

163. Dielektrische Messungen an polaren Gemischen.

3. Mitteilung¹⁾.

Thermodynamische Theorie der Solvation kugelförmiger Ionen in binären Lösungsmittelgemischen

von Hs. H. Günthard und T. Gäumann.

(1. VII. 55.)

1. Einleitung.

Es sind bisher eine Reihe von Versuchen bekannt geworden, Aufschluss über die Natur der Solvationsschichten in der Umgebung geladener Teilchen in gemischten Lösungsmitteln zu erhalten. Die Solvation in speziellen binären Gemischen behandelten z. B. *Butler*²⁾ und *Scatchard*³⁾ vom Standpunkt der Mischphasenthermodynamik aus. Auf die Solvation von Ionen in wässrigen Lösungen wurde dieselbe Methode schon oft angewandt⁴⁾.

Eine Untersuchung dieser Erscheinungen mit den Hilfsmitteln der *Debye-Hückelschen* Theorie der starken Elektrolyte ist unseres Wissens bisher nicht bekannt geworden. Diese Theorie benützt die Elektrostatik der Kontinua und den *Boltzmannschen* e-Satz unter Voraussetzung sphärischer Symmetrie des Potentialproblems für das Zentralion. Sie lässt sich auch als Minimalproblem für die freie Energie formulieren. Man kann nun versuchen, eine analoge Theorie für die Solvation kugelförmiger Ionen in binären Lösungsmittelgemischen aufzustellen und wir möchten im folgenden über eine derartige Untersuchung berichten. Anlass zu derselben boten die Ergebnisse kürzlich veröffentlichter Arbeiten über die dielektrischen Inkremente von Aminosäuren in binären Lösungsmitteln⁵⁾. In den längerkettigen ω -Aminosäuren ist der Ladungsabstand gross, so dass die Annahme gerechtfertigt erscheint, das dipolare Ion bestehe aus zwei getrennten kugelförmigen Ionen, auf welche die folgende Theorie der Solvatschicht anwendbar sei. Wir zeigten früher⁵⁾, dass sich das dielektrische Inkrement von Aminosäuren in polaren binären Lösungsmitteln durch Annahme eines bestimmten Modells für die Solvatschichten verständlich machen lässt.

¹⁾ 2. Mitt.: Helv. **37**, 971 (1954).

²⁾ J. A. V. Butler et al., Proc. Roy. Soc. **A 129**, 519 (1930), **A 131**, 382 (1931).

³⁾ G. Scatchard, J. chem. Phys. **9**, 34 (1941).

⁴⁾ S. z. B. Schottky, Ulrich & Wagner, Thermodynamik, Dresden 1929.

⁵⁾ T. Gäumann & Hs. H. Günthard, Helv. **36**, 1736 (1953); **37**, 971 (1954); **38**, 380, Errata (1955).

Da sich die Theorie nur dann einfach und ohne Voraussetzungen über die Struktur der Lösungsmittelmolekeln gestalten lässt, wenn man für das Lösungsmittel eine ideale Mischung annimmt, ist die nachfolgende Untersuchung auf den Grenzfall unendlicher Verdünnung kugelförmiger Ionen in einer idealen binären Mischung von Molekeln beschränkt¹⁾. Zudem beschränken wir uns auf eine Untersuchung der freien Energie des Lösungsmittels im elektrostatischen Feld der Ionen; die Erweiterung auf die freie Energie der gesamten Phase stösst auf erhebliche mathematische Schwierigkeiten.

Tabelle I.

Verwendete Symbole.

