

- Mathematics to Problems in Theoretical Physics», in «CARGESE Lectures in Theoretical Physics», edited by F. LURCAT, Gordon and Breach, New York 1967.
- [30] M. LANGENBERG & H. STEINWEDEL, *Z. Physik* **202**, 118 (1967).
- [31] I. E. SEGAL, *Mat. Fys. Medd. Danske Vid. Selsk.* **37**, Nr. 12, 1 (1959).
- [32] P. JORDAN & E. P. WIGNER, *Z. Physik* **47**, 631 (1928).
- [33] J. M. COOK, *Trans. Amer. math. Soc.* **74**, 222 (1953).
- [34] K. O. FRIEDRICH, *Commun. pure appl. Math.* **5**, 367, 383 (1952); L. VAN HOVE, *Physica* **18**, 145 (1952).
- [35] L. GÄRDING & A. S. WIGHTMAN, *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)* **40**, 617, 620 (1954); A. S. WIGHTMAN & S. S. SCHWEBER, *Physic. Rev.* **98**, 812 (1955).
- [36] H. ARAKI, «Hamiltonian Formalism and the Canonical Commutation Relations in Quantum Field Theory», Doctoral Dissertation, Princeton University 1960; *J. Math. Physics* **1**, 492 (1960).
- [37] H. ARAKI & E. J. WOODS, *J. Math. Physics* **4**, 637 (1963).
- [38] L. TISZA, *Revs. modern Physics* **35**, 151 (1963).
- [39] B. T. MATTHIAS, T. H. GERBALLE & V. B. COMPTON, *Revs. modern Physics* **35**, 1 (1963); T. H. GERBALLE & B. T. MATTHIAS, *Annual Rev. physic. Chemistry* **14**, 141 (1963).
- [40] R. D. FOWLER, J. D. G. LINDSAY, R. W. WHITE, H. H. HILL & B. T. MATTHIAS, *Physic. Rev. Letters* **19**, 892 (1967).
- [41] J. M. LUTTINGER, *Physic. Rev.* **150**, 202 (1966); D. FAY & A. LAYZER, *Physic. Rev. Letters* **20**, 187 (1968).
- [42] H. ARAKI & E. J. WOODS, *J. Math. Phys.* **4**, 637 (1963); H. Ezawa & M. Luban, *ibid.* **8**, 1285 (1967).
- [43] H. ARAKI & W. WYSS, *Helv. physic. Acta* **37**, 136 (1964).
- [44] R. HAAG, *Nuovo Cimento* **25**, 287 (1962); H. EZAWA, *J. Math. Physics* **5**, 1078 (1964); G. EMCH & M. GUENIN, *ibid.* **7**, 916 (1966); W. THIRRING & A. WEHRL, *Commun. math. Physics* **4**, 303 (1967).
- [45] R. F. STREATER, *Commun. math. Physics* **6**, 233 (1967).
- [46] G. G. EMCH, *J. Math. Physics* **8**, 13 (1967).
- [47] E. J. VERBOVEN, *Physic. Lett.* **21**, 391 (1966); *Physica* **32**, 2081 (1966); A. F. VERBEURE & E. J. VERBOVEN, *Physic. Letters* **23**, 672 (1966); *Physica* **37**, 1, 23 (1967).
- [48] L. LEPLAE & H. UMEZAWA, *Nuovo Cimento [X]* **33**, 372 (1964).
- [49] E. G. WEIDEMANN & F. BOPP, *Z. Physik* **204**, 311 (1967).
- [50] A. KATZ, «Principles of Statistical Mechanics», S. 57 und 149, W. H. Freeman and Comp., San Francisco 1967.
- [51] B. HILTI & H. PRIMAS, *Internat. J. Quantum Chemistry*, in Vorbereitung.

117. Magneto-optische Rotationsdispersion von gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen

von H.-K. Wipf, J. T. Clerc und W. Simon

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(8. V. 68)

Summary. Magneto-optical rotatory dispersion (MORD.) of saturated aliphatic hydrocarbons can be described very accurately by an equation of the DRUDE type. The two parameters, appearing in such an equation, have been determined from MOR. measurements in the region of 240 to 500 nm by the method of least squares. These parameters show a systematic dependence on the structure of the investigated hydrocarbons. An empirical rule for the approximation of the DRUDE parameters is given which in turn allow the calculation of the VERDET constant for a given structure at any wavelength between 240 and 500 nm.

