

## 100. Über eine Schmelzpunktserniedrigung organischer Substanzen in dünnen Schichten.

III. Mitteilung<sup>1)</sup>

von Georg Karagounis.

(1. III. 54.)

Vor einiger Zeit berichteten wir<sup>2)</sup> über die Feststellung einer kritischen Belegungsdichte bei der Ausbreitung von polaren organischen Substanzen über Metalle, Metalloxyde, Salze und allgemein über feste Substanzen mit grosser Oberflächenenergie. Diese kritische Belegungsdichte, welche wir mit  $B_k$  bezeichneten und die Anzahl der Gramme der Substanz bedeutet, welche über die innere Oberfläche von einem Gramm der fein verteilten, festen Unterlage ausgebreitet sind, stellt sich bei der Vervollständigung der ersten monomolekularen und dem Beginn der Bildung der zweiten Schicht ein. Sie ist durch eine Reihe besonderer Eigenschaften charakterisiert, unter welchen ihre Fähigkeit, als Wachstumskeim in der unterkühlten Schmelze zu wirken und somit die Kristallisation derselben auszulösen, hervorsteicht. Es ist somit möglich, die Bildung einer monomolekularen Schicht durch eine Fällungsreaktion sichtbar zu machen. Die Dicke, welche dieser Belegungsdichte entspricht, wurde zu  $6,9 \text{ \AA}$  ermittelt, was einen Durchschnittswert darstellt, welcher mit den kristallographisch bekannten Netzebenenabständen der angewandten Substanz gut übereinstimmt. Dies lässt sich aus folgenden Kristallgitterkonstanten der drei grundlegenden Substanzen Benzol, Naphtalin, Anthracen ableiten:

Benzol:  $a = 9,7 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,4 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,8 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ . Naphtalin:  $a = 8,34 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,05 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,69 \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ . Anthracen:  $a = 8,58 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,02 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,18 \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ .

Die kritische Belegungsdichte stellt eine scharfe Grenze dar, so dass eine Methode ausgearbeitet werden konnte, um aus deren Ermittlung die Grösse der inneren Oberfläche der festen Unterlage zu bestimmen<sup>2)</sup>.

In einer weiteren Arbeit<sup>1)</sup> wurde dann gezeigt, dass bei der kritischen Belegungsdichte auch ein scharfer Anstieg des elektrischen Widerstandes des gepressten Pulvers einsetzt, und dass aus dem Verlauf der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Belegungsdichte auch auf das Vorhandensein innerer Porosität der benutzten Unterlage, welche ja bei heterogenen Reaktionen besonders interessiert, geschlossen werden kann.

Es wurde festgestellt, dass die in dünner Schicht ausgebreitete organische Substanz einen tieferen Smp. besitzt als das kompakte

<sup>1)</sup> II. Mitteilung, Helv. **36**, 1681 (1953).

<sup>2)</sup> Georg Karagounis, Helv. **36**, 282 (1953).

Material. Die Grösse der beobachteten Erniedrigung des Smp. sinkt mit zunehmender Dicke der Schicht, so dass bei einer Schicht von 4 bis 15 Molekellagen, d. h. bei einer Dicke von ca. 15 bis 100 Å, je nach der Natur der Substanz und der Unterlage, der makroskopische Smp. der kompakten Substanz praktisch erreicht wird.

Die Methode, vermittelt welcher die Smp. der ausgebreiteten dünnen Schichten bestimmt werden, beruht auf der Bestimmung der Temperatur, bei welcher die betreffende Schicht ihre Fähigkeit verliert, in der unterkühlten Schmelze oder in der übersättigten Lösung als Keim zu wirken. Das Impfen wird immer bei Zimmertemperatur vorgenommen. Die dünnen Schichten haben die Fähigkeit, im unterkühlten Zustand als amorphe Schichten zu verharren, wenn sie vorher durch Erwärmen auf höhere Temperatur geschmolzen sind. Diese Fähigkeit kommt den meisten Substanzen zu, muss aber vorher durch einen Versuch geprüft werden, bei welchem eine Probe über die Temperatur des Smp. der kompakten Substanz erwärmt, auf Zimmertemperatur abgekühlt und in die unterkühlte Schmelze eingeworfen wird. Hierbei zeigt sich, dass die Probe keine Keimaktivität besitzt, d. h. dass sie in unterkühltem Zustande als amorphe Schicht existiert.

