. Phys. 39, 384 (1963); Advan. Chem. Ser. 63, 61 (1967).
- 87) *Heilmeier, G. H.*: Advan. Chem. Ser. 63, 68 (1967).
- 88) *Elliot, G.*, and *J. G. Gibson*: Nature 205, 995 (1964).
- 89) *Kapustin, A. P.*, u. *L. C. Larionowa*: Kristallografiya (Moskau) 9, 297 (1964).
- 90) *Vistin, L. K.*, u. *A. P. Kapustin*: Kristallografiya (Moskau) 13, 349 (1968).
- 91) — — J. Opt. Spektry. UdSSR 24, 650 (1968).
- 92) *Kapustin, A. P.*, u. *L. K. Vistin*: Kristallografiya (Moskau) 10, 118 (1965).
- 93) —, u. *L. M. Dmitrijew*: Kristallografiya (Moskau) 7, 332 (1962).
- 94) *Williams, R.*, and *G. Heilmeier*: J. Chem. Phys. 44, 638 (1966).
- 95) *Heilmeier, G.*: J. Chem. Phys. 44, 644 (1966).
- 96) *Gopalakrishna, C. V. S. S. V.*, *M. N. Avadhanulu*, *V. V. S. Sarma*, and *C. R. Murty*: Indian J. Pure Appl. Phys. 5, 579 (1968).
- 97) *Saupe, A.*, u. *W. Maier*: Z. Naturforsch. 16a, 816 (1961).
- 98) *Zwethoff, V.*: Acta Physicochim. UdSSR 16, 132 (1942).
- 99) *Chatelain, P.*: Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist. 78, 262 (1955); J. Phys. Radium 17, 69 (1956).
- 100) *Maier, W.*, u. *K. Markau*: Z. Physikal. Chem. N. F. 28, 190 (1961).

- 101) —, u. G. Englert: *Z. Elektrochem.* 64, 689 (1960); Neff, V. D., L. W. Gulrich, and G. H. Brown: *Mol. Crystals* 1, 225 (1966).
- 102) Lippmann, H.: *Ann. Physik* (7) 2, 287 (1958); Weber, K. H.: *ibid.* (7) 3, 1 (1959).
- 103) Maier, W.: In *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, 6. Aufl., II. Bd., 8. Teil, S. 553. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1962.
- 104) Stumpf, F.: *Ann. Physik* (4) 37, 351 (1912); *Jahrb. Rad. Elektr.* 15, 1 (1918).
- 105) Mathieu, J. P.: *Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist.* 61, 174 (1938).
- 106) Ferguson, J. L.: *Mol. Crystals* 1, 293 (1966).
- 107) Grandjean, F.: *Compt. Rend.* 172, 71 (1921).
- 108) Cano, R., et P. Chatelain: *Compt. Rend.* 253, 2081 (1961).
- 109) — — *Compt. Rend.* 253, 1815 (1961).
- 110) Durand, G.: *Compt. Rend.* 264 B, 1251 (1967).
- 111) Kopf, L.: *J. Opt. Soc. Am.* 58, 269 (1968).
- 112) Vries, H. de: *Acta Cryst.* 4, 219 (1951).
- 113) Cano, R.: *Compt. Rend.* 251, 1139 (1960).
- 114) —, et P. Chatelain: *Compt. Rend.* 259, 352 (1964).
- 115) — *Bull. Soc. Franc. Mineral. Cryst.* 90, 333 (1967).
- 116) Robinson, C.: *Tetrahedron* 13, 219 (1961); *Mol. Crystals* 1, 467 (1966).
- 117) Chandrasekhar, S., and K. N. Srinivasa Rao: *Acta Cryst. A* 24, 445 (1968).
- 118) Billard, J.: *Compt. Rend.* 261, 939 (1965).
- 119) — *Mol. Crystals* 3, 227 (1967).
- 120) Wysocki, J. J., J. Adams, and W. Haas: *Phys. Rev. Letters* 20, 1024 (1968).
- 121) Sackmann, E., S. Meiboom, and L. C. Snyder: *J. Am. Chem. Soc.* 89, 5981 (1967).
- 122) Sobajima, S.: *J. Phys. Soc. Japan* 23, 1070 (1967).
- 123) Sackmann, E., S. Meiboom, and L. C. Snyder: *J. Am. Chem. Soc.* 90, 2183 (1968).