$\vec{E}(\vec{r})$	elektrische Feldstärke
$\vec{D}(\vec{r})$	elektrische Verschiebung
ϵ_1, ϵ_2	DK der ersten, bzw. zweiten Komponente
$\epsilon_0 =$	$\epsilon_1 x_{10} + \epsilon_2 x_{20}$ DK ohne Feld
$\epsilon =$	$\epsilon_1 x_1 + \epsilon_2 x_2$ DK mit Feld
$\Delta\epsilon =$	$\epsilon_1 - \epsilon_2 > 0$
u	elektrostatische Feldenergie
x_{10}, x_{20}	Anfangskonzentrationen der 1., bzw. 2. Komponente ohne Feld
x_1, x_2	Konzentrationen der 1., bzw. 2. Komponenten mit Feld, Molenbrüche
F	freie Energie des Systems
μ	chemisches Potential des Systems
μ_{10}, μ_{20}	chemisches Potential der 1., bzw. 2. Komponente, im Grundzustand
v_1, v_2	Molvolumen der 1., bzw. 2. Komponente
ρ	Dichte des Systems
R	Gaskonstante
T	absolute Temperatur
$\lambda, \kappa, \mu_1, \mu_2$	Multiplikatoren
$y = E (\Delta\epsilon/2 \rho RT)^{1/2}$	
$M =$	$(\mu_{10} - \mu_{20} + \mu_1 - \mu_2)/RT$

2. Theoretische Behandlung.

21. Voraussetzungen. Als Modell betrachten wir einen konzentrischen Kugelkondensator, dessen innere Kugel vom zentralen unpolarisierbaren Ion gebildet wird; die äussere Kugelschale mit dem Radius r_a dient als Hilfsmittel für die bequeme Formulierung der Gleichungen. Im Laufe der Rechnung wird der Grenzfall $r_a \rightarrow \infty$ untersucht. Als Dielektrikum wählen wir ein binäres Lösungsmittel; für dessen Dielektrizitätskonstante (DK) als Funktion der Molenbrüche gelte die lineare Beziehung²⁾:

$$\epsilon = \epsilon_1 x_1(r) + \epsilon_2 x_2(r). \quad (1)$$

Für dessen Molvolumen $v = v_1 x_1 + v_2 x_2$ machen wir die Annahme

$$v_1 = v_{10} = v_2 = v_{20} = \text{konstant}^3). \quad (2)$$

¹⁾ Betr. die zahlreichen Voraussetzungen siehe Abschnitt 21.

²⁾ Richtigerweise müsste man die Additivität für die Polarisierung definieren. Für stark polare Flüssigkeiten ist die DK aber in erster Näherung proportional der Polarisierung (vgl. z. B. die Theorie von *Onsager*), so dass obiger Ansatz gerechtfertigt erscheint.

³⁾ Es wäre einfach, diese Annahme durch die allgemeinere $v_1 = v_{10} \pm v_2 = v_{20}$ zu ersetzen, falls die freie Enthalpie minimalisiert würde.

Für die molare freie Energie wird der Ausdruck für eine ideale Mischung

$$\mu = x_1(\mu_{10} + RT \ln x_1) + x_2(\mu_{20} + RT \ln x_2) \quad (3)$$

gewählt. Darüber hinausgehend nehmen wir an, dass die Gleichungen (1)–(3) unabhängig von der Feldstärke gelten. Schliesslich verwenden wir für die Dichte der elektrostatischen Feldenergie die Relation:

$$u = \varepsilon E^2/2 \quad (4)$$

Da die Ansätze (1)–(3) elektrische Wirkungen auf die DK und die partiellen Molvolumina (Elektrostriktion) ausschliessen, gelten sie demzufolge nur für kleine Feldstärken. Ferner ist (4) eine Gleichung der Kontinuumstheorie, und es ist fraglich, ob dieser Ansatz in der Nähe der Ionenoberfläche noch einen Sinn hat.

