

Einengung der Zündgrenzen von Wasserstoff-Luft-Gemischen durch Zusätze

Von Dr. L. SIEG, Marburg-Lahn

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Marburg-Lahn

Die Prüfung der Wirkung von Zusatzstoffen auf die Zündfähigkeit von H₂-Luft-Gemischen zeigte, daß bei Gemischen aus einem brennbaren Stoff mit einem Oxydans durch Zusatz eines dritten Stoffes, dessen obere Zündgrenze niedriger als die des ersten ist, das Zündgebiet wesentlich eingeengt werden kann.

Unser Ziel war es, die Zündgrenzen von Wasserstoff-Luft-Gemischen durch Zusätze so einzuengen, daß einerseits das übrigbleibende Zündgebiet so klein wie möglich war, andererseits die physikalischen Eigenschaften, vor allem die Dichte, des Wasserstoff-Zusatz-Gemisches denen des Wasserstoffs weitgehend entsprachen*).

Das Problem der Einengung der Zündgrenzen eines explosionsfähigen Gasgemisches läßt sich am besten übersehen, wenn man es als ein Problem der Flammenfortpflanzung behandelt. Der Zusammenhang zwischen Zündgrenzen und Flammenausbreitung ist ja einfach dadurch gegeben, daß an den Zündgrenzen die Flammengeschwindigkeit auf für jedes Gemisch charakteristische Minimalwerte absinkt, unterhalb deren die Ausbreitung einer Flamme nicht mehr möglich ist. Einengung der Zündgrenzen eines explosiven Gasgemisches ist also gleichbedeutend mit Herabsetzung der Flammengeschwindigkeit von an sich zündfähigen Gemischen unter diese Grenzwerte. Wenn auch eine bis ins einzelne gehende Theorie der Flammenfortpflanzung bisher nur in allerdings sehr beachtlichen Ansätzen vorliegt¹⁾, so kann man trotzdem mit Sicherheit sagen, daß für die Fortpflanzung einer Explosion (Detonationen bleiben hierbei außer Betracht) folgende Vorgänge maßgebend sind: 1. die Übertragung von Wärme aus dem verbrannten Gas auf das Frischgas durch Leitung, 2. die Diffusion aktiver Teilchen aus dem verbrannten ins Frischgas, 3. die Diffusion unverbrannten Frischgases in umgekehrter Richtung und schließlich 4. die Geschwindigkeiten der chemischen Reaktionen in der Brennzone. Die ersten 3 Vorgänge lassen sich durch Zusätze in relativ kleiner Menge kaum beeinflussen; für eine Beeinflussung der Flammenfortpflanzung und der damit zusammenhängenden Zündgrenzen bleibt also nur die Einwirkung auf die chemische Reaktion übrig.

Die Reaktion: 2 H₂ + O₂ → 2 H₂O verläuft als Kettenreaktion, an der H- und O-Atome sowie OH- und HO₂-Radikale maßgebend beteiligt sind²⁾. Bei der Unterdrückung der Fortpflanzung der Reaktion durch Zusätze muß es sich also um den Abbruch der Reaktionsketten durch diese Zusätze handeln. Man weiß, daß bei den extremen Temperaturbedingungen einer Flamme die Konzentration an freien Radikalen recht hoch ist und demnach vermutlich viele und nicht allzu lange Ketten ablaufen. Bei einer negativen Katalyse der H₂ - O₂-Reaktion durch Kettenabbruch sind aus dem letzteren Grunde bei weitem keine so starken Effekte zu erwarten wie etwa bei der Wirkung der Antiklopfmittel auf das „Klopfen“, nämlich auf die der Zündung im Motor voraufgehende Reaktion, die bereits bei Konzentrationen des Zusatzes von Bruchteilen eines Promilles entscheidend beeinflußt wird.

Über die Wirkung von Zusatzstoffen auf die Zündfähigkeit von H₂-Luft-Gemischen kann man von vornherein gewisse allgemeine Aussagen machen, und zwar zunächst über die Wirkung an der oberen und unteren Zündgrenze (bei Wasserstoff-Überschuß bzw. -Mangel). Wird von Anfang an der Zusatz dem Wasserstoff zugemischt, so ist in einem daraus entstehenden H₂-Luft- (oder H₂ - O₂-) Gemisch die Konzentration des Zusatzes der des Wasserstoffs proportional; infolgedessen ist an der oberen Zündgrenze die Konzentration des Zusatzes viel höher als an der unteren, man wird also auch die obere Zündgrenze

viel leichter beeinflussen können als die untere. Da an der oberen Zündgrenze ohnehin Brennstoff im Überschuß vorhanden ist, wird es für deren Herabsetzung nichts ausmachen, ob der Zusatz selbst brennbar ist oder nicht; an der unteren Grenze jedoch, wo Brennstoffmangel herrscht, wird ein brennbarer Zusatz ungünstig wirken können.

