

läßt, um so größer wird die Ausbeute an ω -Brom-styrol und um so geringer an der stickstoffhaltigen Verbindung. Durch Vak.-Destillation gelang eine, wenn auch nicht quantitative Trennung beider Verbindungen. Eine solche ist schwer möglich, da die stickstoffhaltige Verbindung unter Abgabe von Blausäure leicht in ω -Brom-styrol übergeht. Vermutlich handelt es sich um [2-Brom-1-cyan-äthyl]-benzol, worauf auch die Analysenergebnisse hindeuten.

C_9H_8NBr (210.1) Ber. C 51.4 H 3.8 N 6.7 Br 38.1 Gef. C 52.2 H 4.2 N 7.2 Br 37.3.

ω -Nitro-styrol aus [1.2-Dibrom-2-nitro-äthyl]-benzol: 40 g [1.2-Dibrom-2-nitro-äthyl]-benzol, gelöst in 200 ccm feuchtem Chloroform oder 300 ccm Aceton werden unter Hydrochinonzugabe mit 18 g Kaliumcyanid versetzt und auf dem Wasserbad 3 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten filtriert man, destilliert das Lösungsmittel ab, löst die zurückgebliebene zähe braune Flüssigkeit, die u. U. krystallin erstarrt, in Methanol, reinigt mit Entfärbungskohle, filtriert und läßt das ω -Nitro-styrol auskrystallisieren, das nach nochmaligem Umkrystallisieren den Schmp. 57° zeigt. Löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aceton.

$C_8H_7O_2N$ (149.1) Ber. C 64.43 H 4.69 N 9.39 Gef. C 64.21 H 4.88 N 9.50.

Verwendet man als Lösungsmittel Methanol statt Chloroform oder Aceton, so erhält man ein flüssiges Reaktionsprodukt, das durch mehrmaliges fraktioniertes Ausfrieren in eine krystallisierte (Schmp. 57°) und eine flüssige Verbindung (Sdp.₁₄ 156°) getrennt wird. Die krystallisierte Verbindung ist nach Aussehen, Schmelzpunkt und Analyse ω -Nitro-styrol, die flüssige, i. Vak. nochmals destillierte Verbindung, deren völlige Reinigung allerdings nicht ganz gelang, [2-Brom-2-nitro-1-methoxy-äthyl]-benzol.

$C_9H_{10}O_3NBr$ (260.1) Ber. C 41.54 H 3.85 N 5.38 Br 30.77 OCH_3 1.15

Gef. C 42.04 H 4.09 N 5.66 Br 29.90 OCH_3 0.94 (Zeisel).

Dimethoxy-chlorvinyl-arsin aus Dichlor-chlorvinyl-arsin: 42 g Dichlor-chlorvinyl-arsin, gelöst in 400 ccm Methanol, werden mit 40 g Kaliumcyanid 4–5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert, destilliert Methanol ab und destilliert i. Vak. die verbliebene blaßgelbliche Flüssigkeit. Blaßgelblich, leicht beweglich, stechend riechend; Sdp.₁₃ 73° .

$C_4H_6O_2ClAs$ (198.5) Ber. C 24.18 H 4.06 Cl 17.87 As 37.75

Gef. C 23.67 H 3.96 Cl 17.61 As 38.03.

[1.2-Dibrom-äthyl]-benzol wurde mit Kaliumcyanid in Chloroform- bzw. Aceton- bzw. Methanol-Lösung unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abfiltrieren und Abziehen des Lösungsmittels wurde in allen Fällen das Ausgangsprodukt wieder erhalten. Der abfiltrierte feste Rückstand bestand aus Kaliumcyanid und enthielt kein Kaliumbromid. Eine Umsetzung fand unter diesen Bedingungen also nicht statt.

26. Rudolf Kohlhaas: Der Feinbau des 4,4'-Dioxy-diphenylsulfid-dekamethylenäthers*).

(Aus Leuna, Kr. Merseburg, eingegangen am 17. Oktober 1949.)

Aus einer Röntgenuntersuchung wird eine wahrscheinliche Struktur für den krystallisierten 4,4'-Dioxy-diphenylsulfid-dekamethylen-äther abgeleitet und beschrieben.

Vor einiger Zeit hat A. Lüttringhaus¹⁾ ein einfaches Verfahren zur Verknüpfung von aromatischen Ringen mit aliphatischen Ketten zu Ringsystemen

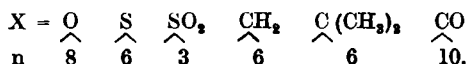
*) Die experimentelle Arbeit wurde vor längerer Zeit im vormaligen Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem ausgeführt.