Zur Smp.-Bestimmung der dünnen Schichten werden eine Reihe von Smp.-Röhrchen mit dem feinen Pulver, über dessen innere Oberfläche die organischen Substanzen mit genau bekannter Belegungsdichte ausgebreitet sind, bis zu ca. ein Drittel ihres Volumens ausgefüllt, zugeschmolzen und in einem Wasserbad sukzessive auf jeweils um einen Grad steigende Temperaturen erwärmt. Dann werden sie auf Zimmertemperatur abgekühlt und zum Impfen einer Reihe von Probegläschen, welche die unterkühlte Schmelze der ausgebreiteten Substanz enthalten, benutzt. Man beobachtet, dass die auf tiefere Temperatur gehaltenen Proben eine Kristallisation der unterkühlten Schmelze auslösen, während die auf höhere Temperatur erwärmten das nicht zu tun vermögen. Dieser Übergang ist auf ein Grad genau feststellbar. Die Temperatur, bei welcher dieser Übergang erfolgt, ist die Schmelztemperatur der dünnen Schicht. Bei allen in dieser Arbeit erwähnten Substanzen werden zur Feststellung der Keimaktivität die unterkühlten Schmelzen verwandt. Im Falle des 9-Äthylanthracens wurde der Schmelze etwas Benzol zugegeben (ca. 1-2 Tropfen pro  $\text{cm}^3$  der Schmelze), weil das 9-Äthylanthracen einen höheren Smp. ( $60^\circ$ ) besitzt, und keine so grosse Unterkühlung verträgt. Dadurch wurde ein Arbeiten bei Zimmertemperatur ermöglicht.

Die resultierende Abhängigkeit des Smp. der dünnen Schicht von der Belegungsdichte, d. h. von ihrer Dicke, ist in einer Reihe von Beispielen in den Fig. 1, 2 und 3 ersichtlich.

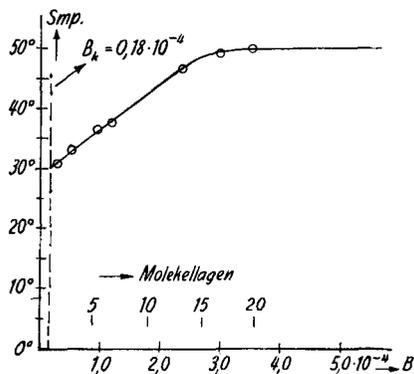


Fig. 1.

Smp. von  $\alpha$ -Naphthylamin ausgebreitet auf Sn, in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

In Fig. 1 ist die Smp.-Erniedrigung dargestellt, welche das  $\alpha$ -Naphtylamin, in dünner Schicht auf Zinn ausgebreitet, erfährt. Man sieht, dass die maximale Smp.-Erniedrigung, d. h. der auf  $B_k$  extrapolierte Wert der Kurve,  $20^\circ$  beträgt, und dass der Smp. der kompakten Substanz bei einer Belegungsdichte von ca.  $3 \cdot 10^{-4}$ , was etwa 15 Molekellagen entspricht, erreicht wird. Die Zahl dieser Molekelschichten wurde unter der Annahme berechnet, dass bei der kritischen Belegungsdichte  $B_k$  eine monomolekulare Schicht gerade vervollständigt wird. Ähnlich verläuft die Kurve in Fig. 2, welche die Abhängigkeit des Smp. des 9-Äthylanthracens, auf Silber ausgebreitet, von der Dicke darstellt. Die maximale Smp.-Erniedrigung beträgt hier  $30^\circ$ , und der Smp. der kompakten Substanz wird bei einer Belegungsdichte erreicht, welcher ca. 12 Molekellagen entspricht.

