

lauge und Wasser gewaschen. Aus verd. Methanol kristallisierte der nach Abdampfen des Äthers hinterbliebene Rückstand in Blättchen vom Schmp. 138°. Ausb. 8 mg.

1.512 mg Sbst.: 4.085 mg CO<sub>2</sub>, 1.330 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.21, H 9.97. Gef. C 73.73, H 9.84.

Oxydation des *allo*-Pregnandiols-3(β),20(β) zum *allo*-Pregnandion.

13 mg Diol IV wurden in 1 ccm Eisessig gelöst und nach Zugabe von 9.5 mg Chromsäureanhydrid in 0.2 ccm Eisessig 6 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach dem Eingießen in Wasser wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus wäßr. Aceton umkristallisiert. Es wurden so 9 mg eines in Blättchen kristallisierenden Stoffes vom Schmp. 196° erhalten, der nach mehrmaligem Umkristallisieren auf 199° stieg. Durch Mischprobe und optische Drehung wurde er als *allo*-Pregnandion-(3.20)<sup>5)</sup> (V) identifiziert.

### 332. Rudolf Kohlhaas und Camill Stüber: Umwandlungen organischer Verbindungen im festen Zustand (am Beispiel langkettiger Körper). II. *n*-Trikosansäure.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 4. Oktober 1939.)

Für den Krystallbau der langkettigen Monocarbonsäuren sind zwei Merkmale des Einzelmoleküls bestimmend: Der Dipol der Carboxylgruppe und die unpolare aliphatische Kette. Durch die gegenseitige Absättigung des Dipols entstehen Doppelmoleküle, deren Vorhandensein in allen drei Aggregatzuständen seit langem bekannt und einwandfrei nachgewiesen ist. An Stelle des Einzelmoleküls tritt somit als kristallographischer Baustein das Doppelmolekül mit der Eigensymmetrie C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> oder auch C<sub>3</sub>, wie bei den Salzen der Fettsäuren von Thiessen und Stauff<sup>1)</sup> gefunden wurde. Durch die Bimolekülbildung sind die Dipolkräfte nach außen praktisch nicht mehr wirksam, der weitere Krystallbau wird somit wesentlich bestimmt nur durch die unpolaren CH<sub>2</sub>-Ketten, d. h. also durch Dispersionskräfte. Das bedingt aber, daß sowohl die Anordnung wie die seitlichen Abstände der Fettsäuredoppelmoleküle weitgehend mit denen ähnlicher Molekültypen übereinstimmen. Das ist auch nach Tafel 1, die sich auf alle bisher bekanntgewordenen Einkrystalluntersuchungen bezieht, der Fall. Bezeichnenderweise krystallisieren diese Stoffe alle in Gittern mit zentrierten Basisflächen. Für die fettsauren Salze und die ganz ähnlich gebauten Fettalkoholsulfonate zeigen die Messungen von Thiessen und Stauff<sup>1)</sup> sowie von Böhme<sup>13)</sup> keine Übereinstimmung mit den tabulierten Werten und auch nicht unter sich; offenbar spielen hier beim Gitterbau Ionen- und Polarisationskräfte eine bedeutende Rolle. Besonders auffällig in Tafel 1 ist eine gruppenweise Übereinstimmung, die durch die Existenz polymorpher Modifikationen bedingt ist. Wie bei langkettigen Molekülen, die wesentlich durch Dispersionskräfte gittermäßig geordnet werden, polymorphe Modifikationen möglich sind, geht aus einer Arbeit von

<sup>1)</sup> P. A. Thiessen u. J. Stauff, Ztschr. physik. Chem. (A) **176**, 397 [1936].

Tafel 1.