1. *Einleitung.* Kürzlich ist über ein Zusatzgerät zu Spektropolarimetern berichtet worden [1], das die Messung der Magneto-optischen Rotationsdispersion (MORD.) erlaubt. Magneto-optische Rotationsdispersion und magnetisch induzierter Circular-dichroismus (MCD.) liefern im Prinzip dieselbe Information; sie sind durch die KRAMERS-KRONIG-Beziehung miteinander verknüpft (vgl. z.B. [2]). Beide Effekte zeigen ein Maximum der Amplitude bei Wellenlängen in der Nähe des magneto-optisch aktiven Elektronenübergangs. Die Amplitude des MCD. nimmt mit der Entfernung rasch ab, während die MOR. nur langsam abfällt und dementsprechend auch bei weit vom Elektronenübergang entfernten Wellenlängen noch leicht nachweisbar ist. So ist für Messungen in unmittelbarer Nähe eines elektronischen Überganges der MCD. vorteilhaft, da der Einfluss aller übrigen, weiter entfernten Übergänge nicht stört. Die MORD. hingegen erlaubt Aussagen über weit ausserhalb des Messbereiches liegende Übergänge, wobei allerdings die magnetisch induzierte Drehung des Zellenfensters und eines eventuellen Lösungsmittels zu einem hohen Grunddrehwert führen.

Für die Untersuchung gesättigter Kohlenwasserstoffe ist dementsprechend nur die MORD. anwendbar, da die elektronischen Übergänge in einem mit MCD. messtechnisch heute noch unzugänglichen Gebiet liegen.

2. *Auswertung.* Die magneto-optischen Dispersionskurven aller vermessenen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe zeigen im untersuchten Bereich von 240 ... 500 nm einen stetigen Verlauf (plain curve).

Die schon früher angewandte Methode der Anpassung einer Gleichung vom DRUDE-Typ:

$$\alpha(\lambda) = A/(\lambda^2 - \lambda_0^2) \quad (1)$$

α : Magnetisch induzierte Drehung;
 λ : Wellenlänge der polarisierten Strahlung;
 λ_0 : Wellenlänge }
 A : Intensität } des magneto-optisch aktiven Überganges;

an die Messresultate [1] hat sich für diese Verbindungsklasse bestens bewährt. Es konnten in keinem einzigen Fall statistisch signifikante Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Werten festgestellt werden. Die Optimierung der beiden Parameter λ_0 und A der Gleichung (1) erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mittels eines programmgesteuerten Rechenautomaten [3].

Die heute gebräuchliche Theorie (vgl. z. B. die in [2] zitierten Arbeiten) gibt für den allgemeinen Fall der magnetisch induzierten Drehung eine aus drei Termen bestehende Gleichung. Für einen nicht entarteten Übergang ist nur ein einziger Term folgender Form zu erwarten:

$$\alpha(\omega) = \frac{B \cdot \omega^2 \cdot (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \cdot \Gamma^2} \quad (2)$$

α : Magnetisch induzierte Drehung;
 ω : Frequenz der polarisierten Strahlung;
 ω_0 : Frequenz des magneto-optisch aktiven Überganges;
 B : Intensitätsfaktor;
 Γ : Linienbreite.

1) Die (magnetische) Rotationsstärke C ist eine empirische Kenngrösse der Dimension Grad · cm/Gauss.

Wird nun die Frequenz ω durch die Wellenlänge λ ersetzt und der Term $\omega^2 \cdot I^2$ gegenüber $(\omega_0^2 - \omega^2)^2$ vernachlässigt, was bei Messungen bei weit vom magneto-optisch aktiven Übergang entfernten Wellenlängen zulässig ist, so ergibt sich bei entsprechender Umformung eine Gleichung vom DRUDE-Typ (1).

Somit erscheint die Wahl einer DRUDE-Gleichung als Basis für ein empirisches Modell auch vom theoretischen Standpunkt her naheliegend.