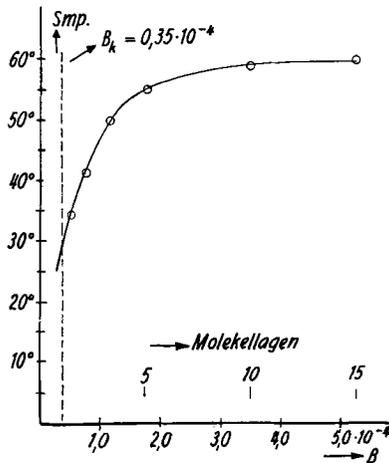


Fig. 2.

Smp. von 9-Äthylanthracen, ausgebreitet auf Ag, in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

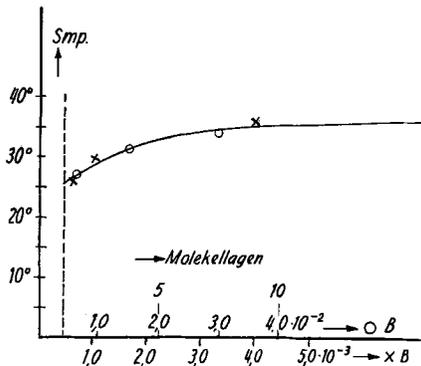


Fig. 3.

Smp. von p-Kresol, ausgebreitet auf NaCl zweier verschiedener Korngrößen ( $\times$  und  $\circ$ ), in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Als erstes muss hervorgehoben werden, dass die beobachteten Smp.-Erniedrigungen nicht identisch sind mit der postulierten Erniedrigung, welche durch die Kapillardepression des Dampfdruckes zustande kommt, wie sie in der *J. J. Thomson'schen* Formel ihren

quantitativen Ausdruck findet, und welche vielfach in der Literatur erwähnt wird<sup>1)</sup>. Schon die Art des hier gegebenen experimentellen Nachweises durch die Impfversuche beweist, dass das wirksame Agens, die als Kristallkeim dienende, belegte Fläche, auf der äusseren Oberfläche, und nicht etwa im Inneren von etwaig vorhandenen Kapillaren, lokalisiert ist. Zur weiteren Stütze haben wir die Smp.-Erniedrigung des p-Kresols an geschmolzenem, fein gemahlenem Kochsalz zweier verschiedener Korngrössen gemessen. Diese Kochsalzproben weisen keine nennenswerte Porosität auf, und die Korngrösse bestimmt den Krümmungsradius der ausgebreiteten Schicht. In Fig. 3 sind die Werte der gemessenen Smp.-Erniedrigung für beide Proben, deren spez. Oberflächen im Verhältnis von ca. 1:10 zueinander stehen, als Funktion der Belegungsdichte aufgetragen, derart, dass die kritische Belegungsdichte beider Proben zusammenfallen, und die Abzisse als Vielfaches der Molekellage der kritischen Belegungsdichte dargestellt ist. Die Smp. der beiden Proben fügen sich zu einer einzigen Kurve, womit bewiesen ist, dass der Smp. der dünnen Schicht nicht von der Korngrösse, sondern von der Natur der Unterlage abhängig ist.

Da der Smp. einer Substanz der Schnittpunkt der Dampfdruckkurve der festen und flüssigen Phase ist, so lässt sich eine Erniedrigung auf eine Veränderung dieser Kurven zurückführen. Von den möglichen Fällen solcher Veränderungen der Dampfdruckkurven, welche eine Smp.-Erniedrigung verursachen können, erscheint im vorliegenden Fall derjenige der wahrscheinlichste zu sein, bei welchem die Steilheit der Dampfdruckkurven der flüssigen und festen Phase zunimmt, wodurch ihr Schnittpunkt nach der tieferen Temperatur verlagert wird (vgl. Fig. 4). Eine Zunahme der Steilheit der Dampfdruckkurven bedeutet aber nach der *Clausius-Clapeyron*-Gleichung eine Erhöhung der Verdampfungs- bzw. Sublimationswärme. Eine solche Erhöhung kann durch die Wirkung der Unterlage auf die dünne Schicht leicht zustande kommen. Für eine quantitative Auswertung fehlen zur Zeit die physikalisch-chemischen Konstanten der benutzten Substanzen.

