

fructose-phenylosazon (VII) ergab keine Depression; dagegen zeigte die Mischprobe mit 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon (V) vom Smp. 179–180° eine deutliche Depression (ca. 8–12°).

Das aus Methanol umkristallisierte 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosazon wurde zur Analyse 24 Std. bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

3,627 mg Subst. gaben 8,449 mg CO₂ und 1,913 mg H₂O

3,080 mg Subst. gaben 0,466 cm³ N₂ (20°, 707 mm)

C₁₈H₂₀O₃N₄ Ber. C 63,51 H 5,92 N 16,46%

Gef. „ 63,58 „ 5,90 „ 16,40%

$[\alpha]_D = -148^\circ$ (c = 0,6 in Methanol)

Die Mikroanalysen wurden von Herrn *W. Manser* (ETH.) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Bei genauerer Untersuchung der nach *Diels* vorgenommenen Wasserabspaltung aus D-Fructose-phenylosazon (II) gelang es, neben dem *Diels*-Anhydro-osazon V (= 3,6-Anhydro-D-psicose-phenyl-osazon), das am C-Atom 3 epimere 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosazon (VI) zu isolieren. Die Trennung der epimeren Triazole IX und XI ist einfacher durchzuführen. Die Wasserabspaltung aus D-Fructose-triazol nimmt denselben Verlauf und führt zum gleichen Epimeren-Paar (IX und XI). Die voraussichtlich bestehenden Zusammenhänge beim Übergang von Hexosazonen in die *Diels*-Anhydro-osazone sind im Formelschema wiedergegeben.

Imperial College of Science and Technology,
Org. Chem. Dept., London SW 7.

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

125. Welkstoffe und Antibiotika.

14. Mitteilung¹⁾.

Röntgenographische Bestimmung des Molekulargewichtes von Lycomarasmin

von *Pl. A. Plattner*, *Hs. H. Günthard* und *A. Boller* ²⁾.

(14. III. 52.)

Das grosse Interesse, welches die Aufklärung³⁾ der Konstitution des Welkstoffes Lycomarasmin beansprucht, gab schon mehrfach Veranlassung zur Bestimmung des Molekulargewichtes dieser Substanz.

¹⁾ 13. Mitt., *Helv.* **32**, 1752 (1949).

²⁾ Abschnitt aus der Diss. von *A. Boller*, ETH. 1951.

³⁾ *Pl. A. Plattner & N. Clauson-Kaas*, *Helv.* **28**, 188 (1945); *Exper.* **1**, 195 (1945); *Pl. A. Plattner, N. Clauson-Kaas, A. Boller & U. Nager*, *Helv.* **31**, 860 (1948).

Die einzige bisher erfolgreiche Bestimmung wurde indirekt durch Messung des Diffusionskoeffizienten in wässriger Lösung vorgenommen¹⁾.

Im Laufe unserer Untersuchungen konnten wir ein gut kristallisierendes Kupfer(II)-Salz des Lycomarasmins herstellen²⁾. Dieses schien für eine röntgenographische Bestimmung des Molekulargewichtes geeignet, und wir möchten im folgenden die Resultate derselben mitteilen.

Experimentelles.

1. Herstellung eines Kupfersalzes des Lycomarasmins. Das Salz wurde nach dem früher beschriebenen²⁾ Verfahren durch Umsatz von Lycomarasmin mit Kupfer(II)-sulfat und Bariumhydroxyd gewonnen und zur Züchtung gut ausgebildeter Individuen einmal aus Wasser langsam auskristallisieren gelassen. Die Analyse stimmt auf die Formel $C_9H_{13}O_7N_3Cu.H_2O$.

2. Bestimmung der kristallographischen und röntgenographischen Eigenschaften des Kupfersalzes. Auf einem Zweikreis-Goniometer³⁾ wurden die Winkel zwischen den Flächen der Wachstumsformen gemessen und morphologisch die Kristallklasse bestimmt. Für die Ermittlung der Abmessungen der Elementarzelle, der Raumgruppe und der Kristallklasse wurden Drehkristall- und Goniometer-Aufnahmen (auf einem *Weissenberg*-Goniometer, 68,2 mm Kameraradius, Co-K α - und K β -Strahlung) hergestellt⁴⁾. Die Indizierung der Diagramme wurde numerisch, aber ohne Ausgleichsrechnung, vorgenommen. Bei der Ermittlung der Konstanten der quadratischen Form wurde nicht auf $\delta = 90^\circ$ extrapoliert, und die Zentrierungsfehler und die endliche Dicke des Kristalls und des Filmes wurden nicht berücksichtigt. Das Goniometer wurde nicht mit Kochsalz-Kristallen geeicht, und es wurden keinerlei Korrekturen wegen Extinctionen angebracht.

3. Bestimmung der Dichte des Kupfersalzes. Zur Bestimmung der Dichte wurde die Schwebemethode⁵⁾ angewandt; als Einbettungsflüssigkeit diente ein Gemisch von Äthylenbromid und Tetrachloräthan.

Resultate.

1. Kristallographische Eigenschaften.

Wachstumsformen:

$\langle 011 \rangle$	Prisma I. Stellung
$\langle 110 \rangle$	Prisma III. Stellung
$\langle 010 \rangle$	seitl. Hauptpinakoid

Flächenwinkel:

Flächenpaar	(110), ($\bar{1}10$)	(110), (010)	(011), ($0\bar{1}1$)	(011), (010)
Eingeschlossener Winkel	70° 08'	54° 56'	51° 11'	64° 15'

Die aus diesen Flächenwinkeln abgeleiteten Achsenabschnitts-Verhältnisse sind zusammen mit den röntgenographisch gemessenen in Tab. 1 wiedergegeben.