Gleichungen vom Typ (1) und (2) gelten natürlich nur für einen einzelnen isolierten Übergang. In Wirklichkeit wird aber die Summe der Ausläufer sämtlicher magneto-optisch aktiven Übergänge beobachtet. Es ist daher in solchen Fällen nicht möglich, Aussagen über einzelne Übergänge festzuhalten. Dementsprechend darf den extrapolierten Parametern von Gleichung (1) keinesfalls eine reelle physikalische Bedeutung im Sinne eines einzelnen elektronischen Überganges zugemessen werden. Der hypothetische Übergang mit den Parametern λ_0 und A entspricht einem gewogenen Mittel aus den entsprechenden Grössen der reellen Übergänge, wobei im angegebenen Wellenlängenbereich bei gesättigten Kohlenwasserstoffen die Beiträge der längstwelligen Übergänge verhältnismässig stark ins Gewicht fallen.

So ist zu erwarten, dass λ_0 bei unter sich ähnlichen Stoffen mit gleichartigen elektronischen Übergängen im wesentlichen von deren relativen Lage abhängen wird und ungefähr in den Bereich des längstwelligen magneto-optisch aktiven Überganges fällt. Dies wird in der Praxis bestätigt, indem beispielsweise der für n -Alkane berechnete Wert von λ_0 von ca. 139 nm recht gut mit dem λ_{max} des ersten intensiven Überganges von ca. 142 nm übereinstimmt [4].

Der Parameter A entspricht im wesentlichen einem Übergangsmoment und ist in erster Näherung nicht von der Lage der Übergänge abhängig. Um daraus die Rotationsstärke C^1) zu erhalten, muss bezüglich Schichtdicke l und Magnetfeld H normiert werden:

$$C = A/H \cdot l \quad (3)$$

So ergibt sich für die VERDET-Konstante V [5] in Abhängigkeit von λ :

$$V(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{H \cdot l} = \frac{C}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (4)$$

Um für alle Substanzen direkt vergleichbare Rotationsstärken zu erhalten, erscheint es sinnvoll, eine molare Rotationsstärke C_m zu definieren:

$$C_m = C \cdot \text{MG}/d \quad (5)$$

MG: Molekulargewicht²⁾; d : Dichte.

Diese Grösse ist eine Funktion der Summe aller magneto-optisch aktiven Übergänge einer Molekel. Wird nun angenommen, dass sämtliche C–C- und C–H-Bindungen völlig voneinander unabhängig und unter sich gleich seien, so wird C_m proportional der Anzahl Bindungen pro Molekel und damit in guter Näherung proportional dem Molekulargewicht. Die Zunahme von C_m mit steigendem Molekulargewicht verschleiert nun aber die strukturbedingten Unterschiede der Rotationsstärke weitge-

²⁾ Der Ausdruck «relative Molekularmasse» wird in dieser Arbeit einfachheitshalber durch «Molekulargewicht» ersetzt.

hend und ergibt eine triviale, die zunehmende Grösse der Molekel mit steigendem Molekulargewicht widerspiegelnde Additivität (vgl. [6]). Daher scheint im vorliegenden Fall die Verwendung der spezifischen Rotationsstärke

$$C^* = C/d \quad (6)$$

aufschlussreicher, da sie der Rotationsstärke pro Bindung ungefähr proportional ist, und so den Einfluss der unterschiedlichen Grösse der Moleküle weitgehend ausschaltet.

3. *Empirische Regel zur Berechnung der magneto-optischen Parameter von gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen.* Da Absolutmessungen der magnetisch induzierten Rotation nur mit grossem Aufwand und vergleichsweise geringer Präzision möglich sind, werden hier die Parameter auf die entsprechenden Werte des jeweils unter gleichen Bedingungen gemessenen Standards Hexan bezogen (vgl. [1]):

$$\lambda'_0 = \lambda_0 - \lambda_{0(\text{Hexan})} \quad (7)$$

$$C' = \frac{d_{(\text{Hexan})}}{d} \cdot \frac{C}{C_{(\text{Hexan})}} = \frac{C^*}{C^*_{(\text{Hexan})}} \quad (8)$$

Zur Abschätzung der Parameter C' und λ'_0 können nun formal den einzelnen C–C- und C–H-Bindungen Inkremente zugeordnet werden, wobei deren Grösse vom Typ der Bindung abhängt. Die einzelnen C–C- und C–H-Bindungen einer Molekel werden hierzu nach ihren nächsten Nachbarn klassifiziert [7]. So ergeben sich für gesättigte Kohlenwasserstoffe vier Typen von C–H-Bindungen und zehn Typen von C–C-Bindungen, nämlich:

$C_M\text{-H}$	$C_p\text{-H}$	$C_s\text{-H}$	$C_t\text{-H}$	
	$C_p\text{-}C_p$			
	$C_p\text{-}C_s$	$C_s\text{-}C_s$		
	$C_p\text{-}C_t$	$C_s\text{-}C_t$	$C_t\text{-}C_t$	
	$C_p\text{-}C_q$	$C_s\text{-}C_q$	$C_t\text{-}C_q$	$C_q\text{-}C_q$

Tabelle 1. Inkremente zur Berechnung der magneto-optischen Parameter C' und λ'_0

Bindungstyp	$C_p\text{-}C_s$	$C_s\text{-}C_s$	$C_p\text{-}C_t$	$C_s\text{-}C_t$	$C_s\text{-}C_q + 3C_p\text{-}C_q$
Inkremente R (zur Ber. von C')	23,17	13,28	21,21	9,85	67,12
Inkremente L (zur Ber. von λ'_0 in nm)	– 3,2	2,1	6,2	1,9	45,0

Die Indices p, s, q, t bedeuten «primär», «sekundär», «tertiär» und «quaternär». $C_M\text{-H}$ kommt nur in Methan und $C_p\text{-}C_p$ nur in Äthan vor. Für den allgemeinen Fall bleiben somit noch drei C–H- und neun C–C-Bindungstypen. Es lässt sich nun zeigen, dass nur die C–C-Bindungsinkremente voneinander unabhängig sind. Die C–H-Bindungsinkremente sind bereits in den C–C-Inkrementen eingeschlossen [7], so dass lediglich die C–C-Bindungen zu berücksichtigen sind.

Die Gruppe der untersuchten Kohlenwasserstoffe (vgl. Tab. 2) enthält nur sechs der möglichen zehn C–C-Bindungstypen. Zudem treten die Bindungen $C_s\text{-}C_q$ und $C_p\text{-}C_q$ immer im gleichen Verhältnis zueinander auf, so dass die entsprechenden Bin-

Tabelle 2. Gegenüberstellung von gemessenen und berechneten Werten für C' und λ'_0

Verbindung	Dichte	Zu berücksichtigende Inkremente für Bindungstyp:					Kettenlänge	Mol.-gew.	λ'_0 in nm		C' (dimensionslos)	
		ps	ss	pt	st	sq + 3 pq			k	MG	gem.	ber.
Pentan	0,626	2	2	–	–	–	5	72,15	–0,1	–0,44	1,010	1,010
Hexan	0,660	2	3	–	–	–	6	86,18	$\equiv 0$	$-0,02 \equiv 0$	1,000	1,000
Heptan	0,684	2	4	–	–	–	7	100,21	0,0	0,29	0,994	0,993
Octan	0,701	2	5	–	–	–	8	114,23	1,1	0,51	0,988	0,987
Nonan	0,718	2	6	–	–	–	9	128,26	1,0	0,69	0,981	0,983
Decan	0,730	2	7	–	–	–	10	142,29	0,5	0,83	0,982	0,979
Dodecan	0,749	2	9	–	–	–	12	170,34	1,4	1,04	0,973	0,974
Hexadecan	0,775	2	13	–	–	–	16	226,45	1,5	1,31	0,967	0,967
2-Methylpentan	0,653	1	1	2	1	–	5	86,18	3,8	2,64	1,027	1,029
2-Methylhexan	0,679	1	2	2	1	–	6	100,21	2,6	2,55	1,015	1,018
2-Methylheptan	0,703	1	3	2	1	–	7	114,23	2,6	2,49	1,005	1,009
2-Methyloctan	0,713	1	4	2	1	–	8	128,26	1,8	2,44	1,010	1,002
2-Methylnonan	0,728	1	5	2	1	–	9	142,29	2,5	2,40	0,998	0,997
2-Methyldecan	0,738	1	6	2	1	–	10	156,31	2,4	2,37	0,990	0,992
2-Methylundecan	0,747	1	7	2	1	–	11	170,34	1,9	2,35	0,993	0,989
2,4-Dimethylpentan	0,673	–	–	4	2	–	5	100,21	6,4	5,72	1,043	1,043
2,5-Dimethylhexan	0,694	–	1	4	2	–	6	114,23	4,8	5,12	1,031	1,031
2,2-Dimethylbutan	0,649	1	–	–	–	1	4	86,18	8,4	10,45	1,040	1,048
2,2-Dimethylpentan	0,674	1	1	–	–	1	5	100,21	8,6	8,78	1,036	1,034
2,2-Dimethylhexan	0,695	1	2	–	–	1	6	114,23	7,5	7,67	1,027	1,023
2,2-Dimethylheptan	0,711	1	3	–	–	1	7	128,26	7,2	6,87	1,018	1,015
2,2,4-Trimethylpentan	0,692	–	–	2	1	1	5	114,23	12,5	11,86	1,044	1,045
3-Methylpentan	0,664	2	–	1	2	–	5	86,18	0,3	0,72	1,011	1,012
3-Methylhexan	0,688	2	1	1	2	–	6	100,21	1,0	0,95	1,002	1,003
3-Methylheptan	0,706	2	2	1	2	–	7	114,23	1,1	1,11	0,997	0,996
4-Methylheptan	0,705	2	2	1	2	–	7	114,23	1,4	1,11	1,004	0,996
2,4-Dimethylhexan	0,700	1	–	3	3	–	6	114,23	4,0	3,52	1,026	1,019
Squalan	0,81	–	11	8	10	–	24	422,83	4,3	3,82	0,979	0,980
2,2,4,6,6-Pentamethylheptan	0,75	–	–	1	2	2	7	170,34	13,6	14,29	1,030	1,028

