

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
72. Jahrgang · Nr. 1 · Seite 1–56 · 7. Januar 1960
FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Zur Entwicklung der Molekularphysik

Peter Debye zum 75. Geburtstag

Am 24. März 1959 wurde Peter J. W. Debye, z. Zt. emerit. Professor an der Cornell University in Ithaca, N.Y., USA, 75 Jahre alt.

Debye stammt aus Maastricht in Holland, wo er auch die höhere Bürgerschule besuchte. Erst 17 Jahre alt, begann er das Studium der Elektrotechnik an der Technischen Hochschule in Aachen, wo er 1905 sein Diplom erhielt. Während dieses Studiums jedoch geriet er unter den Einfluß von zwei großen Physikern, von Max Wien und Arnold Sommerfeld, die damals beide in Aachen lehrten. Die Eindrücke der Aachener Zeit blieben bestimmd für sein weiteres wissenschaftliches Wirken.

Als Sommerfeld 1906 auf den Lehrstuhl für theoretische Physik nach München berufen wurde, lud er Debye ein, ihn als Assistent zu begleiten. Dort promovierte Debye im Jahre 1908 mit einer Arbeit über den Strahlungsdruck auf Kugeln mit willkürlichen elektrischen Eigenschaften. 1910 habilitierte er sich in München.

Schon im Jahre 1911, 27 Jahre alt, wurde er als Nachfolger von Albert Einstein, der nach Prag ging, auf den ordentlichen Lehrstuhl für theoretische Physik an der Universität Zürich berufen. Debye nahm an, blieb jedoch nur kurz und folgte schon im nächsten Jahr einem Ruf auf die Professur für theoretische Physik an der Universität Utrecht in Holland. Seine damaligen Arbeiten brachten ihn mehr und mehr in die Nähe experimenteller Problemstellungen, so daß er 1913 an die Universität Göttingen ging, wo ihm sein Lehrstuhl zum erstenmal auch experimentelle Möglichkeiten bot. 1920 kam er als Professor für Experimentalphysik und Direktor des physikalischen Laboratoriums an die Eidgenössische Technische Hochschule nach Zürich zurück. 1927 nahm Debye einen Ruf als Direktor des physikalischen Instituts der Universität Leipzig an. Dort erreicht ihn im Jahr 1935 eine Aufforderung der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, Direktor des neu gründeten Kaiser-Wilhelm-Instituts für Physik in Berlin-Dahlem zu werden. Diese Stellung, verbunden mit einer ordent-

lichen Professur an der Universität Berlin, schien Debye die großen Möglichkeiten zu bieten, die sein Schaffen, auf das wir gleich eingehen, verdiente. Das neue Institut war großartig ausgestattet. Um dieselbe Zeit erhielt Debye den Nobelpreis für Chemie und es schien, als lägen lange Jahre ungehinderten Schaffens und erfolgreicher Lehrtätigkeit vor ihm. Doch von dem Beginn seiner Berliner Wirksamkeit an warfen die politischen Ereignisse und besonders die langsam heraufziehende Drohung eines neuen Weltkrieges ihre Schatten auf seine Tätigkeit. Schon in den ersten Kriegswochen wurde Debye mitgeteilt, daß er entweder deutscher Staatsangehöriger werden müsse – Debye war Holländer – oder nicht länger in seinem Laboratorium wücken könne, da dieses für Kriegsforschungen eingesetzt werden müsse. Debye lehnte ab, die deutsche Staatsangehörigkeit zu erwerben. Er zog es vor, einer Einladung in die Vereinigten Staaten von Amerika zu folgen.

So verloren Deutschland und Europa neben so vielen anderen Wissenschaftlern auch Peter Debye. 1940 schon wurde er Professor für Chemie an der Cornell University in Ithaca im Staate New York. 1946 wurde er amerikanischer

Staatsbürger und 1950 Professor Emeritus. Nach wie vor widmet sich Debye auch heute der Forschung an der Cornell University. Noch heute entbehrt ihn die deutsche Wissenschaft.

Anlässlich seines 70. Geburtstages haben Schüler und Freunde in Amerika eine Auswahl seiner wissenschaftlichen Arbeiten veröffentlicht. Die Auswahl wurde nach Angaben von Debye selbst getroffen und in vier Gruppen geteilt, in die Arbeiten über:

Röntgenstreuung	Elektrolyte
Dipolmomente	Lichtstreuung

Daneben gibt es eine Reihe weiterer Arbeiten, die wir später noch behandeln werden.

