

hydrierungsprodukt erhielten wir 265 mg (85% der Theorie) eines Pikrates vom Smp. 197°, welches mit dem Chinolin-pikrat keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

trans-Dekahydro-chinolin (VIb).

600 mg Bz-Tetrahydro-chinolin wurden mit 5 g Natrium und 60 cm³ absolutem Alkohol in der Siedehitze reduziert. Nach der Aufarbeitung erhielt man 630 mg (80% der Theorie) des Hydrochlorids der reduzierten Base. Das Hydrochlorid wurde in 2 cm³ Wasser und 10 cm³ Äther mit 500 mg Benzoylchlorid und 360 mg Kaliumhydroxyd benzoiliert. Aus dem N-Benzoyl-Derivat (650 mg) konnte durch chromatographische Analyse an 26 g Aluminiumoxyd (Aktivität I) nur das niedrig schmelzende N-Benzoyl-Derivat der trans-Form erhalten werden. Dieses wurde mit 10 cm³ konz. Salzsäure 10 Stunden am Rückfluss verseift. Nach Entfernung der gebildeten Benzoe-säure durch Ausschütteln mit Äther und Eindampfen der wässrigen Lösung im Vakuum blieb das Hydrochlorid des trans-Dekahydro-chinolins vom Smp. 286—287,5° zurück¹⁾. Zur Analyse wurde aus Alkohol-Äther umgelöst und bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet.

3,675 mg Subst. gaben 8,263 mg CO₂ und 3,343 mg H₂O

C ₉ H ₁₃ NCl	Ber. C 61,52	H 10,33%
	Gef. „ 61,36	„ 10,18%

Über die Beständigkeit von cis-Dekahydro-chinolin gegenüber Salzsäure.

a) 200 mg eines nach *W. Hückel* und *F. Stepf*²⁾ durch Verseifung des N-Benzoyl-Derivates bei 130° mit konz. Salzsäure hergestellten cis-Dekahydro-chinolins wurden benzoiliert. Das erhaltene rohe N-Benzoyl-Derivat schmolz bei 95—96°.

b) 500 mg desselben cis-Dekahydro-chinolins wurden 18 Stunden mit 5 cm³ konz. Salzsäure am Rückfluss gekocht und das Produkt wieder in das N-Benzoyl-Derivat übergeführt. Das rohe N-Benzoyl-Derivat besass einen Smp. von 94—95°.

c) 500 mg cis-Dekahydro-chinolin wurden 48 Stunden mit 5 cm³ konz. Salzsäure im Einschussrohr auf 160° erhitzt. Auch hier konnte nur das N-Benzoyl-cis-dekahydro-chinolin mit dem Smp. 92—93° (ohne Umlösen) erhalten werden.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt.

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

216. Zur Krystalstruktur des p,p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan

von *H. Wild* und *E. Brandenberger*.

(31. X. 45.)

Eine kurze Notiz von *G. L. Clark* und *F. W. Cagle jr.*³⁾, welche uns erst jetzt bekannt wurde, veranlasst uns, heute bereits die Ergebnisse unserer bisherigen Untersuchungen zur Krystalstruktur des p,p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthans mitzuteilen, um so mehr, als sich unsere Befunde mit denjenigen der amerikanischen Forscher nicht vollkommen decken.

¹⁾ *W. Hückel* und *F. Stepf*, *A.* **453**, 167 (1927) geben den Smp. 275° an.

²⁾ *A.* **453**, 163, 174, 176 (1927); das N-Benzoyl-Derivat der cis-Verbindung schmilzt bei 96°, dasjenige der trans-Verbindung bei 56°.

³⁾ *Sci.* **101**, 465 (1945).

Gute Krystalle des p,p' -Dichlordiphenyl-trichlor-äthans von ausgesprochen pseudohexagonalem Aussehen wurden durch Krystallisation aus Alkohol unter sehr langsamer Abkühlung erhalten (siehe Tafel I, Bild 1 und 2). Die goniometrische Vermessung der gut reflektierenden Krystalle, welche neben einem Pinakoid zwei Prismen und eine Pyramide erkennen lassen, ergab mit der Pyramide als Einheitsfläche das Achsenverhältnis $a:b:c = 1,91_{43}:1:0,79_{54}$. Die beobachteten Formen erhalten dann die Symbole $a(100)$, $n(110)$, $m(210)$ neben $p(111)$. Die folgende Tabelle enthält zum Vergleich die beobachteten und berechneten Winkelwerte.

