

### 36. Rudolf Kohlhaas: Beiträge zur Kenntnis der Struktur kristallisierter aliphatischer Verbindungen. Röntgenographische Untersuchung des Dicetyläthers.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 1. Februar 1940.)

Bei der Erkundung der Eigenschaften fester organischer Verbindungen, über die von P. A. Thiessen und seinen Mitarbeitern<sup>1-13</sup>) schon wiederholt berichtet wurde, sind Untersuchungen mit Elektronen- und Röntgenstrahlen von hervorragender Bedeutung, da sie einerseits den Gitterbau dieser Stoffe aufklären, andererseits damit zusammenhängende Erscheinungen, wie z. B. Polymorphie<sup>8</sup>) und Genotypie<sup>2</sup>),<sup>3</sup>), eindeutig klarstellen können. Strukturuntersuchungen in dieser Hinsicht sind fast immer den langkettigen, aliphatischen Verbindungen gewidmet gewesen<sup>5</sup>),<sup>7-9</sup>),<sup>11-13</sup>), weil ihr Strukturtyp in Gestalt der Seifen für die Mizellenforschung von besonderer Bedeutung ist. Außerdem stellen gerade diese Verbindungen ein leicht übersehbares Grundsystem in kristallchemischer Hinsicht dar, da Dispersions- und Ionenkräfte in ihrem Einfluß auf das Krystallgefüge durch successives Einführen verschiedenartiger (z. B. polarer) Atome oder Atomgruppen im Molekül einzeln erfaßbar sind. Aus diesem Grunde wurden vom Verfasser bereits früher Röntgenuntersuchungen am *n*-Triakontan<sup>9</sup>) und am Cetylester der Palmitinsäure<sup>7</sup>), dessen Molekül von beiden Enden aus gesehen, Paraffincharakter hat, ausgeführt. In beiden Fällen ergab sich eine für die Kristallchemie organischer Verbindungen bemerkenswerte Eigentümlichkeit, die bereits A. Müller bei der Untersuchung des *n*-Nonakosans hervorhob<sup>14</sup>). Längs der Molekülachse ([001]) folgen nämlich zwei kristallographisch nicht identische Moleküle aufeinander, was zu großen Dimensionen der Grundzelle in dieser Richtung Anlaß gibt. Derartig große Elementarzellen treten auch z. B. bei den Fettsäuren auf und kommen dort durch die bei der Absättigung der Dipole der Carboxylgruppen entstandenen Doppelmoleküle zustande (zuletzt<sup>13</sup>); dort weitere Literatur).

Die Untersuchung des *n*-Nonakosans führte Müller zu dem Schluß<sup>15</sup>), daß die Translation in der *c*-Richtung (Molekülachse) bei allen *n*-Paraffinen mit ungerader Kohlenstoffzahl zwei Moleküle, bei gerader Kohlenstoffzahl dagegen nur ein Molekül enthalten sollte. Hierdurch würde dann der oszillierende Energieinhalt der *n*-Paraffine, der bislang noch nicht erklärt ist, endgültig seine Ursache finden.

<sup>1</sup>) P. A. Thiessen u. R. Spychalski, Ztschr. physik. Chem. (A) **156**, 453 [1931].

<sup>2</sup>) P. A. Thiessen u. E. Ehrlich, Ztschr. physik. Chem. (B) **19**, 299 [1932]; (A) **165**, 453, 464 [1933].

<sup>3</sup>) P. A. Thiessen u. J. v. Klenck, Ztschr. physik. Chem. (A) **174**, 335 [1935].

<sup>4</sup>) P. A. Thiessen u. J. Stauff, Ztschr. physik. Chem. (A) **176**, 397 [1936].

<sup>5</sup>) P. A. Thiessen u. Th. Schoon, Ztschr. physik. Chem. (B) **37**, 195, 216 [1937].

<sup>6</sup>) P. A. Thiessen, Wissenschaft und Vierjahresplan. Berlin 1937, S. 9.

<sup>7</sup>) R. Kohlhaas, Ztschr. Kristallogr. **98**, 418 [1938].

<sup>8</sup>) Th. Schoon, Ztschr. physik. Chem. (B) **39**, 385 [1938].

<sup>9</sup>) R. Kohlhaas u. K. H. Soremba, Ztschr. Kristallogr. **100**, 47 [1938].

<sup>10</sup>) P. A. Thiessen, u. C. Stüber, B. **71**, 2103 [1938].

<sup>11</sup>) P. A. Thiessen, Angew. Chem. **51**, 318 [1938].

<sup>12</sup>) Th. Schoon, B. **72**, 1821 [1939].

<sup>13</sup>) R. Kohlhaas u. C. Stüber, B. **72**, 1962 [1939].

<sup>14</sup>) Proceed. Roy. Soc. London (A) **120**, 437 [1928].

<sup>15</sup>) A. Müller, Proceed. Roy. Soc. London (A) **124**, 317 [1929].

Gestützt auf die Untersuchungsergebnisse beim Cetylpalmitat und *n*-Triakontan wurde bereits früher vom Verfasser darauf hingewiesen, daß diese Regel über den Bau krystallisierter *n*-Paraffine (Dicarbonsäuren usw.) in der von Müller gegebenen Form nicht gültig sein kann und weitere Untersuchungen erforderlich sind<sup>9)</sup>. Im folgenden wird daher über eine solche Untersuchung berichtet an krystallisiertem Dicetyläther  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{15} \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_{15} \cdot \text{CH}_3$ , dessen Molekül mit dem eines *n*-Paraffins  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{31} \cdot \text{CH}_3$  fast identisch ist und weiterhin mit dem des Cetylpalmitats  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{15} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_{14} \cdot \text{CH}_3$  große Ähnlichkeit hat.

