

### 340. Fritz Rogowski: Untersuchung des Spiropentans mit Kathodenstrahlinterferenzen.

[Aus dem Max Planck-Institut, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1939.)

Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Pentaerythritetetrabromhydrin in Gegenwart von Alkohol entsteht, wie zuerst G. Gustavson<sup>1)</sup> feststellte, ein Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung  $C_5H_8$ , den man zuerst für Vinyltrimethylen  $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot CH=CH_2$  hielt. Gegen diese Auffassung erhob später H. Fecht<sup>2)</sup> Bedenken und machte wahrscheinlich, daß man es hier mit zwei Dreiringen zu tun hätte, die nach Art der Spirane ein Kohlenstoffatom gemeinsam haben. N. Zelinsky<sup>3)</sup> synthetisierte darauf aus  $\omega, \omega'$ -Dibromdimethylcyclopropan ebenfalls durch Einwirkung von Zinkstaub in alkoholischer Lösung einen Kohlenwasserstoff derselben Zusammensetzung, der sich in seinen physikalischen Eigenschaften mit dem Gustavsonschen identisch erwies. Aus seinen Versuchen schien deutlich hervorzugehen, daß hier die schon von Fecht vermutete Struktur  $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ C \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} CH_2 \\ / \\ CH_2 \end{matrix}$  vorliegt. Einige Jahre später aber äußerte C. K. Ingold<sup>4)</sup> Zweifel daran, er ließ diese Form wohl als Zwischenstufe bestehen, im übrigen aber glaubte er, daß die Reaktion weiterführe bis zu einer ungesättigten Kette mit Trimethylenring, ja sogar bis zu einem Cyclobutan- oder Cyclobutenring mit angefügter Methylene- oder Methylgruppe. Zu diesen Schlüssen kam er über Oxydationsversuche, die aber nicht ganz überzeugten.

Um nun die Frage nach der Konstitution einer Lösung näher zu führen, erschien eine Untersuchung der Substanz mit Hilfe von Kathodenstrahlen geeignet. Da im Gegensatz zur Röntgenstrahlung die Elektronen im wesentlichen von den Atomkernen gestreut werden, war eine genauere Bestimmung der Stellung der Kohlenstoffatome zueinander und einige ungefähre Angaben über die Lage der Wasserstoffatome im Molekül zu erwarten.

Das Prinzip der Anordnung folgt im wesentlichen den Angaben R. Wierls<sup>5)</sup>, der als erster die Elektroneninterferenzen bei der Bearbeitung von Konstitutionsfragen heranzog und sie zu einem wertvollen Hilfsmittel für den Chemiker ausbaute. Ein Elektronenstrahl möglichst homogener Geschwindigkeit tritt in ein kleines Volumen Dampf der zu untersuchenden Substanz und wird darin gestreut. In einer bestimmten Entfernung davon, der „Kamerallänge“, befindet sich senkrecht zur Richtung des Primärstrahles eine photographische Platte, die die gestreute Strahlung registriert. Man sieht auf der Platte diffuse konzentrische Ringe, deren Durchmesser durch Ausmessen mit dem Auge bestimmt werden. Sie werden dann verglichen mit Werten, die man unter Zugrundelegung eines bestimmten Molekülmodells nach einem abgekürzten Rechnungsverfahren erhalten hat. Die Theorie<sup>6)</sup> liefert als allgemeinen Ausdruck für die Intensitätsverteilung der gestreuten Strahlung

$$I = K \sum_i \sum_j \psi_i \psi_j \frac{\sin \kappa_{ij}}{\kappa_{ij}} \quad (1)$$

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. **54**, 97 [1896]; **56**, 93 [1897].

<sup>2)</sup> B. **40**, 3883 [1907].      <sup>3)</sup> B. **46**, 160 [1913].

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London **123**, 1706 [1923].

<sup>5)</sup> Ann. Physik [5] **8**, 521 [1931]; [5] **13**, 453 [1932].

<sup>6)</sup> P. Debye, Ann. Physik **46**, 809 [1915].

