

SUMMARY.

Elemadienolic acid has been converted into the acetoxy-phenol-lactone XXXV, which is enantiomeric to the corresponding compound (XXII) obtained from lanosterol (XVII). This result represents the final proof of the structure and configuration of elemadienolic acid shown in formula XV and *eo ipso* of the related compounds euphol (I), tirucallol (IV), elemadienonic acid (VIII) and euphorbol (XVI).

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

183. Über die relative Geschwindigkeit der Chromsäureoxydation sekundärer, alicyclischer Alkohole¹.)

Vorläufige Mitteilung

von J. Schreiber und A. Eschenmoser.

(27. VIII. 55.)

Vor rund zwei Jahrzehnten haben *M. G. Vavon* und Mitarbeiter²) im Verlaufe ihrer Untersuchungen über den Einfluss der sterischen Hinderung auf die Reaktionsfähigkeit alicyclischer Alkohole erstmals die bemerkenswerte Feststellung gemacht, dass zwischen den Reaktivitäten epimerer, sekundärer Cyclanole bei der Chromsäureoxydation einerseits und bei Reaktionen vom Typus der Acylierung andererseits eine auffallende Diskrepanz besteht. Diese kommt zum Beispiel in der Tatsache zum Ausdruck, dass in der Reihe der 2-Alkylcyclohexanole die *cis*-Isomeren durch Chromsäure durchwegs rascher oxydiert werden als die entsprechenden *trans*-Verbindungen, währenddem die Verhältnisse bei Acylierungen oder auch bei der Verseifung entsprechender Ester gerade umgekehrt liegen. Analoge Feststellungen wurden in der Folge von verschiedenen Autoren auch in der Steroidreihe gemacht³); ein diesbezüglich klassisches Beispiel stellt die Cholsäure dar, bei welcher die Reaktivität der drei Hydroxylgruppen gegenüber Chromsäure in der Reihenfolge C-7 > C-12 > C-3 abnimmt, die Hydroxylgruppe an C-3 jedoch am leichtesten acylierbar ist.

¹) Vgl. Vortrag, gehalten an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern, 27. Februar 1955; *Chimia* **9**, 118 (1955).

²) a) *M. G. Vavon & C. Zaremba*, Bull. Soc. chim. France **1931**, 1853. b) *M. G. Vavon & B. Jakubowicz*, Bull. Soc. chim. France **1933**, 581.

³) a) *H. Wieland, E. Dane & E. Scholz*, Z. physiol. Chemie **210**, 261 (1932). b) *L. F. Fieser & S. Rajagopalan*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3935 (1949); vgl. daselbst weitere Literatur.

Eine Interpretation dieses bemerkenswerten Sachverhalts war nun erst in jüngster Zeit auf der Grundlage der Konstellationsanalyse möglich geworden¹⁾. Bezüglich der Chromsäureoxydation alicyclischer Alkohole konnte dabei *D. R. H. Barton* das bis dahin bekannte Tatsachenmaterial in die allgemeine Regel zusammenfassen, dass von zwei epimeren, sekundären Cyclanolen das axiale Isomere durch dieses Reagens leichter zum Keton oxydiert wird als das äquatoriale.

Was die theoretische Deutung dieser Regel anbelangt, so ist, gestützt auf die *Westheimer*'schen Anschauungen über den Mechanismus der Chromsäureoxydation, angenommen worden, dass der erwähnte Unterschied in den Oxydationsgeschwindigkeiten im wesentlichen damit zusammenhängt, dass das Wasserstoffatom der Carbinolgruppierung im Falle der axialen Alkohole als äquatorialer Substituent gegenüber dem Angriff einer Base sterisch weniger gehindert ist als bei äquatorialen Alkoholen, wo dieses Wasserstoffatom axiale Lage einnimmt⁴⁾. Da es uns schien, dass einerseits die experimentellen Tatsachen noch auf andere Art gedeutet werden können und dass anderseits eine genauere Kenntnis der Verhältnisse sowohl in theoretischer als auch analytischer Hinsicht bedeutsam wäre, haben wir zusätzliche Untersuchungen in dieser Richtung angestellt, deren vorläufige Ergebnisse im folgenden mitgeteilt werden sollen.

