

393. Otto Zedlitz: Über die Krystallgestalt des Biphenylen-diphenyl-äthylens, des Biphenylen-diphenyl-äthylenoxyds und der „Mischkrystalle“ zwischen beiden.

[Aus d. Mineralog. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 14. August 1931.)

Die vorliegende krystallographische Untersuchung wurde auf Anregung von Prof. Kliegl, Tübingen, zu dem Zweck unternommen, um die in den Arbeiten von A. Kliegl und E. Bergmann, Berlin, gebrauchten krystallographischen Angaben genauer zu präzisieren. Besonders galt es, die von E. Bergmann angegebenen Beobachtungen zu überprüfen, da kaum anzunehmen war, daß die behandelten, sehr kompliziert zusammengesetzten, organischen Substanzen kubisch krystallisieren. Nach den Angaben von Bergmann krystallisiert:

Biphenylen-diphenyl-äthylenoxyd in Würfeln (A. 463, 211 [1928]), s. a. B. 63, 1620, Anm. 16 [1930].

Biphenylen-diphenyl-äthylen 1. in Nadeln, 2. in Prismen, die identisch seien mit den „Mischkrystallen“ (s. u.) (A. 463, 211 [1928]). Ferner sollen nach einer anderen Bemerkung Bergmanns (B. 63, 1620, Anm. 15 [1930]) Würfel und Oktaeder auftreten.

Es sollte außerdem geprüft werden, ob das von Kliegl als „Mischkrystall“ bezeichnete Produkt auch in krystallographischem Sinne als Mischkrystalle aufgefaßt werden dürfe.

Alle zur Untersuchung verwendeten Substanzen waren aus Essigester krystallisiert mit Ausnahme der nadeligen Form des Biphenylen-diphenyl-äthylens, die durch Krystallisation aus Eisessig gewonnen worden war.

I. Biphenylen-diphenyl-äthylen aus Essigester;

Schmp. 223.5–224.5°.

Krystallklasse: monoklin-prismatisch (C_{2h}). Habitus: Alle Krystalle zeigten prismatischen Habitus unter Vorherrschen der Formen c (001) und m (110) (Fig. 1). Die eine der Basisflächen war regelmäßig vertieft. Zwischen (100) und (110) konnten reichlich Vicinalflächen festgestellt werden.

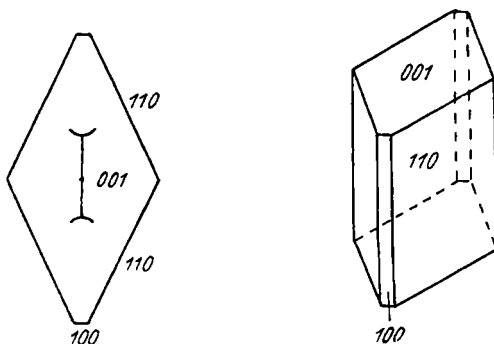


Fig. 1. Biphenylen-diphenyl-äthylen (Sbst. I.), monoklin.

Beobachtete Formen: c (001), m (110), selten und untergeordnet a (100).

Folgende Winkel konnten gemessen werden:

	gemessen	berechnet
110:001 =	83° 48' ± 2' *)	—
110:110 =	129° 57' ± 2' *)	—
100:110 =	64° 28'—65° 13'	64° 58'
100:001 =	75° 8'—75° 23'	75° 14'

Der Winkel β beträgt somit: 104° 46'.

*) wurden zur Berechnung benutzt.

Die optische Untersuchung ergab, daß die spitze Bisectrix nahezu senkrecht auf (001) steht. Die Auslöschungsschiefe auf einer Prismenfläche bildet mit der Spur von (100) einen Winkel von 19°. Die optische Achsen-Ebene liegt parallel zur Symmetrie-Ebene.

Aus den Schichtlinien-Abständen eines Drehdiagrammes um die c-Achse erhält man, wie die folgende Tabelle zeigt, als Identitäts-Abstand auf der Vertikalachse c den Wert 9.7Å.

Kamera-Durchmesser 64.7 mm. CuK α -Strahlung, $\lambda = 1.539 \text{ \AA}$.