#### Darstellung und thermische Untersuchung.

Da kleine Beimengungen oder Homologe den Krystallbau und die physikalischen Eigenschaften langkettiger krystallisierter Verbindungen beeinflussen können, wurde auf die Darstellung äußerst reinen Krystallmaterials besonderer Wert gelegt. Im folgenden ist sie der Vollständigkeit halber nach den Angaben von Hrn. Dr. Robert Zimmermann, der die Darstellung vor längerer Zeit bereits übernommen hatte, und dem dafür auch an dieser Stelle gedankt sei, in ihren wesentlichen Zügen kurz skizziert. Solche Angaben können für spätere Vergleiche vielleicht einmal von Bedeutung sein.

Der Dicetyläther, der 3-mal aus Äther umkrystallisiert war, wurde in normaler Weise hergestellt durch Umsetzung von Cetyljodid mit Natriumcetylrat, die beide aus reinstem Cetylalkohol bereitet waren. Zur Darstellung des Cetylalkohols diente „Palmitinsäure für wissenschaftliche Zwecke“ von Kahlbaum. Diese wurde zunächst durch eine Hochvakuumdestillation gereinigt. Nachdem die Hauptfraktion 2-mal aus Benzol und dann aus Aceton umkrystallisiert war, schmolz die Palmitinsäure bei  $62.8^\circ$ . Aus dieser so gereinigten Säure wurde der Palmitinsäureäthylester dargestellt, im Hochvakuum destilliert und nach Bouvaut-Blanc reduziert. Der anfallende Cetylalkohol wurde wieder im Hochvakuum destilliert; er schmolz bei  $49^\circ$ .

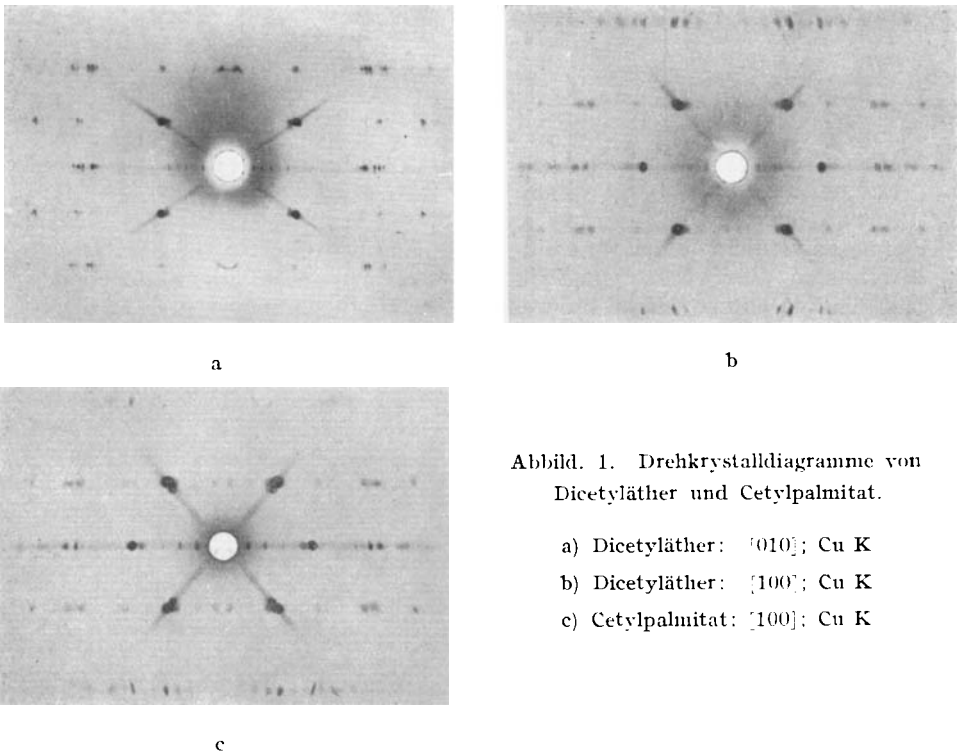
Die Darstellung von für röntgenographische Zwecke brauchbaren Einkrystallen gestaltete sich sehr schwierig. Ein geeignetes Lösungsmittel war Isoamyläther. Die angefallenen Krystalle eigneten sich nur für Probeaufnahmen, deren Ergebnisse bereits mit denen vom Cetylpalmitat kurz mitgeteilt wurden. Eigene Krystallisationsversuche aus dem gleichen Lösungsmittel führten neuerdings zu einigen sehr schönen Einkrystallen und Einkrystallsplittern, an denen die folgenden Untersuchungen durchgeführt wurden.

Der Dicetyläther krystallisiert wie alle bisher untersuchten langkettigen aliphatischen Verbindungen in sehr dünnen rautenförmigen Blättchen (Schmp.  $55^\circ$ ). Die Dicke der Blättchen lag meist weit unter  $\frac{1}{100}$  mm; ihre Kantenlänge betrug bis zu 2 mm. Die Rhombuswinkel wurden ermittelt zu:  $73.7^\circ$  und  $106.4^\circ \pm 0.25^\circ$  (röntgenographisch  $73.56^\circ$  und  $106.44^\circ \pm 0.15^\circ$ ); an unzulänglichem Krystallmaterial wurden die Trichtwinkel früher auf etwa  $72^\circ$  und  $108^\circ$  geschätzt<sup>7)</sup>.

Die Untersuchungen an langkettigen aliphatischen Verbindungen lehren, daß mit dem Vorliegen polymorpher Formen zu rechnen ist. Die Beobachtungen an mehreren Krystallen unter dem Mikroskop-Heiztisch bei steigender und sinkender Temperatur ergaben jedoch, daß im Gebiet zwischen Zimmer- und Schmelztemperatur eine Umwandlung des nach dem oben beschriebenen Verfahren gewonnenen Dicetyläthers nicht auftritt.

Röntgenographische Untersuchung.