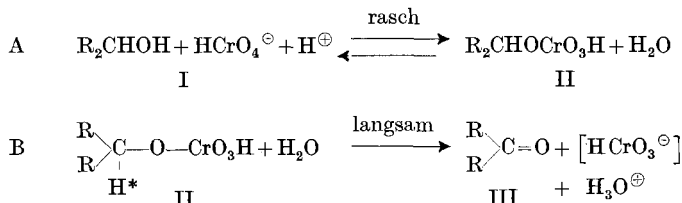
Der nachfolgenden qualitativen Diskussion über die relative Geschwindigkeit der Chromsäureoxydation alicyclischer Alkohole vom Typus der hier interessierenden sekundären Steroidalkohole soll die Annahme vorausgeschickt werden, dass derartige Cyclanole unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen nach dem gleichen Mechanismus wie Propanol-(2) oxydiert werden. Für diese Verbindung haben *F. H. Westheimer* und Mitarbeiter²⁾ gezeigt, dass die Oxydation mit Chromsäure in Wasser oder wässriger Essigsäure mit grosser Wahrscheinlichkeit entsprechend dem Schema $I \rightarrow III$ über den Chromsäureester *II* verläuft, der solvolytisch in Aceton und eine instabile Cr^{IV} -Verbindung zerfällt. Auf Grund des bei der Oxydation von 2-Deutero-propanol-(2) auftretenden Isotopeneffekts steht dabei fest, dass die Lösung der $(C-H^*)$ -Bindung der Carbinolgruppierung in der geschwindigkeitsbestimmenden Phase der Reaktion erfolgt.

Nach diesem Schema hängt die Geschwindigkeit, mit der ein gegebener Alkohol unter gegebenen Reaktionsbedingungen durch Chromsäure oxydiert wird, einerseits von der Lage des Gleichgewichtes *A* und anderseits von der Geschwindigkeit der Reak-

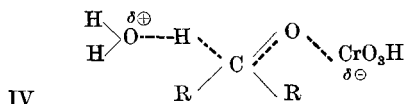
¹⁾ a) *D. H. R. Barton*, *Experientia* **6**, 316 (1950). b) *D. H. R. Barton*, *J. chem. Soc.* **1953**, 1027. c) *W. Klyne*, in „Progress in Stereochemistry“, London 1954, S. 63.

²⁾ a) *F. H. Westheimer*, *Chem. Revs.* **45**, 419 (1949). b) *F. H. Westheimer & N. Nicolaidis*, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 25 (1949). c) *M. Cohen & F. H. Westheimer*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4387 (1952), und frühere Arbeiten.

tion B ab. Die Möglichkeit, dass im Falle von zwei epimeren Cyclanolen, z. B. vom Typus der epimeren Cholestanole, die höhere Oxydationsgeschwindigkeit des axialen Alkohols durch eine entsprechend verschiedene Lage der beiden Gleichgewichte A bedingt sein könnte, darf ausgeschlossen werden; denn es ist anzunehmen, dass infolge der im Vergleich zur Hydroxylgruppe grösseren Raumbeanspruchung der Chromsäureester-Gruppe von den beiden Gleichgewichten dasjenige des axialen Isomeren wohl eher weniger auf der Seite des Chromsäureesters liegt.



Die demnach als gegeben anzunehmende höhere Zerfallsgeschwindigkeit des axialen Chromsäureesters kann nun formell auf verschiedene Faktoren zurückgeführt werden; neben dem eingangs erwähnten Gesichtspunkt der sterischen Hinderung der solvolytischen Elimination des Wasserstoffatoms H^* ist vor allem auch die Tatsache in Betracht zu ziehen, dass der Übergang der tetrahedralen Estergruppierung in die trigonale Ketongruppierung im allgemeinen mit einer Änderung, d. h. vorab im Falle eines axialen Alkohols, mit einer Verminderung der nichtklassischen Spannung in der Molekel verbunden ist. Wenn die Annahme zutrifft, dass bereits die geschwindigkeitsbestimmende Bildung des zum Beispiel im Sinne des Formelbildes IV aufzufassenden Zwischenzustandes aus dem Chromsäureester von einem Spannungsabbau begleitet ist, dann darf allein von diesem Gesichtspunkt aus eine Parallelität zwischen Zerfallsgeschwindigkeit und nichtklassischer Spannung im Chromsäureester und demzufolge höhere Oxydationsgeschwindigkeit des axialen Alkohols erwartet werden¹⁾.