Schicht- linien Nr.	Schichtlinien- Abstand 2e	c-Axe	c
I.	10.33	9.761	9.761 Å
II.	21.52	4.87 × 2	9.75 Å
III.	34.89	3.24 × 3	9.73 Å
IV.	52.68	2.44 × 4	9.76 Å
V.	84.0	1.94 × 5	9.72 Å

Ia. Biphenylen-diphenyl-äthylen aus Eisessig;

Schmp. 223.5—224.5°.

Die schlecht zu vermessenden Prismenwinkel der nadeligen Krystallart betragen 83° 30' bis 84° 15'. Der Auslöschungswinkel näherte sich dem Werte von 19°, der jedoch mit Substanz I wegen anderer Spurlage der Bezugsflächen nicht vergleichbar ist. Die Besetzung der Schichtlinien des Drehdiagrammes um die c-Achse ist wesentlich von jener der Substanz I verschieden. Auch der Identitäts-Abstand in der Richtung der c-Achse zeigt eine merkliche Abweichung. Daher ist anzunehmen, daß eine andere Modifikation des „Äthylens“ vorliegt. Die folgende Tabelle zeigt die Auswertung des Schichtlinien-Diagrammes.

Kamera-Durchmesser 64.7 mm.

Schichtlinien-

CuK α -Strahlung.

Nr.	Abstand 2e	c-Axe	c
1	10.1 mm	9.978	9.978 Å
2	21.0 „	4.985 × 2	9.97 Å
3	33.5 „	3.324 × 3	9.97 Å

II. Biphenylen-diphenyl-äthylenoxyd; Schmp. 227.5—228°.

Die weißen, durchsichtigen Krystalle des „Äthylenoxyds“ unterscheiden sich von Substanz I auffallend durch ihren Habitus, der ausgesprochen flachtafelig ist. Die Ausbildung der Flächen gestattete eine verhältnismäßig genaue goniometrische Vermessung. Die Substanz krystallisiert wie das „Äthylen“ monokliu-prismatisch, jedoch unterscheiden sich die Prismenwinkel ganz wesentlich voneinander.

Die beobachteten Formen sind: c (100), m (110), t (101), a (100), von denen letztere nicht immer auftrat und von denen die beiden ersten den Habitus bestimmen (Fig. 2).

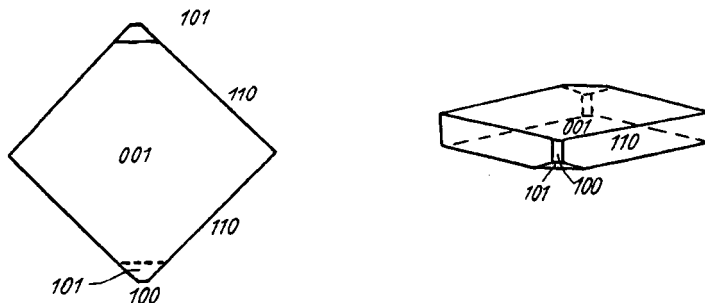


Fig. 2. Biphenylen-diphenyl-äthylenoxyd (Sbst. II), monoklin.

Die kristallographischen Konstanten wurden aus den in der folgenden Tabelle mit *) bezeichneten Winkeln berechnet.

$a : b : c = 1.052 : 1 : 2.021$. Der Winkel $\beta = 106^\circ 34'$.

Winkel	gemessen	berechnet
$\overline{110} : \overline{110}$	$89^\circ 34' \pm 5' *$	—
$\overline{110} : \overline{110}$	$90^\circ 26' \pm 5'$	$90^\circ 26'$
$\overline{101} : \overline{001}$	$103^\circ 45' \pm 6'$	$103^\circ 49'$
$\overline{101} : \overline{001}$	$76^\circ 10' \pm 6'$	$76^\circ 11'$
$\overline{100} : \overline{101}$	$30^\circ 23' \pm 3' *$	—
$\overline{001} : \overline{100}$	$73^\circ 12' \pm 5'$	$73^\circ 26'$
$\overline{001} : \overline{100}$	$106^\circ 48' \text{ unscharf}$	$106^\circ 34'$
$\overline{110} : \overline{100}$	$45^\circ 11' \pm 20'$	$45^\circ 13'$
$\overline{110} : \overline{001}$	$101^\circ 34' \pm 3' *$	—
$\overline{110} : \overline{001}$	$78^\circ 27'$	$78^\circ 26'$
$\overline{110} : \overline{001}$	$101^\circ 33'$	$101^\circ 34'$
$\overline{110} : \overline{001}$	$78^\circ 25' \pm 3'$	$78^\circ 26'$
$\overline{110} : \overline{001}$	$101^\circ 36'$	$101^\circ 34'$
$\overline{110} : \overline{001}$	$78^\circ 32' \pm 9'$	$78^\circ 26'$
$\overline{110} : \overline{001}$	$101^\circ 32' \pm 9'$	$101^\circ 34'$