Wir haben die Abhängigkeit dieser Smp.-Erniedrigung von der Natur der Substanz und von der Natur der Unterlage untersucht.

Es wurden p-Kresol,  $\alpha$ -Naphthylamin, Salicylsäure-phenylester (Salol) und 9-Äthyl-anthracen mit variierenden Belegungsdichten auf Zinn ausgebreitet und die ihnen entsprechenden Smp.-Erniedrigungen in der geschilderten Weise gemessen. Das benutzte Zinnpulver wurde durch Feilen von reinem, kompaktem Zinn hergestellt und mit Hilfe von normierten Sieben ausgesiebt. Ähnlich wurde mit den weiter unten erwähnten Silber-Zinn-Legierungen verfahren.

<sup>1)</sup> A. Brown & A. G. Forster, Nature **169**, 37 (1952); W. O. Milligan, Am. Soc. **70**, 2922 (1948); Joshimoto Iwakani, J. Chem. Soc. Japan **72**, 259 (1951); J. Higuti & M. Shimizu, J. Phys. Chem. **56**, 198 (1952); M. L. Lakhanpal & B. R. Puri, Nature **172**, 917 (1953); A. G. Forster & B. Saxton, Am. Soc. **39**, 1103 (1917); A. S. Coolidge, Am. Soc. **46**, 596 (1924); W. A. Partrick & W. A. Kemper, J. Phys. Chem. **42**, 369 (1938); P. Kubelka, Z. El. Ch. **38**, 611 (1932); J. D. Jones & R. A. Gortner, J. Phys. Chem. **36**, 387 (1932); R. W. Batchelor & A. G. Forster, Trans. Faraday Soc. **40**, 300 (1944).

Die Resultate ersieht man aus der Kurve in Fig. 5, welche die beobachtete maximale Smp.-Erniedrigung, als Funktion der Zahl der  $\pi$ -Elektronen der Substanzen, darstellt. Es stellt sich eine einfache, geradlinige Abhängigkeit dieser Grössen voneinander heraus, d. h. die Smp.-Erniedrigung ist um so grösser, je grösser die Zahl der  $\pi$ -Elektronen der ausgebreiteten Substanz ist. Es ist bezeichnend, dass die

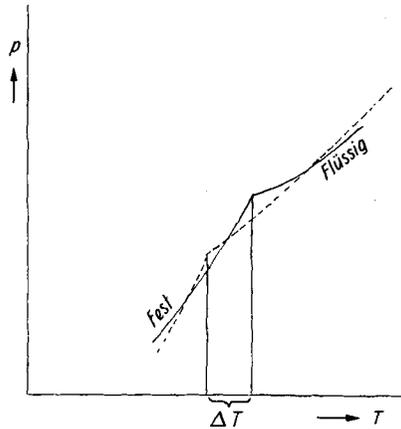


Fig. 4.

- Dampfdruckverlauf von Fest und Flüssig bei der reinen Substanz.
- ..... Dampfdruckverlauf bei der dünnen Schicht unter der Wirkung der festen Unterlage.

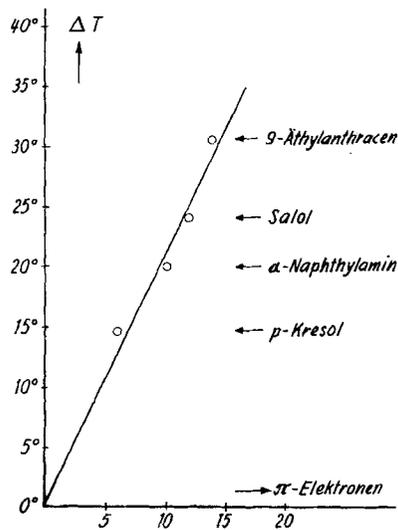


Fig. 5.