dungsinkremente nicht einzeln berechnet werden können. Hingegen lässt sich für das Strukturelement $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ als ganzes ein Inkrement ermitteln. Aus den vorliegenden Messresultaten lassen sich somit schliesslich die in Tab. 1 zusammengestellten fünf Inkremente bestimmen.

Um aus den in Tab. 1 angegebenen, bereits bezüglich des Standards Hexan normierten Bindungsincrementen R die normierte spezifische Rotationsstärke C' einer Verbindung abzuschätzen, genügt es, die Inkremente R über alle Strukturelemente der Verbindung aufzusummieren, und durch deren Molekulargewicht MG zu dividieren:

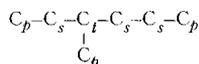
$$C' = \frac{\Sigma R}{\text{MG}} \quad (9)$$

Die Abschätzung von λ'_0 erfolgt in analoger Weise, wobei hier jedoch nicht das Molekulargewicht, sondern die Länge der längsten Kette in der Molekel von Bedeutung ist. Die über alle Strukturelemente aufsummierten Inkremente L werden durch die Anzahl k der Kohlenstoffatome in der längsten Kette dividiert:

$$\lambda'_0 = \frac{\Sigma L}{k} \quad (\lambda'_0 \text{ in nm}) \quad (10)$$

Als Beispiel sind die Berechnungen zur Abschätzung der magneto-optischen Parameter C' und λ'_0 für 3-Methylhexan zusammengestellt.

3-Methylhexan:



Bindungstypen:	Anzahl:	Typ:	R	L
	2	$\text{C}_p\text{-C}_s$	$2 \cdot 23,17$	$2 \cdot (-3,2)$
	1	$\text{C}_s\text{-C}_s$	13,28	2,1
	1	$\text{C}_p\text{-C}_t$	21,21	6,2
	2	$\text{C}_s\text{-C}_t$	$2 \cdot 9,85$	$2 \cdot 1,9$
		Summe	<u>100,53</u>	<u>5,7</u>

Molekulargewicht: $\text{MG} = 100,21$

Kettenlänge (C in längster Kette): $k = 6$

$$C' = \Sigma R / \text{MG} = 100,53 / 100,21 = 1,003 \quad (\text{gem.: } 1,002)$$

$$\lambda'_0 = \Sigma L / k = 5,7 / 6 = 0,95 \quad (\text{gem.: } 1,0 \text{ nm})$$

4. *Resultate.* In Tab. 2 sind die berechneten und die gemessenen Werte für C' und λ'_0 nebst allen für die Berechnung dieser Parameter notwendigen Grössen zusammengestellt. Einen Hinweis über die zu erwartende Genauigkeit bei der Berechnung von C' bzw. λ'_0 gibt der Vergleich der Streuung der berechneten um die gemessenen Werte (Standardabweichung s_b) mit der Streuung der gemessenen Werte um ihren Mittelwert (Standardabweichung s_m) (s. Tab. 3).