Zur Untersuchung wurden nur solche Bruchstücke von Einkristallen verwendet, die polarisiertes Licht eindeutig auslöschten. Mit ihnen wurden Drehkrystallaufnahmen und solche nach Schiebold-Sauter angefertigt. Die Goniometeraufnahmen wurden grundsätzlich nur nach vorangegangener sorgfältiger Justierung mittels Drehkrystallaufnahmen durchgeführt, um irgendwelche Zweifel im Diagramm und bei seiner Indizierung auszuschalten. Alle Aufnahmen zeigen eine sehr große Ähnlichkeit mit den entsprechenden Diagrammen für Cetylpalmitat; geringe und für das Auge gleich erkennbare Abweichungen sind jedoch in der Intensität der Basisinterferenzen zu erkennen. Darauf wird später noch eingegangen. Abbild. 1 zeigt zwei Diagramme des



Abbild. 1. Drehkrystalldiagramme von Dicetyläther und Cetylpalmitat.

- a) Dicetyläther:  $[010]$ ; Cu K
- b) Dicetyläther:  $[100]$ ; Cu K
- c) Cetylpalmitat:  $[100]$ ; Cu K

Dicetyläthers und zum Vergleich ein unter gleichen Bedingungen (bis auf die Filterung) aufgenommenes des Cetylpalmitats.

Die Auswertung der Diagramme zeigt zunächst, daß wegen der sehr geringen Intensität der ungeraden Schichtlinien von  $[110]$  damit zu rechnen ist, daß der Abstand zweier identischer Moleküle in  $[110]$  durch ein drittes genau oder wenigstens nahezu halbiert ist. Ferner ergeben sich die folgenden Abmessungen der Grundzelle, die mit denen für Cetylpalmitat fast übereinstimmen:

	a	b	c. sin $\beta$	$\beta$
Dicetyläther <sup>16)</sup>	5.571 Å ± 0.2 %	7.452 Å ± 0.2 %	78.19 Å ± 0.4 %	63.07° ± 0.5 %
Cetylpalmitat	5.61 Å ± 0.5 %	7.415 Å ± 0.2 %	77.875 Å ± 0.35 %	61.3° ± 0.8 %

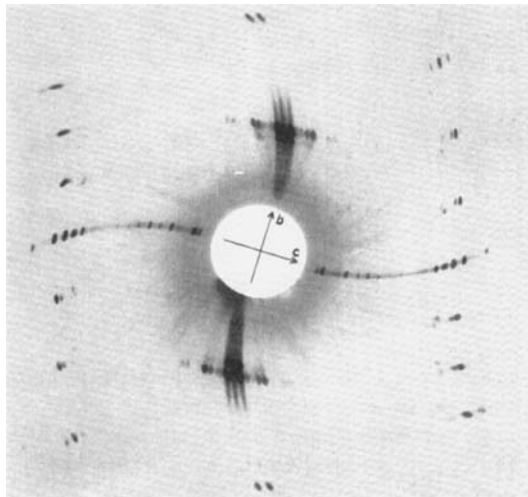
<sup>16)</sup> Die weiter oben bereits erwähnten Probeaufnahmen hatten zu den Werten geführt: a = 5.49 Å; b = 7.45 Å; c. sin  $\beta$  = 77.94 Å;  $\beta$  = 63.2°<sup>7)</sup>.

Der große Wert für  $c \cdot \sin \beta$  wurde genau wie bei der Untersuchung des Palmitinsäurecetylestere durch die Aufnahmen nach Schiebold-Sauter sichergestellt, da ungeradzahlige Ordnungen der Basis (001) nicht beobachtet wurden. Man mißt in diesem Fall, bezogen auf den gleichen Abstand vom Durchstoßstrahl, die Winkel zwischen den einzelnen Interferenzen, die ja die Normalenwinkel der zugehörigen Ebenen sind. Der Vergleich zwischen

Tafel 1.

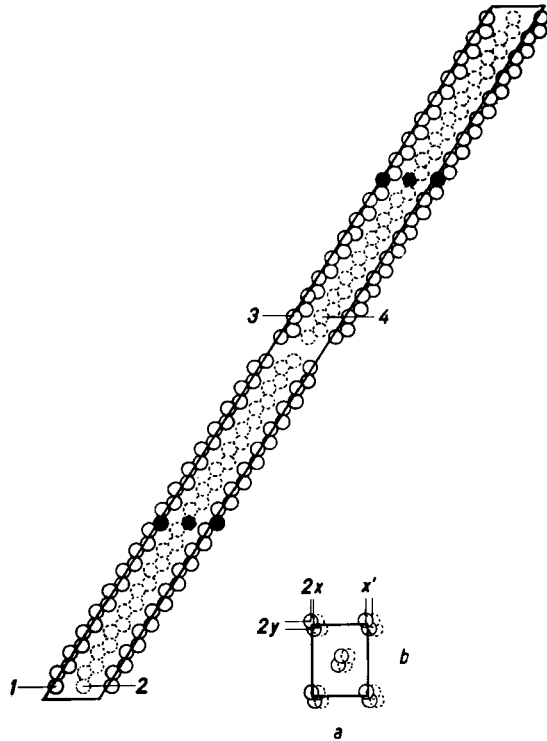
Normalenwinkel zwischen (020) und	Berechnet für		Gemessen
	$\frac{1}{2} c \cdot \sin \beta = 39.09 \text{ \AA}$	$c \cdot \sin \beta = 78.19 \text{ \AA}$	
(021) bzw. (021) . . . . .	4.86°	2.43°	2.4°
(022) „ (022) . . . . .	9.65°	4.86°	5.0°
(023) „ (023) . . . . .	14.31°	7.26°	7.5°
(024) „ (024) . . . . .	18.80°	9.65°	9.8°
(025) „ (025) . . . . .	23.02°	11.00°	11.9°
(026) „ (026) . . . . .	27.04°	14.31°	14.5°
(029) „ (029) . . . . .	37.42°	20.92°	21.4°
(02.10) „ (02.10) . . . . .	40.36°	23.02°	23.2°

den beobachteten und den für  $c \cdot \sin \beta = 78.19 \text{ \AA}$  bzw. für  $\frac{1}{2} c \cdot \sin \beta = 39.09 \text{ \AA}$  berechneten Winkelwerte entscheidet über die Größe der Identitätsperiode. In Tafel 1 ist dieser Vergleich durchgeführt. Hiernach müssen in der  $c$ -Richtung auf jeden Fall zwei Dicetyläthermoleküle liegen.