Diese Überlegungen erlauben es, den Kreis der in Betracht kommenden Zusätze grundsätzlich abzugrenzen. Die Stoffe müssen reaktionsfähig sein, wenn sie Ketten abbrechen sollen; von Gasen wie N₂, CO₂, CF₄ z. B. wird von vornherein keine starke Wirkung zu erwarten sein. Ferner werden ihr thermisches Verhalten bei höheren Temperaturen sowie die Fähigkeit, Energie heißer oder angeregter Gebilde aufzunehmen, von Bedeutung sein. Die Forderung, auch an der unteren Grenze zu wirken, bedingt, daß sie schwer oder nicht verbrennbar sein müssen. Bei dem vorliegenden Problem kam außerdem hinzu, daß die physikalischen Eigenschaften, vor allem die Dichte, des Wasserstoff-Zusatz-Gemisches weitgehend wasserstoff-ähnlich sein sollten und somit der Zusatz niedriges Molekulargewicht haben mußte, da ja eine Wirkung in kleinster Menge nicht anzunehmen war. Neben einer Reihe anorganischer Verbindungen schienen daher von organischen Verbindungen am ehesten solche Fluoride geeignet zu sein, die noch über eine gewisse Reaktionsfähigkeit verfügen durch die Anwesenheit von H-Atomen, anderen Halogenatomen, Mehrfachbindungen oder von mehreren dieser Faktoren gleichzeitig.

Für die Untersuchungen hielten wir es für zweckmäßig, nicht nur die erwähnte Klasse von Verbindungen zu berücksichtigen. Um mehr und sicherere Erfahrungen über die Wirksamkeit von Zusätzen zu gewinnen und weil viele der uns wichtig erscheinenden Verbindungen schwer zugänglich waren, wurden als „Modellstoffe“ Substanzen gewählt, die z. B. ihres hohen Molekulargewichtes wegen selbst nicht in Betracht zu ziehen waren, die aber Schlüsse auf den Wirkungsgrad der gewünschten Verbindungen lieferen; außerdem wurde z. T. systematisch die Wirksamkeit von bestimmten Gruppen, Substituenten und dgl. verfolgt.

Die Zusatzstoffe

Die Zusatzstoffe konnten z. T. sehr rein bezogen werden. Soweit es sich nicht um Gase mit sehr niedrigem Siedepunkt handelte, wurden sie durch Rektifizieren gereinigt; physikalische Konstanten – Siede- und Schmelz- bzw. Erstarrungspunkt, Brechungsexponent, bei noch nicht in der Literatur beschriebenen Verbindungen auch das in der Gaswaage bestimmte Molekulargewicht – sowie gegebenenfalls Elementaranalysen entsprechend zuverlässigen Literaturwerten bzw. den errechneten Sollwerten. Die Gase, die nicht derartig gereinigt werden konnten, besaßen mindestens 95%, durchschnittlich 98% Reinheit.

Zum Teil mußten die Zusatzstoffe synthetisiert werden. Dies war durchweg für die ungesättigten Fluor-Verbindungen der Fall. Zu ihnen führte der Weg über gesättigte Halogenverbindungen, die nach einer der folgenden z. Z. der Durchführung der Arbeit bekannten Methoden³⁾ zur laboratoriumsmäßigen Herstellung von organischen Fluoriden in diese umgesetzt wurden: 1. Austausch von an ein Kohlenstoffatom gebundenen Halogenatomen gegen Fluor durch Silberfluorid, Quecksilberfluorid, Antimontrifluorid, evtl. unter Zusatz von Brom oder Antimonpentachlorid; 2. Anlagerung von elementarem Fluor an passend gewählte ungesättigte Verbindungen. Aus den so gewonnenen gesättigten fluorierten Halogenverbindungen ließen sich die gewünschten ungesättigten Stoffe mit Hilfe der üblichen Methoden (Einwirkung von Zn-Staub oder alkoholischem Kali oder Alkalialkoholat) leicht gewinnen.

In der die Ergebnisse enthaltenden Tabelle sind bei den Substanzen, die wir synthetisiert haben, die Literaturstellen angegeben, nach denen verfahren wurde.

Bei der apparativen Durchführung der Fluorierung mit elementarem Fluor waren uns die Hinweise von Bockemüller⁴⁾ und Ruff⁵⁾ wertvoll.

Als Baustoff bewährte sich Kupfer, selbst für die Ventile.

* Allgemeines zu diesem Problem: K. C. Bailey: Retardation of chemical reactions; London 1937. W. Jost: Negative Katalyse und Antiklopfmittel in: Handbuch der Katalyse I, Wien 1941, S. 444ff. H. Behrens: „Zündgrenzen von Gasen“ im neuen Landolt-Börnstein, III. Band (erscheint demnächst).