Die Drehkristall-Aufnahme um die c -Achse ergab ein Diagramm mit 9 Schichtlinien, von denen 8 ausgemessen wurden. Diese Messungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Nr.	Kamera-Durchmesser 64.7 mm.		c
	Abstand $2e$	c -Axe	
1	5.1 mm	19.585	19.585 Å
2	10.25 „	9.83×2	19.66 Å
3	15.77 „	6.49×3	19.47 Å
4	21.6 „	4.86×4	19.44 Å
5	27.87 „	3.89×5	19.45 Å
6	34.9 „	3.24×6	19.44 Å
7	43.0 „	2.78×7	19.46 Å
8	52.8 „	2.43×8	19.44 Å

CuK α -Strahlung.

Daraus ergibt sich für den Identitäts-Abstand auf der c-Achse der Wert $c = 19.49 \text{ \AA}$. Mit den Identitäts-Abständen des „Äthylens“ und der „Mischkrystalle“ verglichen, ergibt sich für das „Äthylenoxyd“ eine genaue Verdoppelung des Identitäts-Abstandes, eine Erscheinung, die mit der O-Koppelung zusammenhängen mag.

III. Die „Mischkrystalle“; Schmp. 207.5–209°.

Die Krystalle sind prismatisch ausgebildet und krystallisieren ebenfalls monoklin. Jene Fläche, zu der niemals eine parallele Gegenfläche beobachtet wurde, ist als (010)-Fläche zu betrachten. Eine Basis wurde nie beobachtet (Fig. 3).

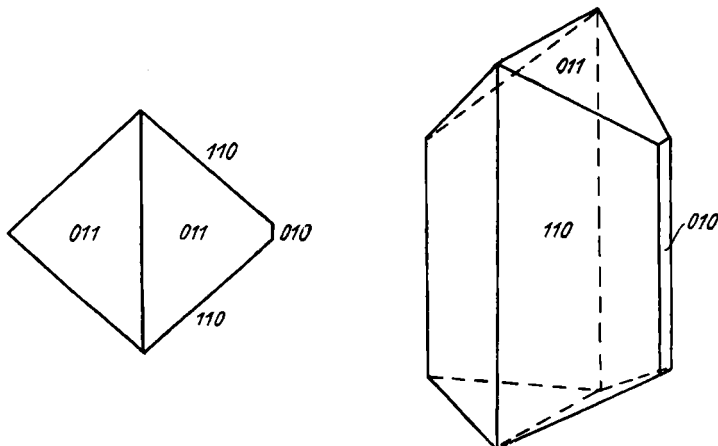


Fig. 3. „Mischkrystalle“ von I u. II, monoklin.

Die vorkommenden Formen sind: m (110), t (011) und b (010). Der Umstand, daß zu (010) die parallele Gegenfläche fehlt, würde die Krystalle der monoklin-sphenoidischen Klasse zuweisen. Jedoch sind die übrigen Formen stets vollflächlich entwickelt.

Das Achsenverhältnis und β konnten mit Hilfe der in der Tabelle wiedergegebenen, gemessenen Winkel berechnet werden.