Maximale Smp.-Erniedrigung von p-Kresol,  $\alpha$ -Naphthylamin, Salol und 9-Äthylanthracen, ausgebreitet auf Sn.

Gerade durch den Nullpunkt geht, d.h. eine Substanz, welche keine  $\pi$ -Elektronen hat, sollte keine Smp.-Erniedrigung aufweisen. In der Tat zeigen die aliphatischen Alkohole Laurin- und Cetylalkohol, ausgebreitet auf Zinn, kaum eine messbare Smp.-Erniedrigung. Die Messungen bei diesen aliphatischen Alkoholen gestalten sich schwierig, weil sie nur eine geringe Unterkühlung von ca.  $5^{\circ}$  vertragen. Darum sollen gerade die Versuche mit diesen aliphatischen Alkoholen auch mit Hilfe einer anderen Methode, welche nicht auf der Fähigkeit der Unterkühlung basiert, bestätigt werden.

Dass die beobachtete Abhängigkeit der Smp.-Erniedrigung von der Zahl der  $\pi$ -Elektronen nicht etwa auf den steigenden Smp. der Substanzen zurückzuführen ist, beweist Fig. 6, in welcher die relative Smp.-Erniedrigung  $\Delta T/T$  gegen die Zahl der  $\pi$ -Elektronen für die gleichen Substanzen aufgetragen ist. Auch hier besteht eine geradlinige Abhängigkeit dieser Grössen voneinander.

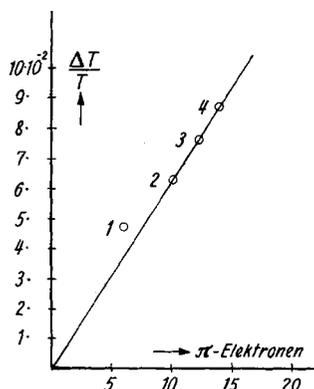


Fig. 6.

Relative Smp.-Erniedrigung von p-Kresol (1),  $\alpha$ -Naphthylamin (2), Salol (3) und 9-Äthylanthracen (4), ausgebreitet auf Sn.

Im folgenden geben wir eine Deutung für den beobachteten Effekt, welche vorerst nur den Charakter einer Arbeitshypothese tragen soll: Die beobachtete Smp.-Erniedrigung kommt dadurch zustande, dass die Elektronen, die für die Anziehung und somit für das Zusammenhalten der Molekeln im Kristallgitterverband verantwortlich sind, in die Unterlage eintauchen, wodurch ihre Dichte in der dünnen Schicht vermindert wird. Durch die Verminderung der Elektronendichte wird aber der Kristallgitterverband gelockert und dadurch der Smp. erniedrigt.

Zur Prüfung dieser Annahme haben wir die Smp.-Erniedrigung von dünnen Schichten des 9-Äthylanthracens an einer Unterlage untersucht, deren Fähigkeit, Elektronen aufzunehmen, variiert werden kann.

Als solche wählten wir eine Legierung des *Hume-Rothery*-Typus. Diese Legierungen bilden sich aus den Metallen der ersten Gruppe des periodischen Systems, Kupfer, Silber, Gold, durch Auflösen eines Metalles der zweiten bis fünften Gruppe, wobei intermetallische Phasen auftreten. Die oberen Stabilitätsgrenzen dieser intermetallischen Phasen, welche man mit den Buchstaben  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$  bezeichnet, werden einzig durch die Elektronenkonzentration der entsprechenden Legierungen bestimmt. Die  $\alpha$ -Phase (kubisch-flächenzentriert) existiert in dem Bereich der Elektronenkonzentration 1–1,33, die  $\beta$ -Phase (kubisch-raumzentriert) bei 1,5, die  $\gamma$ -Phase (deformiert kubisch-raumzentriert) bei 1,6, die  $\delta$ -Phase (hexagonal dichteste Kugelpackung) bei 1,75 und die  $\varepsilon$ -Phase (hexagonales Schichtengitter) bei 2,2 bis 2,5. Die Zusammensetzung entspricht bei den verschiedenen Metallen verschiedenen prozentischen Zahlen, welche jedoch unabhängig von der Natur der Partner immer bei den gleichen oben genannten Elektronenkonzentrationen liegen<sup>1</sup>).