Die Apparatur

ist im Schema in Bild 1 dargestellt. Da als Zusatzstoffe viele fettlösliche Substanzen dienten, wurden Quecksilber-Hähne, Bodenstein-Ventile aus Glas⁶) sowie Simon-Ventile verwendet. Der Raum, in dem sich die Apparatur befand, wurde notfalls auf höhere Temperaturen geheizt, falls Stoffe mit einem geringen Dampfdruck untersucht werden. Die Mischungen wurden mit Hilfe der Meßbürette und entweder der beiden Bodenstein-Gasometer oder der Mischbüretten hergestellt. Als Explosionsbürette diente eine solche von 100 cm³ Inhalt und etwa 2 cm lichter Weite und eine große von 600 cm³ Inhalt mit Platin-Elektroden oben und unten, Abstand 3 mm. Die große Bürette hatte unten eine Schliffkappe, so daß auch eine Zündung mit Brenner von unten her möglich war. In einigen Fällen, bei sehr niedrigem Dampfdruck des Zusatzes, mußte das Gemisch in einer bis auf etwa 120° heizbaren Explosionsbürette hergestellt und gezündet werden. Zur Funkenerzeugung

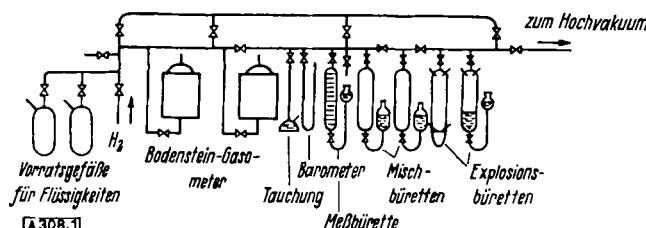


Bild 1
Schema der benutzten Versuchsapparatur

diente ein sehr kräftiger Funkeninduktor. In unserer Anordnung ergaben sich folgende Zündgrenzen: obere Zündgrenze: 70% H₂ in Luft, untere Zündgrenze: 8% H₂ in Luft. Diese Zündgrenzen wurden immer wieder nachgeprüft; falls sie sich merklich verschoben hatten, war dies das Zeichen dafür, daß an der Wand oder am Quecksilber haftende Stoffe die Reaktion beeinflußten, und die Apparatur mußte gereinigt werden, gegebenenfalls nach vollständigem Auseinandernehmen.

Nach der Zündung konnten auftreten:

1. Unter einer Leuchterscheinung, die durch das ganze Gefäß ging, verlief eine mehr oder weniger schnelle Reaktion.
2. Die sichtbare Reaktion erstreckte sich nur über einen Teil des Gefäßes.
3. Zunächst trat keine sichtbare Reaktion ein; allmählich aber begannen die Platin-Elektroden aufzuleuchten, und unter allmählicher Druckabnahme vollzog sich am Platin eine Verbrennung des Gemisches.
4. Sichtbare Reaktion und Oberflächenverbrennung traten nicht auf.

In allen Fällen wurde am Manometer die Druckabnahme abgelesen und damit der Umsatz festgestellt. Die obere Grenze, d. h. der Übergang zum Umsatz Null, ergab sich immer recht scharf; die untere Grenze war demgegenüber relativ verwischt. In einigen Fällen trat nahe der unteren Grenze im Gegensatz zur hier normalen sehr milden Explosion heftiges Abreagieren auf; worauf diese Erscheinung zurückzuführen ist, die vielleicht analog den von Weißweiler⁷⁾ bei Chlorknallgas-Gemischen nahe der unteren Grenze beobachteten heftigen Reaktion ist, konnte nicht verfolgt und geklärt werden.

Die Zündgrenzen wurden „eingegabelt“, die letzte Gabel war höchstens die Einengung zwischen zwei um 1% auseinanderliegenden Werten.

Die Ergebnisse der Zündversuche

sind in der Tabelle 1 und Bild 2 enthalten.

Aus ihnen geht hervor, daß die Überlegungen, die in der Einleitung wiedergegeben sind, sich durchaus bestätigten: Inerte Zusätze wirkten kaum einengend, brennbare Gase konnten z. T. recht erheblich die obere Grenze beeinflussen, jedoch nicht zu Unentzündbarkeit führen, halogenierte Verbindungen wirkten z. T. gut (fluor- und chlor-haltige Verbindungen waren durchaus gleichwertig), weit stärker dann, wenn sie ein schwereres Halogenatom, etwa Br oder J, enthalten. So ist es möglich, mit einem Zusatz von ca. 15% Methylbromid den Wasserstoff unentzündbar zu machen⁸⁾. Bei höheren Homologen wie z. B. Butylbromid sind dazu wohl noch geringere Zusätze als bei Methylbromid nötig, die jedoch infolge der niedrigen Dampfdrucke hier nur bei erhöhter Temperatur zu erreichen sind. Allerdings haben alle diese Gemische dann nicht mehr die bei uns

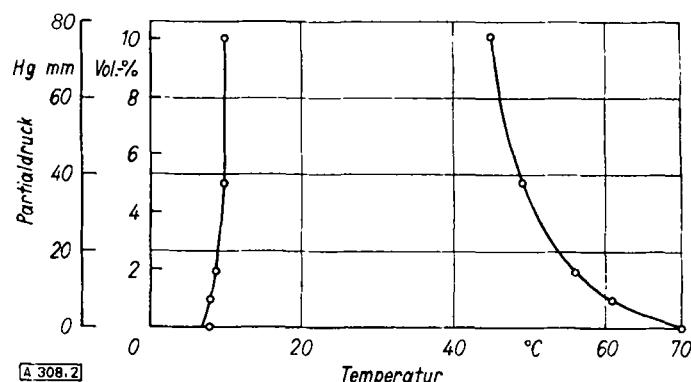


Bild 2
Beispiel für den Verlauf der beiden Zündgrenzen bei Zusatz von CH₂F·CH=CH₂