Tabelle.

Form	Symbol	Positionen			
		gemessene Mittelwerte		berechnet	
		φ	ϱ	φ	ϱ
a	$\langle 100 \rangle$	90° 02'	90° 00'	90° 00'	90° 00'
m	$\langle 210 \rangle$	46° 20'	90° 00'	46° 15'	90° 00'
n	$\langle 110 \rangle$	27° 32'	90° 00'	27° 35'	90° 00'
p	$\langle 111 \rangle$	27° 30'	41° 53'	27° 35'	41° 53'

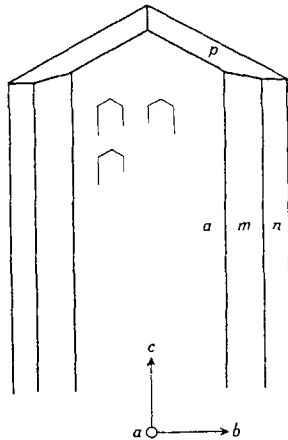


Fig. 1.

p,p' -Dichlordiphenyl-trichlor-äthan krystallisiert somit im orthorhombischen System. Ätzfiguren auf dem Pinakoid a, erhalten durch Anätzen mit Benzol oder Alkohol, haben ausgesprochen monosymmetrischen Charakter (siehe Fig. 1), was die polare Natur der c -Achse, wie sie bereits in der Morphologie der Krystalle zum Ausdruck kommt, bestätigt. p,p' -Dichlordiphenyl-trichlor-äthan ist somit der Krystallklasse C_{2v} (orthorhombische Hemimorphie) zuzuzählen. In Übereinstimmung mit diesen Feststellungen weisen die Krystalle

im Polarisationsmikroskop parallel c gerade Auslöschung auf; sie sind überdies durch eine beträchtliche Doppelbrechung gekennzeichnet¹⁾.

Für die krystalstrukturelle Untersuchung der Verbindung wurden die folgenden Röntgendiagramme angefertigt: Drehkrystall-Aufnahmen um die Richtung der c -Achse (Nadelachse), der b - und der a -Achse, sodann Goniometer-Diagramme vom Äquator der drei Drehkrystall-Aufnahmen, also von den Interferenzen ($hk0$), ($h0l$) und ($0kl$), und schliesslich eine *Laue*-Aufnahme senkrecht zum Pinakoid a . Dabei zeigte sich, dass die Krystalle infolge innerer Verwachsungen, möglicherweise auch *Zwillingsbildungen*, häufig nur scheinbare Einkrystalle darstellen, so dass es einer besonderen Auswahl bedurfte, um für die Röntgenaufnahmen geeignete Krystalle auszuwählen.

Die Vermessung der Röntgendiagramme führte auf die folgenden Werte der Gitterkonstanten:

$$a = 19,20 \text{ \AA. E.}, \quad b = 10,00 \text{ \AA. E.}, \quad c = 7,84 \text{ \AA. E.}$$

und damit auf das röntgenometrische Achsenverhältnis $a_0:b_0:c_0 = 1,92:1:0,78$ in guter Übereinstimmung mit dem goniometrisch ermittelten $a:b:c$ und den von *G. L. Clark* und *F. W. Cagle jr.* gefundenen Grössen der Gitterkonstanten (ihre Werte lauten:

$$a = 19,25 \text{ \AA. E.}, \quad b = 10,04 \text{ \AA. E.}, \quad c = 7,73 \text{ \AA. E.}).$$

Aus dem Elementarvolumen $V = 1504 \text{ \AA. E.}^3$, der Dichte 1,54 (bestimmt nach der Schwebemethode in ZnCl_2 -Lösung) und dem Molekulargewicht von 354,4 berechnet sich die Zahl der Molekel pro Elementarzelle zu $z = 3,96$, also gleich vier. Im Gegensatz dazu geben *G. L. Clark* und *F. W. Cagle jr.* an, es enthalte die Elementarzelle nur zwei Molekel, wobei sie sich auf einen offensichtlich unzutreffenden Dichtewert von ungefähr 1,0 stützen.

Die *Laue*-Aufnahme senkrecht zu (100) bestätigte zunächst die orthorhombische Symmetrie der Krystalle; desgleichen die Goniometeraufnahmen der Reflexe ($hk0$), ($h0l$) und ($0kl$), sowohl nach der symmetrischen Anordnung der Reflexe, als auch nach den Abständen der Symmetrielinien, die in jedem Falle einem Winkel von 90° entsprechen. Aus den Goniometer-Aufnahmen lassen sich an Auslöschungen feststellen:

($h0l$) nur mit $l = 2n$ und ($0kl$) nur mit $k = 2n$ vorhanden.