¹⁾ Naturwiss. 30, 40 [1942] (Überblick).

(„Ansa-Verbindungen“) entwickelt, die bei Molekülen folgenden Bauprinzipis eine Vorstellung über die relative Größe des Bindungswinkels geben:



Treten an die Stelle X zweiwertige Atome oder Radikale, so ist die kleinste Zahl n der Methylengruppen zwischen den p-ständigen Sauerstoffatomen ein relatives Maß für den Bindungswinkel φ . Aus Ausbeutekurven ergibt sich, daß die Überbrückung dieses Abstandes für folgende Werte von n gerade nicht mehr möglich ist:



Offenbar kann man auf einfachem Wege zu einer zahlenmäßigen Abschätzung der Winkel gelangen, wenn für eine der skizzierten Verbindungen der Winkel φ bekannt ist. Um diese Unterlage zu schaffen, wurde röntgenographisch durch Verwendung relativer Intensitäten eine Strukturuntersuchung an dem gut kristallisierten 4,4'-Dioxy-diphenylsulfid-dekamethylenäther durchgeführt. Da die Untersuchungsmethodik mit Teilergebnissen früher²⁾ veröffentlicht wurde, soll im folgenden über die Gesamtergebnisse kurz berichtet werden.

Ableitung der Struktur.

Zur Untersuchung dienten dünne, rautenförmige, aus Petroläther erhaltene Einkristalle (< 0.1 mg), mit einer ausgezeichneten Spaltbarkeit nach [010] der Halbierenden des spitzen Rhombuswinkels. Aus Laue-, Drehkristall- und Goniometeraufnahmen (Schiebold-Sauter) folgten als Abmessungen des Elementarkörpers:

$$\begin{aligned}
 a &= 11.99 \pm 0.03 \text{ \AA} \\
 b &= 9.644 \pm 0.02 \text{ \AA} \\
 c &= 10.93 \pm 0.03 \text{ \AA} \\
 \beta &= 57.0^\circ \\
 z &= 2 \text{ Mol./Zelle (d } 1.094 \pm 1\%),
 \end{aligned}$$

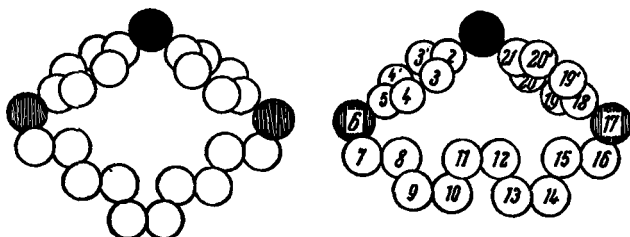
sowie $P2_1$ (C_2^2) und $P2_1/m$ (C_{2h}^2) als mögliche Raumgruppen, worauf noch zurückzukommen sein wird. Weiter unten ergibt sich, daß von den beiden Raumgruppen $P2_1$ wahrscheinlicher ist.

Zur weiteren Strukturuntersuchung diente die Fourier-Analyse nach Patterson, der nicht – wie der nach Bragg – eine ungefähre Struktur zugrunde liegen muß. Die Patterson-Analyse liefert nun nicht die Atomkoordinaten, sondern interatomare Abstände. Die erhaltenen Diagramme der Zonen (h0l) und (0kl), die wegen der Vielzahl der Abstände nur teilweise auswertbar waren, lieferten folgende Ergebnisse (Einzelheiten s. bei R. Kohlhaas und A. Lüttringhaus²⁾):

²⁾ R. Kohlhaas u. A. Lüttringhaus, B. 72, 901 [1939]; die hier angekündigte absolute Messung der Intensitäten wurde vorbereitet und mit einem Interferenzählrohr der damaligen „Reichsröntgenstelle“ in Berlin-Dahlem mit Erfolg ausprobiert, kam wegen der Kriegsergebnisse jedoch nicht mehr zur Anwendung.

1.) Die Moleküle liegen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit parallel zur *ac*-Ebene, was mit der erwähnten ausgezeichneten Spaltbarkeit und der sehr starken Interferenz (020), die die stärkste des gesamten Reflexsystems ist, in Einklang steht. Die Benzolringe scheinen mit der Ebene durch die Atome O–S–O (parallel zur *ac*-Ebene, s. Abbild. 1–3) Winkel zu bilden, die von 90° jedenfalls nicht sehr verschieden sein können.