Debye hat zahlreiche Arbeiten zur Physik der Röntgenstreuung gemacht. Bald nach der Entdeckung von v. Laue veröffentlichte er eine Arbeit über „Interferenz von



Photo: Cornell University

Röntgenstrahlung und Wärmebewegung“ (1914), in welcher der sog. *Debye*-Faktor eingeführt wird, der den Zusammenhang zwischen der Temperatur des Streumediums, der Wellenlänge und der Intensität eines Beugungspunktes angibt.

1916 begannen *Debye* und *Scherrer* ihre berühmten Untersuchungen über die Röntgenstreuung an Kristallpulvern und polykristallinen Materialien. Nur wenig später (1918) untersuchten *Debye* und *Scherrer* die Elektronenverteilung innerhalb individueller Atome mit Hilfe einer qualitativen Analyse der Streuintensitäten. Der berühmte „Atomformfaktor“ wurde in dieser Arbeit in die Theorie der Röntgenanalyse eingeführt. Die Gedanken dieser Arbeit bildeten außerdem die Grundlage für die Untersuchungen, die *Debye* mit verschiedenen Mitarbeitern um 1929 über die Erforschung der inneren Struktur isolierter Moleküle von Gasen und Flüssigkeiten begann. Es handelte sich um Untersuchungen von größter Tragweite. Stimulierten sie doch unter anderem auch die Anwendung der Elektronenwellen auf die Strukturanalyse von Molekülen. Eine weitere Frucht dieser Arbeiten war die Untersuchung der zwischenmolekularen Struktur der Flüssigkeiten, d. h. der gegenseitigen Lage der Moleküle innerhalb der Flüssigkeit.

Seine Untersuchungen über die Dipolmomente und Polarisierbarkeiten von Molekülen begannen mit einer Arbeit, die grundlegend wurde für die Molekulartheorie der Dielektrika, da sie die Annahme begründete, daß Dielektrika permanente molekulare Dipole enthalten. Diese Annahme gestattete, die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten zu erklären und aus dieser Temperaturabhängigkeit auf die molekularen elektrischen Momente selbst zu schließen.

An diese Arbeiten schlossen sich die bekannten Untersuchungen über die zwischenmolekularen Kräfte an, von denen *Debye* zeigte, daß man sie auf rein elektrischen Ursprung zurückführen konnte, und zwar vor allem auf die Polarisierbarkeit und das Dipolmoment.

Debyes Erkenntnisse über die polare Struktur der Moleküle führten zu ausgedehnten experimentellen Untersuchungen von Dipolmomenten mit Hilfe dielektrischer Messungen. Bis heute sind diese Untersuchungen nicht abgeschlossen. 1951 veröffentlichte *Debye* selbst gemeinsam mit *F. Bueche* eine Arbeit über dielektrische Momente polarer Polymeren in Beziehung zu ihrer Struktur.

Im Jahre 1923 begann *Debye* seine weltberühmten Untersuchungen über die Theorie der Elektrolyte mit zwei gemeinsam mit *E. Hückel* publizierten Arbeiten. Sie beseitigten mit einem Schlag die Unklarheiten der Ausschauungen über die Elektrolyte in jener Zeit, vor allem in der Frage der vollständigen oder teilweisen Dissoziation der starken Elektrolyte. *Debye* konnte zeigen, daß vollständige Dissoziation vorliegt. Er führte den Begriff der Ionenwolke um ein herausgegriffenes bestimmtes Ion ein und wies den Weg zur mathematischen Behandlung. Nicht nur die thermodynamischen Verhältnisse wurden erklärt, sondern auch die Leitfähigkeitseffekte, wobei er heute klassische Begriffe, wie Relaxationszeit für die Ionenatmosphäre und ähnliches einführte. Gemeinsam mit *Falkenhagen* wurde die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Frequenz behandelt. Es wurde der Effekt vorausgesagt, daß bei Frequenzen, die mit der Relaxationszeit der Ionenwolke vergleichbar sind, der Einfluß der Relaxationskräfte verschwindet und die molekulare Leitfähigkeit wächst, ein Effekt, der bekanntlich später von *M. Wien* bestätigt wurde. Die gesamte moderne physikalische Chemie der Elektrolyte geht auf diese Arbeiten von *Debye* zurück.