Substanz	Autor	a Å	b Å	c × sin β Å	β in Grad	Spitzer Rhombus- winkel °
<i>n</i> -Nonakosan	Müller, A. <sup>2)</sup>	7.45	4.97	77.2	90	65—66
<i>n</i> -Triakontan	Kohlhaas u. So- remba <sup>3)</sup>	7.452	4.965	81.60	90	67.3
<i>n</i> -Triakontan	Schoon <sup>4)</sup>	7.51	4.955	39.94	90	68.2
<i>n</i> -Triakontan	Schoon <sup>4)</sup>	5.577	7.482	35.20	61.9	73.2
<i>n</i> -Triakontan	Schoon <sup>5)</sup>	5.577	7.54	—	56.5	—
<i>n</i> -Hentriakontan	Schoon <sup>4)</sup>	7.49	4.97	41.11	90	—
<i>n</i> -Pentatriakontan	Hengstenberg <sup>6)</sup>	7.43	4.97	46.2	90	—
$\sim C_{130}H_{262}$ $\sim C_{350}H_{702}$ $\sim C_{3000}H_{6002}$	Bunn <sup>7)</sup>	7.40	4.93	2.534	90	—
Dicetyläther	Kohlhaas <sup>8)</sup>	5.49	7.45	38.97	63.2	~72
Dicetyläther	Schoon <sup>4)</sup>	5.64	7.43	38.65	62.9	—
Cetylalkohol	Schoon <sup>4)</sup>	9.15	5.01	36.75	55	—
Cetylpalmitat	Kohlhaas <sup>8)</sup>	5.61	7.415	77.87	61.3	74.3
Cetylpalmitat	Schoon <sup>4)</sup>	5.60	7.49	76.6	60.8	—
Laurinsäure	Brill u. Meyer <sup>9)</sup>	9.76	4.98	27.5	48.1	54,2
Palmitinsäure	Dupré La Tour <sup>10)</sup>	9.41	5.00	35.6	51.16	—
Palmitinsäure	Schoon <sup>4)</sup>	9.54	4.99	35.45	53.4	—
Margarinsäure	Schoon <sup>4)</sup>	10.45	4.63	40.10	55	69.8 u. 47.8
Stearinsäure	Müller, A. <sup>11)</sup>	5.546	7.381	43.76	63.63	—
Stearinsäure	Dupré La Tour <sup>10)</sup>	5.68	7.39	43.95	60	—
Stearinsäure	Schoon <sup>4)</sup>	5.62	7.54	43.85	61.2	73.85
Stearinsäure*)	Schoon <sup>4)</sup>	9.46	4.96	39.85	54.2	55.6
Sebacinsäure	Caspari <sup>12)</sup>	10.05	4.96	10.85	46.17	—
Sebacinsäure	Schoon <sup>4)</sup>	9.6	5.0	11.2	54	53.3
Brassylsäure	Caspari <sup>12)</sup>	9.63	4.82	29.75	51.67	—
Tetradekandicarbon- säure	Schoon <sup>4)</sup>	9.5	5.0	17.26	54	54,2, 67,5, 49,4
Hexadekandicarbon- säure	Caspari <sup>12)</sup>	9.76	4.92	18.89	48.83	—

 2) *Proceed. Roy. Soc. (London) Ser. A* **120**, 437 [1928].

 3) *Ztschr. Kristallogr. (A)* **100**, 47 [1938].

 4) *Ztschr. physik. Chem. (B)* **39**, 385 [1938].

 5) P. A. Thiessen u. Th. Schoon, *Ztschr. physik. Chem. (B)* **37**, 216 [1937].

 6) *Ztschr. Kristallogr.* **67**, 583 [1928].

 7) *Trans. Faraday Soc.* **35**, 482 [1939].

 8) *Ztschr. Kristallogr.* **98**, 422 [1938].

 9) *Ztschr. Kristallogr.* **67**, 570 [1928].

 10) *Le polymorphisme des acides gras* (Paris 1936).

 11) *Proceed. Roy. Soc. London, A*, **114**, 542 [1927].

 12) *Journ. chem. Soc. London* **1928**, 3235.

 13) H. W. Böhme, *Dissertat. Dresden* 1937.

 \*) Außer diesen beiden Modifikationen beschreiben J. J. Trillat u. Th. Hirsch<sup>13)</sup> eine dritte mit den Werten  $a = 5.02$  Å,  $b = 7.30$  Å, L. H. Germer u. K. H. Storks. *Journ. chem. Physics* **6**, 280 [1938], eine vierte mit  $a = 8.27$  Å,  $b = 4.96$  Å.