Abbild. 2. Dicytläther. Goniometeraufnahme  $[100]_0$ .

In Abbild. 2 ist eine Schiebold-Sauter-Aufnahme  $[100]_0$  vom Dicytläther wiedergegeben; sie ist praktisch — wie auch die Drehkrystallaufnahmen — kaum von der entsprechenden Aufnahme am Cetylpalmitat<sup>7)</sup> zu unterscheiden

Tafel 2 enthält das Ergebnis der Indizierung aller Aufnahmen. Wie aus der letzten Spalte ersichtlich, ist die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten sehr gut. Diese Ebenenstatistik zeigt, daß die (h00), (0k0), (00l) nur für gradzahlige h, k, und l vorhanden sind. Da die beobachteten (h0l) für ungerade h äußerst schwach und nur auf lange belichteten Aufnahmen erkennbar sind, ist das Vorliegen der Raumgruppe  $P2_1/a$  ( $C_{2h}^5$ ) als sehr wahrscheinlich anzusehen. In der Elementarzelle sind  $4.1 \sim 4$  Moleküle ( $d_{10}$   $0.978 \pm 0.009$ ) vorhanden, deren Lage gemäß  $P2_1/a$  in Abbild. 3 skizziert ist. Aus dem Molekül 1 entsteht das Molekül 2 durch eine Spiegelung mit anschließender Translation von a 2. Die Moleküle 3 und 4 besitzen in der anderen Hälfte der Zelle eine entsprechende Lage; aber es ist keineswegs notwendig, daß die Molekülachsen von 3 bzw. 4 genau in der Verlängerung der Achsen von 1 bzw. 2 liegen. Wie noch weiter unten gezeigt wird, ist tatsächlich ein bestimmter Betrag vorhanden, um den die beiden Gitterhälften in Richtung der a-Achse gegeneinander verschoben sind. Es ist noch zu bemerken, daß zwischen den Molekülen 1 und 3 bzw. 2 und 4 ein Symmetriezentrum vorhanden ist, wie es die Raumgruppe fordert.



Abbild. 3. Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle. Links die Projektion in Richtung der b-, rechts in Richtung der c-Achse. Die geschwärzten Kreisflächen entsprechen den Sauerstoffatomen.

Bei der Betrachtung der Intensitätsverteilung fällt auf, daß von den (hkl) besonders intensiv sind die mit kleinem l oder mit l-Werten in der Gegend von  $l = 33$ . Dieser Befund hängt, worauf schon von W. H. Bragg<sup>17)</sup> hingewiesen wurde, mit dem Bau des streuenden Moleküls zusammen. Da das Molekül des Äthers sich im wesentlichen wie eine einfache Kohlenstoffkette verhält, die durch 32-maliges Aneinandersetzen des C-C-Abstandes erfolgt, so findet das stärkere Hervortreten der (hkl) mit l zwischen ungefähr 30 und 36 auf diese Weise seine Erklärung.

Von den höheren (00l) heben sich besonders hervor die mit  $l = 32, 34, 36, 68, 70$  und  $72$ . Aus ihnen folgt zunächst die Zick-Zack-Struktur des Moleküls und ein mittlerer C-C-Abstand von  $1.272 \text{ \AA}$ , während C. W. Bunn<sup>18)</sup>

<sup>17)</sup> Nature **121**, 327 [1928].

<sup>18)</sup> Trans. Faraday Soc. **35**, 482 [1939].

Tafel 2.

Intensität	Indices	sin $\vartheta$ beob.	sin $\vartheta$ ber.	sin $\vartheta_{\text{beob.}} - \sin \vartheta_{\text{ber.}}$
st	0 0 2	0.01971	0.01969	+ 0.00002
m	0 0 4	0.03940	0.03938	+ 0.00002
st	0 0 6	0.05910	0.05907	+ 0.00003
schw	0 0 8	0.07876	0.07875	+ 0.00001
m	0 0 .10	0.09849	0.09844	+ 0.00005
schw	0 0 .12	0.11800	0.11813	- 0.00013
m	0 0 .14	0.13795	0.13782	+ 0.00013
schw	0 0 .16	0.15734	0.15750	- 0.00016
m	0 0 .18	0.17723	0.17719	+ 0.00004
schw	0 0 .20	0.19652	0.19688	- 0.00036
schw	0 0 .22	0.21678	0.21657	+ 0.00021
s schw	0 0 .24	0.23641	0.23626	+ 0.00015
schw	0 0 .26	0.25572	0.25593	- 0.00021
schw	0 0 .28	0.27600	0.27563	+ 0.00037
schw	0 0 .30	0.29547	0.29532	+ 0.00015
m	0 0 .32	0.31481	0.31501	- 0.00020
s st	0 0 .34	0.33456	0.33470	- 0.00014
st	0 0 .36	0.35445	0.35439	+ 0.00006
s schw	0 0 .38	0.37419	0.37407	+ 0.00012
s schw	0 0 .40	0.39354	0.39376	- 0.00022
schw	0 0 .68	0.66907	0.66940	- 0.00033
schw	0 0 .70	0.68821	0.68908	- 0.00087
schw	0 0 .72	0.70922	0.70877	+ 0.00045
m	2 0 0	0.30825	0.30990	- 0.00165
st	0 2 0	0.20634	0.20655	- 0.00021
s schw	0 4 0	0.41292	0.41310	- 0.00018
s st	1 1 0	0.18745	0.18731	+ 0.00014
m	1 2 0	0.25899	0.25821	+ 0.00078
m	1 3 0	0.34524	0.34641	- 0.00117
schw	1 4 0	0.44217	0.44121	+ 0.00096
schw	1 5 0	0.53944	0.53913	+ 0.00031
s schw	1 6 0	0.63909	0.63874	+ 0.00036
schw	2 1 0	0.32518	0.32666	- 0.00148
m	2 2 0	0.37454	0.37243	+ 0.00212
m	2 3 0	0.43714	0.43821	- 0.00107
s schw	2 4 0	0.51931	0.51641	+ 0.00289
s schw	2 5 0	0.59904	0.60224	- 0.00320
s schw	2 6 0	0.69175	0.69283	- 0.00108
schw	3 1 0	0.47743	0.47619	+ 0.00125
schw	3 2 0	0.51021	0.50868	+ 0.00154
s schw	3 3 0	0.55659	0.55864	- 0.00205
s schw	3 4 0	0.62023	0.62189	- 0.00166
s schw	1 0 2	0.14721	0.14704	+ 0.00017
s schw	1 0 2	0.16413	0.16248	+ 0.00065
s schw	1 0 6	0.13910	0.13844	+ 0.00056
s schw	1 0 6	0.16784	0.16987	- 0.00203
s schw	1 0 .10	0.13995	0.14075	- 0.00080
s schw	1 0 .10	0.16745	0.16796	- 0.00051
schw	1 0 .18	0.17348	0.17437	- 0.00095
schw	2 0 .12	0.27622	0.27687	- 0.00065
s schw	2 0 .18	0.27601	0.27826	- 0.00225