Debyes Arbeiten über Lichtstreuung sind in Europa weniger bekannt, da sie alle nach seiner Übersiedlung nach

Amerika entstanden sind. Sie beziehen sich überwiegend auf die physikalische Chemie der Hochpolymeren. *Debyes* Beiträge zu diesem Gebiet begannen mit der Anwendung von *Einstiens* Theorie der Lichtstreuung auf makromolekulare Lösungen und mit dem Beweis, daß solche Systeme genügend gereinigt werden können, daß die Resultate der Streumessungen reproduzierbar und eindeutig werden. Seine früheren Arbeiten über die Atomformfaktoren bei der Röntgenstreuung führten bald danach zu Streufunktionen für willkürlich verknüpfte Kettenmoleküle. Damit wurde es möglich, nicht nur das mittlere Molekulargewicht absolut zu bestimmen, sondern auch direkte Messungen der räumlichen Ausdehnung von Makromolekülen in verdünnten Lösungen auszuführen. Die Methode bildet heute ein wichtiges Hilfsmittel für das Studium des Zustands polymerer Moleküle in Lösung. Übrigens hat *Debye* auch das *Clusius*sche Trennverfahren durch Thermodiffusion auf Lösungen von Hochpolymeren übertragen.

Außer durch die Arbeiten dieser vier Hauptgruppen trat *Debye* immer wieder durch großartige Einzeluntersuchungen hervor, die sich von der Mathematik bis zur Chemie erstreckten. Seine Untersuchungen über Näherungsformeln für Zylinderfunktionen für große Werte des Arguments und unbeschränkt veränderliche Werte des Index gehören zum klassischen Bestand der Funktionentheorie. Seine Untersuchungen über die Streuung von Licht durch Ultraschallwellen, die gemeinsam mit *F. W. Sears* ausgeführt wurden, bildeten den Ausgangspunkt für eine große Anzahl von Arbeiten sowohl bei Flüssigkeiten wie bei kristallinen Substanzen. Eine glanzvolle Leistung ist die Theorie des *Compton*-Effektes, die er unabhängig und wenig später als *Compton* selbst (1923) entwickelte. Auch die Arbeit über die Theorie der spezifischen Wärmen fester Körper verdient dieses Prädikat. Bekanntlich hatte *Einstein* das Problem zuerst behandelt und war durch Anwendung der *Planckschen* Quantentheorie zu einer Formel gelangt, die den Verlauf der spezifischen Wärme mit der Temperatur qualitativ richtig wiedergab. *Einstein* hatte jedoch lediglich eine Eigenfrequenz betrachtet. *Debye* erkannte, daß man ein ganzes Spektrum von Frequenzen berücksichtigen müsse, welches man bis zu den langsamen Schallfrequenzen auszudehnen hatte. Der Erfolg dieser Theorie ist bekannt.

Zu diesen Arbeiten gehören schließlich seine „Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur“ aus dem Jahre 1926. Hier wies *Debye* darauf hin, daß bei geeigneten Substanzen (Gadoliniumsulfat) durch Einfrieren magnetischer Freiheitsgrade in einem starken Magnetfeld und gleichzeitiges Abkühlen zu tiefen Temperaturen die erreichten Temperaturen in der Probe wesentlich unterschritten werden können, wenn nach erreichtem Temperaturgleichgewicht adiabatisch entmagnetisiert wird. Bekanntlich ist ausgehend von dieser Bemerkung vor allem in Leiden die Physik der tiefen Temperaturen in bisher unerreichte Temperaturgebiete (unterhalb der Temperatur des flüssigen Heliums) nahe am absoluten Nullpunkt ausgedehnt worden.

Debye erhielt für sein wissenschaftliches Werk eine große Anzahl von Auszeichnungen und Ehrungen, u. a. die *Rumford*-Medaille der Royal Society in London (1930), die *Lorenz*-Medaille der Königlich-Holländischen Akademie Amsterdam (1935), den Nobelpreis für Chemie (1936), die *Franklin*-Medaille des Franklin-Institutes (1937), die *Willard-Gibbs*-Medaille der American Chemical Society (1949), die *Max-Planck*-Medaille der Westdeutschen Physikalischen Gesellschaft (1950). Er erhielt Ehrendoktoren von den Universitäten in Liege, Brüssel, Oxford, Sofia und Harvard sowie des Polytechnischen Instituts in Brooklyn,

der St. Lawrence Universität und der Technischen Hochschule Aachen sowie der Universität in Mainz. Er ist Mitglied der folgenden Akademien: American Academy (Boston), Franklin-Institute (Philadelphia), National Academy (Washington D.C.), New York Academy (New York), Königlich Holländische Akademie (Amsterdam), Royal Society (London), Royal Institution of Great Britain (London), Königlich Dänische Akademie (Kopenhagen), der Akademien der Wissenschaften von Berlin, Göttingen, München, Brüssel und Liege, der Königlich Irischen Akademie (Dublin), der Päpstlichen Akademie der Wissenschaften (Rom), der Indischen Akademie (Bangalore), des National Institutes of Science (Indien) und der Real Sociedad Española de Fisica et Chimica (Madrid).