Die Zone ($hk0$) lässt dagegen kein Auslöschungsgesetz wahrnehmen, wie auch integrale Auslöschungen nach (hkl) fehlen. Es liegt somit der Krystallstruktur des p, p' -Dichlordiphenyl-trichlor-äthan das orthorhombische Gitter P mit einfach primitiver Zelle und als wahrscheinliches Raumsystem die Raumgruppe C_{2v}^5 — Pbc zugrunde. Als mögliche Raumsysteme kommen die Raumgruppen C_{2v}^1 , C_{2v}^2 , C_{2v}^4 in Frage.

¹⁾ In Übereinstimmung damit findet *E. L. Gooden*, *Am. Soc.* **67**, 1616 (1945), für $n_x = 1,618$, $n_\beta = 1,626$ und $n_\gamma = 1,755$ (D Linie) ($n_\beta \parallel$ unserer c -Achse), optisch positiv.

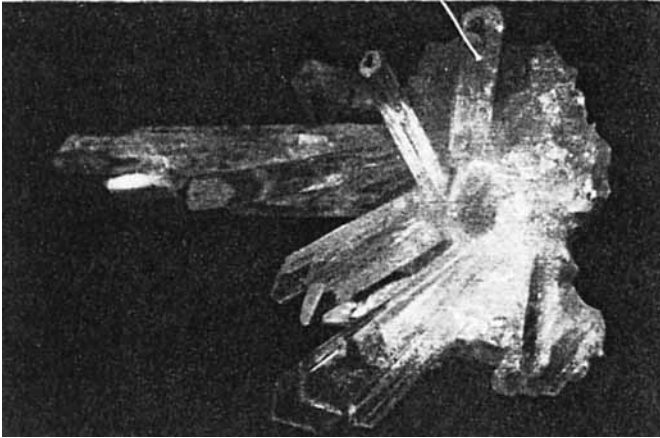
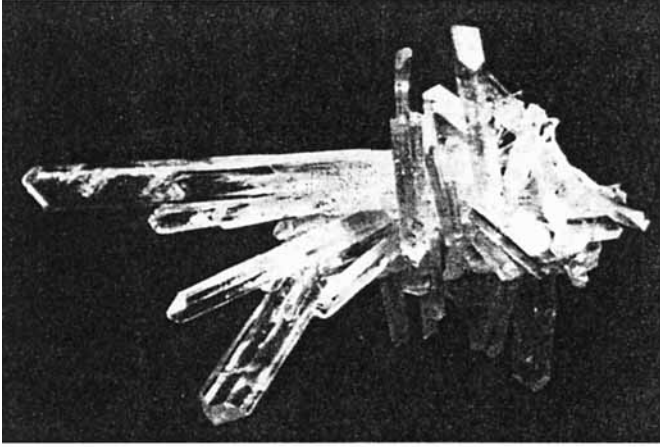


Bild 1 und 2: *p, p'*-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan-Krystalle aus Äthylalkohol.
Doppelte natürliche Grösse.

Der Krystall enthält also parallel zur *c*-Achse eine Schar 2-zähliger Schraubenachsen, senkrecht zur *a*-Achse Gleitspiegelebenen mit der Translation $\frac{1}{2}b$ und senkrecht zur *b*-Achse Gleitspiegelebenen mit der Translation gleich der halben *c*-Achse.

Die Raumgruppe C_{2v}^5 enthält lediglich allgemeine Punktlagen von der Zähligkeit vier, und zwar lauten die zusammengehörigen Koordinatenwerte bei der Aufstellung *Pbc*:

$$x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z; x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, z.$$

Da in der Elementarzelle eben 4 Molekel unterzubringen sind, werden von den Molekelschwerpunkten gerade die Lagen eines derartigen Gitterkomplexes besetzt. Die Tatsache, dass die Reflexe (020) und (700) zu den stärksten gehören, macht zunächst für einen Teil der Chloratome die Koordinaten $x = \frac{1}{7}, \frac{2}{7} \dots y = 0, \frac{1}{2}$ wahrscheinlich.

Eine Analyse der Struktur nach der Methode von *Patterson*, ausgeführt für die Basisebene (001), ergab das Bild der Fig. 2.