Tabelle 3. *Streuungen der Werte von λ'_0 und C'*

Standardabweichung s_m der gemessenen Werte um ihren Mittelwert	λ'_0 0,44 nm 45 Freiheitsgrade	C' $2,3 \cdot 10^{-3}$ 45 Freiheitsgrade
Standardabweichung s_b der berechneten Werte um die gemessenen Werte	0,63 nm 24 Freiheitsgrade	$4,3 \cdot 10^{-3}$ 24 Freiheitsgrade

In der Standardabweichung s_m widerspiegeln sich allein die Messfehler, während die Grösse der Standardabweichung s_b sowohl durch die Ungenauigkeiten der Regel als auch der Messung bedingt ist.

In der Figur sind die gemessenen Parameter λ'_0 bzw. C' für eine Reihe verschieden substituierter Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit der Kettenlänge aufgetragen. Aus dieser Darstellung geht klar hervor, dass λ'_0 in erster Linie vom Substitutionstyp abhängig ist, während bei C' der Einfluss der Kettenlänge überwiegt. Die aufgrund der oben beschriebenen Regel erwarteten Werte für λ'_0 und C' liegen auf den in der Figur eingezeichneten Kurven.

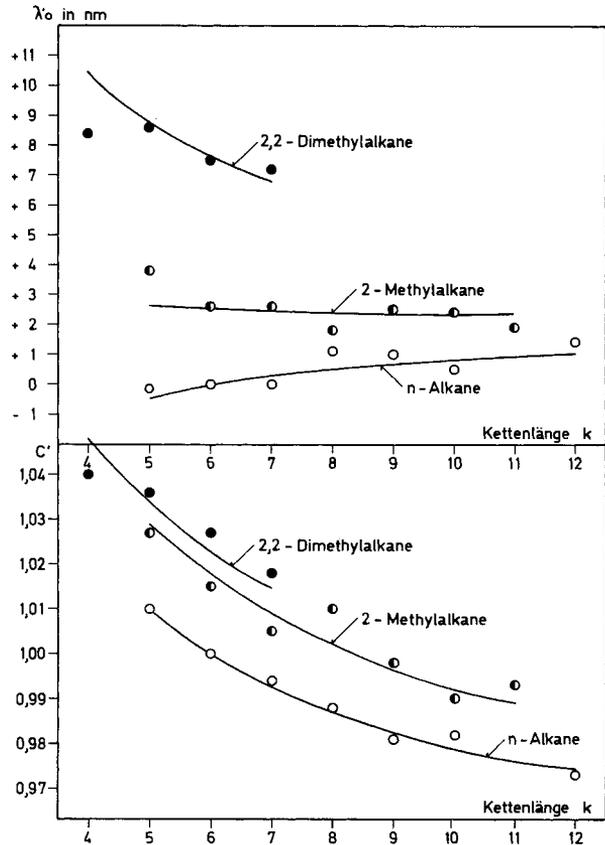
Über die Abschätzung von VERDET-Konstanten bei der Na_p -Linie ist schon früher berichtet worden (vgl. z. B. [8]). Aus den nach der hier angegebenen Regel berechneten Parametern λ'_0 und C' lassen sich nun aber Werte für die VERDET-Konstante V bei beliebigen, im Gültigkeitsbereich (250 ... 500 nm) der Regel liegenden Wellenlängen erhalten. Dazu müssen aber die Relativ- auf Absolutwerte umgerechnet werden, so dass sich je nach dem verwendeten Bezugswert für Hexan teilweise recht unterschiedliche Resultate ergeben. Verwendet man den in [1] angegebenen Wert von 138,3 nm für λ_0

Tabelle 4. Vergleich gemessener und berechneter VERDET-Konstanten V_D^{20}

Verbindung	VERDET-Konstanten bei 589,3 nm in $10^{-2} \cdot \text{Minuten/Gauss} \cdot \text{cm}$		
	V_D^{20} gem. [9]	V_D^{20} gem. [8]	V_D^{20} ber. nach (11)
Butan	1,082	–	1,076
2-Methylpropan	1,107	–	1,114
Pentan	1,150	1,149	1,146
2-Methylbutan	1,169	1,174	1,177
Hexan	1,197	1,197	1,197
2-Methylpentan	1,224	1,223	1,223
3-Methylpentan	1,221	1,218	1,220
2,2-Dimethylbutan	1,234	(1,275)	1,244
Heptan	1,229	1,231	1,232
2,2-Dimethylpentan	1,273	1,277	1,275
2,4-Dimethylpentan	1,280	1,279	1,285
Octan	1,254	1,261	1,258
2,2,4-Trimethylpentan	1,331	1,330	1,325
Nonan	1,279	1,284	1,281
Decan	1,306	1,300	1,298
Hexadecan	1,346	1,359	1,359