Hierin sind mit  $i$  und  $j$  zwei Atome im Molekül gemeint  $\psi$  und  $\psi_j$  bedeuten ihr Streuvermögen, ferner ist

$$x_{ij} = 4 \pi \frac{l_{ij}}{\lambda} \sin \vartheta/2, \quad (2)$$

wobei  $l_{ij}$  der Abstand der beiden Atome  $i$  und  $j$  voneinander,  $\lambda$  die Wellenlänge der einfallenden Strahlung und  $\vartheta$  der Streuwinkel ist, der aus Kameralänge und Ringradius berechenbar ist. Eine nach (1) berechnete Kurve würde nun infolge des starken Intensitätsabfalles, der von der Streuung am Einzelatom und auch von der inkohärenten Streuung herrührt, nur schwer auswertbar sein. Darum wird nur der Teil der Streukurve betrachtet, für den  $i = j$  ist, außerdem werden die Größen  $\psi_i$  und  $\psi_j$  proportional der Ordnungszahl  $Z$  gesetzt. So entsteht eine künstliche Streukurve, die dem physiologischen Effekt bei der direkten Beobachtung mit dem Auge Rechnung tragen soll<sup>7)</sup>. Wie man an dem Ausdruck (1) für die Intensität erkennt, werden in dem vorliegenden Fall für die Interferenzen vorwiegend die C—C-Abstände verantwortlich sein, da dafür die Produkte  $\psi_i \psi_j$  alle den Wert 36 haben. Für die C—H-Abstände ergibt sich der Wert 6, d. h. die Streukurve kann durch diese Abstände nicht mehr stark in ihrer Form beeinflusst werden. Tatsächlich zeigt die Durchrechnung mehrerer Beispiele, daß wohl die Amplituden der Maxima und Minima beeinflusst werden, wenn die C—H-Abstände nicht berücksichtigt werden, daß aber ihre Lage, auf die es hier ausschließlich ankommt, nur ganz unwesentlich verändert wird. Bei den Abständen zwischen zwei H-Atomen wird das Produkt  $\psi_i \psi_j = 1$ , damit verlieren diese Summen so an Bedeutung, daß die H—H-Interferenzen bei Aufnahmen mit diesem Verfahren nicht mehr erkennbar sind. Sie sind daher im folgenden weggelassen. Die Auswertung der Aufnahmen gestaltet sich nun so, daß man nach Ausmessung der Ringdurchmesser die dazu gehörigen  $x$ -Werte nach (2) berechnet. Steht nun wie in diesem Falle eine Reihe verschiedener möglicher Molekülmodelle zur Verfügung, so hat man für jedes dieser Modelle nach (1) eine Streukurve zu berechnen, praktischerweise zunächst nur mit Kohlenstoffatomen. Beim Vergleichen der experimentell gefundenen  $x$ -Werte mit den entsprechenden Maxima und Minima der theoretischen Kurve gibt sich dann mit Leichtigkeit das richtige Modell zu erkennen. Die Übereinstimmung läßt sich dann meistens durch Hinzufügen der C—H-Interferenzen verbessern.

#### Darstellung der Substanz.

Bevor auf die hier möglichen Streukurven näher eingegangen wird, sei noch kurz etwas über die Darstellung des Kohlenwasserstoffs gesagt, was zwar prinzipiell nichts Neues vorstellt, zur Kennzeichnung des untersuchten Produktes aber von Wichtigkeit ist. Ausgegangen wurde von einem hochgereinigten Pentaerythrittetrabromhydrin, das nach mehrmaligem Reinigen und Umkrystallisieren aus Alkohol und Aceton den Schmp. 159<sup>0</sup> zeigte. 100 g davon wurden mit der doppelten Menge Zinkstaub in einem Rundkolben innig vermengt und dann mit 200 ccm 50-proz. Alkohol übergossen. Nach einigen Minuten kam die Reaktion in Gang, verlief aber nicht allzu stürmisch. Die entstehenden Dämpfe wurden durch einen luftgekühlten

<sup>7)</sup> Dieses Verfahren hat sich schon mehrfach bewährt. Es sei nur auf die Untersuchungen der Paulingschen Schule hingewiesen. Vergl. z. B. L. O. Brockway, *Rev. mod. Physics* 8, 231 [1936].