Für dieses eigenartige Verhalten der Bestimmung eines Raumgitters einzig durch die Elektronenkonzentration gaben *Mott & Johns*<sup>2</sup>) eine Deutung, welche von der Wellennatur des Elektrons Gebrauch macht. Die neu hinzukommenden Elektronen des Zuschlagmetalles müssen infolge des *Pauli*-Verbotes immer höhere Energieniveaus besetzen. Die Wellenlänge dieser Elektronen wird demnach, auf Grund der *de Broglie*'schen Beziehung, immer kleiner. Wenn diese Wellenlänge gleich dem doppelten Abstand der Netzebenen geworden ist, erleiden die Materiewellen der Elektronen *Bragg*'sche Reflektionen an den Gitterebenen. Das wäre aber eine Grenze für die Elektronenkonzentration, da diese Elektronen nicht mehr als frei betrachtet werden können. Eine weitere Steigerung der Elektronenkonzentration kann nur durch die Schaffung von einem anders dimensionierten Gitter erfolgen. Und das bedeutet die Bildung einer neuen Phase mit anderer Gitterstruktur. Es ergibt sich weiterhin die Folgerung, dass bei Legierungen des *Hume-Rothery*-Typus die freien Energieniveaus des Elektronengases des einwertigen Metalles durch das Zuschlagsmetall in dem Sinne verändert werden, dass bei den  $\alpha$ -Phasen die erste *Brillouin*-Zone bis zu etwa 70 % mit Elektronen ausgefüllt wird, während bei der  $\gamma$ -Phase die Ausfüllung ca. 95 % erreicht. Bei der Anlegung eines äusseren elektrischen Feldes gibt es im letzteren Falle nur wenige freie Niveaus, auf welche die Elektronen gehoben und somit beschleunigt werden können. Dementsprechend fällt die elektrische Leitfähigkeit bei diesen Legierungen von den reinen Metallen über die verschiedenen Phasen zu den  $\gamma$ -Phasen auf ein Minimum.

---

<sup>1</sup>) *W. Hume-Rothery*, The Structure of Metals and Alloys, London 1950.

<sup>2</sup>) *N. F. Mott & H. Jones*, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford 1936.

*Schwab* und Mitarbeiter<sup>1)</sup> zeigten in einer ausgedehnten Reihe von Arbeiten, dass die Aktivierungsenergie der Dehydrierung der Ameisensäure an den *Hume-Rothery*-Metallphasen bei den  $\gamma$ -Phasen durch ein Maximum passiert. Aktivierungswärme und *Brinell*-Härte laufen symbat mit dem elektrischen Widerstand. Diese Autoren deuten ihre Befunde durch ein Eintauchen der Elektronen der Ameisensäure in die freien Energieniveaus des Elektronengases des als Katalysator wirkenden Metalles.

Im vorliegenden Fall der Smp.-Erniedrigung werden die innerhalb der Molekel frei beweglichen  $\pi$ -Elektronen in das Elektronengas der Metallunterlage in einem um so grösseren Umfange eindringen, einerseits je grösser die Zahl der  $\pi$ -Elektronen in der ausgebreiteten Verbindung ist, andererseits je grösser die Zahl der noch unbesetzten Energieniveaus ist, d. h. je unbesetzter die *Brillouin*-Zonen der Metalle sind. Die erste Forderung ist, wie oben gezeigt, durch die Abhängigkeit des  $\Delta T$  von der Zahl der  $\pi$ -Elektronen bestätigt.