Ausser für 2,2-Dimethylbutan sind die Abweichungen der Werte aus den beiden Literaturstellen untereinander gering. Aufgrund des berechneten Wertes darf angenommen werden, dass die Messung von FOEHR [9] eher den Tatsachen entspricht. Ohne Berücksichtigung dieses Wertes betragen die Standardabweichungen s zwischen:

berechneten und gemessenen Werten aus [8]: $2,6^0_{100}$ (12 Freiheitsgrade) ,
 berechneten und gemessenen Werten aus [9]: $4,9^0_{100}$ (14 Freiheitsgrade) ,
 gemessenen Werten aus [8] und [9]: $4,2^0_{100}$ (12 Freiheitsgrade) .



Abhängigkeit der Parameter C' und λ_0' von der Kettenlänge

von Hexan und die bei 589,3 nm gemessene VERDET-Konstante von $1,197 \cdot 10^{-2}$ Minuten/Gauss \cdot cm [8] [9], (vgl. auch [10]), so erhält man für die Umrechnung die folgende Gleichung:

$$V(\lambda) = \frac{C' \cdot d \cdot 99200}{\lambda^2 - (138,3 + \lambda_0')^2} \quad (11)$$

- V : VERDET-Konstante in 10^{-3} Grad/Gauss \cdot cm,
(zur Berechnung der früher üblichen VERDET-Konstanten in Minuten/Gauss \cdot cm ist der Proportionalitätsfaktor 99200 durch 5952 zu ersetzen);
- λ : Wellenlänge in nm;
- d : Dichte in g/ml;
- C' , λ_0' : aufgrund der Regel abgeschätzte Parameter.

Einen Hinweis auf die zu erwartende Genauigkeit geben die Tab. 4 und 5. Die nach Gleichung (11) berechneten VERDET-Konstanten werden dort gemessenen Werten anderer Autoren [8] [9] gegenübergestellt. Die Standardabweichung zwischen berechneten und gemessenen VERDET-Konstanten [8] [9] beträgt ca. 0,5%, während die Literaturwerte unter sich etwa ebensoviel streuen. Die mit Hilfe der empirischen Regel ermittelten VERDET-Konstanten stimmen demnach innerhalb der Messgenauigkeit mit den gemessenen Werten überein.

Tabelle 5. Vergleich gemessener [9] und berechneter VERDER-Konstanten einiger Kohlenwasserstoffe bei verschiedenen Wellenlängen

Verbindung	VERDER-Konstanten in 10^{-2} · Minuten/Gauss · cm bei:				435,9 nm					
	589,3 nm	578,0 nm	546,1 nm		gem. [9]	ber.	Abwei- chung %	gem. [9]	ber.	Abwei- chung %
Hexan	1,197	1,197	1,245	-0,4	1,398	1,407	-0,6	2,294	2,295	-0,0
Decan	1,306	1,298	1,352	+0,6	1,336	1,526	+0,7	2,512	2,494	+0,7
Hexadecan	1,352	1,359	1,416	-0,5	1,413	1,599	-0,8	2,612	2,613	-0,0
5-n-Butyl-hexadecan	1,383	1,382	1,440	+0,1	1,442	1,625	+0,2	2,659	2,656	+0,1
9-n-Octyl-heptadecan	1,417	1,397	1,455	+1,4	1,455	1,643	-0,4	2,691	2,686	+0,2
7-n-Hexyl-eicosan	1,415	1,399	1,458	+1,1	1,455	1,645	-0,2	2,699	2,690	+0,3
7-n-Hexyl-docosan	1,413	1,406	1,465	+0,5	1,467	1,653	-0,5	2,712	2,703	+0,3
9-n-Octyl-docosan	1,419	1,410	1,470	+0,6	1,473	1,659	+0,2	2,722	2,715	+0,3
11-n-Decyl-heneicosan	1,419	1,410	1,469	+0,6	1,470	1,658	-0,5	2,714	2,712	+0,1
11-n-Decyl-docosan	1,412	1,412	1,471	0,0	1,470	1,660	-0,1	2,714	2,716	-0,1
11-n-Decyl-tetracosan	1,415	1,418	1,478	-0,2	1,470	1,668	-0,8	2,721	2,728	-0,3
Standardabweichungen s (%) bei 10 bzw. 11 Freiheitsgraden				0,69			0,26			0,29