Es würde in diesem Falle eine analoge Art von Reaktionsbeschleunigung vorliegen, wie sie z. B. unter der Bezeichnung „steric accel-

¹⁾ Es soll erwähnt werden, dass bereits *M. G. Vavon* (l. c.) die Möglichkeit eines Zusammenhanges zwischen relativer, thermodynamischer Stabilität und Geschwindigkeit der Chromsäureoxydation epimerer Alkylcyclohexanole angedeutet hat.

eration“ im Falle der Solvolyse von stark verzweigten, tertiären Chloriden angenommen wird¹⁾).

Um zu einer vorläufig qualitativen Beantwortung der Frage zu gelangen, ob und wieweit ein solcher Faktor für die Unterschiede in den Oxydationsgeschwindigkeiten alicyclischer Alkohole verantwortlich ist, haben wir unter standardisierten Reaktionsbedingungen relative Geschwindigkeiten der Chromsäureoxydation von verschiedenen sekundären Steroidalkoholen, vornehmlich Oxy-cholestanen, bestimmt. Die dabei erhaltenen Resultate sind in Tabelle I zusammengestellt.

Die für die Beziehung

$$k^* = k(\text{ROH})/k(3\beta\text{-Oxy-cholestan})$$

benützten Relativwerte $k \sim \text{const. } d\text{Cr}^{\text{VI}}/dt$ wurden jeweils aus den ersten Messwerten auf graphischem Wege durch Extrapolation auf Reaktionsbeginn ermittelt.

Die Sequenz der auf diese Weise erhaltenen k^* -Werte ist mit der Reihenfolge der entsprechenden, aus den Oxydations-Messkurven ermittelten Halbwertszeiten identisch.

Aus den erhaltenen Daten geht vorab hervor, dass in Übereinstimmung mit der eingangs erwähnten Regel die axialen Steroid-Alkohole durchwegs rascher oxydiert werden als die entsprechenden äquatorialen Epimeren. Darüber hinaus ist die Tatsache bemerkenswert, dass zum Beispiel innerhalb der Reihe der axialen Isomeren relativ beträchtliche Unterschiede in den Oxydationsgeschwindigkeiten auftreten. Die beobachtete Sequenz stimmt nun in keiner Weise mit derjenigen überein, welche man gemäss Abschätzung der relativen „sterischen Hinderung“ der entsprechenden äquatorialen Wasserstoffatome erwarten würde; sie entspricht hingegen völlig der Annahme, dass der Abbau an nichtklassischer Spannung in der geschwindigkeitsbestimmenden Stufe der Reaktion einen dominierenden Einfluss auf die Oxydationsgeschwindigkeit ausübt.

Zur Illustration dieser Feststellung sind in Tabelle II die im vorliegenden Zusammenhang wesentlichen sterischen Wechselwirkungen in den einzelnen axialen Alkoholen den entsprechenden relativen Oxydationsgeschwindigkeiten gegenübergestellt. Es sind dabei die Wechselwirkungen zwischen der axialen Sauerstofffunktion und γ -ständigen, axialen Substituenten (H und CH_3) berücksichtigt, d. h. diejenigen Spannungsparameter, welche einerseits zur Hauptsache

¹⁾ a) *H. C. Brown & R. S. Fletcher*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1845 (1949). b) *F. Brown, T. D. Davies, I. Dostrovsky, O. J. Evans & E. D. Hughes*, Nature **167**, 987 (1951). c) *P. D. Bartlett*, Bull. Soc. chim. France [5] **18C**, 100 (1951); *P. D. Bartlett & M. S. Swain*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2801 (1955). d) *H. C. Brown & I. Moritani*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3623 (1955).

Tabelle I.

Oxydation von Steroidalkoholen mit Chromsäure in 90,9-proz. wässriger Essigsäure¹⁾.

Konzentrationen: $c(\text{ROH}) = 7,14 \pm 0,03 \cdot 10^{-4} \text{ m.}$; $c(\text{CrO}_3) = 9,50 \pm 0,02 \cdot 10^{-4} \text{ m.}$
 Reaktionstemperatur: $20,0^\circ \pm 0,1^\circ$.

$k^* \sim \text{const. } d \text{ CrIV}/dt$; bezogen auf k^* (3β -Oxy-cholestan) = 1,0.