Die Würdigung Debyes wäre unvollständig ohne ein Wort über seine Persönlichkeit.

Wer das Glück hatte, einige Zeit in der Umgebung Debyes zu arbeiten, dem dürften seine Überlegenheit und die Ruhe, die er ausstrahlte, unvergesslich sein. Sein Urteil in wissenschaftlichen Fragen war rasch und sicher. Der Autor erinnert sich an eine Gautagung aus der Leipziger Zeit *Debyes*, als von einem prominenten Referenten über einen vermeintlichen Fortschritt hinsichtlich des dritten Hauptzettels der Thermodynamik berichtet wurde. *Debye* erkannte den Überlegungsfehler während des Vortrags. Sein Urteil war unabhängig von dem der Cliquen, die seinerzeit, wie so oft in der Geschichte der Naturwissenschaften, Arbeiten oder Vorträge nicht nur nach ihrem Inhalt beurteilt. Er selbst ist ein überragender Lehrer und Redner.

Die deutsche Physik entbehrt seine wissenschaftlichen Anregungen und sein unbesteckliches Urteil noch heute, 20 Jahre nachdem er das Land verließ, aufs Schmerzlichste. Wir gedenken seiner und wünschen ihm von Herzen noch viele Jahre der Gesundheit und des Schaffens.

K. Wirtz

Arbeiten von P. Debye

Röntgenstreuung

Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung, Ann. Physik 43, 49 [1914].

Zerstreuung von Röntgenstrahlen, Ann. Physik 46, 809 [1915].

Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht, Physikal. Z. 17, 277 [1916], mit P. Scherrer.

Atombau, Physikal. Z. 19, 474 [1918], mit P. Scherrer.

Zerstreuung von Röntgenstrahlen und Quantentheorie, Physikal. Z. 24, 161 [1923].

Notes on the Scattering of X-Rays, Mathematics and Physics 4, 133 [1925].

Zerstreuung von Röntgenstrahlen an einzelnen Molekülen, Physikal. Z. 30, 84 [1929], mit L. Bewilogua und F. Ehrhardt.

Röntgeninterferenzen an isomeren Molekülen, Physikal. Z. 31, 142 [1930], mit L. Bewilogua und F. Ehrhardt.

Röntgeninterferenzen und Atomgröße, Physikal. Z. 31, 419 [1930].

Röntgenzerstreuung an Flüssigkeiten und Gasen, Physikal. Z. 31, 348 [1930].

Bestimmung der inneren Struktur von Flüssigkeiten mit Röntgenstrahlen, Physikal. Z. 31, 797 [1930], mit H. Menke.

Dipolmomente

Die van der Waalsschen Kohäsionskräfte, Physikal. Z. 21, 178 [1920].

Zur Theorie der anomalen Dispersion im Gebiete der langwelligen elektrischen Strahlung, Ber. dtsch. physikal. Ges. 15, 777 [1913].

Einige Resultate einer kinetischen Theorie der Isolatoren, Physikal. Z. 13, 97 [1912].

Molekularkräfte und ihre elektrische Deutung, Physikal. Z. 22, 302 [1921].

Die Grundgesetze der elektrischen und magnetischen Erregung vom Standpunkt der Quantentheorie, Physikal. Z. 27, 67 [1926].

The Symmetrical Top in Wave Mechanics, Nature [London] 119, 83 [1927], mit C. Manneback.

Electric Moments of Polar Polymers in Relation to Their Structure, J. chem. Physics 19, 589 [1951], mit F. Bueche.

Elektrolyte

Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen, Physikal. Z. 24, 185 [1923], mit E. Hückel.

Zur Theorie der Elektrolyte. II. Das Grenzgesetz für die elektrische Leitfähigkeit, Physikal. Z. 24, 305 [1923], mit E. Hückel.

On Ions and Their Activity, Chem. Weekblad 20, 562 [1923].

