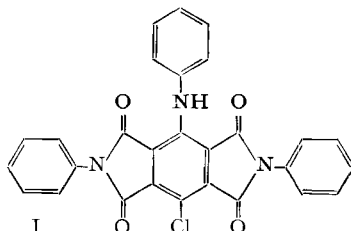


53. Kristallographische Daten für das vermutliche 1-Anilino-4-chlor-pyromellitsäure-di-phenylimid

von J. D. Dunitz, H. C. Mez, H. Hopff und B. K. Manukian

(11. I. 61)

Bei der RÖNTGEN-Bestimmung des Molekulargewichts des vermutlichen 1-Anilino-4-chlor-pyromellitsäure-di-phenylimids (I) wurden interessante Auslöschungsgesetze beobachtet.



Ein Teil dieser Messresultate wurde bereits von HOPFF & MANUKIAN¹⁾ zitiert, ist aber wegen eines Missverständnisses nicht richtig interpretiert worden. Zur Aufklärung des Sachverhalts und wegen des kristallographischen Interesses sollen in dieser Mitteilung unsere Beobachtungen eingehender beschrieben und diskutiert werden.

Die Kristalle, die durchwegs verzwilligt sind, liefern RÖNTGEN-Diagramme von orthorhombischer Symmetrie. Die Reflexionen sind unscharf, weshalb es nicht möglich ist, die Zellkonstanten genau zu messen. Die Beobachtungen ergeben:

$$a = 14,7 \pm 0,1 \text{ \AA}, \quad b = 12,3 \pm 0,1 \text{ \AA}, \quad c = 26,6 \pm 0,1 \text{ \AA}, \quad V = 4810 \pm 70 \text{ \AA}^3, \\ D_m = 1,4, \quad \text{M.G.} = 511 \pm 15 \text{ (494 berechnet für I mit } Z = 8).$$

Folgende Auswahlregeln wurden beobachtet:

- (1) hkl : $h + k = 2n$.
- (2) $hk0$: $h = 2n$ ($k = 2n$).
- (3) hkl : Wenn $h = 2n$ ($k = 2n$), dann $h + k + 2l = 4n$.

Die Bedingungen (1) und (2) weisen auf eine C-Flächenzentrierung und eine Gleitspiegelebene normal zu c mit Gleitkomponenten parallel a (und b) hin. Bedingung (3) ist ein Beispiel einer Pseudo-Auswahlregel²⁾.

Die einfachste orthorhombische Raumgruppe, welche den Bedingungen (1) und (2) genügt, ist $C2mb$ (C_{2v}^{15} ; Nr. 39)³⁾ mit 8 allgemeinen Punktlagen pro Einheitszelle:

$$(0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0) + \quad x, y, z; \quad x, -y, -z; \quad x, 1/2 + y, -z; \quad x, 1/2 - y, z;$$

Zur Erklärung der Bedingung (3) in dieser Raumgruppe sind noch weitere (Pseudo-)Gitterpunkte nötig. Diesen können folgende Koordinaten zugewiesen werden:

$$(0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0) + \quad 1/4 + x, 1/4 + y, 1/2 + z; \quad 1/4 + x, 3/4 - y, 1/2 - z; \\ 1/4 + x, 3/4 + y, 1/2 - z; \quad 1/4 + x, 1/4 - y, 1/2 + z.$$

Das Gesamtbild dieser Anordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich.

¹⁾ H. HOPFF & B. K. MANUKIAN, *Helv.* **43**, 1645 (1960).

²⁾ A. NIGGLI, *Z. Kristallogr.* **111**, 283 (1959).

³⁾ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. I, Kynoch Press, London 1952.

Beim Versuch, aus den vorliegenden 16 Bausteinen 8 Molekeln zusammenzusetzen, entstehen 2 Arten von Molekeln, und zwar 4 mit einer Spiegelebene und 4 mit einer zweizähligen Drehachse. Die Spiegelebene muss senkrecht zu a (oder b) liegen. Die Molekel (I) kann aber offensichtlich als einziges Symmetrieelement eine Spiegelebene besitzen, die überdies wegen der Achsenlängen nur senkrecht zu c liegen könnte. Somit ist es nicht möglich, die beobachteten Auslöschungen unter Annahme der Raumgruppe $C2mb$ zu erklären, bei gleichzeitiger Annahme von 8 Molekeln vom Typ (I) pro Einheitszelle.