22. Minimalisierung der freien Energie¹⁾. Die freie Energie F des Kugelkondensators ist bei festgehaltener Ladung gegeben durch

$$F = \int_{\text{Volumen}} [\varepsilon \cdot \vec{E}^2/2 + \varrho(x_1(\mu_{10} + RT \ln x_1) + x_2(\mu_{20} + RT \ln x_2))] d\tau. \quad (1)$$

Das Gleichgewicht wird sich so einstellen, dass ein Minimum der freien Energie erreicht wird. Das Problem lässt sich daher mathematisch durch die Minimalisierung des Integrals (1) lösen, wobei die folgenden Bedingungen gelten:

1. Zwangsbedingung für das Innere des Kugelkondensators $r_1 < r < r_2$. Aus elektrostatischen Gründen muss gelten:

$$\operatorname{div} \vec{D} = \operatorname{div}(\varepsilon \vec{E}) = 0. \quad (2)$$

Aus der Definition der Molenbrüche folgt:

$$x_1 + x_2 - 1 = 0. \quad (3)$$

Aus Gründen der Massenerhaltung der einzelnen Komponenten bestehen die folgenden Bedingungen:

$$\varrho \int x_1 d\tau = \varrho x_{10} \int d\tau \quad (4); \quad \varrho \int x_2 d\tau = \varrho x_{20} \int d\tau^2). \quad (5)$$

2. Daneben müssen noch die folgenden Randbedingungen, die durch konstante Ladung auf dem Kondensator vorgegeben sind, erfüllt werden:

$$\oint \varepsilon(\vec{E} d\vec{f}_1) - e = 0 \quad (6); \quad \oint \varepsilon(\vec{E} d\vec{f}_2) - e = 0. \quad (7)$$

Oberfläche 1 Oberfläche 2

23. Transformation des Problems. Die Transformation des Problems in äquivalente Gestalt zur direkten Berücksichtigung der

¹⁾ Siehe z. B. *R. Courant & D. Hilbert, Methoden der mathemat. Physik*, Bd. 1, S. 227, Berlin 1931.

²⁾ Von den Beziehungen (4) und (5) ist infolge der Bedingung (3) eine der beiden Gleichungen überzählig. Um die Symmetrie der Rechnung in bezug auf die beiden Komponenten zu wahren, wurde darauf verzichtet, eine Variable zu eliminieren.

Zwangsbedingung ist möglich durch Einführung der folgenden *Lagrange'schen* Multiplikatoren:

Bedingung	Multiplikator
Elektrostatik (2)	$\lambda = \lambda(x, y, z)$
Gewichtsbrüche (3)	$\kappa = \kappa(x, y, z)$
Massenerhaltung 4,5)	$\mu, \mu_2 = \text{Konstante}$

Die Berücksichtigung der Randbedingungen mit Hilfe zweier weiterer Multiplikatoren ergibt, wie die Rechnung zeigt, keine merkliche Vereinfachung. Der Integrand des entstehenden äquivalenten Variations-Problems nimmt dann die Gestalt an:

$$F^* = (\varepsilon_1 x_1 + \varepsilon_2 x_2) E^2/2 + \varrho(x_1(\mu_{10} + RT \ln x_1) + x_2(\mu_{20} + RT \ln x_2)) + \lambda \operatorname{div}((\varepsilon_1 x_1 + \varepsilon_2 x_2) \vec{E}) + \kappa(x_1 + x_2 - 1) + \mu_1 \varrho x_1 + \mu_2 \varrho x_2. \quad (8)$$

Jede Extremale des freien Problems (d. h. ohne Volumen-zwangsbedingungen)

$$J = \int_{\text{Vol.}} F^* d\tau$$

muss eine Lösung der fünf *Eulerschen* Variationsgleichungen sein:

$$-[F^*]_{E_x} = -[F^*]_{E_y} = -[F^*]_{E_z} = -[F^*]_{x_1} = -[F^*]_{x_2} = 0^1). \quad (9)$$

Die Kugelsymmetrie des Systems erlaubt eine Vereinfachung durch Einführung der sphärischen Koordinaten r, ϑ, φ . Bei der Koordinatentransformation transformieren sich die *Eulerschen* Gleichungen kovariant gemäss²⁾:

$$[F]_u = [\{\delta(x, y, z)/\delta(r, \vartheta, \varphi)\} \cdot \Phi(u, r, \vartheta, \varphi)]_u = 0. \quad (10)$$