Schoon<sup>4)</sup> hervor, in der auf rein geometrischer Grundlage in einfacher Weise solche polymorphen Systeme modellmäßig entwickelt werden<sup>14)</sup>, die z. Tl. mit der allerdings beschränkten Erfahrung in Übereinstimmung stehen. Das über den Polymorphismus der langkettigen Monocarbonsäuren vorliegende wissenschaftliche Material ist noch sehr unvollständig; das gilt in besonderem Maße für Untersuchungen an einzelnen Krystallen. Von den Säuren mit ungerader Zahl der Kohlenstoffatome ist bislang nur die Margarinsäure<sup>4)</sup> untersucht; Untersuchungen mit Pulveraufnahmen an aufgeschmolzenen Fettsäuren liegen schon mehrfach vor; besonders zu erwähnen ist hier die Arbeit von F. Francis, St. H. Piper und Th. Malkin<sup>15)</sup>; auf deren Ergebnisse wird noch zurückzukommen sein. Im folgenden wird nun berichtet über einige Ergebnisse der mikroskopischen und röntgenographischen Untersuchung einer Fettsäure mit ungerader Kohlenstoffzahl, der *n*-Trikosansäure, die sich gut in das über den Polymorphismus der Fettsäuren bislang vorliegende Material einordnen lassen und es ergänzen.

#### Das Krystallmaterial.

Die vorliegenden Präparate der *n*-Trikosansäure wurden von Hrn. Prof. Dr. E. Klenk zur Verfügung gestellt, um auf seinen Wunsch der röntgenographischen Reinheitsprüfung unterzogen zu werden. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse bildeten den eigentlichen Anlaß zu einer weiteren Untersuchung<sup>16)</sup>. Über die Darstellung der Trikosansäure und deren Reinigung, die mit Hilfe des bereits früher mit Erfolg angewandten Fraktionierverfahrens ausgeführt wurde, ist in der Arbeit von E. Klenk und L. Clarenz<sup>16)</sup> nachzulesen. Nach brieflicher Mitteilung war die zu untersuchende Trikosansäure durch Krystallisation aus Aceton gewonnen. Alle vier Präparate, deren Kennzeichnung Tafel 2 enthält, lagen in feinkrystalliner

Tafel 2. *n*-Trikosansäure.

Präparat	Schmelzpunkt	Bemerkung
I. Synthetische Säure.....	78.5—79.0 <sup>0</sup>	hoher Reinheitsgrad
II. Säure aus synthetischer $\alpha$ -Oxy- <i>n</i> -tetrakosansäure	77.5—78.0 <sup>0</sup>	Rohprodukt
III. Säure durch Abbau aus natürlicher Cerebronsäure ( $\alpha$ -Oxy- <i>n</i> -tetrakosansäure) .....	77.7—78.1 <sup>0</sup>	Rohprodukt
IV. Säure wie III .....	78.0—78.5 <sup>0</sup>	durch Destillation gereinigt

Form vor; bei den Rohprodukten (Präpp. II und III) waren unter dem Mikroskop Trachtkanten und -Winkel zu erkennen; um bei den reineren Präparaten ebenfalls erkennbare einzelne Krystalle zu erhalten, wurden die synthetische Säure (Präp. I) und die durch Destillation der aus natürlicher

<sup>14)</sup> Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß nicht alle von ihm als Gleitebenen postulierten Ebenen im kristallographischen Sinne Gleitebenen sind, was das System polymorpher Formen zweifellos zahlenmäßig beschränkt.

<sup>15)</sup> Proceed. Roy. Soc. (London) **138**, 224 [1930].

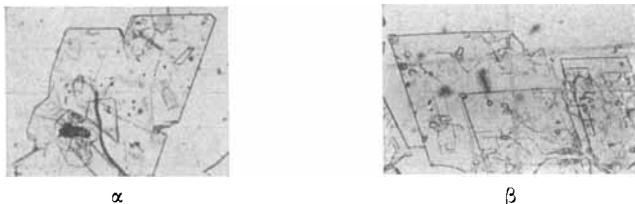
<sup>16)</sup> E. Klenk u. L. Clarenz, Ztschr. physiol. Chemie **257**, 268 [1939].