Zusatz in Vol-% des Wasserstoffes	1	3	5
Zusatz: CH ₄	61	56	49
C ₂ H ₆	58	53	45
C ₃ H ₈	57	51	43
C ₄ H ₁₀ (i-u. n.)	56	50	41
C ₅ H ₁₂	57	51	45
C ₆ H ₁₄ ¹⁴⁾	58	52	44
C ₇ H ₁₆ (cyclo.) ¹⁵⁾	58	51	43
C ₂ H ₂	67	62	56
C ₄ H ₆	55	49	39
C ₆ H ₆	53	48	39
C ₅ H ₆ -CH ₃	52	46	—
NH ₃	67	65	61
CH ₃ NH ₂	64	60	53
(CH ₃) ₂ NH	63	58	49
(CH ₃) ₃ N	62	56	44
CH ₃ Cl	63	60	54
CH ₃ Br	60	54	46
CH ₃ Cl ₂	61	58	54
CHCl ₃	66	63	—
CCl ₄	66	64	—
CHCl=CHCl	61	55	48
CCl ₂ =CHCl	60	55	47
CCl ₂ =CCl ₂	63	58	—
CHF=CH ₂	60	55	46
CHF=CHCl ¹⁶⁾	62	58	51
CFCl=CHCl ¹⁷⁾	60	55	49
CBrF=CH ₂ ¹⁸⁾	57	51	46
CHF=CHBr ¹⁹⁾	60	55	45
CFCl=CCl ¹⁹⁾	62	59	55
CFCl=CFCl ²⁰⁾	62	59	55
CF ₃ =CCl ²¹⁾	62	59	55
CF ₃ =CFCl ²¹⁾	62	59	55
CF ₂ =CF ₂ ²²⁾	62	59	55
C ₆ H ₅ F	55	50	38
C ₆ H ₅ CF ₃	53	47	—
CH ₂ F-CH=CH ₂ ²³⁾	59	53	45
CH ₂ Cl-CH=CH ₂	59	53	45
CH ₂ Cl-CCl=CH ₂	59	53	45
CF ₂ Cl-CCl=CCl ₂ ²⁴⁾	61	—	—
CF ₃ -CCl=CCl ₂ ²⁵⁾	61	57	—
CH ₂ -CHCl-CH ₃	56	50	40
CH ₂ -CHBr-CH ₃	52	46	36
CH ₂ Br-CH ₂ -CH ₃	54	48	39
CH ₃ OH	63	60	55
C ₂ H ₅ -OH	60	55	49
CF ₄	63	60	56
CF ₃ Cl ₂	64	61	58
CFCl ₃	67	64	60
C ₃ H ₅ Cl	56	52	45
CH ₃ Cl-CH ₂ Cl	60	56	51
CHF ₂ CH ₃	60	55	47
CF ₃ Cl-CHCl ₂	60	55	48
CF ₃ Cl-CFCl ₂	61	56	50
CF ₃ Br-CFClBr	60	54	—
CFCl ₂ -CFCl ₂ ²⁰⁾	62	58	—
CF ₂ Cl-CF ₃ Cl	62	58	52
N ₂	66	65	65
CO ₂	65	65	65

Tabelle 1
Obere Zündgrenzen bei Wasserstoff-Zusatzstoff-Luft-Gemischen in Vol-% des Wasserstoff-Zusatzstoff-Gemisches

verlangten physikalischen Eigenschaften, die denen des Wasserstoffs weitgehend ähnlich sein sollten: deshalb wurden die hier gegebenen Möglichkeiten nicht systematisch weiter verfolgt, sondern nur noch folgende orientierende Versuche angestellt: Wasserstoff-Methan-Gemisch mit einer oberen Zündgrenze von

30 Vol-% Gemisch in Luft zeigte bei Zusatz von 3 Vol-% n-Propylbromid bzw. 2 Vol-% Isoamylchlorid eine obere Zündgrenze von etwa 25%, also eine ganz außerordentliche Einengung des ursprünglichen Zündbereiches, und es wäre auch hier möglich gewesen, bei Verzicht auf niedrige Dichte usw. zu unentzündbaren Gemischen zu kommen. Auch Amine und Alkohol wirkten recht gut. Im ganzen kann man sagen, daß durch alle diese Zusätze eine weitgehende Einengung der Zündgrenzen erreicht werden kann.

Die Darstellung der hier behandelten Verhältnisse in Dreieckskoordinaten gibt einen besseren Überblick und läßt außerdem praktische Schlüsse ableiten. Wir behandeln hier einige einfache charakteristische Fälle. Es sei betont, daß die nachher gegebenen Zahlenwerte aus den in unserer Apparatur gefundenen Zündgrenzen abgeleitet sind und sich für andererorts festgestellte Zündgrenzen ebenso wie das ganze Diagramm überhaupt entsprechend verändern können.