	β	α
a) 1-Oxy-cholestan ²⁾	$k^* \sim 9,7$	13,0
b) 2-Oxy-cholestan	20	1,3
c) 3-Oxy-cholestan	1,0 ³⁾	3,0
d) 4-Oxy-cholestan	35	2,0
e) 6-Oxy-cholestan	36	2,0
f) 7-Oxy-cholestan	3,3	12,3
g) 11-Oxy-allopregnan-dion-(3,20) . .	> 60	7,0

die relative thermodynamische Instabilität der axialen Lage der Sauerstofffunktion bedingen und welche anderseits beim Übergang zur Carbonylgruppierung im wesentlichen verschwinden (vgl. Fig. 1 für den Fall des 4β -Oxy-cholestans⁴⁾).

¹⁾ Die Oxydationen wurden mit je $5,00 \pm 0,02 \cdot 10^{-6}$ Mol (~ 2 mg) Alkohol und zwei Äquivalenten Chromtrioxyd in der angegebenen Konzentration in einer thermostatisierten Zelle eines Zeiss-Colorimeters (Elko II) durchgeführt; dabei wurde in Anlehnung an eine von *F. Westheimer & N. Nicolaides* (l. c.) angewandte Methodik die Abnahme der CrVI-Konzentration als Funktion der Zeit gemessen. Es stand dabei ein Filter (S 38 E) mit einem Durchlässigkeitsmaximum bei $380 \text{ m}\mu$ und einer Halbwertsbreite von $17 \text{ m}\mu$ zur Verfügung. Eine Testreihe ergab im verwendeten Messbereich angenäherte Proportionalität zwischen optischer Dichte und CrVI-Konzentration; die optische Dichte einer $9 \cdot 10^{-4} \text{ m.}$ CrIII-Lösung betrug rund 3% des Wertes der bei den Oxydationsversuchen verwendeten CrVI-Lösung gleicher Konzentration. Bei allen Messungen (ausgenommen bei der Oxydation von 3β - und 2α -Oxy-cholestan) erreichte die optische Dichte innert 20 Min. bis 4 Std. einen nahezu konstant bleibenden Grenzwert, welcher dem Verbrauch von ungefähr einem Äquivalent CrO_3 entsprach. Eine unter gleichen Bedingungen, aber im präparativen Maßstab durchgeführte Oxydation von 3α -Oxy-cholestan (Reaktionsdauer 3 Std.) ergab nach chromatographischer Reinigung des Reaktionsproduktes Cholestanon-(3) in 91% Ausbeute.

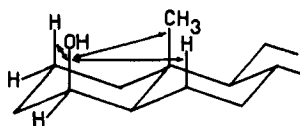
²⁾ a) Originalpräparate aus der Arbeit von *P. Striebel & Ch. Tamm*, *Helv.* **37**, 1094 (1954). b) Originalpräparate aus der Arbeit von *A. Fürst, H. H. Kuhn, R. Scotoni jr. & Hs. H. Günthard*, *Helv.* **35**, 951 (1952). d) Originalpräparate aus der Arbeit von *A. Fürst & R. Scotoni jr.*, *Helv.* **36**, 1332 (1953). e) Hergestellt aus 6-Keto-cholestan, α : nach *R. Tschesche*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **65**, 1842 (1932); β (Smp. 50° ; $[\alpha]_D = -5^\circ$, $c = 0,90$, CHCl_3): nach *C. W. Shoppee & G. H. R. Summers*, *J. chem. Soc.* **1952**, 3361. f) Originalpräparate aus der Arbeit von *W. G. Dauben, D. F. Dickel, O. Jeger & V. Prelog*, *Helv.* **36**, 325 (1953). g) α : Hergestellt aus 11α -Oxy-progesteron nach *O. Mancera, H. J. Ringold, C. Djerassi, G. Rosenkranz & F. Sondheimer*, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 1286 (1953); das β -Isomere (Smp. 230°) wurde aus der α -Verbindung nach der von *S. Bernstein & R. H. Lenhard* (*J. Amer. chem. Soc.* **77**, 2331 (1955)) für die analoge Umwandlung des 11-epi-Corticosterons beschriebenen Methode hergestellt (vgl. eine später erscheinende Mitteilung).

³⁾ Zum Vergleich: k^* (Cyclohexanol) $\sim 0,7$.

⁴⁾ Die hier gewählte Bezeichnungsart der Spannungsparameter entspricht derjenigen von *D. H. R. Barton* (vgl. *Chemistry & Ind.* **1953**, 664).

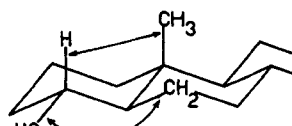
Tabelle II.