- 124) — *J. Am. Chem. Soc.* 90, 3569 (1968).
- 125) Vorländer, D.: *Z. Physik. Chem.* 85, 691 (1913). — Friedel, G., et L. Royer: *Compt. Rend.* 174, 1607 (1922).
- 126) Arnold, H.: *Z. Chem.* 4, 211 (1964).
- 127) Chatelain, P., et M. Germain: *Compt. Rend.* 259, 127 (1964).
- 128) Edmonds, P. D., and D. A. Orr: *Mol. Crystals* 1, 135 (1966).
- 129) Chatelain, P.: *Acta Cryst.* 4, 453 (1951).
- 130) Bose, E.: *Physik. Z.* 8, 513 (1907); 10, 230 (1909). — Ornstein, L. S., u. F. Zernike: *ibid.* 19, 134 (1918). — Ornstein, L. S.: *Z. Kristallogr. Mineral. Petrogr. Abt. A*, 79, 90 (1931). — Ornstein, L. S., and W. Kast: *Trans. Faraday Soc.* 27, 931 (1933).
- 131) Maier, W.: *Physik. Z.* 45, 285 (1944).
- 132) Zocher, H.: *Z. Physik* 28, 790 (1927). — Oseen, C. W.: *Trans. Faraday Soc.* 29, 883 (1933). — Frank, F. C.: *Discussions Faraday Soc.* 25, 19 (1958). — Erickson, J. L.: *Arch. Rational. Mech. Anal.* 4, 231 (1960); *Trans. Soc. Rheol.* 4, 29 (1960); *Arch. Rational. Mech. Anal.* 9, 371 (1962); *Phys. Fluids* 9, 1205 (1966). — Wang, C.-C.: *Arch. Rational. Mech. Anal.* 20, 1 (1965).
- 133) Fréederichsz, V., u. V. Zolina: *Z. Kristallogr. Mineral. Petrogr. Abt. A* 79, 255 (1931). — Zwetkoff, V.: *Acta Physicochim. UdSSR* 6, 865 (1937). — Saupe, A.: *Z. Naturforsch.* 15a, 815 (1960).
- 134) Martin, H., u. F. H. Müller: *Kolloid-Z. Z. Polymere* 187, 107 (1963).

- 135) *Arnold, H.*: Z. Physik. Chem. 225, 45 (1964); 226, 146 (1964). — *Arnold, H.*, u. *P. Roediger*: *ibid.* 231, 407 (1966). — *Arnold, H.*: Mol. Crystals 2, 63 (1966). — *Arnold, H.*, *E. B. El-Jazairi* u. *H. König*: Z. Physik. Chem. 234, 401 (1967). — *Arnold, H.*, u. *P. Roediger*: *ibid.*, 239, 283 (1968). — *Arnold, H.*, *J. Jacobs* u. *O. Sonntag*: *ibid.*, 240, 177 (1969). — *Arnold, H.*, *D. Demus*, *H. J. Koch*, *A. Nelles* u. *H. Sackmann*: *ibid.*, 240, 185 (1969).
- 136) *Barrall, E. M.*, *R. S. Porter*, and *J. F. Johnson*: J. Phys. Chem. 68, 2810 (1964); 71, 895 (1967); 71, 1224 (1967); Mol. Crystals 3, 299 (1968).
- 137) *Leclercq, M.*, *J. Billard* et *J. Jacques*: Compt. Rend. 264, 1789 (1967).
- 138) *Santoro, A. V.*, and *G. I. Spielholz*: Anal. Chim. Acta 42, 537 (1968).
- 139) *Sakevich, N. M.*: Izv. Vysshikh. Uchebn. Zavedenii Fiz. 10, 56 (1967).
- 140) *Torgalkar, A.*, *R. S. Porter*, *E. M. Barrall*, and *J. F. Johnson*: J. Chem. Phys. 48, 3897 (1968).
- 141) *Nelles, A.*: Diplomarbeit, Halle 1963.
- 142) *Hoyer, W. A.*, and *A. W. Nolle*: J. Chem. Phys. 24, 803 (1956).