Experimentelles. – Die MOR.-Kurven sind ausschliesslich nach früheren Angaben [1] mit Hilfe eines Spektropolarimeters Modell P 22 der Firma BODENSEEWERK PERKIN-ELMER & Co., GMBH, Überlingen, Deutschland, und einem ausführlich beschriebenen Magnetzusatz [1] ermittelt worden. Zur Umrechnung der Daten fanden Dichteangaben aus der Literatur Verwendung (vgl. z. B. [7] [9]).

Die Kohlenwasserstoffe sind durchwegs Produkte der Firma FLUKA AG, Buchs.

Mit Ausnahme von Squalan und 2,2,4,6,6-Pentamethylheptan wurde ihre Reinheit in der instrumentellen Kombination von Gas-Chromatograph mit Massenspektrometer überprüft [11]

Die vorliegende Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Forschungsprojekt Nr. 4312) unterstützt. Der Firma BODENSEEWERK PERKIN-ELMER & Co., GMBH, Überlingen, Deutschland, danken wir für die leihweise Überlassung eines Spektropolarimeters Modell P 22.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. T. CLERC, H.-K. WIPF & W. SIMON, *Helv. 50*, 1794 (1967).
- [2] A. D. BUCKINGHAM & P. J. STEPHENS, *Ann. Rev. physic. Chemistry 17*, 399 (1966).
- [3] TH. BÜRER & L. I. KATZIN, *J. physic. Chemistry 70*, 2663 (1966).
- [4] B. A. LOMBOS, P. SAUVAGEAU & C. SANDORFY, *Chem. Physics Letters 1*, 42 (1967).
- [5] M. E. VERDET, *Ann. Chim. et Physique 41*, 370 (1854).
- [6] O. EXNER, *Coll. czech. chem. Comm. 31*, 3222 (1966).
- [7] V. M. TATEVSKII, V. A. BENDERSKII & S. S. YAROVoi, «Rules and Methods for Calculating the Physico-Chemical Properties of Paraffinic Hydrocarbons», Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris 1961.
- [8] S. BROERSMA, H. I. WATERMAN, J. B. WESTERDIJK & E. C. WIERSMA, *Physica 10*, 97 (1943).
- [9] E. G. FOEHR & M. R. FENSKE, *Ind. engr. Chemistry 41*, 1956 (1949).
- [10] H. POLTZ, *Z. physikal. Chem. B 32*, 243 (1936); E. MIESCHER, *Helv. physica Acta 4*, 398 (1931); R. DE MALLEMANN, *J. Physique Radium [6] 7*, 295 (1925).
- [11] J. A. VÖLLMIN, I. OMURA, J. SEIBL, K. GROB & W. SIMON, *Helv. 49*, 1768 (1966).

118. Partialsynthese von 6-Methyl-9-ergolen-8 β -essigsäure und einiger ihrer Derivate

68. Mitt. über Mutterkornalkaloide [1]

von **F. Troxler** und **P. A. Stadler**

Pharmazeutisch-Chemische Forschungslaboratorien, Sandoz AG., Basel

(7. V. 68)

Summary. The transformation of lysergic acid and 1-methyllysergic acid into their homologous acids, *i.e.* 6-methyl-9-ergolen-8 β -acetic acid and 1,6-dimethyl-9-ergolen-8 β -acetic acid, and the synthesis of some of their derivatives are described.

Im Rahmen unserer ausgedehnten Arbeiten zur partialsynthetischen Abwandlung der Lysergsäure befassten wir uns schon vor längerer Zeit auch mit deren Überführung in die homologe 6-Methyl-9-ergolen-8 β -essigsäure (sog. «Homolysergsäure») Ia. Die soeben erfolgte Veröffentlichung der Synthese der 6-Methyl-ergolin-8 β -essigsäure¹⁾ (9,10-Dihydro-homo-lysergsäure) II durch SEMONSKÝ und KUCHARCZYK [2] veran-

¹⁾ Nomenklatur nach Chemical Abstracts.