Cerebronsäure erhaltenen Säure (Präp. III) gereinigte Säure (Präp. IV) nochmals unter gleichen Bedingungen aus Aceton erfolgreich umkristallisiert. Einige jetzt herausgesuchte Einzelkristalle hatten die den langkettigen aliphatischen Verbindungen eigentümliche rautenförmige Erscheinungsform; ihre Größe betrug etwa  $\frac{1}{10}$  mm, ihre Dicke war  $< \frac{1}{100}$  mm. Die Trachtwinkel wurden unter dem Mikroskop und aus photographischen Aufnahmen ermittelt. Tafel 3 enthält die Mittel der einzelnen Winkelmessungen und fordert den

Tafel 3. Trachtwinkel.

Präparat I .....	74°10'	105°50' ( $\beta$ -Form)
Präparat II .....	74°16'	105°44'
	69°9'	110°51' ( $\alpha$ -Form)
Präparat III .....	74°5'	105°55'
	69°4'	110°56'
Präparat IV .....	74°8'	105°52'
	68°57'	111°3'

Schluß, daß zwei Modifikationen vorhanden sind. Während das Präparat I vollkommen einheitlich zu sein scheint, treten in den übrigen Präparaten II bis IV beide Modifikationen gleichzeitig auf. Ähnliches fanden P. A. Thiessen und C. Stüber<sup>17)</sup> bereits bei aus *p*-Cymcl, Toluol und Äthylalkohol kristallisierter Stearinsäure. Abbild. 1 gibt 2 Mikroaufnahmen beider Modifikationen wieder.



Abbild. 1.  
Krystalle der beiden Modifikationen von *n*-Trikosansäure.

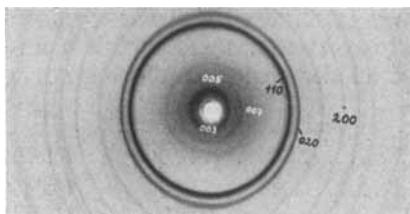
Zu erwähnen ist auch das völlig verschiedene Verhalten von Präparat I einerseits und der Präparate II—IV andererseits in der Reibschale und beim Einfüllen des feinen Pulvers in Glascapillaren für Debye-Scherrer-Aufnahmen. Präparat I ließ sich gut pulvern und in die Capillaren füllen, während in den übrigen Fällen Kleben in der Reibschale und starkes Spritzen beim Einfüllen in die Capillaren zu beobachten waren.

#### Röntgenographische Untersuchung.

Entsprechend dem obigen optischen Befund ergaben die zunächst an pulverförmigem Material unter stets vergleichbaren Bedingungen durchgeführten Röntgenaufnahmen ganz analoge Unterschiede; die *n*-Trikosansäure des Präparates I muß von anderer Krystallstruktur sein als die in den übrigen Präparaten vorliegenden. Abbild. 2 gibt eine Pulveraufnahme von Präparat I wieder, die alle für langkettige aliphatische Verbindungen charakteristischen Merkmale trägt. Diese sind die Interferenzen (*hko*), von denen wiederum (110), die stärkste Linie des gesamten Systems, und (020) durch ihre große Intensität ins Auge fallen. Die Intensitäten dieser beiden Inter-

<sup>17)</sup> B. 71, 2103 [1938].

ferenzen verhalten sich wie etwa 3:1. Die (hko)-Interferenzen treten für alle vier Präparate — wie überhaupt bei allen langkettigen aliphatischen Verbindungen — unter gleichem Beugungswinkel und mit gleicher Intensität



Abbild. 2.