Tafel 2 (Fortsetzung).

Intensität	Indices	sin $\vartheta$ beob.	sin $\vartheta$ ber.	sin $\vartheta$ beob. — sin $\vartheta$ ber.
st	2 0 .34	0.33594	0.33706	— 0.00112
s st	2 0 .36	0.34718	0.34874	— 0.00156
m	3 0 .34	0.43025	0.43178	— 0.00153
m	3 0 .36	0.43655	0.43779	— 0.00124
schw	2 0 2	0.30183	0.30145	+ 0.00038
schw	2 0 2	0.31795	0.31813	— 0.00018
schw	2 0 4	0.29514	0.29407	+ 0.00107
schw	2 0 4	0.32503	0.32496	— 0.00007
m	3 0 .32	0.42667	0.42658	+ 0.00009
s schw	0 1 6	0.11887	0.11897	— 0.00010
s schw	0 1 8	0.13012	0.12987	+ 0.00025
s schw	0 1 .10	0.14250	0.14267	— 0.00017
s schw	0 1 .12	0.15708	0.15690	+ 0.00018
s schw	0 1 .14	0.17319	0.17222	+ 0.00097
s schw	0 1 .16	0.18931	0.18834	+ 0.00097
s schw	0 1 .18	0.20453	0.20509	— 0.00056
s schw	0 1 .20	0.22212	0.22232	— 0.00020
s schw	0 1 .22	0.24000	0.23993	+ 0.00007
s schw	0 1 .23	0.25045	0.24885	+ 0.00160
s schw	0 1 .24	0.25813	0.25784	+ 0.00029
schw	0 1 .25	0.26644	0.26689	— 0.00045
schw	0 1 .26	0.27609	0.27599	+ 0.00010
schw	0 1 .27	0.28493	0.28514	— 0.00021
schw	0 1 .28	0.29524	0.29434	+ 0.00090
schw	0 1 .29	0.30315	0.30358	— 0.00043
m	0 1 .30	0.31288	0.31285	+ 0.00003
m	0 1 .31	0.32219	0.32216	+ 0.00003
m	0 1 .32	0.33402	0.33150	+ 0.00252
st	0 1 .33	0.34110	0.34087	+ 0.00023
st	0 1 .34	0.35026	0.35027	— 0.00001
st	0 1 .35	0.35917	0.35968	— 0.00051
st	0 1 .36	0.37014	0.36912	+ 0.00102
st	0 2 1	0.20710	0.20678	+ 0.00032
m	0 2 2	0.20739	0.20749	— 0.00010
m	0 2 3	0.20855	0.20865	— 0.00010
m	0 2 4	0.21023	0.21027	— 0.00004
m	0 2 5	0.21239	0.21233	+ 0.00006
schw	0 2 6	0.21481	0.21483	— 0.00002
schw	0 2 7	0.21777	0.21774	+ 0.00003
schw	0 2 8	0.22111	0.22105	+ 0.00006
s schw	0 2 9	0.22477	0.22475	+ 0.00002
s schw	0 2 .10	0.22891	0.22881	+ 0.00010
schw	0 2 .11	0.23356	0.23321	+ 0.00035
s schw	0 2 .12	0.23804	0.23794	+ 0.00010
schw	0 2 .13	0.24271	0.24298	— 0.00027
schw	0 2 .18	0.27229	0.27214	+ 0.00015
schw	0 2 .19	0.27971	0.27865	+ 0.00106
schw	0 2 .20	0.28567	0.28535	+ 0.00032
schw	0 2 .21	0.29231	0.29223	+ 0.00008
schw	0 2 .22	0.29994	0.29927	+ 0.00067
schw	0 2 .23	0.30700	0.30647	+ 0.00053

Tafel 2 (Fortsetzung).