Rückflußkühler in einen Destillieraufsatz mit Raschig-Ringen geleitet und dann in einem absteigenden Liebig-Kühler kondensiert. Die Vorlage war mit Eis und gelegentlich auch mit flüssiger Luft gekühlt, wenn an dem eigenartigen Geruch zu bemerken war, daß nicht alle Dämpfe kondensiert waren. Aufgefangan und weiterverarbeitet wurde die Fraktion, die zwischen 35° und 45° übergang. Das Destillat wurde dann auf Eiswasser gegossen und immer eine Nacht über im Kühlschranks (0° bis -2°) zur besseren Trennung der Schichten stehen gelassen. Nach Entfernung der wäßr. Schicht wurde mit Calciumchlorid getrocknet, destilliert (40°), getrocknet und wieder destilliert (39.5°). Die farblose Flüssigkeit wurde dann im Hochvakuum in einen 15 l großen Vorratsbehälter gedampft, bis darin der Dampfdruck auf etwa 60 mm gestiegen war. Der Behälter wurde mit einem Verbindungsschiff an die Kathodenstrahlapparatur angeschlossen und stand dann über einen Hahn, der für die Dauer der Belichtungen geöffnet wurde, mit der Dampfduße darin unmittelbar in Verbindung. Zwischen dem Beginn der Darstellung und der ersten Aufnahme lag also ein Zeitraum von etwa 30 Stdn. Die Aufnahmen an dem ältesten Präparat entstanden 8 Tage nach Beginn der Umsetzung. In keinem Falle konnte aber aus den Aufnahmen auch nur ein Hinweis darauf festgestellt werden, daß sich die Substanz veränderte. Im Gegenteil sind die Ringe immer verhältnismäßig scharf, gut ausgebildet und stimmen in ihren Lagen mit den entsprechenden auf anderen Platten in befriedigendem Maße überein. Dies muß als überlegenes Kriterium für die Einheitlichkeit und Unveränderlichkeit der Substanz angesehen werden.

Vergleich der gefundenen Maxima und Minima mit den verschiedenen theoretischen Streukurven.

Zur Auswertung standen insgesamt 18 Aufnahmen mit Belichtungszeiten von 1 Sek. bis zu 10 Min. zur Verfügung. Die angewendete Spannung betrug bei einer maximalen Welligkeit von 0.5% durchweg 40 kV, das entspricht einer Elektronenwellenlänge von 0.0599 Å. Die Kameralänge war 176.7 mm. Über das ganze Plattenformat, 55×60 mm, konnten sich 3 Maxima und 4 Minima erstrecken, für die folgende Durchmesser als Mittelwerte bestimmt wurden:

1. Min.	1. Max.	2. Min.	2. Max.	3. Min.	3. Max.	4. Min.
12.2	17.0	24.6	31.2	36.6	45.2	50.8 mm

Um einen ersten Überblick zu gewinnen, wurden mit C—C-Abständen von 1.54 Å für die Einzelbindung und 1.33 Å für eine Doppelbindung und mit dem C—H-Abstand von 1.08 Å die Streukurven für Vinyltrimethylen, für Methylentetramethylen  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}:\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$  und für Spiropentan berechnet.

Der Charakter der Kurven ist für die einzelnen Modelle sehr voneinander verschieden und läßt deutlich erkennen, daß die ersten beiden Modelle von vornherein aus jeder Diskussion ausscheiden. Verantwortlich dafür ist sowohl die viel höhere Anzahl der Maxima und Minima wie auch deren Verteilung über die Kurve. Bei dem noch verbleibenden Spiropentanmodell war nun die Frage zu entscheiden, wie groß der Winkel an dem zentralen Kohlenstoffatom in einem der beiden Dreiecke sein würde, von denen übrigens sofort die Annahme gemacht worden war, daß sie in zwei aufeinander senkrecht stehenden

Ebenen liegen. In der Abbild. 1 sind die verschiedenen Streukurven übereinander gezeichnet, die man erhält, wenn man diesen Winkel mit  $60^\circ$ ,  $70^\circ$ ,  $80^\circ$ ,  $100^\circ$  und  $109^\circ 28'$  (Tetraederwinkel) annimmt. Die Abszisse enthält x-Werte

