

In all cases the inhibition could be counteracted by isoprene-like substances, and this action, too, is dependent on the length of the side-chain. For an effective activation, however, longer chains are needed. Besides the length of the chains the activation is also dependent on the branching and the saturation degree. Saturated isoprenologues or such ones with isolated double bonds possess a marked activating effect. Unbranched chains, as well as branched ones with conjugated double bonds (vitamin A), show a weak activity or are entirely inactive. Such a selectivity is especially striking in the counteraction of the inhibition, caused by the above mentioned vitamin K₂ isoprenologue.

These results suggest that isoprene-like compounds are essential elements of the structure of the *mitochondria*.

Abteilung für Vitamin- und Ernährungs-Forschung der
F. HOFFMANN-LA ROCHE & CO. AG., Basel

138. Thermodynamische Funktionen von Propen

von H. Fuhrer und Hs. H. Günthard

(25. IV. 59)

1. Einleitung. – KILPATRICK & PITZER¹⁾ veröffentlichten die erste statistische Berechnung der thermodynamischen Funktion von Propen im idealisierten Gaszustand. Für den rotatorischen Anteil benützten sie ein aus Analogien mit andern Molekeln hergeleitetes Modell; die Schwingungsanteile wurden mit Hilfe von teils aus Beobachtungen, teils aus Analogien stammenden Grundtönen bestimmt, und schliesslich wurde die Potentialbarriere durch Vergleich kalorimetrischer Messungen der spezifischen Wärme²⁾ und der Entropie³⁾ bestimmt. In neuerer Zeit wurde das Mikrowellenspektrum des Propens eingehender untersucht⁴⁾. Die Analyse desselben lieferte genauere Hauptträgheitsmomente und zudem einen fast direkt gemessenen Wert für die Rotationsbarriere. Auch über das Schwingungsspektrum wurden mehrere eingehendere Arbeiten bekannt, von welchen wir nur diejenigen von SVERDLOV⁵⁾ erwähnen. Diese letztere zeigt eine gute Übereinstimmung der Normalkoordinaten-Analyse mit den beobachteten und als Grundtöne zugeordneten Schwingungsübergängen. Es darf daher angenommen werden, dass die Zuordnung der Grundtöne keine wesentlichen Änderungen mehr erfahren wird. Ausgehend von diesen neuen Daten berechneten wir die thermodynamischen Funktionen des Propens in der Näherung des starren Rotators und harmonischen Oscillators erneut. Die neuen Zahlenwerte sind von den früheren nicht erheblich verschieden und stimmen mit den kalorimetrischen Messungen befriedigend überein.

¹⁾ J. E. KILPATRICK & K. S. PITZER, J. Research Natl. Bur. Standards **37**, 163 (1946).

²⁾ G. B. KISTIAKOWSKY & W. W. RICE, J. chem. Physics **8**, 610 (1940).

³⁾ T. M. POWELL & W. F. GIAUQUE, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2366 (1939).

⁴⁾ D. R. LIDE & D. E. MANN, J. chem. Physics **27**, 867 (1957).

⁵⁾ M. SVERDLOV, Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R. **106**, 80 (1956).

2. Statistische thermodynamische Funktionen

2.1. Molekeldaten. Molmasse 42,06 g/mol (Chem. Skala). Symmetriegruppe C_s (Symmetriezahl 1).

Hauptträgheitsmomente

Analyse des MW-Spektrums	Modell	K. & P. ¹⁾
I_a : 10,973 amu Å ²	10,771 amu Å ²	11,6548 amu Å ²
I_b : 54,312	54,374	53,7316
I_c : 62,175	62,043	62,2174

Grundtöne des Schwingungsspektrums (14 A' + 6 A'')

ν_i	SVERDLOV ⁵⁾			K. & P. ¹⁾	
	A'	ν_i	A''	A'	A''
1	3090 cm ⁻¹	15	2954 cm ⁻¹	3050 cm ⁻¹	2950 cm ⁻¹
2	3013	16	1446	3050	1444
3	2992	17	1045	3050	1050
4	2954	18	991	2950	990
5	2933	19	912	2950	911
6	1652	20	578	1649	580
7	1474			1444	
8	1419			1415	
9	1378			1370	
10	1298			1297	
11	1178			1172	
12	963			1042	
13	928			930	
14	428			417	

Zum Vergleich sind die früher von KILPATRICK & PITZER¹⁾ benützten Werte angegeben.