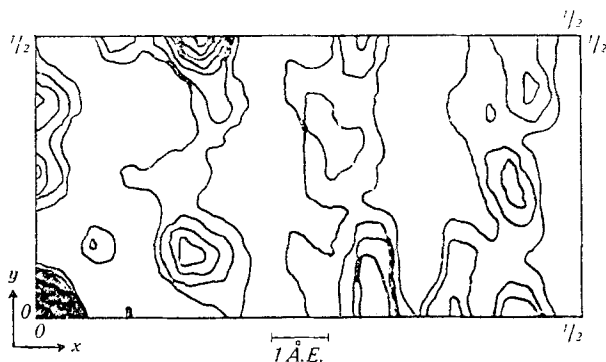


Fig. 2.

Patterson-Analyse proj. auf (001).

Entsprechende Projektionen auf die Ebenen (100) oder (010) sind nicht berechenbar, da diesen das Symmetriezentrum fehlt.

Die Intensitäten aller Reflexe (*hk*0) wurden mit einem *Moll*-schen Mikrophotometer vermessen und daraus durch Korrektur mit dem *Lorentz*-Faktor die F^2 (*hk*0)-Werte abgeschätzt.

Da die Chloratome ungefähr dreimal so stark streuen wie die Kohlenstoffatome, ist zu erwarten, dass in der *Patterson*-Analyse in erster Linie die Abstände unter den Chloratomen zum Ausdruck kommen. In Berücksichtigung dieses Umstandes halten wir auf Grund der *Patterson*-Analyse die in Fig. 3 dargestellte Anordnung der Cl-Atome für wahrscheinlich.

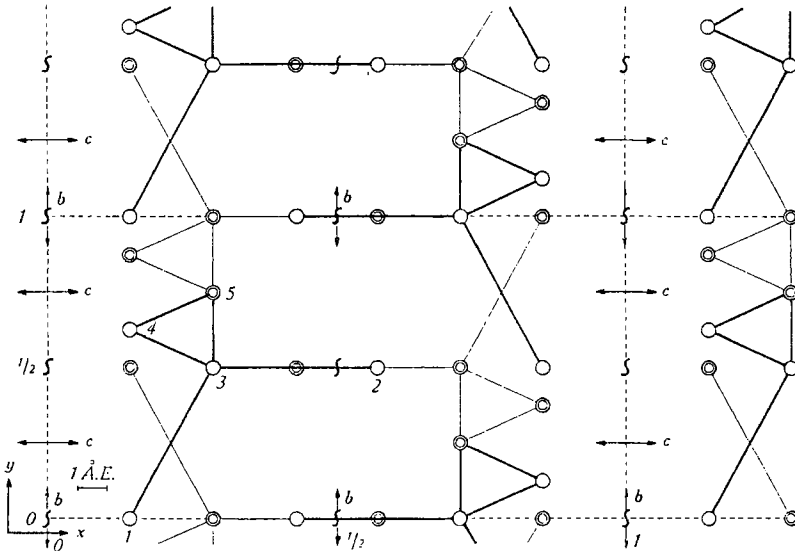


Fig. 3.

Proj. der Cl-Atome auf (001). Cl-Atome derselben Molekel sind durch Striche verbunden. Die dünn ausgezogenen Molekel liegen in einer Schicht $\frac{1}{2}c$ höher als die dick ausgezogenen.

Die (x, y)-Koordinaten der 20 Chlor-Atome, die sich auf fünf verschiedene Punktlagen verteilen, lauten dann:

$\frac{1}{7}, 0, z_1$	$\frac{4}{7}, \frac{1}{2}, z_2$	$\frac{2}{7}, \frac{1}{2}, z_3$	$\frac{1}{7}, \frac{5}{8}, z_4$	$\frac{2}{7}, \frac{3}{4}, z_5$
$\frac{1}{7}, 0, \frac{1}{2} + z_1$	$\frac{4}{7}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z_2$	$\frac{2}{7}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z_3$	$\frac{1}{7}, \frac{5}{8}, \frac{1}{2} + z_4$	$\frac{2}{7}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} + z_5$
$\frac{1}{7}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z_1$	$\frac{4}{7}, 0, \frac{1}{2} + z_2$	$\frac{2}{7}, 0, \frac{1}{2} + z_3$	$\frac{1}{7}, \frac{1}{8}, \frac{1}{2} + z_4$	$\frac{2}{7}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} + z_5$
$\frac{1}{7}, \frac{1}{2}, z_1$	$\frac{4}{7}, 0, z_2$	$\frac{2}{7}, 0, z_3$	$\frac{1}{7}, \frac{1}{8}, z_4$	$\frac{2}{7}, \frac{1}{4}, z_5$
Atome 1.	2.	3.	4.	5.