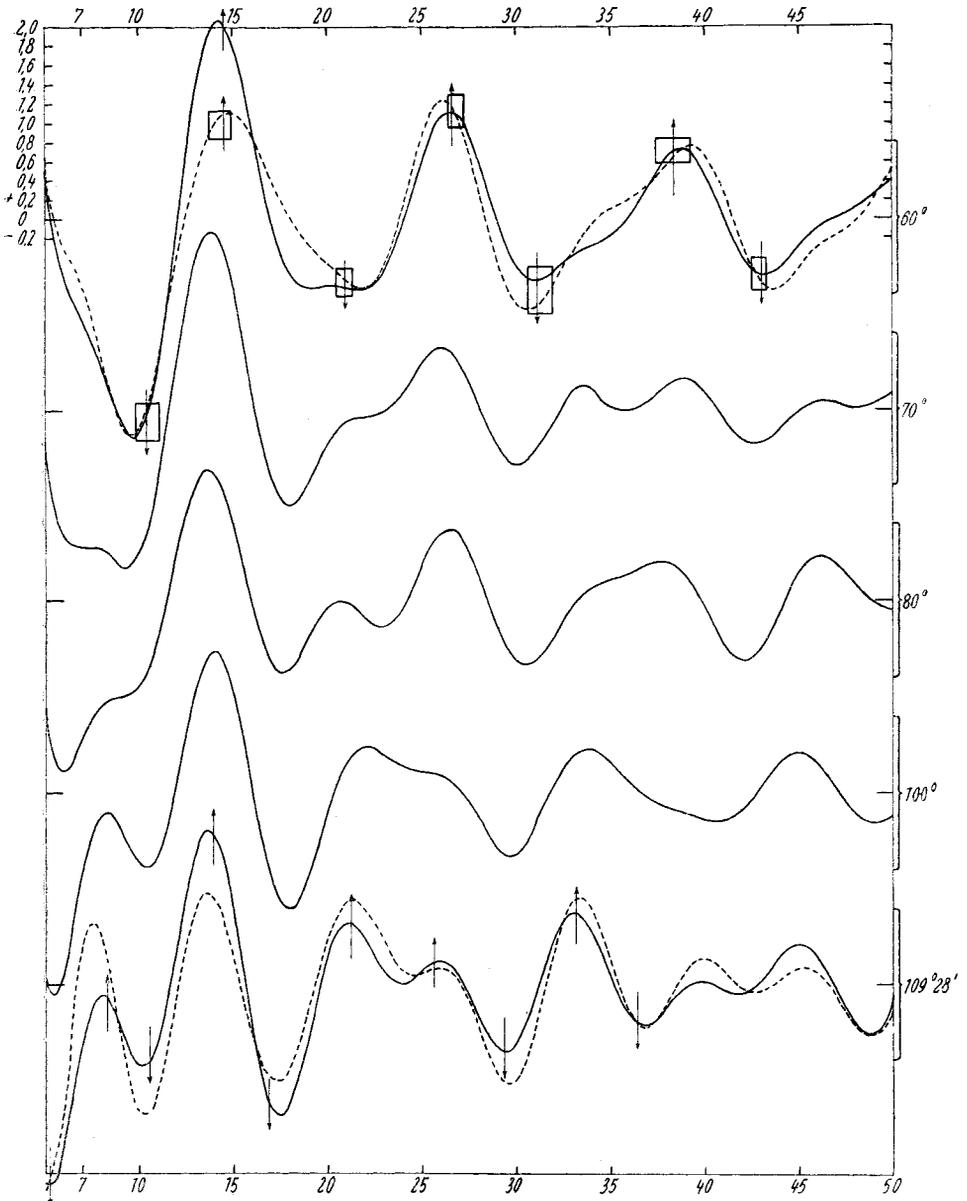
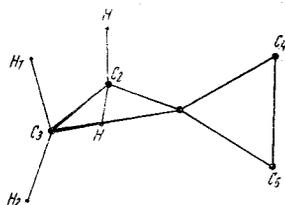


Abbildung 1. Streukurven für verschiedene Spiropentanmodelle.