Auf der Geraden „Wasserstoff“ — „Luft“, Bild 3 liegen die zündfähigen Gemische zwischen den Punkten I (30% Luft, 70% H₂) und IV (92% Luft, 8% H₂). Die Zündfähigkeit dieser Gemische läßt sich durch Verdünnen entweder mit Wasserstoff oder mit Luft auf Gemische mit mindestens 70% H₂ bzw. 92% Luft aufheben.

Bei Zusatz von N₂ oder CH₄ sind die zündfähigen Gemische durch die Flächen I-IV-V-I bzw. I-II-III-IV umgrenzt. I-II und I-V sind hierbei nach der Regel von Le Chatelier⁹⁾, die immerhin beachtliche Übereinstimmung der berechneten mit den gefundenen Zündgrenzen von Gemischen mehrerer brennbarer Gase liefert, abgeleitet. Aus der Darstellung ist zu ersehen, daß es keine Mischung H₂-CH₄ gibt, die nicht bei hinreichend großem Zusatz von Luft einmal in das Explosionsgebiet läuft. Bei H₂-N₂-Gemischen sind nur die stickstoff-reichen Gemische zwischen 100% N₂ und dem Schnittpunkt der durch „Luft“ und V gelegten Geraden mit der Seite „H₂-Zusatz“ explosionssicher, also ein äußerst beschränktes Gebiet. Andererseits ist das Explosionsgebiet für H₂-CH₄-Mischungen viel kleiner als das für H₂-N₂-Gemische. Aus dem Diagramm läßt sich ableiten, mit welcher Mindestmenge CH₄ oder N₂ ein gegebenes H₂-Luft-Gemisch versetzt werden muß, um seine Zündfähigkeit zu verlieren. Dazu muß der dem Gemisch entsprechende Punkt mit dem Eckpunkt „Zusatz“ verbunden werden. Auf dem Abschnitt der Verbindungsgeraden zwischen dem Schnittpunkt mit I-V bzw. I-II und dem Eckpunkt „Zusatz“ liegen dann die zündunfähigen,

also auch explosionssicheren Gemische. Für das stoichiometrische Gemisch von 29,5% H₂ und 70,5% Luft müssen, um es unentzündbar zu machen, auf jeden Volumeneinheit eingesetzt werden mindestens 1,35 Volumina H₂, 2,69 Volumina Luft, 1,27 Volumina Stickstoff, 0,10 Volumina CH₄. Aus diesen Zahlen geht die Überlegenheit des selbst brennbaren Methans über die Inertgase ganz deutlich hervor.

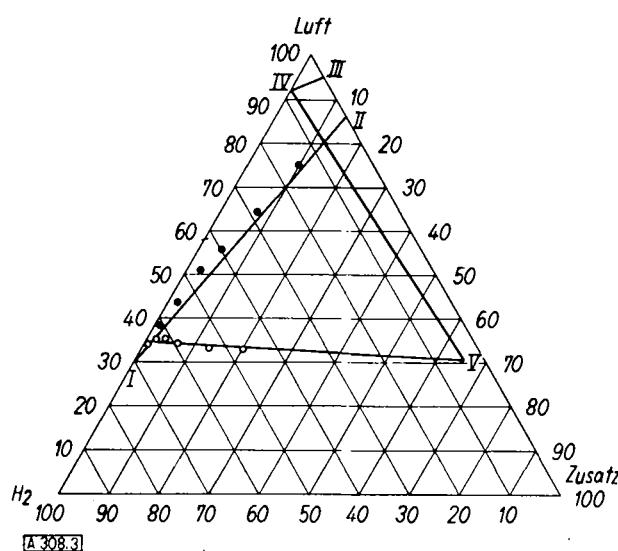


Bild 3

Ergänzt nach A. G. White, J. Amer. Chem. Soc. 127, 48 [1925]
und G. W. Jones, Techn. Paper No. 450, U.S. Mines 1929
(● ○ = Meßpunkte)

An den Gemischen aus H₂ und CH₄ mit Luft, für die gesicherte experimentelle Daten vorliegen, kann das allgemeine Prinzip ersehen werden: Bei Gemischen aus einem brennbaren Stoff und einem Oxydans kann durch Zusatz eines weiteren Stoffes, dessen obere Zündgrenze niedriger ist als die des ersten, das Zündgebiet wesentlich eingeengt und dadurch eine Reihe von Gemischen, die vielleicht im Laufe eines technischen Verfahrens verwendet werden, unentzündbar und damit explosionssicher gemacht werden¹⁰⁾. Aber auch für Halogenierungen usw. könnte analoges Vorgehen von großer Bedeutung sein.