2.) Eine Anzahl interatomarer Abstände ermöglicht trotz der komplexen Natur der Patterson-Projektionen die Zusammensetzung eines Molekül-schemas, das der weiteren Untersuchung zugrunde gelegt werden konnte und zur Annahme einer verhältnismäßig einfachen Gestalt der Methylenkette führte (s. Abbild. 1).



Abbild. 1. Modell des Moleküls mit verschiedenen Lagen der Methylenkette und verschiedenen Stellungen der Benzolringe.
Schwarz: Schwefel; schraffiert: Sauerstoff.

Zur Fixierung der Atomkoordinaten wurden die Intensitäten einer nochmaligen Schätzung unterworfen, um eine feinere Stufung zu erhalten. Das geschah durch visuelle Schätzung der Goniometeraufnahmen verschiedener Belichtungszeit unter Verwendung eines 22-stufigen Schwärzungskeils; die Intensitäten wurden auf gleichen Filmabstand bezogen. Eine Kontrolle und auch eine Verfeinerung der geschätzten Werte konnte durch Berücksichtigung der β -Interferenzen erzielt werden, da diese zur Intensität der α -Werte in einem bekannten Verhältnis stehen. Mit diesen Werten wurden dann die aus der Zusammenstellung der interatomaren Abstände folgenden möglichen Moleküllagen bestimmt durch sukzessive Variation der Atomkoordinaten bis zum Angleichen der ausgerechneten Intensitätswerte an die beobachteten. Dabei wurde neben den beiden in Abbild. 1 dargestellten Lagen der Methylenkette auch die Stellung der Benzolringe (Neigung zur *ac*-Ebene) durch Drehen um die Achse durch die Atome Schwefel und Sauerstoff (s. z.B. Abbild. 2 und 4) geändert. Bezüglich der Methylenkette konnte eindeutig zugunsten der dichteren Packung (Abbild. 1 rechts) entschieden werden. Für die Stellung der Benzolringe konnte aus den Intensitäten der (*h*00) abgeleitet werden, daß der Neigungswinkel der Benzolringe zur *ac*-Ebene $>60^\circ$, aber $<90^\circ$ sein muß. Aus den Basisreflexionen (001), deren 3. und 5. Ordnung nicht beobachtet wurden, folgte eine wesentlich schärfere Festlegung des Neigungswinkels zu $75^\circ \pm 5^\circ$. Da diesem Wert gleichzeitig auch 105° entspricht und eine Verdrehung beider Ringe gegeneinander wegen der symmetrischen Verteilung der Ab-

stände zwischen den Ringen einerseits, den Ringen und der Kette andererseits wahrscheinlicher ist (bezügl. dieser Ringstellung s. Abbild. 1 rechts), als wenn beide Ringe die gleiche Neigung von 75° haben (diese Ringstellung ist in Abbild. 1 links gezeichnet), wird im folgenden die Verdrehung der Benzolringe gegeneinander als die wahrscheinlichste Lage angesehen. Demnach ist der eine Benzolring um 75° , der andere um 105° gegen die durch die Atome O-S-O bestimmte Ebene geneigt. Es mag noch erwähnt werden, daß die definitive Bestätigung dieser Annahme aus den Intensitäten wegen Form und Lage der Moleküle in der Elementarzelle mit den Mitteln dieser Arbeit nicht erzwingen werden kann.

Auf diese Weise ergeben sich die in den Abbildungen 2 u. 3 dargestellten Moleküllagen mit den in der Tafel 1 angegebenen Koordinaten der Atome.

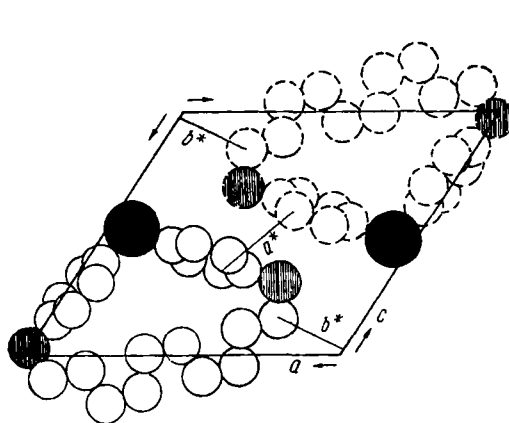


Abbildung 2. Elementarzelle in Richtung der b-Achse gesehen. Schwarz: Schwefel; schraffiert: Sauerstoff.