Zur Prüfung der zweiten Forderung haben wir das System Silber-Zinn untersucht. Die  $\gamma$ -Phasen mit dem maximalen Ausfüllungsgrad der *Brillouin*-Zone bilden sich in der Grenze zwischen 25 und 27 Gewichtsprozenten Zinn. Da die  $\pi$ -Elektronen des 9-Äthylanthracens nur wenige freie Energieplätze vorfinden, um in das Innere des Metalles einzutauchen, wird die Verarmung der Elektronendichte in der dünnen Schicht gering sein und damit die Smp.-Erniedrigung klein. Dies ist tatsächlich der Fall. Fig. 7 zeigt die gemessene Abhängigkeit des  $\Delta T$  des 9-Äthylanthracens von der Zusammensetzung des Silber-Zinn-Systems. Die  $\gamma$ -Phase weist die minimale Smp.-Erniedrigung auf.

Dass diese Schlussfolgerung nicht ohne weiteres auf alle Systeme übertragen werden darf, etwa in der Art, dass das  $\Delta T$  um so kleiner ist, je kleiner die Leitfähigkeit der Unterlage, zeigt das Beispiel der Smp.-Erniedrigung des  $\alpha$ -Naphtylamins am Bleisulfid (Fig. 8). Obwohl das Bleisulfid ein Halbleiter ist, zeigt das  $\alpha$ -Naphtylamin, ausgebreitet auf dessen Oberfläche, eine beträchtliche Smp.-Erniedrigung von 26°, welche jedoch hier bereits bei 2 Molekelschichten erlischt. Es kommen somit sehr wahrscheinlich bei den Halbleitern noch andere Faktoren für das Zustandekommen der Smp.-Erniedrigung hinzu, wie die Defektstellen des Gitters, welche als Elektroneneinfangstellen fungieren. Das Beispiel der Smp.-Erniedrigung des p-Kresols am Kochsalz (Fig. 3) zeigt ferner, dass auch ein heteropolares Gitter eine Smp.-Erniedrigung hervorrufen kann. Sie kann so zustande kommen, dass die  $\pi$ -Elektronen von den Ionenladungen des Gitters in ungleicher Weise beeinflusst werden. Die anziehende Wirkung der positiven N-Ionen scheint die abstossende Wirkung der negativen Cl-Ionen zu

<sup>1)</sup> *G. M. Schwab & Elly Schwab-Agallidis*, B. **76**, 1228 (1943); *G. M. Schwab & Sotiria Pasmadjoglou*, J. Phys. and Colloid. Chem. **52**, 1046 (1948).

überwiegen, wodurch Elektronenverarmung in der dünnen Schicht und damit die Smp.-Erniedrigung erfolgt. Die Versuche werden fortgesetzt.

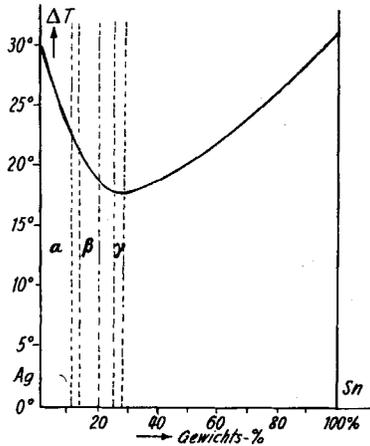


Fig. 7.

Maximale Smp.-Erniedrigung von 9-Äthylanthracen, ausgebreitet auf Ag—Sn-Legierungen verschiedener Zusammensetzung.

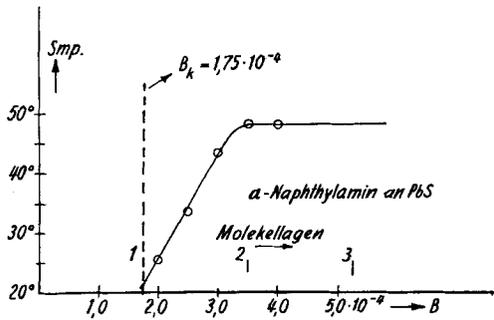


Fig. 8.