Intensität	Indices	sin $\vartheta$ beob.	sin $\vartheta$ ber.	sin $\vartheta$ beob. — sin $\vartheta$ ber.
schw	0 2 .24	0.31312	0.31381	— 0.00069
schw	0 2 .25	0.32119	0.32129	— 0.00010
schw	0 2 .26	0.32897	0.32889	+ 0.00008
schw	0 2 .27	0.33704	0.33661	+ 0.00043
schw	0 2 .28	0.34429	0.34443	— 0.00014
schw	0 2 .29	0.35224	0.35236	— 0.00012
schw	0 2 .30	0.36101	0.36038	+ 0.00063
m	0 2 .31	0.36900	0.36849	+ 0.00051
m	0 2 .32	0.37714	0.37669	+ 0.00045
m	0 2 .33	0.38521	0.38495	+ 0.00026
m	0 2 .34	0.39339	0.39330	+ 0.00009
m	0 2 .35	0.40274	0.40171	— 0.00103
m	0 2 .36	0.41067	0.41018	+ 0.00049
schw	0 2 .37	0.41845	0.41872	— 0.00027
schw	0 2 .38	0.42792	0.42731	+ 0.00061
schw	0 2 .39	0.43611	0.43595	+ 0.00016
schw	0 2 .40	0.44534	0.44464	+ 0.00080
schw	0 2 .41	0.45412	0.45362	+ 0.00050
schw	0 2 .42	0.46219	0.46217	+ 0.00002
schw	0 2 .43	0.47082	0.47100	— 0.00018
schw	0 3 .17	0.35097	0.35213	— 0.00116
schw	0 3 .18	0.35562	0.35692	— 0.00130
m	0 3 .19	0.36101	0.36190	— 0.00089
m	0 3 .20	0.36521	0.36709	— 0.00188
m	0 3 .21	0.37245	0.37246	— 0.00001
m	0 3 .22	0.37901	0.37801	+ 0.00100
s schw	0 3 .30	0.42800	0.42803	— 0.00003
s schw	0 3 .31	0.43514	0.43488	+ 0.00026
s schw	0 3 .32	0.44280	0.44184	+ 0.00096
s schw	0 3 .33	0.44887	0.44891	— 0.00004
schw	0 3 .34	0.45621	0.45608	+ 0.00013
m	0 3 .35	0.46255	0.46336	— 0.00081
st	0 3 .36	0.47171	0.47072	+ 0.00099
m	0 4 1	0.41625	0.41322	+ 0.00303
schw	0 4 2	0.41411	0.41357	+ 0.00054
schw	0 4 3	0.41452	0.41416	+ 0.00036
schw	0 4 4	0.41490	0.41498	— 0.00008
st	1 1 1	0.18213	0.18271	— 0.00058
st	1 1 2	0.17994	0.17968	+ 0.00026
st	1 1 3	0.17702	0.17714	— 0.00012
st	1 1 5	0.17353	0.17365	— 0.00012
m	1 1 6	0.17248	0.17271	— 0.00023
m	1 1 8	0.17253	0.17253	± 0.00000
m	1 1 .10	0.17447	0.17457	— 0.00010
m	1 1 .12	0.17892	0.17878	+ 0.00014
m	1 1 .14	0.18504	0.18499	+ 0.00005
m	1 1 .16	0.19311	0.19303	+ 0.00008
m	1 1 .17	0.19742	0.19765	— 0.00023
m	1 1 .18	0.20246	0.20267	— 0.00021
st	1 1 .32	0.29990	0.29909	+ 0.00081
st	1 1 .34	0.31531	0.31539	— 0.00008



Tafel 2 (Fortsetzung).

Intensität	Indices	sin $\vartheta$ beob.	sin $\vartheta$ ber.	sin. $\vartheta$ beob. — sin $\vartheta$ ber.
st .....	1 1 .36	0.33214	0.33205	+ 0.00009
m .....	1 2 .34	0.36451	0.36259	+ 0.00192
m .....	1 2 .36	0.37824	0.37717	+ 0.00107
m .....	1 3 .32	0.41912	0.41807	+ 0.00105
m .....	1 3 .34	0.42998	0.42988	+ 0.00010
m .....	1 3 .36	0.44350	0.44225	+ 0.00125
m .....	2 1 .36	0.36019	0.36371	— 0.00352
m .....	2 2 .36	0.40605	0.40532	+ 0.00073
m .....	2 3 .34	0.46004	0.45847	+ 0.00157
m .....	2 3 .36	0.46519	0.46649	— 0.00130
schw .....	3 1 1	0.47207	0.47189	+ 0.00018
schw .....	3 1 2	0.47118	0.46777	+ 0.00341
schw .....	3 1 .34	0.44348	0.44396	— 0.00048
schw .....	3 1 .36	0.45061	0.44981	+ 0.00080

an *n*-Paraffinen mit mehr als 130 Kohlenstoffatomen kürzlich 1.26 Å angibt. Ferner wurde beobachtet (siehe Tafel 2), daß alle durch 4 teilbaren Ordnungen der Basis eine geringere Intensität aufweisen als die ihnen benachbarten Ordnungen. Diese Erscheinung kommt durch das größere Streuvermögen des Sauerstoffatoms gegenüber dem der CH<sub>2</sub>-Gruppen zustande, obgleich das Sauerstoffatom die gleiche Zahl von Elektronen besitzt wie die Methylengruppe; aber die Elektronendichte beim Sauerstoff ist größer und diese ist maßgebend. Durch die größere Elektronendichte in bestimmten Ebenen durch das Molekül kommen Auslöschungen oder Schwächungen der Intensität zustande, wie sie zuerst bei den Fettsäuren (dort werden die geraden Ordnungen der Basis ausgelöscht) beobachtet wurden. Eine allgemeine Theorie für diese Erscheinungen stammt von G. Shearer<sup>19)</sup>. Nach ihr ist für die Basisreflexe des Dicetyläthers eine Schwächung aller durch 4 teilbaren Ordnungen der Basis zu erwarten, da die Ebenen durch  $z = \frac{1}{4}$  und  $\frac{3}{4}$  die Sauerstoffatome mit ihrer größeren Elektronendichte enthalten. Beim Cetylpalmitat, das die doppelte Anzahl Sauerstoffatome in fast gleicher Lage enthält, führt die Schwächung der 4 teilbaren Basisreflexionen fast bis zu ihrer völligen Auslöschung. Die Theorie von Shearer, die schon beim Cetylpalmitat erfolgreich angewendet wurde, hat sich auch für diesen Fall bewährt, in dem die Elektronendichten in den CH<sub>2</sub>-Gruppen und im Sauerstoffatom nur wenig voneinander verschieden sind.