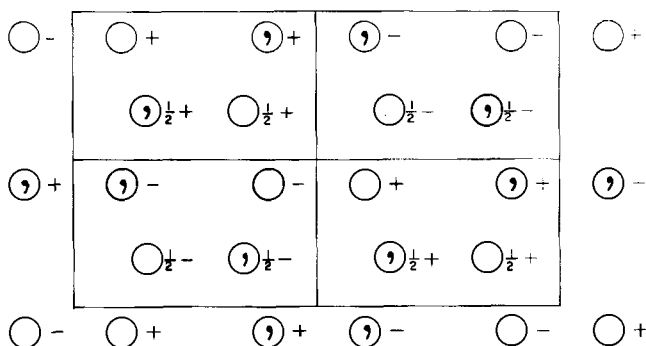


Fig. 1. Orthorhombische Anordnung von 16 allgemeinen Punktlagen (Raumgruppe $C2mb$), welche allen Auswahlregeln genügt

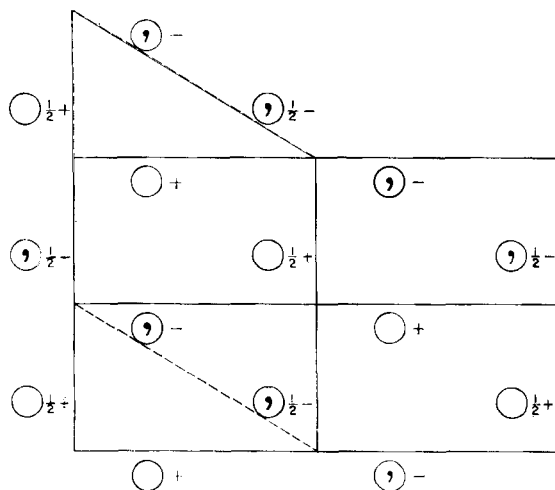


Fig. 2. Monokline Anordnung von 8 allgemeinen Punktlagen (Raumgruppe Bb), welche allen Auswahlregeln genügt

Andererseits kommt eine Erklärung mit 16 Molekeln pro Einheitszelle nicht in Frage, da eine Molekel mit dem halben Gewicht von (I) aus chemischen Gründen ausgeschlossen werden muss.

Die orthorhombischen Raumgruppen höherer Symmetrie lassen sich mit ähnlichen Argumenten wie $C2mb$ ausschliessen.

Als einzige Lösung des Problems bleibt die Annahme, dass die orthorhombische Symmetrie nur scheinbar ist und infolge der Verzwilligung auftritt, während die wirkliche Symmetrie der Kristalle eine monokline ist.

Mit einer monoklinen Zelle lassen sich alle Auslöschungen leicht erklären durch folgende 8 allgemeine Punktlagen:

$$(0, 0, 0; 1/4, 1/4, 1/2; 1/2, 1/2, 0; 3/4, 3/4, 1/2) + x, y, z; x, 1/2 + y, -z.$$

Diese in Fig. 2 wiedergegebene Anordnung liefert offensichtlich die Bedingungen (1) und (2) und ausserdem die Bedingung (3) in der allgemeineren Form:

$$hkl: h + k + 2l = 4n$$

Durch die Zwillingsbildung können wir aber die Reflexionen $h\bar{k}l$ und hkl nicht unterscheiden. Dadurch geht die Bedingung (3) für ungerade (h, k) verloren, weil in diesem Fall entweder hkl oder $h\bar{k}l$ die Bedingung (3) erfüllen muss. Andererseits erfüllen für gerade (h, k) entweder keine oder beide Reflexionen die Bedingung.

Die obige Anordnung entspricht der Raumgruppe Bb (C_4^s , Nr. 9)², bezogen auf die konventionellen Achsen, die in Fig. 2 gestrichelt eingezeichnet sind. In der höheren Raumgruppe $B2/b$ müsste die entsprechende Anordnung 16 allgemeine Punktlagen innerhalb der pseudo-orthorhombischen Zelle aufweisen. Lässt man aber als einzig mögliches Symmetrieelement in (I) eine Spiegelebene zu, so kann man diese 16 Punktlagen nicht mit nur 8 Molekeln besetzen. Die Raumgruppe Bb scheint also die einzige mit dem gesamten Sachverhalt vereinbare zu sein.

Die kristallographischen Daten lassen demnach keinen Schluss auf irgendeine molekulare Symmetrie zu. Eine solche ist weder gefordert noch verboten.

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

54. Dihydro-olivacin und Dihydro-ellipticin (u-Alkaloid D) aus *Aspidosperma ulei* MGF.

Aspidosperma-Alkaloide, 9. Mitteilung¹)

von H. Lehner und J. Schmutz

(13. I. 61)

Vor einiger Zeit isolierten wir aus der Wurzelrinde von *Aspidosperma ulei* MGF.²) in sehr kleiner Menge ein neues Alkaloid vom Smp. 308–312° (Zers.), $[\alpha]_D^{25} = 0^\circ$ und der Formel $C_{17}H_{16}N_2$, welches wir als *u-Alkaloid D* bezeichneten. Wir konnten darauf zeigen, dass u-Alkaloid D ein Derivat des 1,2-Dihydro-10H-pyrido[4,3-b]carbazols ist und vermuteten, dass es wahrscheinlich mit 1,2-Dihydro-olivacin (I) oder 1,2-Dihydro-ellipticin (II) identisch sein könnte³). In der Folge synthetisierten wir das

¹) 8. Mitt.: J. SCHMUTZ, *Pharmac. Acta Helv.* 36, 103 (1961).

²) J. SCHMUTZ & F. HUNZIKER, *Helv.* 41, 288 (1958).

³) G. B. MARINI-BETTOLO & J. SCHMUTZ, *Helv.* 42, 2146 (1959).