Torsionspotential 1978 ± 17 cal/mol⁴⁾

Symmetriezahl des inneren Rotators $\sigma = 3$.

Zur Bestimmung des reduzierten Trägheitsmoments des inneren Rotators vermittels

$$I_r = I_r^0 \{1 - I_r^0 [(\lambda_a^2/I_a) + (\lambda_b^2/I_b) + (\lambda_c^2/I_c)]\}^6$$

benötigt man die Richtungskosinusse λ_i der Symmetrieachse des internen Rotators bezüglich des Hauptachsensystems. Zu deren Berechnung verwendeten wir das von LIDE & MANN⁴⁾ angegebene Modell der Propenmolekel. Entgegen den Angaben dieser Autoren ergaben sich für den Hauptträgheitstensor Eigenwerte, die teils merklich von den direkt aus dem Mikrowellenspektrum abgeleiteten abweichen (s. obige Tab.). Für die thermodynamischen Funktionen sind diese Abweichungen ohne Bedeutung. Aus dem Modell ergab sich ferner für $I_r^0 = 0,48975$ amu Å², für die Richtungskosinusse

$$\lambda_a = 0,42045 \quad (\alpha_1 = 65^\circ 08')$$

$$\lambda_b = 0,90731 \quad (\alpha_2 = 24^\circ 52')$$

$$\lambda_c = 0 \quad (\alpha_3 = 90^\circ 00')$$

und für das reduzierte interne Trägheitsmoment $I_r = 2,799$ amu Å².

⁶⁾ S. z. B. G. HERZBERG, Infrared and RAMAN Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, New York 1945, p. 501 oder K. S. PITZER & W. D. GWINN, J. chem. Physics 10, 428 (1942).

2.2. *Thermodynamische Funktionen.*Tabelle I. 2.1. (Ideales Gas, $p = 1 \text{ atm.}$)

T °K	C_p^0 cal/grad·mol	$\frac{H^0 - H_0^0}{T}$ cal/grad·mol	$\frac{G^0 - H_0^0}{T}$ cal/grad·mol	S^0 cal/grad·mol
298,16	15,36	10,89	- 52,95	63,85
300	15,43	10,92	- 53,02	63,94
400	19,19	12,52	- 56,37	68,89
500	22,70	14,32	- 59,35	73,56
600	25,77	15,89	- 62,09	77,98
700	28,42	17,49	- 64,66	82,16
800	30,73	19,00	- 67,10	86,10
900	32,74	20,42	- 69,42	89,84
1000	34,50	21,75	- 71,64	93,39

In Tab. 2.22 führen wir noch einen Vergleich mit den kalorimetrisch bestimmten Werten von C_p^0 und S^0 auf.

Tabelle 2.22

Autoren	T °K	C_p^0		S^0	
		exp.	ber.	exp.	ber.
K. & R. ²⁾ . . .	298,16	15,42			
K. & P. ¹⁾ . . .	298,16		15,27		
G. & P. ³⁾ . . .	298,16			62,9	64,0
diese Arbeit . . .	298,16		15,36		63,85

Anhang

Als Zahlenwerte der numerischen Konstanten der statistischen Formeln benützten wir^{?)}

$$S_0^0 = 2,28704 (5 \lg T + 3 \lg M) - 2,31368$$

$$S_T^0 = 2,28704 [3 \lg T + \lg I_a I_b I_c - 2 \lg \sigma] + 267,55071$$

Für die Berechnung der vibratorischen Anteile wurden die Tab. von E. MILLER, K. WEST & H. J. BERNSTEIN, National Research Council, Bulletin No. 1, Ottawa 1951, verwendet. Die translatorischen, vibratorischen und äusseren rotatorischen Anteile wurden von Herrn Dr. R. BÜHLER mittels des von ihm zu diesem Zweck ausgearbeiteten ERMETH-Rechenprogramms Nr. 3107 kontrolliert, wofür wir Dr. BÜHLER auch an dieser Stelle danken. Das ERMETH-Programm wurde ebenfalls im Rahmen des Nationalfondsprojektes Nr. 1284 ausgearbeitet.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* für die Unterstützung dieser Arbeit (Gesuch Nr. 1284).

SUMMARY

Statistically calculated values of the thermodynamic functions of propylene are given based on recent microwave investigations.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

^{?)} A. BAUDER & Hs. H. GÜNTARD, *Helv.* **41**, 670 (1958).