Auf Seite 193 wurde bereits erwähnt, daß die beiden Gitterhälften in Richtung der *a*-Achse verschoben sein können (Abbild. 3). Diese Vermutung folgt aus dem Vorhandensein schwacher (h0l)-Interferenzen für ungerade *h*, die für  $P_{21}/a$  an sich nicht auftreten sollten. Aus den in Tafel 2 aufgeführten (h0l) Interferenzen wurde die Verschiebung der Teilgitter  $x'$  nach dem von K. R. Andress<sup>20)</sup> für Cellulose benutzten Verfahren ausgerechnet. Die Intensität dieser Interferenzen wurde durch sorgfältige Schätzungen festgelegt, wobei die Intensitätsmessungen der in Tafel 3 angeführten Interferenzen als Vergleichsmaßstäbe dienten. Auf diese Weise ergab sich  $x'$  zu  $0.120 \pm 0.005$ , d. h. die Teilgitter sind in Richtung der *a*-Achse um 0.67 Å verschoben.

<sup>19)</sup> Proceed. Roy. Soc. London (A) 108, 655 [1925].

<sup>20)</sup> Ztschr. physik. Chem. (B) 4, 380 [1929].

Zur Ermittlung der  $x$ ,  $y$ -Werte (Abbild. 3) aus den  $(hk0)$ -Interferenzen wurden die Diagramme photometriert; die schwachen Interferenzen mußten geschätzt werden. Die beste Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten wurde erhalten für  $x = 0.028 \cdot a$ ,  $y = 0.055 \cdot b$ , wobei noch die Gitterverschiebung  $x' = 0.12 \cdot a$  beachtet werden mußte. Die Intensitäten wurden in üblicher Weise ausgerechnet, unter Zugrundelegung der Werte für  $f(C)$  nach E. G. Cox und T. H. Goodwin<sup>21)</sup>. Zum besseren Vergleich der berechneten und beobachteten Intensitäten wurden erstere mit einem Faktor multipliziert, wobei die Intensität der  $(110)$ -Interferenz als Standard diente. Temperatur- und Absorptionskorrekturen wurden nicht angebracht. Letztere ist nach W. Bradley<sup>22)</sup> wegen ihrer geringen Größe zu vernachlässigen. Der Temperatureinfluß hingegen bewirkt, daß bei wachsendem Beugungswinkel die berechneten Intensitäten höher als die gemessenen liegen.

In Tafel 3 sind die gemessenen und berechneten Intensitäten verglichen; die gute Übereinstimmung zwischen beiden rechtfertigt die gefundenen Werte für  $x'$ ,  $x$  und  $y$ .

Tafel 3.

Intensität			Intensität		
Indices	gemessen	berechnet	Indices	gemessen	berechnet
110	5000	5000	260	1+	3
120	250	270	310	2+	4
130	275	288	320	50	38
140	100	94	330	1+	1
150	1+	3	340	40	28
160	2+	9	410	1+	1
210	115	95	420	2+	5
220	185	170	430	2+	5
230	150	182	200	420	506
240	1+	2	020	1400	1390
250	50	37	040	1+	4

+ Die Kreuze bezeichnen die geschätzten Intensitäten.

Damit ergeben sich noch die folgenden Werte:

für die Kettenbreite .....	0.8736 Å,
für den Valenzwinkel .....	110.82°,
für die Entfernung zweier C-Atome der Kette .....	1.539 Å,
für den Winkel der Kettenebene gegen die $b$ -Achse .....	20.92°.

Ferner ergibt sich noch:

für die kürzeste Entfernung benachbarter Ketten .....	4.03 Å,
für die Entfernung zweier aufeinanderfolgender Ketten .....	3.22 Å.

### Zusammenfassung und Schluß.

In Tafel 4 sind die neuen Werte mit früheren Ergebnissen verglichen. Der Vergleich zeigt, daß sich die für den Dicytläther ermittelten Ergebnisse

<sup>21)</sup> Journ. chem. Soc. London 1936 I, 769.

<sup>22)</sup> Proceed. physic. Soc. 47, 879 [1935].

in sehr guter Übereinstimmung befinden mit den an reinen *n*-Paraffinen erhaltenen. Hieraus darf der Schluß gezogen werden, daß sich der Äthersauerstoff im vorliegenden Fall in die Kohlenstoffkette einbaut, wobei der Abstand O—C und der Winkel —C—O—C— von den entsprechenden und für reine Kohlenstoffketten gültigen Werten kaum sehr verschieden sind<sup>23)</sup>. Ein Sauerstoffatom in einer langen Kohlenstoffkette verhält sich damit im wesentlichen — von einer etwas größeren Elektronendichte abgesehen — wie eine Methylengruppe. Von der Aufstellung eines Diagramms für die Elektronendichte wurde im Hinblick auf eine kürzlich erschienene Arbeit von Bunn abgesehen.

Tafel 4.

	<i>n</i> -C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	<i>n</i> -C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	<i>n</i> -Paraffine m. 130, 350, 3000 C-Atomen	CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> ·O ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> CH <sub>3</sub>
Verfasser .....	A. Müller <sup>14)</sup>	Kohlhaas u. Soremba <sup>9)</sup>	Bunn <sup>16)</sup>	Kohlhaas
Kettenbreite in Å .....	1.23—1.62	0.95	0.85	0.874
Neigung d. Kettenebene gegen die b-Achse .....	23—30°	26.5—33.6°	41.2°	20.9°
Winkel zwischen CH <sub>2</sub> -Gruppen Entfernung d. C-Atome d. Kette in Å .....	76—92° 1.7—2.1	106.0° 1.57	112° 1.53	110.8° 1.539
Entfernung in Å zwischen Enden aufeinanderfolgender Moleküle .....	4.0	4.2	—	3.22
Entfernung in Å zwischen be- nachbarten Molekülen ....	3.6—3.9	4 <sup>1)</sup>	4.13	4.03

<sup>1)</sup> In 9) durch Druckfehler 3 Å verzeichnet.