Pulveraufnahme von Präp. I ( $\beta$ -Form).

auf, was bei so ähnlichen Molekültypen auf die Wirkung gleicher Kräfte — in diesem Fall der Dispersionskräfte — im Gitter schließen läßt. Von den (001)-Interferenzen treten bei Fettsäuren nach den Ergebnissen von G. Shearer<sup>18)</sup> und A. Müller<sup>11)</sup> nur die ungeradzahigen Ordnungen auf, was aus der speziellen Verteilung der Elektronendichte bei Fettsäuredoppel-molekülen, die in der Gegend der beieinander liegenden —COOH-Gruppen besonders groß ist, folgt. Bei den Präparaten I einerseits, II—IV andererseits ist die Lage der (001)-Interferenzen jedoch deutlich verschieden, wie Tafel 4

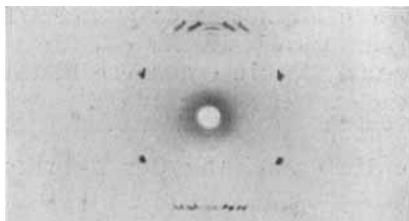
Tafel 4. Abstände verschiedener Netzebenen aus Pulver- und Einkristall-aufnahmen.

hkl	$\beta$ -Form			$\alpha$ -Form		
	Pulver	Einkristall		Pulver	Einkristall	
	Abstände in Å			Abstände in Å		
003	18.00	54.00	54.00	19.09	57.27	57.70
005	10.63	53.15	53.15	11.38	56.89	57.15
007	7.60	53.22	53.20	8.18	57.25	57.29
009	5.91	53.20	53.28	6.35	57.20	57.23
0011	—	—	53.30	—	—	57.19
0013	—	—	53.25	—	—	57.11
110	4.08	4.08	4.09	4.12	4.12	4.10
020	3.71	7.42	—	3.74	7.49	—
200	2.49	4.98	4.96	2.50	5.00	4.96
220	2.05	4.10	—	2.05	4.10	—
040	1.87	7.48	—	—	—	—

zeigt. Ferner folgt hieraus, daß die bei den mit „Rohprodukt“ bezeichneten Präparaten II und III noch vorhandenen Beimengungen an  $n$ -C<sub>21</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub> bzw.  $n$ -C<sub>25</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> sich röntgenographisch nicht nachweisen lassen. An Hand von Einkristallen, deren schwierige Justierung bei den vorliegenden winzigen Kryställchen in einigen wenigen Fällen gelang, wurde der bei den Pulver-aufnahmen hervorgetretene Unterschied durch Drehaufnahmen sichergestellt (siehe Tafel 4). Abbild. 3 stellt eine Drehaufnahme der  $\alpha$ -Modifikation um [010], Halbierende des spitzen Rhombuswinkels, dar; eine bessere Justierung des kleinen Kryställchens, auf dem sich noch Krystallsplitter befanden, war

<sup>18)</sup> Proceed. Roy. Soc. (London) A **108**, 655 [1925].

nicht möglich. Die Justierung anderer kristallographischer Richtungen als Drehachsen war trotz zahlreicher Versuche wegen des unzulänglichen Krystallmaterials nicht möglich. Aus den Aufnahmen um [010] folgen für die Grundperioden in dieser Richtung die innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmenden

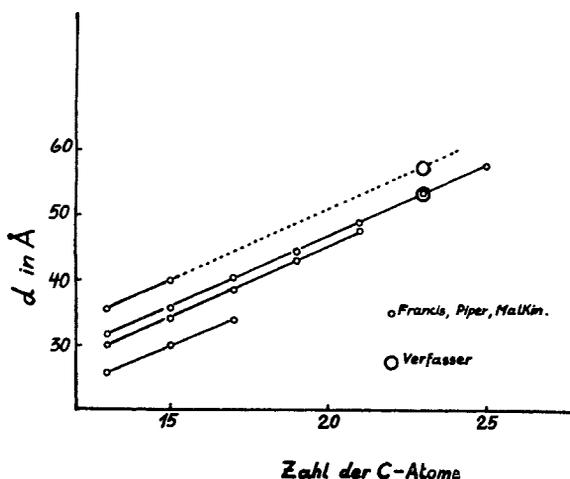


Abbild. 3.  
Drehkrystallaufnahme von  $\alpha$ -Trikosansäure.