Die Projektionen der Atome 1, 2, 3 bilden ein pseudohexagonales Netz; seine Elementarrichtungen erscheinen im Bild der Patterson-Analyse als die beiden Vektoren mit dem grössten Gewicht.

Über die Koordinaten z_1, z_2, z_3, z_4, z_5 können nähere Angaben noch nicht gemacht werden; es ist jedoch wahrscheinlich, dass sie unter sich mehr oder weniger verschieden sein werden.

Die Lage der Kohlenstoffatome wird naturgemäss durch die auf chemischem Weg erschlossene Struktur der Molekel weitgehend festgelegt. Die röntgenographische Untersuchung vermag nicht ohne weiteres eine genauere Lokalisierung auch der C-Atome zu treffen; so sind im besondern für die Stellung der Ebenen der Benzolkerne nach wie vor verschiedene Lagen möglich.

Wir danken Herrn Prof. Dr. R. L. Parker (Zürich) für die makroskopische Vermessung der Krystalle und Herrn Prof. Dr. E. Miescher (Basel) für die Erlaubnis zur Benützung seines Mikrophotometers.

Zusammenfassung.

1. *p,p'*-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan kristallisiert in der orthorhombisch-hemimorphen Klasse C_{2v} und zwar mit C_{2v}^5 —Pbc als wahrscheinlichem Raumsystem.

2. Die Elementarzelle mit den Dimensionen $a = 19,2$ Å.E., $b = 10,00$ Å.E. und $c = 7,84$ Å.E., enthält vier Molekel (Dichte der Verbindung: 1,54).

3. Auf Grund einer *Patterson*-Analyse nach (001) lässt sich für die *x*- und *y*-Koordinaten der Chloratome ein Vorschlag machen.

Wissenschaftliche Laboratorien der Firma *J. R. Geigy A.G.*, Basel, Laboratorium für technische Röntgenographie und Feinstrukturuntersuchung an der E.M.P.A. und am Mineralog. Institut der E.T.H., Zürich.

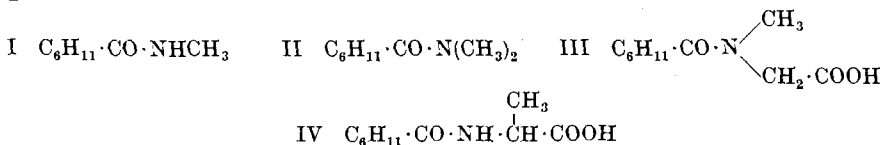
217. Zur Dehydrierung der Hexahydro-benzoessäure im Tierkörper

von Karl Bernhard und Henriette Caffisch-Weill.

(31. X. 45.)

Die nahen chemischen Beziehungen zwischen Sterinen, Gallensäuren, Sexualhormonen und gewissen cancerogen wirkenden polycyclischen Kohlenwasserstoffen lassen an die Möglichkeit des Überganges hydrierter in dehydrierte Ringsysteme *in vivo* denken. Im Tierkörper stattfindende Dehydrierungen des Sterans sind sehr wahrscheinlich.

Wir haben in früheren Versuchen¹⁾ das Schicksal einer Reihe einfacher hydrocyclischer Verbindungen im tierischen Organismus (Hund) geprüft. Eine Aromatisierung des Cyclohexanringes konnte für die Hexahydro-benzoe- und für die Hexahydro-*m*-toluylsäure gezeigt werden. Diese Dehydrierung erwies sich abhängig vom Vorhandensein oder von der Entstehung einer am Ring befindlichen freien Carboxylgruppe und von deren Stellung zu gewissen anderen Substituenten. *N*-Methyl-hexahydro-benzamid (I); *N*-Dimethyl-hexahydro-benzamid (II) und Hexahydro-hippursäure gehen in Benzoessäure über, während Hexahydro-benzoyl-sarkosin (III) und Hexahydro-benzoylalanin (IV) nach subcutanen Gaben unverändert ausgeschieden werden.



¹⁾ K Bernhard, Z. physiol. Ch. **248**, 256 (1937).