24. Die Berechnung der Lösung. Bei der Einführung der Kugelkoordinaten wird aus der Funktion F^* die Funktion $\Phi^* = \Phi^*(r, \vartheta, \varphi, E, x_1, x_2)$. Infolge der Symmetrie des Problems kann sofort über die Kugelkoordinaten integriert werden, so dass nur noch drei *Eulersche* Gleichungen übrig bleiben. Sie ergeben die folgenden Beziehungen:

$$-[\Phi^* r^2]_E = -E + \lambda' = 0^3)^4), \quad (11)$$

$$-[\Phi^* r^2]_{x_1} = \varrho(\mu_{10} + \mu_1 + RT + RT \ln x_1) + \kappa - \varepsilon_1 E^2/2 = 0, \quad (12)$$

$$-[\Phi^* r^2]_{x_2} = \varrho(\mu_{20} + \mu_2 + RT + RT \ln x_2) + \kappa - \varepsilon_2 E^2/2 = 0. \quad (13)$$

Zur Ableitung von (12) und (13) wurde neben den *Eulerschen* Gleichungen noch (11) verwendet. Die Elimination der Multiplikatoren aus (12) und (13) sowie die Einführung der Abkürzungen

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \Delta\varepsilon > 0 \quad \text{Voraussetzung!}$$

$$y = E(\Delta\varepsilon/2 \varrho RT)^{1/2} \quad (14); \quad M = (\mu_{10} - \mu_{20} + \mu_1 - \mu_2)/RT$$

führt zu der Beziehung

$$x_1 = 1/(1 + e^{M-y^2}), \quad (15)$$

¹⁾ Mit E_x, E_y, E_z werden die kartesischen Komponenten der Feldstärke bezeichnet.

²⁾ *Courant & Hilbert*, loc. cit. S. 194.

³⁾ Mit einem Strich ' werden die Ableitungen nach r bezeichnet.

⁴⁾ Es ergibt sich also derselbe Zusammenhang zwischen E und λ wie für den Fall der festen Dielektrizitätskonstanten.

die den Zusammenhang zwischen dem Molenbruch der ersten Komponente und der Feldstärke (in y) ergibt. Unter Benützung der Gleichung (15) erhält man für die Feldstärke die folgende Differentialgleichung:

$$y' + 2 y/r + 2 y' y^2 / (1 + e^{-M + y^2} + (\epsilon_2/\Delta\epsilon) (1 + e^{-M + y^2}) (1 + e^{M - y^2})) = 0. \quad (16)$$

Die beiden ersten Glieder der linken Seite von (16) sind die Potentialgleichung für den Fall einer festen Dielektrizitätskonstanten, das dritte, nicht lineare Glied, repräsentiert die Störung hervorgerufen durch die Inhomogenität des Dielektrikums. Unter Zuhilfenahme der Transformation

$$z = e^{-M + y^2}$$

und einigem Umformen führt die Differentialgleichung (16) auf die folgende Integration:

$$\int d \ln y + \int (dz/(1+z) (z + \epsilon_2 (1+z)/\Delta\epsilon)) = -2 \int d \ln r, \quad (17)$$

die mit der Integrationskonstante C das allgemeine Integral

$$C/r^2 = y (\epsilon_2/\Delta\epsilon + (e^{-M + y^2}/(1 + e^{-M + y^2}))) = y (\epsilon_2/\Delta\epsilon + x_1) \quad (18)$$

liefert. Zur Bestimmung der Integrationskonstante C und des Multiplikators $M = M(\mu_1, \mu_2)$ kann die Gleichung (4) benützt werden:

$$\int_{r_1}^{r_2} (x_1 - x_{10}) r^2 dr = \int_{y_1}^{y_2} (x_1 - x_{10}) r^2 (dr/dy) dy = C \cdot J(M, y_1, y_2, x_{10}), \quad (4a)$$

wobei das Integral J scheinbar auf elementare Funktionen zurückzuführen ist. Durch Einsetzen ist jedoch leicht ersichtlich, dass (19) nicht allgemein in geschlossener Form integrierbar ist. Für den Fall grosser r_2 lässt sich jedoch eine Bestimmung von $M(\mu_1, \mu_2)$ auf die folgende Weise vornehmen: es ist allgemein

$$G = \left(\int_{r_1}^{r_2} x_1 r^2 dr \right) / \left(x_{10} \int_{r_1}^{r_2} r^2 dr \right) = 1. \quad (19)$$

Dies gilt insbesondere auch für die limes-Bildung:

$$\lim_{r_2 \rightarrow \infty} G = \lim_{r_2 \rightarrow \infty} (x_1(r) r^2 / x_{10} r^2) = x_1(\infty) / x_{10} = 1. \quad (20)$$

Da ausserdem gilt, dass für

$$r \rightarrow \infty \quad y \rightarrow 0,$$

so erhält man im Grenzfall $r_2 \rightarrow \infty$ aus Gl. (15)

$$e^{-M} = x_{10}/x_{20}, \quad (21)$$

wodurch M^1) bestimmbar wird. Für den Verlauf von x_1 erhält man in diesem speziellen Fall

$$x_1 = x_{10} e^{y^2/(x_{20} + x_{10} e^{y^2})}. \quad (15a)$$

Die Integrationskonstante C kann aus der Randbedingung (6) ermittelt werden, indem für Kugelsymmetrie (6) zunächst die Gestalt

$$(\epsilon_1 x_1(r_1) + \epsilon_2 x_2(r_1)) E(r_1) - e/(4 \pi r_1^2) = 0 \quad (6a)$$

¹⁾ Die Multiplikatoren μ_1 und μ_2 erweisen sich somit als thermodynamische Potentiale und sind durch die Verteilung im feldfreien Zustand bestimmt.

annimmt. Die Integration kann nicht direkt durchgeführt werden, hingegen können die Gleichungen (6a) und (18) auf die gleiche Form gebracht werden, so dass sich durch Vergleich für C zeigt:

$$C = e/(4 \pi (\Delta \varepsilon / 2 \varrho RT)^{1/2}). \quad (22)$$

Für den Fall $r_2 \gg r_1$ haben daher die endgültigen Gleichungen die folgende Form:

$$x_1 = 1/(1 + (x_{20}/x_{10}) e^{-E^2 \Delta \varepsilon / 2 \varrho RT}), \quad (15b) \quad e/(4 \pi \Delta \varepsilon r^2) = E(\varepsilon_2 / \Delta \varepsilon + x_1(E)). \quad (18a)$$

Die Reihenumkehr. Die Gleichungen (15b) und (18a) geben den Abstand r und die Konzentration x_1 der ersten Komponente als Funktion der Feldstärke. Es ist auch von Interesse, E und x_1 als Funktion von r zu haben. Die Umkehr der Gleichung (18a) ist nicht geschlossen möglich. Durch Reihenentwicklung der e -Funktion lässt sich eine Funktion herstellen, aus der durch Reihenumkehr gliedweise eine Potenzreihe für r berechnet werden kann. Wir verzichten damit auf eine Lösung in geschlossener Form; wie aber Gleichung (23) zeigt, konvergiert die Reihe rasch:

$$E = (e/4 \pi \varepsilon_0 r^2) \cdot [1 + x_{10} x_{20} (\Delta \varepsilon / \varepsilon_0) \cdot \sum_{k=1}^{\infty} (f_k/k!) (-1)^k \cdot (e/4 \pi \varepsilon_0 r^2) (\Delta \varepsilon / 2 \varrho RT)^{1/2}]^{2k}. \quad (23)$$