Werte 7.43 Å für die  $\alpha$ -Form, 7.49 Å für die  $\beta$ -Form; die Gitterkonstante  $d_{(100)}$  beträgt 4.93 Å für die  $\alpha$ -Form, 4.96 Å für die  $\beta$ -Form. Aus diesen Daten errechnen sich bei Verwendung der Trachtwinkel der Tafel 3:

	$\alpha$ -Form	$\beta$ -Form
a .....	5.13 Å	5.64 Å
$c \times \sin \beta$ .....	57.20 Å	53.23 Å
c .....	59.60 Å	60.53 Å
$\beta$ .....	73.95°	61.57°

Der geringe Unterschied in den Längen des Bimoleküls in beiden Formen ist wohl auf die Unsicherheit in der Bestimmung von a bzw.  $\beta$  zu suchen; im



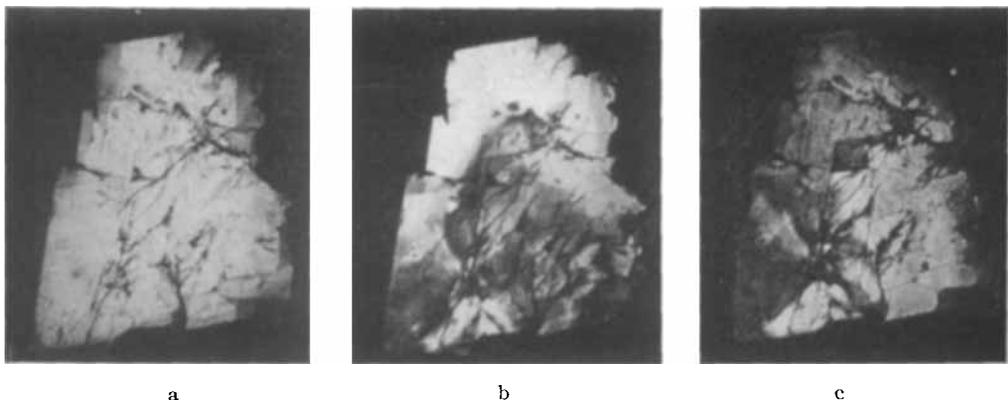
Abbild. 4. Großer Netzebenenabstand als Funktion der Anzahl C-Atome im Molekül.

übrigen besteht nach den Werten von Schoon<sup>4)</sup> bei den Stearinsäuremodifikationen ein Unterschied in der Bimoleküllänge von nahezu 1 Å, ist also von gleicher Größenordnung wie im vorliegenden Fall.

F. Francis, St. H. Piper und Th. Malkin<sup>15)</sup> haben eine Reihe ungerader Fettsäuren — darunter auch die Trikosäure — mit Hilfe von Pulveraufnahmen untersucht; ihre Ergebnisse sind in Abbild. 4 dargestellt, in der der Netzebenenabstand  $d_{001}$  in Abhängigkeit von der Zahl der C-Atome im Molekül aufgetragen ist; hieraus geht hervor, daß bei den ungeraden Fettsäuren 4 verschiedene Modifikationen auftreten können. Die in der vorliegenden Arbeit gefundenen Werte für  $d_{001}$  fügen sich bestens in das von Francis, Piper und Malkin entworfene Bild ein und rechtfertigen somit die oben abgeleiteten Werte für  $\alpha$  und  $\beta$ .

#### Thermische Untersuchung der $n$ -Trikosäure.

Da bei den höheren Fettsäuren und Paraffinen Umwandlungen bekannt sind, wurden beide Modifikationen der  $n$ -Trikosäure in einem bereits früher verwendeten Mikroskop-Heiztisch nach Weygand<sup>3)</sup> 17) im natürlichen und polarisierten Licht untersucht. Dabei ergab sich, daß nur die  $\beta$ -Modifikation eine nicht reversible Umwandlung aufweist, die bei 59.3° liegt, und von der Abbild. 5 eine Vorstellung gibt. Die Umwandlung war besonders deutlich in polarisiertem Licht zu erkennen, da ein polykrystalliner Zerfall nicht beobachtet wurde; ähnliche Beobachtungen machten P. A. Thiessen und C. Stüber bei der Umwandlung der  $\beta$ -Stearinsäure<sup>17)</sup>.



Abbild. 5.