Im folgenden soll nun noch kurz auf eine frühere Untersuchung an Cetylpalmitat eingegangen werden, weil dort ein ganz analoger Krystallbau vorhanden ist. Die für den Cetylester der Palmitinsäure aufgestellte Ebenenstatistik führte zur Raumgruppe C<sub>2h</sub><sup>5</sup>, wobei aber die Aufstellung nach P<sub>2</sub><sub>1</sub>/a im Hinblick auf die beobachteten, sehr schwachen (h0l)-Interferenzen nicht weiter diskutiert wurde<sup>7)</sup>. Neu angestellte Intensitätsrechnungen führten jedoch zu dem Schluß, daß, wie im vorliegenden Fall, die Aufstellung der Raumgruppe nach P<sub>2</sub><sub>1</sub>/a gegenüber der nach P<sub>2</sub><sub>1</sub>/c vorzuziehen ist und die (h0l)-Interferenzen zur Diskussion einer Verschiebung der Gitterhälften herangezogen werden können. Die Ergebnisse der neuen Aufstellung sollen später mit der Erledigung früher aufgeworfener Fragen, die sich mit der Lage des Carbonylsauerstoffs befassen, mitgeteilt werden.

Nach der eingangs erwähnten Regel über den Bau krystallisierter *n*-Paraffine wäre für den Dicytläther eine rhombische Struktur mit großer Translation in der Molekülrichtung (2 Moleküle hintereinander) zu erwarten gewesen. Diese Vorhersage hat sich jedoch nicht im vollen Umfange erfüllt

<sup>23)</sup> A. Lüttringhaus u. R. Kohlhaas, B. 72, 907 [1939].

und wurde nach den Erfahrungen bei der Untersuchung des Cetylpalmitats und des *n*-Triakontans (gerade Anzahl C-Atome, rhombisch und nicht monoklin, große Translation in Richtung der Molekülachse) auch nicht als wahrscheinlich angesehen. Hiernach ist sicher, daß ein so einfacher Zusammenhang zwischen dem Bau geradzähliger und ungeradzähliger *n*-Paraffine, wie er von A. Müller im Anschluß an seine Untersuchung des *n*-Nonakosans vermutet wurde, nicht bestehen kann und nach den bisherigen Ergebnissen über das Bestehen polymorpher Modifikationen, die gerade bei den langkettigen aliphatischen Verbindungen so häufig und bei dem Aufstellen einer Regel zu berücksichtigen sind, auch nicht wahrscheinlich ist.

Zum Schluß danke ich Hrn. Prof. Dr. P. A. Thiessen für die Förderung dieser Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Hilfsmitteln.

### 37. Martin Schenck und Johannes Reschke: Über das Verhalten von Isonitroso- und Isonitroverbindungen unter den Bedingungen der van Slykeschen Aminostickstoffbestimmung.

[Aus d. Physiol.-chem. Abteil. d. Veterinär-physiol. Instituts d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 9. Februar 1940.)

Die aus Cholsäure durch eine Reihe von Umwandlungen erhaltliche Nitroketo-lactamtricarbonsäure  $C_{24}H_{34}N_2O_{10}$  (I,  $\alpha$ -Säure) wird durch heiße 90-proz. Schwefelsäure zu einer isomeren Verbindung ( $\beta$ -Säure) umgelagert, der sehr wahrscheinlich das Symbol II zukommt, das in Ring B die anhydridartige Vereinigung einer Hydroxamsäuregruppe mit einer Carboxylgruppe aufweist (u. U. könnte diese Vereinigung auch die Gestalt:  $—C(:NOH) —O—CO—$  haben<sup>1)</sup>). Durch alkal. Permanganatlösung von Raumtemperatur wird die  $\beta$ -Säure im Gegensatz zur  $\alpha$ -Säure unter Entwicklung eines farblosen Gases, das im wesentlichen aus Stickstoff besteht, oxydiert<sup>2)</sup>. Auch Verbindungen mit freier Hydroxamsäuregruppe zeigen unter den gleichen Bedingungen eine Gasentbindung, und zwar besteht das Gas in je nach der Art der geprüften Hydroxamsäure wechselndem Verhältnis aus Stickstoff und Stickoxydul, dergestalt, daß das letztere auch ganz überwiegen kann und ihm nur wenig Stickstoff beigemischt ist<sup>3)</sup>. Auch aus der  $\beta$ -Säure dürfte neben Stickstoff etwas Stickoxydul gebildet werden, das aber in der alkal. Permanganatlösung gelöst bleibt. Wie die Gasbildung aus Hydroxamsäuren zu erklären ist, muß dahingestellt bleiben, ein Erklärungsversuch ist an anderer Stelle gegeben worden<sup>3)</sup>. Da auch Hydroxylamin-hydrochlorid durch alkal. Permanganatlösung unter Bildung von  $N_2$  und  $N_2O$  zersetzt wird, hätte man daran denken können, daß die Hydroxamsäuren zunächst Hydroxylamin abspalten, das dann die Gase liefert. Das ist aber offenbar nicht der Fall, denn keine der bisher geprüften Hydroxamsäuren ließ bei Raumtemperatur eine Abspaltung von Hydroxylamin durch Lauge erkennen (negativer Ausfall

<sup>1)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **248**, 174 [1937].

<sup>2)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **253**, 244 [1938].

<sup>3)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **262**, 47 [1939]; M. Schenck u. L. Wolf, B. **73**, 25 [1940].