¹⁾ Dr. K. Pedersen, Upsala, Privatmitteilung.

²⁾ Pl. A. Plattner, N. Clavson-Kaas, A. Boller & U. Nager, *Helv.* **31**, 860 (1948).

³⁾ Wir danken auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Dr. R. L. Parker vom mineralogischen Institut der ETH für die Erlaubnis zur Benützung eines seiner Instrumente.

⁴⁾ Hrn. Prof. Dr. E. Brandenberger danken wir für die Ratschläge und die Erlaubnis zur Benützung der Apparaturen des röntgenographischen Instituts der ETH.

⁵⁾ J. D. Bernal & M. D. Crowfoot, *Nature* **134**, 809 (1934).

Die Wachstumsform zeigt somit als (maximale) Symmetrie D_{2n} . Auf den natürlichen Flächen $\langle 011 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ konnten deutlich Anzeichen der Flächensymmetrie C_s gefunden werden.

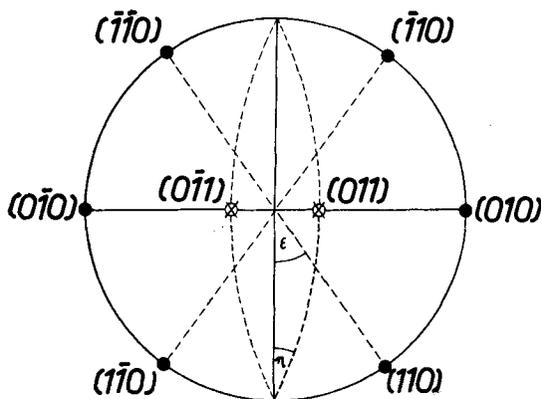


Fig. 1.

2. Röntgenographische Eigenschaften.

a) Drehkristallaufnahmen.

Drehachse	Gitterkonstante aus		Mittelwert
	α -Reflexen	β -Reflexen	
[100]	7,39 Å	7,33 Å	7,36 Å
[010]	10,67 Å	10,60 Å	10,64 Å
[001]	21,63 Å	21,54 Å	21,58 Å

Volumen der Elementarzelle; $V = 1689,4 \text{ \AA}^3$.

b) Goniometeraufnahmen.

Konstanten der quadratischen Form¹⁾ (Mittelwerte, berechnet aus den α -Reflexen):

$$A = 14,985; B = 7,118; C = 1,733.$$

Gitterkonstanten (berechnet aus den Konstanten der quadratischen Form):

Drehachse . . .	[100]	[010]	[001]
Gitterkonstante .	7,30 Å	10,59 Å	21,46 Å

Volumen der Elementarzelle $V = 1658,7 \text{ \AA}^3$.

Da auf den Goniometeraufnahmen bisher keinerlei systematische, zonale oder serielle Auslöschungen beobachtet werden konnten²⁾, ist anzunehmen, dass sich die Teilchen im Elementarkörper in allgemeiner Lage (mit der Zähligkeit 8) befinden.

¹⁾ $10^3 \cdot \sin^2 \theta = 10^3 \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) = A \cdot h^2 + B \cdot k^2 + C \cdot l^2$.

²⁾ Die Intensität der Reflexe dürfte weitgehend durch die Lage der relativ stark streuenden Cu^{++} -Ionen bestimmt werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass sich auch das Anion in allgemeiner Lage befindet.

Wahrscheinliche Raumgruppe: $D_{2h}^1 - P_{mmm}^1$.

In der Tab. 1 sind die kristallographisch und röntgenographisch ermittelten Achsenverhältnisse zusammengestellt:

Tabelle 1.

Achsenabschnitte	a:b	b:c	c:a
kristallographisch	0,700:1	0,487:1	1:0,341
röntgenographisch } Drehkrist.-Aufn. .	0,692:1	0,493:1	1:0,341
	Goniometer-Aufn.	0,689:1	0,493:1

Wegen

$$s \cdot M = V \cdot \rho \quad (M = \text{Molmasse g/Mol; } \rho = \text{Dichte g/cm}^3)$$

folgt für M:

	Dichte ρ		Mol.-Gewicht M	Formelgewicht
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
Goniometer-Aufnahmen	1,737	1,721	366,7	356,8
Drehkristall-Aufnahmen		1,690	360,1	—

Auf Grund dieser Resultate muss angenommen werden, dass Lycomarasmin die Bruttoformel $C_9H_{15}O_7N_3$ besitzt. Dies steht in Einklang mit dem aus Diffusionsmessungen erhaltenen Molekulargewicht.

Zusammenfassung.

Die röntgenographische Untersuchung des Kupfersalzes von Lycomarasmin ergab für diesen Welkstoff das Molekulargewicht und die Bruttoformel $C_9H_{15}O_7N_3$. Das Resultat stimmt mit dem durch Messung des Diffusionskoeffizienten bestimmten Molekulargewicht überein.

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

¹⁾ Dies stützt sich auf die Annahme, dass es sich gemäss der kristallographischen Untersuchung um die Kristallklasse D_{2h} handelt. Wenn an Stelle von D_{2h} nur eine Untergruppe hiervon, C_{2v} oder D_2 realisiert wäre, die röntgenographisch von D_{2h} nicht zu unterscheiden sind, so wären nur Punkte der Zähligkeit 4 (ohne Symmetrieforderung) besetzt, und dies würde auf die Bruttoformel $(C_9H_{13}O_7N_3Cu, H_2O)_2$ führen. Daher kommt dem Vorhandensein einer deutlich beobachtbaren Flächensymmetrie C_3 auf $\langle 011 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ zur Bestimmung der Kristallklasse eine grosse Bedeutung zu.