von  $x = 5$  bis  $x = 50$ , die Ordinate bildet für jede Kurve ein relatives Maß der Intensität. In diejenige Kurve, deren Extremwerte mit den gefundenen Maxima und Minima am besten übereinstimmen, das ist die  $60^\circ$ -Kurve, sind

die experimentellen Daten eingezeichnet. Die Ausdehnung der Rechtecke in der x-Richtung gibt die Verschiedenheit der auf den einzelnen Platten festgestellten Ringdurchmesser, umgerechnet auf x-Werte, wieder. Der Pfeil bezeichnet die Lage des Mittelwertes aus sämtlichen gefundenen Daten für dasselbe Extremum. Man erkennt schon beim Prüfen der ausgezogenen Kurve, die nur die C—C-Interferenzen wiedergibt, zwischen Theorie und Experiment eine gute Übereinstimmung, die sich dann weiter verbessert, wenn man die C—H-Abstände dazu nimmt (gestrichelte Kurve).

Abbild. 2 zeigt, wie man sich etwa in diesem 60°-Modell die Lage der Atome vorzustellen hat. Die C-Atome C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub> und C<sub>5</sub> bilden ein gleichseitiges Dreieck und sind in der Papierebene liegend gedacht, die Atome C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> und C<sub>3</sub> bilden ebenfalls ein gleichseitiges Dreieck, das aber auf der Papierebene senkrecht steht. Je 2 Wasserstoffatome, z. B. H<sub>1</sub> und H<sub>2</sub>, bilden mit dem gehörigen C-Atom, hier C<sub>3</sub>, den Tetraederwinkel und liegen in einer Ebene, die das Dreieck in der Winkelhalbierenden schneidet und auf ihm senkrecht steht. Zur Aufstellung der Streuformel wurde die Kante C<sub>3</sub>C<sub>4</sub> zur Einheit genommen und die übrigen Strecken als Bruchteile oder Vielfaches davon ausgedrückt. Die zur Festlegung des Modells wichtigen Winkel H<sub>1</sub>C<sub>3</sub>C<sub>2</sub> und H<sub>1</sub>C<sub>3</sub>C<sub>4</sub> wurden mit der Methode der stereographischen Projektion bestimmt. So erhielt die der gestrichelten 60°-Kurve zugrunde gelegte Streuformel die Form



Abbild. 2.  
Strukturmodell von Spiropentan (es sind nur 4 Wasserstoffatome eingezeichnet).

$$\frac{1}{36K} = \left[ 8 \frac{\sin x}{x} + 12 \frac{\sin 0.5345x}{0.5345x} \right] + \left[ 2^{2/3} \frac{\sin 0.3749x}{0.3749x} + 5^{1/3} \frac{\sin 0.7914x}{0.7914x} + 2^{2/3} \frac{\sin 1.1298x}{1.1298x} + 2^{2/3} \frac{\sin 1.2634x}{1.2634x} \right],$$

worin die beiden ersten Glieder der rechten Seite die C—C-Abstände, die 4 anderen Glieder die C—H-Abstände berücksichtigen.

Neben die 109° 28'-Kurve wurde gestrichelt die Kurve für ein Modell mit Wasserstoffatomen eingezeichnet, das aus dem 60°-Modell hervorgeht durch Spreizung des Winkels am zentralen C-Atom auf 109° 28' und einer entsprechenden Veränderung in der Lage der H-Atome, so daß also je zwei H-Atome wieder in einer Ebene liegen, die das Dreieck in der Halbierenden eines nun viel spitzer gewordenen Winkels schneidet. Wie man sieht, können auch hier die C—H-Interferenzen die Lage der Maxima und Minima nur wenig beeinflussen. Auf keinen Fall macht sich aber durch ihre Hinzunahme eine Annäherung an den 60°-Fall bemerkbar.

Diese Gegenüberstellung wurde gewählt, weil im Tetramethylmethan<sup>8)</sup> ein Kohlenwasserstoff mit „tetraedrischem“ Kohlenstoffgerüst bekannt ist. Die für diese C—C-Interferenzen berechneten Kurven, die also mit dem 109° 28'-Modell des Spiropentans identisch sind, mußten Maxima und Minima zeigen, die mit den experimentell an Tetramethylmethan gefundenen Werten übereinstimmen, aber von denen bei Spiropentan aufgefundenen nach Zahl