Axiale Alkohole	Spannungsparameter		k*
	1:3-CH(a):H(a)	1:3-CH(a):CH ₃ (a)	
3 α -Oxy-ch.	2	—	3,0
7 α -Oxy-ch.	3	—	12,3
1 α -Oxy-ch.	3	—	13,0
2 β -Oxy-ch.	1	1	20
4 β -Oxy-ch.	2	1	35
6 β -Oxy-ch.	2	1	36
11 β -Oxy-allopr.	1	2	> 60



2 x 1:3-OH(a):H(a)
1 x 1:3-OH(a):CH₃(a)

Fig. 1.



1 x 1:2-OH(e):R(e)
1 x 1:3-H(a):CH₃(a)

Fig. 2

Innerhalb der Reihe der äquatorialen Alkohole sind die Unterschiede in den Oxydationsgeschwindigkeiten erwartungsgemäss weniger ausgeprägt und in Anbetracht des semiquantitativen Charakters der Messresultate in bezug auf die hier interessierende Fragestellung wohl auch weniger signifikant. Immerhin ist aus Tabelle III ersichtlich, dass hier wie in der Reihe der axialen Alkohole ein analoger Zusammenhang zwischen Oxydationsgeschwindigkeit und nicht-klassischer Spannung zu bestehen scheint¹⁾. Im übrigen zeigen die

Tabelle III.

Äquatoriale Alkohole	Spannungsparameter (R = Alkyl)			k*
	1:2-OH(e):R ²⁾	1:3-OH(e):R ³⁾	1:3-H(a):CH ₃ (a)	
3 β -Oxy-ch.	—	—	—	1,0
2 α -Oxy-ch.	—	—	1	1,3
4 α -Oxy-ch.	1 R(e)	—	1	2,0
6 α -Oxy-ch.	1 R(e)	—	1	2,0
7 β -Oxy-ch.	1 R(e)	1	—	3,3
11 α -Oxy-allopr.	1 R(e)	1	2	7,0
1 β -Oxy-ch.	2 R(e + a)	1	—	9,7

¹⁾ Bei genauerer Betrachtung wären hier die Wechselwirkungen des Carbonylsauerstoffs mit α -ständigen, äquatorialen Alkylsubstituenten (vgl. W. Klyne, l. c., S. 51) nicht mehr vernachlässigbar; in diesem Sinne ist z. B. von Wechselwirkungen des Typus 1:2-OH(e):Alkyl(a) und 1:2-OH(e):Alkyl(e) den ersteren einen grösseren Einfluss auf Oxydationsgeschwindigkeit zuzuschreiben.

²⁾ Vgl. Fig. 2.

³⁾ Diese Wechselwirkungen (z. B. zwischen der 1 β -Hydroxyl- und der C-11-Methylen-gruppe) entsprechen in geometrischer Hinsicht den Wechselwirkungen des Typus 1:3-OH(a):Alkyl(a) (vgl. W. Klyne, l. c., S. 53).

Daten dieser Reihe wohl besonders eindrücklich, dass eine formal höhere „sterische Hinderung“ des Wasserstoffatoms der Carbinolgruppierung nicht mit entsprechend geringerer Oxydationsgeschwindigkeit verbunden ist¹⁾.

Die dargelegten, vom Standpunkt der Kinetik aus als qualitativ zu betrachtenden Befunde lassen natürlich noch verschiedene Fragen quantitativer Natur offen, deren Diskussion bis zum Vorliegen von genaueren kinetischen Messungen noch zurückgestellt werden soll. Im besonderen erheischt die Frage nach dem zeitlichen Ablauf der Chromsäureoxydation sterisch stark gehinderter axialer Alkohole vom Typus der 11 β -Oxy-steroiden wohl noch eine eingehendere Behandlung; weiterhin wären genauere Anhaltspunkte über die relative Lage von Veresterungsgleichgewichten bei axialen und äquatorialen Alkoholen, oder solche über sterische Wechselwirkungen zwischen Carbonylsauerstoff und α -ständigen Substituenten in Sechsringketonen im Hinblick auf eine quantitative Interpretation der Unterschiede in den Oxydationsgeschwindigkeiten von Bedeutung.