Die Koeffizienten f_k sind abhängig von den vorgegebenen Konzentrationen x_{10} und x_{20} , von der Dielektrizitätskonstante ε_0 und der Differenz der beiden Dielektrizitätskonstanten, $\Delta \varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$. Es konnte keine allgemeine Form für sie gefunden werden. Die ersten drei Glieder besitzen die folgenden Koeffizienten:

$$\left. \begin{aligned} f_1 &= 1, \\ f_2 &= x_{10} - x_{20} - 6 x_{10} x_{20} (\Delta \varepsilon / \varepsilon_0), \\ f_3 &= (1 - x_{10} x_{20} (\Delta \varepsilon / \varepsilon_0))^2 - 2 x_{10} (3 - 4 x_{20} (\Delta \varepsilon / \varepsilon_0) (1 - 6 x_{20})). \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Durch Einsetzen der Gleichung (23) in (15b) lässt sich x_1 als Potenzreihe von r darstellen:

$$x_1 = x_{10} + x_{10} x_{20} \cdot \sum_{k=1}^{\infty} (g_k/k!) [(e/4 \pi \varepsilon_0 r^2) (\Delta \varepsilon / 2 \varrho RT)^{1/2}]^{2k}. \quad (25)$$

Die ersten drei Koeffizienten der Reihenentwicklung sind:

$$\left. \begin{aligned} g_1 &= 1, \\ g_2 &= x_{20} - x_{10} - 4 x_{10} x_{20} (\Delta \varepsilon / \varepsilon_0), \\ g_3 &= 1 - 6 x_{10} + 18 x_{10} x_{20} (\Delta \varepsilon / \varepsilon_0) (x_{10} - x_{20}) - 30 (x_{10} x_{20} (\Delta \varepsilon / \varepsilon_0))^2. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Damit ist das Problem für einen Kugelkondensator mit unendlich grossem äusserem Radius gelöst, indem Gleichung (23) die Feldstärke und (25) die Konzentration als Funktion des Radiusvektors angeben.

3. Diskussion.

Wir haben im folgenden ein Beispiel durchgerechnet, wie es dem Gemisch Wasser-Dioxan entsprechen könnte. Der Einfachheit halber wurde angenommen, dass beide Lösungsmittelpartner dasselbe Mol-

volumen, $v_1 = v_2 = 20 \text{ cm}^3/\text{Mol}$, besitzen. Die berechneten Werte sind in Fig. 1 und Tab. 2 zusammengestellt.

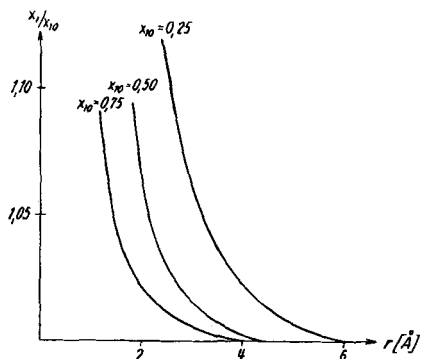


Fig. 1.

Die auswählende Solvation als Funktion des Abstands.

Tabelle 2.

Änderung der DK als Funktion des Abstands.

$x_{10} = r$	0,75		0,50		0,25	
	x_1/x_{10}	ϵ	x_1/x_{10}	ϵ	x_1/x_{10}	ϵ
1,5 Å	1,05	62,1				
2,0	1,02	60,1	1,07	42,8		
2,5	1,01	59,5			1,12	23,2
3,1	1,00	59,2	1,01	40,5	1,07	22,2
5,0					1,01	21,2
10,0	1,00	59,0	1,00	40,0	1,00	21,0