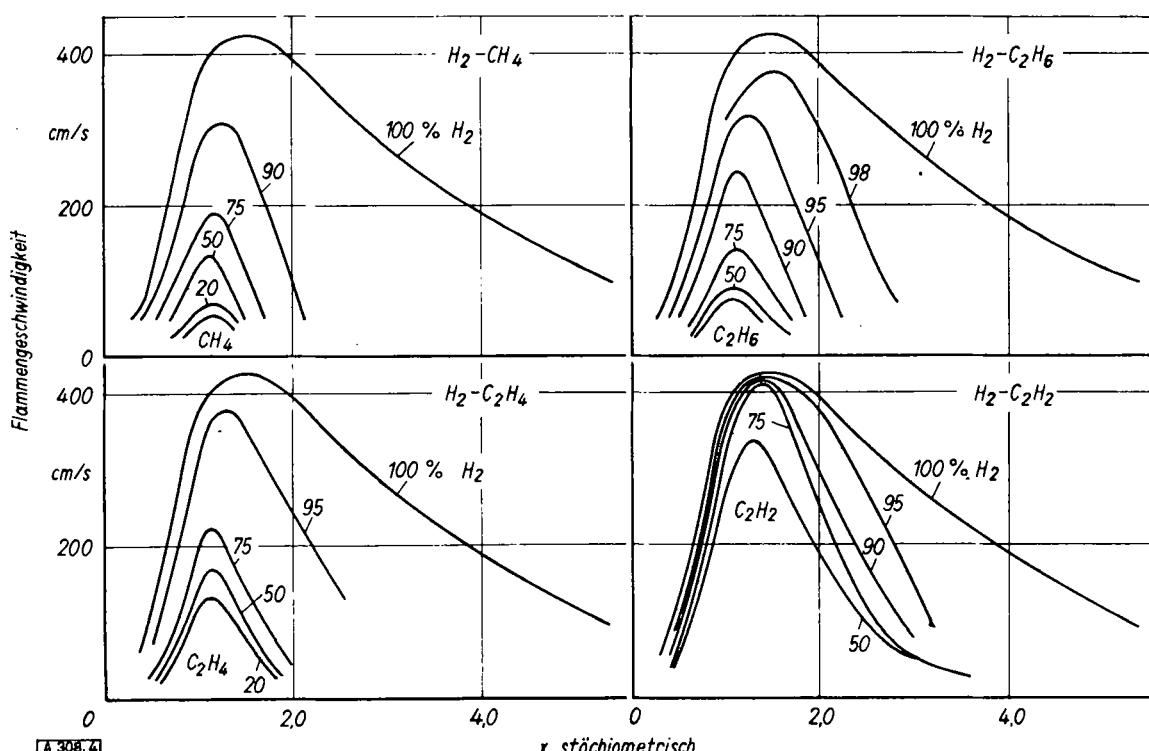


Bild 4. Flammengeschwindigkeiten

Zur Ergänzung der Zündversuche wurden auch Versuche über Flammenfortpflanzung in Gemischen von Wasserstoff mit Kohlenwasserstoffen und Luft ausgeführt, und zwar dienten Methan, Äthan, Äthen und Äthin als Zusätze. Maßgebend für diese Versuche war die von Bone, Fraser und Lake¹¹) mitgeteilte Beobachtung, daß sehr geringe Zusätze von Äthin zu Knallgas die Flammengeschwindigkeit sehr stark erniedrigen und demnach auch die Zündgrenze einengen. Die Flammengeschwindigkeiten wurden in der üblichen Weise¹²) in einem Glasrohr von 2,3 cm lichter Weite gemessen. Die Ergebnisse sind in Bild 4 dargestellt. Aus ihnen geht hervor, daß wohl eine relativ starke Beeinflussung der Flammenausbreitung durch die Kohlenwasserstoffe erfolgt. Beobachtungen, die denen von Bone und Mitarbeitern entsprechen, konnten dagegen nicht gemacht werden, und dies steht in Einklang mit unseren Zündversuchen und Feststellungen von Bartholomé¹³).

Zusammenfassung

Durch die vorliegenden Untersuchungen wurde gezeigt, daß sich die Zündgrenzen von Wasserstoff-Luft-Gemischen durch Zusätze von organischen Halogenverbindungen, Alkoholen, Aminen und auch von Kohlenwasserstoffen ganz wesentlich einengen lassen; praktisch mögliche Folgerungen daraus wurden erörtert.

Herrn Prof. Dr. W. Jost, Marburg, danke ich für sein Interesse an der Arbeit, Herrn Dr. H. Eckener, Friedrichshafen, für materielle Unterstützung der Untersuchungen und verständnisvolle Zusammenarbeit.