Osmotische Zustandsgleichung und Aktivität verdünnter starker Elektrolyte, Physikal. Z. 25, 97 [1924].

Bemerkungen zu einem Satze über die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit suspendierter Teilchen, Physikal. Z. 25, 49 [1924], mit E. Hückel.

Das elektrische Feld der Ionen und die Neutralsalzwirkung, Physikal. Z. 26, 22 [1925], mit J. McAulay.

Das elektrische Ionenfeld und das Aussalzen, Z. physikal. Chem., Cohen-Festband 56 [1927].

Dispersion von Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante bei starken Elektrolyten, Physikal. Z. 29, 121 [1928], mit H. Falkenhagen.

Dispersion der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante starker Elektrolyte, Physikal. Z. 29, 401 [1928], mit H. Falkenhagen.

Dispersion der Leitfähigkeit starker Elektrolyte, Z. Elektrochem. 34, 562 [1928], mit H. Falkenhagen.

Die zeitlichen Vorgänge in Elektrolytlösungen, Sommerfeld-Festschrift, 52 [1923].

Lichtstreuung

Thermal Diffusion of Polymer Solutions, High Polymer Physics, H. A. Robinson, Chemical Publishing Co. Brooklyn, 1948, 497, mit A. M. Bueche.

Reaction Rates in Ionic Solutions, Trans. Electrochem. Soc. 82, 265 [1942].

Molecular-Weight Determination by Light Scattering, J. Physic. Colloid Chem. 51, 18 [1947].

Light Scattering in Solutions, J. Appl. Physics 15, 338 [1944].

Angular Dissymmetry of Scattering and Shape of Particles, Technical Report No. 637 to Rubber Reserve Company, April 9, 1945.

Intrinsic Viscosity, Diffusion, and Sedimentation Rate of Polymers in Solution, J. chem. Physics 16, 573 [1948], mit A. M. Bueche.

Light Scattering in Soap Solutions, J. Physic. Colloid Chem. 53, 1 [1949].

Light Scattering in Soap Solutions, Ann. New York Acad. Sci. 51, 575 [1949].

Micelle Shape From Dissymmetry Measurements, J. Physic. Colloid Chem. 55, 644 [1951], mit E.W. Anacker.

Light Scattering Investigations of Carefully Filtered Sodium Silicate Solutions, J. Physic. Colloid Chem. 55, 1 [1951], mit R. V. Naumann.

Light Scattering by Concentrated Polymer Solutions, J. chem. Physics 18, 1423 [1950], mit A. M. Bueche.

The Determination of Polymeric Molecular Weights by Light Scattering in Solvent-Precipitant Systems, J. chem. Physics 14, 687 [1946], mit R. H. Ewart, C. P. Roe und J. R. McCartney.

Verschiedenes

Näherungsformeln für die Zylinderfunktionen für große Werte des Arguments und unbeschränkt veränderliche Werte des Index, Mathematische Ann. 1910, 535.

Physical Optics-Experiments of the Diffraction of Light by Ultrasonics, communicated by M. Brillouin, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 198, 922 [1934], mit H. Sack und F. Coulon.

A Method for the Determination of the Mass of Electrolytic Ions, J. chem. Physics 7, 13 [1933].

The Inter-ionic Attraction Theory of Ionized Solutes IV. The Influence of Variation of Dielectric Constant on the

Limiting Law for Small Concentrations, J. Amer. chem. Soc. 47, 2129 [1925], mit Linus Pauling.

On the Scattering of Light by Supersonic Waves, Proc. Nat. Acad. Sci. 18, 409 [1932], mit F. W. Sears.

Schallwellen als optische Gitter, Ber. Verhandl. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig 84, 125 [1932].

Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur, Ann. Physik 81, 1154 [1926].

Zerstreuung von Licht durch Schallwellen, Physikal. Z. 33, 849 [1932].

Zur Theorie der spezifischen Wärmen, Ann. Physik 39, 789 [1912].

Proposal of a New Method for Determining Molecular Weights of Polymers, Research project sponsored by the Reconstruction Finance Corporation, Office of Synthetic Rubber (1953), mit P. P. Debye, Jr.