Wie zu erwarten war, steigt die Dielektrizitätskonstante in der Nähe des zentralen Ions stark an und zwar ist dieser Effekt grösser, je niedriger die DK ist. Wir haben eine Reihe von Voraussetzungen gemacht, welche insbesondere im Bereich niedriger Dielektrizitätskonstanten nicht mehr gültig sind (z. B. die Linearität zwischen Molenbruch und Dielektrizitätskonstanten). Daher können wir nicht erwarten, dass die vorstehende Theorie die Resultate quantitativ richtig wiedergibt. Um unsere früheren Messresultate (siehe 2. Mitt.) richtig wiedergeben zu können, bedürfen wir eines Solvatisierungseffektes, der um mindestens eine Grössenordnung grösser ist als der hier berechnete. Wir glauben daher, aus unserer Rechnung schliessen zu dürfen, dass die in der 2. Mitt. dieser Reihe vorgeschlagene auswählende Solvation nicht nur auf Grund elektrostatischer Feldwirkung zustande kommt, sondern dass Sättigungseffekte in der Nähe der Ladungsträger und evtl. sterischen Effekten oder Wasserstoffbrücken den berechneten Effekt wesentlich vergrössern. Im

Gemisch Wasser-Alkohol hat der Alkohol ebenfalls die Möglichkeit, an einer komplizierteren Flüssigkeitsstruktur, die beispielsweise durch Wasserstoffbrücken fixiert wird, teilzunehmen, im Gegensatz zu Dioxan im Gemisch Dioxan-Wasser. Daher sind die beobachteten Effekte im ersteren Gemisch weniger ausgeprägt als im letzteren (vgl. Fig. 2 und 3 der 2. Mitt.).

Wir danken dem *Schweiz. Nationalfonds* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Zusammenfassung.

Es wird mit Hilfe der Elektrostatik der Kontinua und einer Reihe von vereinfachenden Voraussetzungen ein Ausdruck für die freie Energie eines binären Lösungsmittelgemisches, das unipolare Ionen enthält, aufgestellt. Die Lösung, die mittels Variationsrechnung und eines Grenzüberganges für unendliche Verdünnung gefunden wird, zeigt, dass in der Umgebung des Ions die Lösungsmittelkomponente mit der grösseren dielektrischen Suszeptibilität angereichert wird. Der berechnete Feldeffekt in Wasser-Dioxan ist um ca. eine Grössenordnung zu klein, um die früher beobachteten Resultate zu erklären. Daher kann auf eine Mithilfe sterischer Effekte bei der auswählenden Solvation geschlossen werden.

Organ.-chem. Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

164. Carotinoidsynthesen XVII¹⁾. Synthese des 2,2'-Dimethyl- β -carotins von C. H. Eugster, A. H. Trivedi und P. Karrer.

(2. VII. 55.)

Es schien uns von Interesse festzustellen, wie sich die Einführung von Methylgruppen in die Molekel des β -Carotins auf die biologische Wirkung der Verbindung auswirkt. Daher haben wir das 2,2'-Dimethyl- β -carotin (VI) hergestellt. Als Ausgangsmaterial diente β -Iron. Der übrige Weg der Synthese entspricht demjenigen, den wir s. Z. zur künstlichen Darstellung des β -Carotins benutzten²⁾, d. h. er führte über das 1-[1',1',2',5'-Tetramethyl-c.-hexen-(5')-yl-(6')]-3-methyl-hexen-(1)-in-(5)-ol-(3) (I), das 1,18-Di-[1',1',2',5'-Tetramethyl-c.-hexen-(5')-yl-(6')]-3,7,12,16-tetramethyl-octadecatrien-(1,9,17)-diin-(5,13)-tetraol-3,7,12,16 (IV) und das 1,18-Di-[1',1',2',5'-Tetramethyl-c.-hexen-(5')-yl-(6')]-3,7,12,16-tetramethyl-octadeca-

¹⁾ XVI. Mitteilung H. H. v. Ziegler, C. H. Eugster & P. Karrer, *Helv.* **38**, 613 (1955).

²⁾ P. Karrer & C. H. Eugster, *Helv.* **33**, 1172 (1950).