$a : b : c = 0.9244 : 1 : 0.4732. \quad \beta = 96^\circ 40'.$

Winkel	gemessen	berechnet
$110 : 010$	$48^\circ 6' \pm 3' *$	—
$010 : \bar{1}10$	$48^\circ 6' \pm 3'$	$48^\circ 6'$
$110 : \bar{1}10$	$83^\circ 48' \pm 20'$	$83^\circ 48'$
$110 : \bar{1}10$	$96^\circ 12' \pm 4'$	$96^\circ 12'$
$110 : 011$	$69^\circ 3' \pm 5'$	$69^\circ 4'$
$\bar{1}10 : 011$	$69^\circ 3' \pm 5'$	$69^\circ 4'$
$\bar{1}10 : 011$	$101^\circ 38' \pm 20'$	$101^\circ 31'$
$110 : 011$	$110^\circ 56' \pm 20' *$	—
$010 : 011$	$65^\circ 15' \pm 20'$	$65^\circ 20'$
$010 : 011$	$65^\circ 15' \pm 20'$	$65^\circ 20'$
$011 : 011$	$49^\circ 20' \pm 8' *$	—
$001 : 100$	—	$83^\circ 20'$
$001 : 101$	—	$28^\circ 23'$

Die mit *) bezeichneten Werte wurden zur Berechnung benutzt.

Die um die c-Achse gemachte Drehkrystall-Aufnahme ist der des „Äthylens“ sehr ähnlich, jedoch decken sich die Punktlagen auf den einzelnen Schichtlinien nicht ganz. Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, ist der Identitäts-Abstand mit 9.46 Å in Richtung der c-Achse um etwa 3% kleiner.

Nr.	Kamera-Durchmesser 64.7 mm.		CuK α -Strahlung.	
	Schichtlinien- Abstand 2e	c-Axe	c	
1	10.66 mm	9.487	9.487 Å	
2	22.26 „	4.73 \times 2	9.46 Å	
3	36.28 „	3.15 \times 3	9.45 Å	
4	55.85 „	2.36 \times 4	9.44 Å	

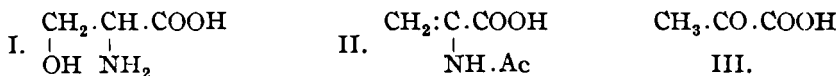
Aus den Messungen geht hervor, daß die Substanzen drei verschiedenen Krystallarten zugehören, die wohl alle derselben Klasse einzuordnen sind. In Bezug auf die dritte Substanz ist der Ausdruck „Mischkrystalle“ wohl nicht berechtigt; es handelt sich hier nicht um eine isomorphe Mischung, sondern voraussichtlich um eine Molekularverbindung.

394. Max Bergmann, Leonidas Zervas und Efim Silberkweit: Über Glucosaminsäure und ihre Desaminierung.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden.]

(Eingegangen am 24. August 1931.)

Die Desaminierung der Amino-säuren, die im Stoffwechsel eine so große Rolle spielt, läßt sich in vitro besonders leicht bei den β -Oxy- α -amino-säuren nachahmen. So spaltet nach unseren früheren Ermittlungen¹⁾ Serin (I) beim Behandeln mit Essigsäure-anhydrid Wasser ab und liefert Derivate der α -Amino-acrylsäure (II), die bei nachfolgender Hydrolyse besonders leicht zu Brenztraubensäure (III) führen. Ebenso verhält sich Phenyl-serin. Es handelt sich um eine allgemeine Reaktion der Serine (β -Oxy- α -amino-säuren).



Dieser Regel folgt auch die Glucosaminsäure (IV). Mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat liefert sie, wie C. Neuberg²⁾ schon vor längerer Zeit berichtet hat, eine Verbindung C₁₀H₁₁O₅N, über deren Struktur bisher nichts bekannt geworden ist. Wir konnten beweisen, daß sie ein zweifach ungesättigtes Lacton der Formel V ist. Sie ist optisch inaktiv, enthält also kein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Bei der katalytischen Hydrierung nimmt sie 2 Mol. Wasserstoff auf und bildet zwei isomere Lactone. Von diesem Ergebnis gibt Formel VII Rechenschaft, in der 2 neugebildete, asymmetrische Kohlenstoffatome zu finden sind. Beim Verkochen mit Salzsäure haben wir zwei stereoisomere Aminosäure-lacton-Hydrochloride (VIII) erhalten, deren Stickstoff quantitativ diazotierbar war.

¹⁾ M. Bergmann u. D. Delis, A. 458, 76 [1927].

²⁾ B. 35, 4014 [1902].