Smp. von  $\alpha$ -Naphthylamin, ausgebreitet auf PbS, in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

### Zusammenfassung.

Es wird festgestellt, dass organische Substanzen, wenn sie auf einer festen Oberfläche in einer Schichtdicke bis zu 100 Å ausgebreitet sind, einen tieferen Smp. besitzen als die kompakte Substanz. Die beobachteten Smp.-Erniedrigungen variieren bis zu 30°, je nach Substanz und Unterlage; sie verschwinden bei Dicken, welche sich von 15 zu 100 Å erstrecken können. Die beobachteten Smp.-Erniedrigungen wachsen linear mit der Zahl der  $\pi$ -Elektronen der ausgebreiteten Verbindung. Im Falle einer Legierung des *Hume-Rothery*-Typus (Silber-Zinn) als Unterlage ist die Smp.-Erniedrigung um so grösser, je

unausgefüllter die *Brillouin*-Zone des Elektronengases des Metalls ist. So zeigen die  $\gamma$ -Phasen, die fast vollständig besetzte Energieniveaus haben, ein Minimum der Smp.-Depression. Diese Befunde werden in der Weise gedeutet, dass die den Gitterzusammenhalt bewirkenden Elektronen der ausgebreiteten Substanz in das Elektronengas der Metallunterlage eintauchen, wodurch ihre Dichte in der dünnen Schicht verringert, und damit der Smp. der letzteren erniedrigt wird. Befunde und Deutung stehen in guter Übereinstimmung mit den auf dem Gebiete der heterogenen Katalyse existierenden Erfahrungen.

Zürich 6, Vogelsangstr. 5.

---

## 101. Über die Alkylierung der rac. Dihydro-nor-lysergsäuren und Berichtigung zur 32. Mitteilung dieser Reihe.

33. Mitteilung über Mutterkornalkaloide<sup>1)</sup>

von A. Stoll und J. Rutschmann.

(12. III. 54.)

Die Totalsynthese der Dihydro-nor-lysergsäuren<sup>2)</sup> hat die Möglichkeit geschaffen, diese Körper als Muttersubstanzen für die Herstellung zahlreicher neuer Verbindungen zu verwenden, bei denen an Stelle der N-Methylgruppe der natürlichen Lysergsäuren verschiedenartige Substituenten eingeführt sind. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir als erste Gruppe derartiger Abwandlungsprodukte eine Reihe von homologen Dihydro-lysergsäuren mit unverzweigten, aliphatischen Seitenketten.

Da sich die bisher einzige Methode zur Einführung einer Methylgruppe in die 6-Stellung der Dihydro-nor-lysergsäuren, nämlich die thermische Ummethylierung der Nor-methylester<sup>3)4)</sup>, nicht auf höhere Alkylgruppen ausdehnen liess, sahen wir uns nach einer schonenden, möglichst allgemein anwendbaren Alkylierungsmethode um und fanden, dass die homologen Dihydro-lysergsäureester in guter Ausbeute durch katalytische Hydrierung der Nor-ester zusammen mit einem grossen Überschuss des entsprechenden aliphatischen Aldehyds gewonnen werden können<sup>5)</sup>, für die Äthylverbindung beispielsweise nach folgendem Reaktionsschema:

---

<sup>1)</sup> 32. Mitteilung, Helv. **36**, 1512 (1953).

<sup>2)</sup> A. Stoll & J. Rutschmann, Helv. **33**, 67 (1950).

<sup>3)</sup> A. Stoll, J. Rutschmann & W. Schlienz, Helv. **33**, 375 (1950).

<sup>4)</sup> A. Stoll & J. Rutschmann, Helv. **36**, 1512 (1953).

<sup>5)</sup> Vgl. Organic Reactions, Vol. IV, 174, Wiley and Sons, New York 1948.