Eingeg. am 14. September 1950. [A 308]

Literatur

- 1) W. Jost: Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen; Berlin 1939. B. Lewis u. G. V. Elbe: Combustion, Flames and Explosions of Gases; Cambridge 1939, sowie die neueren Literatur: J. O. Hirschfelder u. Mitarb., zuletzt in: III. Symposium on Combustion and Flame and Explosion Phenomena; Baltimore 1949, S. 121ff. K. Bechert, Ann. Physik, (6) 4, 191 [1948]. E. Bartholomé u. C. Hermann, Z. Elektrochem. 54, 165 [1950] sowie die in den 3 letzteren Arbeiten zitierten Untersuchungen.
- 2) C. N. Hinshelwood u. Mitarb., Proc. Roy. Soc. [London] A 185 ff. [1945] ff.
- 3) W. Bockemüller, Organische Fluorverbindungen; Stuttgart 1936, sowie diese Ztschr. 53, 419 [1940]. A. L. Henne u. Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. ab 1934 u. J. H. Simons u. Mitarb., ebenda ab 1938.
- 4) W. Bockemüller, Organische Fluorverbindungen; Stuttgart 1936 sowie Liebigs Ann. Chem. 506, 20 [1933].
- 5) O. Ruff, Die Chemie des Fluors; Berlin 1920.
- 6) M. Bodenstein, Z. physik. Chem. B 7, 387 [1930].
- 7) A. Weißweiler, Z. Elektrochem. 42, 499 [1936].
- 8) J. H. Burgoyne u. G. Williams-Leir, Proc. Roy. Soc. [London] A 193, 525 [1948].
- 9) H. Le Chatelier u. O. Boudouard, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 126, 1344, 1510 [1898].
- 10) Vgl. die analogen Erörterungen von E. Jones, J. Soc. Chem. Ind. 68, 118 [1949].
- 11) W. A. Bone, R. P. Fraser u. F. Lake, Proc. Roy. Soc. [London] A 131, 1 [1931].
- 12) Vgl. W. Jost, Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen; Berlin 1939, S. 89ff.
- 13) E. Bartholomé, Z. Elektrochem. 53, 191 [1949].
- 14) J. B. Senderens, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 151, 394 [1910].
- 15) R. Willstätter u. J. Bruce, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 4456 [1907].
- 16) F. Swarts, Mém. cour. et ant. Mém. publ. par l'Acad. Roy. Belgique 61, 44 [1901].
- 17) F. Swarts, Bull. Acad. Roy. Belgique 24, 309 [1893].
- 18) F. Swarts, ebenda 1909, 728.
- 19) E. G. Locke, W. R. Brode u. A. L. Henne, J. Amer. Chem. Soc. 56, 1727 [1934].
- 20) W. Bockemüller, Liebigs Ann. Chem. 506, 20 [1933].
- 21) Vgl. 19) sowie H. S. Booth, W. L. Mong u. R. E. Buchfield, J. Amer. Chem. Soc. 55, 2231 [1933].
- 22) O. Ruff u. O. Bretschneider, Z. anorg. allg. Chem. 210, 178 [1933].
- 23) L. Mesians, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 111, 882 [1890].
- 24) A. L. Henne, A. M. Whaley u. J. K. Stevenson, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3478 [1941].
- 25) Nachtraglich in gleicher Weise gefunden von 24).

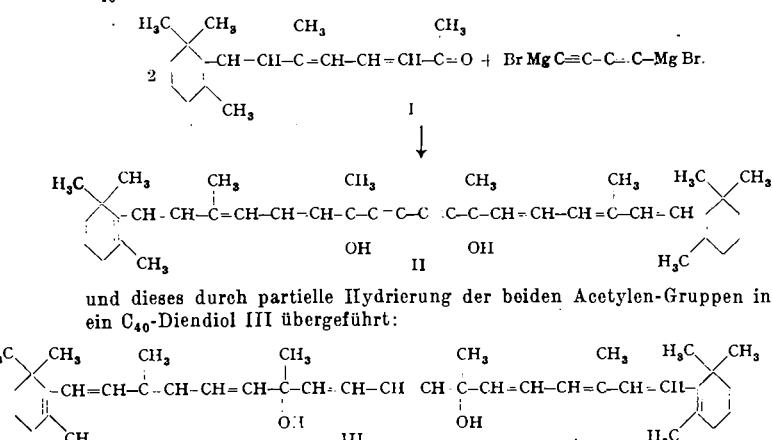
Zuschriften

Vierte Totalsynthese des β-Carotins

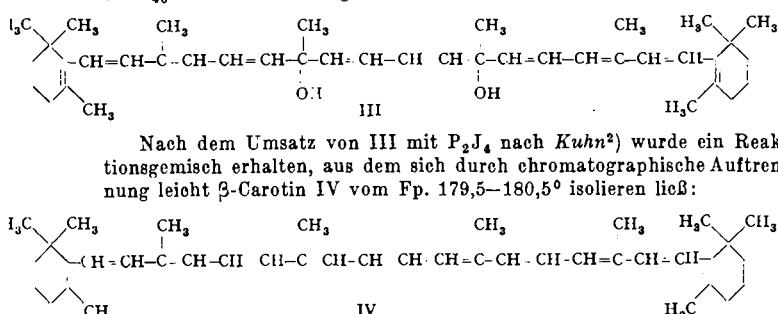
Von Prof. Dr. H. H. INHOFFEN, Dr. F. BOHLMANN
und Dipl.-Chem. H. J. ALDAG
Organisch-Chemisches Institut der TH. Braunschweig

Nachdem von uns im letzten Jahr drei Synthesen des β-Carotins durchgeführt werden konnten¹⁾, möchten wir nachstehend einen weiteren Aufbauweg zu diesem Naturstoff bekanntgeben.