<sup>8)</sup> Tetramethylmethan wurde mit Kathodenstrahlen zuerst von L. Pauling u. L. O. Brockway, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1223 [1937] im Rahmen einer weitläufigeren Untersuchung über die C—C-Abstände in einfachen Kohlenwasserstoffen untersucht. Die dort mitgeteilten Ergebnisse stimmen mit den vorliegenden überein.

und Lage abweichen. Dazu wurde das Tetramethylmethan aus Methylmagnesiumchlorid und *tert.* Butylchlorid dargestellt und in derselben Art mit Kathodenstrahlen untersucht. Die dabei gefundenen Extremwerte sind in die  $109^{\circ} 28'$ -Kurve als Pfeile eingetragen und zeigen wieder in befriedigender Weise die Übereinstimmung mit dem tetraedrischen Kohlenstoffmodell, andererseits aber eine ganz bedeutende Verschiedenheit gegenüber den experimentellen Spiropentanwerten, wie man sich an Hand der Abbild. 1 überzeugen kann.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß nach den Elektronenbeugungsversuchen der Kohlenwasserstoff  $C_5H_8$  nach Gustavson und Zelinsky tatsächlich ein Spirankörper ist, bei dem die beiden Ringe aus gleichseitigen, um  $90^{\circ}$  gegeneinander verdrehten Dreiecken bestehen, die eine Spitze gemeinsam haben. Der Abstand der äußeren von dem zentralen C-Atom beträgt  $1.54 \text{ \AA}$ . Die Wasserstoffatome scheinen paarweise an den äußeren C-Atomen mit C—H-Abständen von je  $1.08 \text{ \AA}$ , und mit dem C-Atom im Winkel von  $109^{\circ} 28'$  angeordnet zu sein, so daß die von ihnen und dem C-Atom gebildete Ebene das C-Dreieck in der Winkelhalbierenden senkrecht schneidet. Genauer kann die Lage der H-Atome mit dem hier angewendeten Verfahren nicht festgelegt werden. Dies wird erst möglich sein bei Benutzung des Sektorverfahrens nach P. P. Debye<sup>9)</sup>.

Hrn. Prof. Debye sei für sein liebenswürdiges Interesse an diesen Untersuchungen bestens gedankt.

### 341. Arthur Lüttringhaus und Grete v. Sääf: Umlagerung bei der Zinkstaubdestillation.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem. (Eingegangen am 24. Oktober 1939.)

Bei Untersuchungen über die Umsetzung von Phenylnatrium mit aromatischen Äthern<sup>1)</sup> hatten wir u. a. ein Phenol  $C_{18}H_{14}O$  (I) vom Schmp.  $101^{\circ}$  isoliert; es entstand sowohl aus *o*-Phenoxybiphenyl wie auch in geringer Menge aus dem einfachen Diphenyläther. Wir wiesen nach, daß der letztere Weg auch über das *o*-Phenoxybiphenyl verläuft. Für I ergab sich eindeutig die Konstitution als 2,6-Diphenylphenol, denn die gleiche Verbindung entstand, als wir in der durch Kondensation von Dibenzylketon (II) mit der Natriumverbindung des Nitromalonaldehyds (III) nach Hill<sup>2)</sup> leicht zugänglichen 4-Nitro-Verbindung (IV) die Nitrogruppe über Amino- und Diazoverbindung durch Wasserstoff ersetzten. Wie die auf beiden Wegen erhaltenen Phenole waren auch ihre Methyläther nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch.

In der gleichen Arbeit zeigten wir, daß I durch eine intramolekulare Umlagerung aus der Natriumverbindung V des 2-Phenoxy-biphenyls entsteht, ähnlich wie sich das niedere Homologe, 2-Oxy-biphenyl, aus *o*-Natriumdiphenyläther bildet. Nun hatten wir durch Isolierung gewisser Umsetzungsprodukte nachgewiesen, daß beim Natriumaustausch zwischen 2-Phenoxybiphenyl und Phenylnatrium auch die V isomere Natriumverbindung VI entsteht, bei der das *o*-C-Atom des Phenylrestes Ladungsträger des Anions

<sup>9)</sup> Physik. Ztschr. **40**, 66 [1939]; **40**, 404 [1939].

<sup>1)</sup> Ann. (im Druck).

<sup>2)</sup> Amer. chem. Journ. **24**, 5 [1900].