- 143) *Gabrielli, J.*, e. *L. Verdini*: Nuovo Cimento (10) 2, 526 (1955). — *Zwetkow, W. N.*, u. *S. P. Krosler*: Zh. Tekhn. Fiz. 28, 1444 (1958). — *Swerewa, G. E.*, u. *A. P. Kapustin*: Primenenie Ultraakustiki k Issled. Veshchestva 1961, 69; Akust. Zh. 10, 122 (1964); Kristallografiya (Moskau) 10, 723 (1965). — *Swerewa, G. E.*: Akust. Zh. 11, 251 (1965). — *Kapustin, A. P.*, u. *N. T. Bykova*: Kristallografiya (Moskau) 11, 330 (1966); 13, 345 (1968). — *Kapustin, A. P.*, u. *L. J. Martjanowa*: VI. Akust. Allunionskonferenz Moskau 1968. — *Kapustin, A. P.*: Izv. Vysshikh. Uchebn. Zavedenii Fiz. 11, 55 (1967).
- 144) *Miesowicz, M.*: Nature 158, 27 (1946).
- 145) *Peter, S.*: Angew. Chem. 67, 112 (1955). — *Peter, S.*, u. *H. Peters*: Z. Physik. Chem. N. F. 3, 103 (1955).
- 146) *Porter, R. S.*, and *J. F. Johnson*: J. Phys. Chem. 66, 1826 (1962); J. Appl. Phys. 34, 51, 55 (1963).
- 147) —, *E. M. Barrall*, and *J. F. Johnson*: J. Chem. Phys. 45, 1452 (1966).
- 148) *Ostwald, Wo.*, u. *H. Malss*: Kolloid-Z. 63, 192 (1933).
- 149) *Vorländer, D.*: Physikal. Z. 31, 428 (1930).
- 150) *Ubbelohde, A. R.*: Pure Appl. Chem. 2, 251 (1961).
- 151) *Frenkel, J. I.*: Kinetische Theorie der Flüssigkeiten. Berlin: VEB Deutsch. Verl. d. Wissenschaften 1957.
- 152) *Sementschenko, W. K.*: Kristallografiya (Moskau) 2, 145 (1957); *Sementschenko, W. K.*, u. *N. W. Kusnezowa*: Kolloidn. Zh. 30, 279 (1968).
- 153) *Jaeger, F. M.*: Z. Anorg. Allgem. Chem. 101, 1 (1917). — *Ferguson, A.*, and *S. J. Kennedy*: Phil. Mag. 26, 41 (1938). — *Schwartz, W. H.*, and *H. W. Moseley*: J. Phys. Chem. 51, 826 (1947). — *Gorski, F. K.*, u. *N. M. Sakewitsch*: Kristallografiya (Moskau) 12, 674 (1967). — *Sell, P. J.*, u. *A. W. Neumann*: Kolloid-Z. Z. Polymere 222, 160 (1968).
- 154) *Weygand, C.*, u. *R. Gabler*: J. Prakt. Chem. 155, 332 (1940).
- 155) *Vorländer, D.*: Z. Physik. Chem. A 126, 449 (1927).
- 156) — Ber. Deut. Chem. Ges. 54, 2261 (1921).
- 157) *Stoltzenberg, H.*: Dissertation, Halle 1911. — *Sandquist, H.*, u. *J. Gorton*: Ber. Deut. Chem. Ges. 63, 1759 (1930).
- 158) *Weygand, C.*, *R. Gabler* u. *J. Zimmermann*: Z. Physik. Chem. B 50, 124 (1941).
- 159) *Kelker, H.*: Z. Elektrochem. 67, 698 (1963); Z. Anal. Chem. 198, 254 (1963); Abh. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol. 1966, Nr. 2, 49. — *Kelker, H.*, u. *H. Winterscheidt*: Z. Anal. Chem. 220, 1 (1966). — *Kelker, H.*, *B. Scheurle*, and *H. Winterscheidt*: Anal. Chim. Acta 38, 17 (1967). — *Dewar, M. J.*, and *J. P. Schroeder*: J. Org. Chem. 30, 3485 (1965). — *Barrall, F. M.*,

- R. S. Porter, and J. F. Johnson: J. Chromatog. 21, 392 (1966). — Martire, D. E.: Instr. News (The Perkin Elmer Corpor.) 18, 1 (1968).