Eingegangen am 15. Oktober 1959 [A 1000]

Kleine Kohlenstoff-Ringe

Von Priv.-Doz. Dr. EMANUEL VOGEL*)

Institut für Organische Chemie der T. H. Karlsruhe

Die Fortschritte der präparativen Methoden haben in den letzten Jahren zu einer stürmischen Entwicklung des bisher nur wenig erschlossenen Gebietes der kleinen Kohlenstoff-Ringe (3 und 4 Glieder) geführt. Im Zuge der jüngsten Forschungen wurden zahlreiche Ringsysteme bekannt, deren Existenz man früher auf Grund ihrer Spannung nicht für möglich gehalten hätte. Valenzisomerisierungen von zum Teil leicht zugänglichen mono-, di- und tricyclischen Derivaten des Cyclopropans und Cyclobutans eröffneten neue Wege zum 7- und 8-Ring. Das seit den klassischen Untersuchungen von Willstätter jahrzehntelang nicht bearbeitete Cyclobutadien-ProBLEM konnte durch wesentliche experimentelle und theoretische Beiträge einer Lösung näher gebracht werden. Eine weitere Bereicherung erlebte die Chemie der kleinen Ringe durch die Auffindung neuartiger Cyclopropan- und Cyclobutan-Verbindungen in der Natur

A. Einleitung

B. Bildungsweisen des Kohlenstoff-Dreirings

1. Enthalogenierung von 1,3-Dihalogen-Verbindungen
2. Cyclisierung von γ -substituierten Ketonen, Estern und Nitrilen
3. Addition von Carbenen an Olefine und Aromaten
4. Cyclopropen- und Methylen-cyclopropan-Verbindungen

C. Bildungsweisen des Kohlenstoff-Vierrings

I. Cyclobutane

1. Enthalogenierung von 1,4-Dihalogen-Verbindungen
2. Cycloadditionen
 - a) Olefine, Fluorolefine und Vinyl-Verbindungen
 - b) α, β -Ungesättigte Carbonyl-Verbindungen und Sulfone
 - c) Allene
 - d) Ketene
 - e) Intramolekulare Cycloadditionen

A. Einleitung

Unter den Ringverbindungen des Kohlenstoffs nehmen solche mit drei und vier Gliedern, das Cyclopropan und das Cyclobutan sowie deren Derivate, hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften eine Sonderstellung ein. Eine Erklärung für die Unterschiede in der Stabilität und Reaktivität von Verbindungen mit verschiedener Ringgliederzahl wurde 1885 von A. von Baeyer durch die nach ihm benannte Spannungstheorie gegeben. Das in dieser Theorie enthaltene Postulat vom ebenen Bau der Ringe schien durch die Erfahrung gestützt, denn zur damaligen Zeit waren von den Cycloaliphaten nur hydroaromatische Verbindungen sowie das Cyclopropan und einige Cyclobutan-Abkömmlinge be-

II. Cyclobutene

1. Cyclobuten und Benzo-cyclobuten
2. Cycloadditionen
3. Cyclobutan- und Cyclobuten-Verbindungen aus Cyclooctatetraen

III. Versuche zur Synthese von Cyclobutadienen

- #### D. Strukturelle Umlagerungen kleiner Kohlenstoff-Ringverbindungen
1. Thermische Umlagerungen
 2. Umlagerungen bei Carbeniumionen-Reaktionen
 3. Basenkatalysierte Umlagerungen
 4. Ringverengungen
- #### E. Naturstoffe mit kleinen Kohlenstoff-Ringen
1. Einfache Cyclopropan-Derivate
 2. Photoisomerisierungen von Naturstoffen unter Bildung von Cyclopropan- und Cyclobutan-Ringen

kannt. Die Voraussage von v. Baeyer, wonach große Ringe eine negative Spannung aufweisen, wurde später durch die von H. Sachse (1890) und E. Mohr (1918) angebahnte Erkenntnis widerlegt, daß die Kohlenstoffatome der Ringe mit 6 und mehr Gliedern nicht eben angeordnet sind. Für die qualitative Beschreibung der Eigenschaften der kleinen Ringe hat die Spannungstheorie jedoch ihre Gültigkeit bewahrt.

Die durch die Abbeugung des Tetraederwinkels hervorgerufenen besonderen Bindungsverhältnisse in den kleinen Ringen haben zur Folge, daß zahlreiche chemische Reaktionen, die bei den gewöhnlichen Ringen (5-, 6- und 7-Ring) normal verlaufen, im Cyclopropan- und Cyclobutan-System mit Strukturveränderungen verbunden sind. Manche einfache Derivate des Cyclopropans und Cyclobutans sind daher nur auf sonst ungebräuchlichem Wege erhältlich.

*) Eine Monographie von E. Vogel „Kleine Ringe“ wird im Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr., erscheinen.