Vorläufig lässt sich aus den bis jetzt vorliegenden Ergebnissen immerhin die Regel postulieren, dass ein gesättigter, sekundärer Alkohol durch Chromsäure unter den hier beschriebenen Reaktionsbedingungen um so rascher oxydiert wird, je grösser die mit dem Übergang in das entsprechende Keton verbundene Verminderung an nichtklassischer Spannung ist²⁾. Abgesehen von ihren theoretischen Aspekten dürfte sich diese Regel für analytische Zwecke, zum Beispiel im Zusammenhang mit der Konstitutionsermittlung alicyclischer Verbindungen, als nützlich erweisen; ausgehend von unter standardisierten Bedingungen gemessenen Oxydationsgeschwindigkeiten epimerer Alkohole unbekannter Konstitution sollte es nämlich möglich sein, nicht nur auf deren relative Konfiguration zu schliessen, sondern unter bestimmten Voraussetzungen auch Hinweise auf die konstitutionelle Umgebung der Sauerstofffunktion zu gewinnen.

Herrn P. D. Dr. *E. Heilbrunner* sei an dieser Stelle für seine wertvollen Ratschläge bestens gedankt. Ferner danken wir den Herren Prof. Dr. *T. Reichstein*, Prof. Dr. *V. Prelog*, Dr. A. *Fürst*, Dr. *H. Heusser*, sowie der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel für die freundliche Überlassung von Substanzproben.

Der eine von uns (*J. S.*) dankt dem *Battelle-Memorial Institut* in Genf für die Gewährung eines Stipendiums, das ihm die Durchführung der vorliegenden Arbeit ermöglichte.

¹⁾ Dies entspricht einer in bezug auf andere Eliminationsreaktionen herrschenden Auffassung, wonach die sterische Hinderung des β -H-Atoms gegenüber dem Angriff einer Base bei E_1 -Reaktionen keine und bei E_2 -Reaktionen im allgemeinen nur eine untergeordnete Rolle spielt. (Vgl. *C. K. Ingold*, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, New York 1953, S. 464.)

²⁾ Es ist klar, dass z. B. im Falle von sterisch stark gehinderten Alkoholen diese Regel nur solange zutreffen kann als der Übergang eines entsprechenden Chromsäureesters in die trigonale Ketongruppierung immer noch die geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsstufe darstellt.

Zusammenfassung.

Es wurden unter standardisierten Reaktionsbedingungen relative Geschwindigkeiten der Chromsäureoxydation verschiedener sekundärer Steroid-Alkohole bestimmt. In Übereinstimmung mit einer von *D. H. R. Barton* ausgesprochenen Regel konnte dabei festgestellt werden, dass von den in die Untersuchung einbezogenen Verbindungen die axialen Alkohole durchwegs rascher oxydiert werden als die entsprechenden äquatorialen Epimeren; auf Grund der experimentellen Befunde kann diese Erscheinung entgegen einer in der Literatur vertretenen Hypothese darauf zurückgeführt werden, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Chromsäureoxydation eines gesättigten, sekundären Alkohols umso rascher abläuft, je grösser der damit verbundene Abbau an nichtklassischer Spannung in der Molekel ist.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

184. Zur papierchromatographischen Analyse von Fettsäuregemischen aus gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen

von **H. Wagner, L. Abisch und Karl Bernhard¹⁾**.

(27. VIII. 55.)

In den letzten Jahren wurden verschiedentlich Verfahren zur Papierchromatographie gesättigter Fettsäuren mitgeteilt. *Kaufmann & Nitsch*²⁾ haben die Verwendung von petrolgetränktem Papier vorgeschlagen und, unter Benützung von Kupferacetat bzw. Kaliumferrocyanid zur Entwicklung, Trennungen von Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure durchgeführt. Ganz kürzlich erfolgten Hinweise von *Inouye, Noda & Hirayama*³⁾ zur Papierchromatographie ungesättigter Fettsäureester als Quecksilberacetat-Additionsverbindungen.

Wir berichten im folgenden über die papierchromatographische Trennung gesättigter und ungesättigter Fettsäuren mit 12–22 C-Atomen und die quantitative Auswertung der

¹⁾ Teilweise vorgetragen anlässlich des XIV. Internationalen Kongresses für reine und angewandte organische Chemie, in Zürich, vom 21.—27. Juli 1955.

²⁾ *H. P. Kaufmann & W. H. Nitsch*, *Fette und Seifen* **56**, 154 (1954).

³⁾ *Y. Inouye, M. Noda & O. Hirayama*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* **32**, 132 (1955).