Bilder von der Umwandlung der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Form der  $n$ -Trikosäure.

a bleibt erhalten bis 59.3°, wo b schlagartig entsteht. Bei 59.4° ist die Umwandlung beendet (c); dieses Bild bleibt bis zum Schmelzen erhalten.

Zur Prüfung der Stabilität der beiden Modifikationen und der Frage nach der Existenz weiterer Modifikationen wurden folgende Röntgenaufnahmen (bei Zimmertemperatur) ausgeführt:

- 1) von  $\beta$ -Trikosäure nach dem Umwandeln bei 59.3°;
- 2) von Material der beiden Modifikationen, das geschmolzen und wieder erstarrt war.

In allen Fällen waren die Aufnahmen gleich und entsprachen der  $\alpha$ -Form; die  $\beta$ -Form muß also partiell instabil sein. Dieser Befund entspricht vollkommen den bei den Stearinsäuremodifikationen beobachteten Verhältnissen; nur hat dort die  $\beta$ -Form andere Abmessungen des Elementarkörpers.

Der Typ der  $\beta$ -Form der Trikosäure ist hier nach experimentellen Unterlagen zum erstenmal vollkommen beschrieben. Zu erwähnen ist jedoch, daß nach den Messungen von J. J. Trillat und Th. Hirsch<sup>19)</sup> bei der Stearinsäure diese Form bereits gefunden wurde; sie geben für a 5.02 Å und für b 7.30 Å an. Bei der Untersuchung der Margarinsäure sind von Schoon die Trichtwinkel 69,8° und 111,8° gefunden, während mit Hilfe der aus Elektronenbeugungsaufnahmen ermittelten Werte für a und b 47,8° und 132° folgen; sehr wahrscheinlich sind hier auch zwei Modifikationen gleichzeitig kristallisiert, von denen die mit dem größeren spitzen Trichtwinkel mit der hier beschriebenen  $\alpha$ -Trikosäure identisch ist. Ferner muß darauf hingewiesen werden, daß die oben bereits erwähnten Überlegungen von Schoon, der eine ganze Anzahl verschiedener Modifikationen bei langkettigen aliphatischen Verbindungen aus einer rhombischen Grundform, die z. B. bei den in Tafel I aufgezählten *n*-Paraffinen verwirklicht ist, ableitet, zum ersten Male über die bisher vorhandenen Unterlagen hinaus bestätigt wird. Für die von ihm mit  $\beta_1$  bezeichnete Modifikation seines Systems leitet er folgende Werte ab:

	a	b	$\beta$
$\beta_1$ .....	5.135 Å	7.47 Å	75.25°
$\alpha$ -Trikosäure.....	5.13 Å	7.46 Å	73.95°

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung der vorhergesagten und experimentell ermittelten Werte gut.

#### Zusammenfassung.

Aus Aceton kristallisieren 2 Modifikationen der *n*-Trikosäure als Gemenge; über die mengenmäßige Verteilung der beiden Krystallformen werden Angaben nicht gemacht. Beide Modifikationen kristallisieren in Rautenform mit deutlich verschiedenen Trichtwinkeln. Röntgenographisch werden folgende Abmessungen der Elementarkörper ermittelt:

	a	b	$c \times \sin \beta$	$\beta$
$\alpha$ -Form .....	5.13 Å	7.43 Å	57.20 Å	73.95°
$\beta$ -Form .....	5.64 Å	7.49 Å	53.23 Å	61.57°

Die  $\beta$ -Form ist partiell instabil und wandelt sich bei 59,3° in die  $\alpha$ -Form, die sich aus Schmelzen bildet, um. Die erstmalig vollständig beschriebene  $\alpha$ -Form stützt eine von Schoon entwickelte Vorstellung über die Bildung polymorpher Modifikationen bei langkettigen aliphatischen Verbindungen.

Zum Schluß danken wir Hrn. Prof. Dr. E. Klenk (Köln) für die Überlassung der Substanzen, Hrn. Prof. Dr. P. A. Thiessen für die Anregung und die Unterstützung der Arbeit.

<sup>19)</sup> Journ. phys. Rad. [7] 4, 38 [1933].