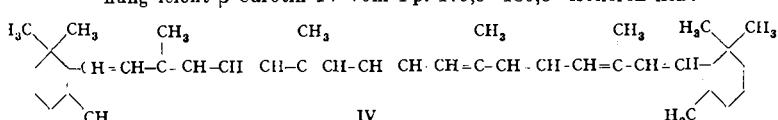
C₁₈-Keton I wurde mit Diacetylen-dimagnesiumbromid zu einem C₄₀-Diindiol der Formel II kondensiert:



und dieses durch partielle Hydrierung der beiden Acetylen-Gruppen in ein C₄₀-Diendiol III übergeführt:



Nach dem Umsatz von III mit P₂J₄ nach Kuhn²⁾ wurde ein Reaktionsgemisch erhalten, aus dem sich durch chromatographische Auftrennung leicht β-Carotin IV vom Fp. 179,5–180,5° isolieren ließ:



$\lambda_{\text{max}} = 430, 452, 480 \mu\text{m}$, $\epsilon = 100000, 146000, 128000$ (in Petroläther). Die ausführlichen Ergebnisse erscheinen in Kürze an anderer Stelle.

Eingeg. am 1. März 1951 [A 338]

1) H. H. Inhoffen, F. Bohmann, K. Bartram u. H. Pommer, Abhandl. d. Brschiwg. Wiss. Ges. 1950, 11, 75; H. H. Inhoffen, F. Bohmann, K. Bartram u. H. Pommer, Chemiker-Z. 74, 285 [1950]; H. H. Inhoffen, H. Pommer u. F. Bohmann, Chemiker-Z. 74, 309 [1950]; H. H. Inhoffen, H. Pommer u. F. Bohmann, Liebigs Ann. Chem. 569, 237 [1950]; H. H. Inhoffen, H. Pommer u. F. Westphal, ebenda 570, 69 [1950]; H. H. Inhoffen, F. Bohmann, K. Bartram, G. Rummert u. H. Pommer, ebenda 570, 54 [1950]; H. H. Inhoffen, F. Bohmann u. G. Rummert, ebenda 571, 75 [1951].

2) R. Kuhn u. K. Wallenfels, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1889 [1938].

Synthese von Oligopeptiden unter zellmöglichen Bedingungen

Von Prof. Dr. TH. WIELAND und WERNER SCHÄFER*, Mainz
Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz

Die Ester von Aminosäuren reagieren beim Erwärmen oder während des monatelangen Aufbewahrens bei Zimmertemperatur zu Diketopiperazinen. Daneben bilden sich auch niedere Peptide, die Brockmann und Mussol¹⁾ vor kurzem beim Glycinester durch Papierchromatographie nachgewiesen und identifiziert haben. Brenner, Müller und Pfister²⁾ konnten zeigen, daß die Inkubation der Ester aus verschiedenen Aminosäuren und einigen Alkoholen mit Chymotrypsin oder Pepsin zur Synthese von Peptiden führt. Bei diesen Umsetzungen erweisen sich die Ester als energiereiche Verbindungen; die Spaltung der Esterbindung deckt den zur Knüpfung der Peptidbindung nötigen Energieaufwand. Mit einer größeren Abnahme der freien Energie ist bekanntlich die Spaltung der Anhydrid-Bindung verbunden, wovon man häufig zu Peptidsynthesen Gebrauch macht (vgl. 3)). Es wurde nun gefunden, daß die Ester von Aminothiocarbonäuren, Verbindungen, die in ihrem Verhalten zwischen den O-Estern und Anhydriden (hier aus der Säure HSR) stehen, gleichfalls miteinander zu Peptiden reagieren, wenn man die schwach alkalischen wäßrigen Lösungen bei Zimmertemperatur 10–20 h stehen läßt. So zeigt Aminothioessigsäure-phenylester (Glycinthiophenylester), unter den beschriebenen Bedingungen aufbewahrt, im Papierchromatogramm sehr deutlich die niederen Polypeptide, die mit Ninhydrin zunächst als gelbbraune, später violette Flecken von kleinerem R_f als Glycin (in einer sek. Butanol-Ameisensäure-Wassermischung) erscheinen (A in Bild 1). Setzt man zum selben Ansatz an Anfang an eine andere Aminosäure, z. B. Valin zu, so zeigen sich im

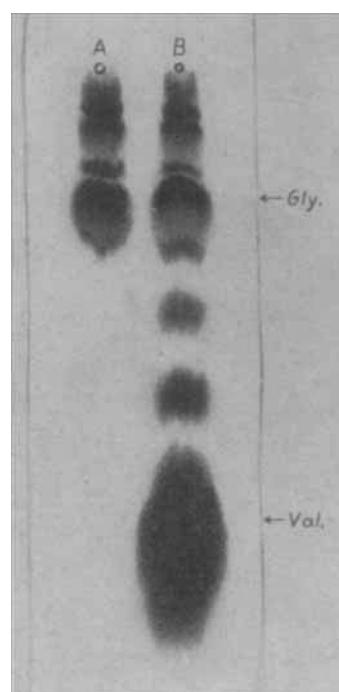


Bild 1