- 160) Luckhurst, G. R.: Österr. Chemiker-Ztg. 68, 113 (1966); Quart. Rev. 22, 179 (1968). — Diehl, P., and C. L. Khetrapal: Mol. Phys. 14, 327 (1968). — Carr, E. F., E. A. Hoar, and W. T. Macdonald: J. Chem. Phys. 48, 2822 (1968). — Bernheim, R. A., and B. J. Lavery: J. Colloid Interfac. Sci. 26, 291 (1968). — Buckingham, A. D., E. E. Burnell, C. A. de Lange, and A. J. Rest: Mol. Phys. 14, 105 (1968).
- 161) Amerik, Y. B., B. A. Krentsel u. I. I. Konstantinov: Dokl. Akad. Nauk SSSR 165, 1097 (1965). — Amerik, Y. B., and B. A. Krentsel: J. Polymer Sci. C, Nr. 16, 1383 (1967). — Amerik, Y. B., I. I. Konstantinov, B. A. Krentsel u. E. M. Malakhaev: Vysokomolekul. Soedi. A 9, 2591 (1967). — Amerik, Y. B., I. I. Konstantinov u. B. A. Krentsel: ibid. A 10, 2236 (1967); J. Polymer Sci. C, Nr. 23, 231 (1968). — Hardy, G., N. Fedorova, G. Kovacs, and J. Boros-Gyevi: ibid. Nr. 16, 2675 (1967).
- 162) Crissey, J. T., J. L. Ferguson, and J. M. Bettenhausen: J. Invest. Dermatol. 45, 329 (1965). — Ferguson, J. L., and N. N. Goldberg: Mol. Crystals 1, 309 (1966). — Selawry, O. S., H. S. Selawry, and J. F. Holland: ibid. 1, 495 (1966). — Selawry, O. S., H. W. Neubauer, H. S. Selawry, and F. S. Hoffmeister: Am. J. Surg. 112, 537 (1966). — Grall, Y., et J. Tricoire: Compt. Rend. Soc. Biol. 161, 1309 (1967). — Kapustin, A. P.: Kristallografiya (Moskau) 12, 516 (1967).
- 163) Hansen, J. R., J. L. Ferguson, and A. Okaya: Appl. Opt. 3, 987 (1964).
- 164) Ferguson, J. L.: Trans. N. Y. Acad. Sci. 29, 26 (1966).
- 165) Augustine, C. F.: Electronics June 24, 118 (1968).
- 166) Sackmann, H., u. D. Demus: Z. Physik. Chem. 230, 285 (1965).
- 167) Kofler, L., u. A. Kofler: Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Weinheim: Verlag Chemie 1954.
- 168) Leclerg, M., J. Billard et J. Jaques: Compt. Rend. Ser. C, 266, 654 (1968).
- 169) Bogojawlenski, A., u. N. Winogradow: Z. Physik. Chem. A 60, 433 (1907); A 64, 229 (1908). — Walter, R.: Ber. Deut. Chem. Ges. 58, 2303 (1925). — Vorländer, D., u. K. Ost: ibid. 71, 1688 (1938). — Dave, J. S., and J. M. Lohar: Chem. Ind. (London) 597 (1959); 494 (1960). — Byron, D. J., and G. W. Gray: ibid. 1021 (1959).
- 170) Heilmeier, G. H., and J. F. Goldmacher: Appl. Phys. Letters 13, 4 (1968).
- 171) Kapustin, A. P.: Vortrag Universität Halle 21. 1. 1969.
- 172) Dreyer, J. F.: J. Phys. Coll. Chem. 52, 808 (1948); U. S. Patent 2 524286 (1950); U. S. Patent 2 544659 (1951); U. S. Patent 2 553961 (1951); U. S. Patent 2776598 (1957).
- 173) Athenstaedt, H.: Naturwissenschaften 48, 465 (1961); 49, 433 (1962).
- 174) Stewart, G. T.: Mol. Crystals 1, 563 (1966); Advan. Chem. Ser. 63, 141 (1967). — Ferguson, J. L., and G. H. Brown: J. Am. Oil Chem. Soc. 45, 120 (1968).
- 175) Chapman, D., P. Bryne, and G. G. Shipley: Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 290, 115 (1966).
- 176) — Ann. N. Y. Acad. Sci. 137, 745 (1966).
- 177) — Advan. Chem. Ser. 63, 157 (1967).
- 178) Labes, M. M.: Nature 211, 968 (1966).
- 179) Born, M.: Sber. königl. preuß. Akad. Wiss. 614 (1916).

Eingegangen am 13. Januar 1969