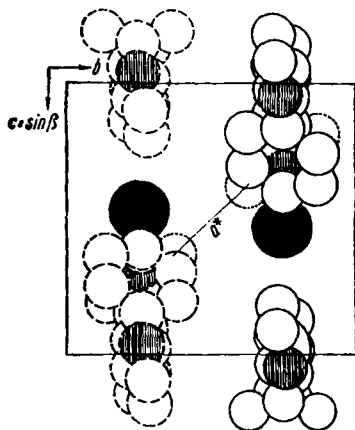


Abbildung 3. Elementarzelle in Richtung der a-Achse gesehen. Schwarz: Schwefel; schraffiert: Sauerstoff.

Mit diesen Koordinaten wurden nun die Intensitäten ausgerechnet. Wie aus der Tafel 2 (S. 150) ersichtlich ist, liefern die angeführten Koordinaten ein hinreichend genaues Gleichlaufen der berechneten mit den beobachteten Intensitäten. Die f-Werte wurden nach dem Vorgange von J. M. Robertson³⁾ einer entsprechend den im Molekül vorhandenen Atomarten zusammengesetzten f-Kurve entnommen mit $f(000) = 384$, der Elektronenzahl im Elementarkörper, für $\sin \vartheta = 0$ ⁴⁾. Von einer Fourier-Analyse der Elektronendichteverteilung wurde im Hinblick auf die Überlagerungen der beiden Moleküle abgesehen.

Diskussion der Struktur.

Die nächste Entfernung a^* zwischen den Molekülen benachbarter Schichten (s. Abbild. 2 u. 3) beträgt 4.25 \AA und erklärt die bereits erwähnte ausgezeichnete Spaltbarkeit. Zwischen den Molekülen derselben Schicht beträgt die größte Annäherung b^* (s. Abbild. 2) 2.8 \AA zwischen einem Sauerstoff- und einem C-Atom der Kette, was besagt, daß in der Schicht der Zusammenhalt

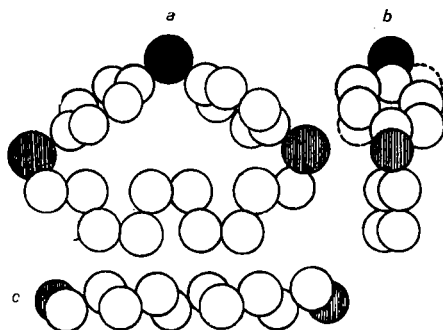
³⁾ Nature (London) 138, 683 [1936].

⁴⁾ $f(C)$, $f(O)$, $f(S)$ nach Int. Tabellen z. Krist.-Strukturbestimmung, Berlin 1935.

Tafel 1. Koordinaten der Atome (bez. auf die monoklinen Krystallachsen).

Atom	x	$2\pi \frac{x}{a}$	y Å	$2\pi \frac{y}{b}$	z Å	$2\pi \frac{z}{c}$
1	5.05	151.4°	2.41	90°	-0.175	-5.78°
2	5.32	159.7	2.41	90	1.376	45.4
3	5.14	154.1	3.59	133.9	2.23	73.4
3'	5.86	175.7	1.23	45.7	1.76	58.0
4	5.33	159.8	3.59	133.9	3.49	114.8
4'	6.08	182.5	1.23	45.7	3.04	100.1
5	5.78	173.3	2.41	90	3.89	128.1
6	6.00	180.0	2.41	90	5.19	171.0
7	4.50	135.0	2.64	98.5	6.72	221.3
8	3.33	100.3	2.18	81.4	6.15	202.6
9	1.76	52.8	2.64	98.5	7.62	251.2
10	0.61	18.3	2.18	81.4	7.14	235.5
11	1.50	45.0	2.64	98.5	5.46	180.0
12	0.35	10.5	2.18	81.4	4.98	164.1
13	-1.25	-37.5	2.64	98.5	6.42	211.6
14	-2.40	-72.0	2.18	81.4	5.95	196.2
15	-1.52	-45.6	2.64	98.5	4.26	140.4
16	-2.70	-81.0	2.18	81.4	3.80	125.3
17	-1.84	-55.2	2.41	90	2.14	70.6
18	-0.19	-5.7	2.41	90	1.595	52.6
19	0.57	16.9	1.23	45.7	1.70	55.8
19'	0.70	20.9	3.59	133.9	1.00	32.8
20	2.20	65.9	1.23	45.7	1.14	37.4
20'	2.37	70.9	3.59	133.9	0.42	13.7
21	3.08	92.4	2.41	90	0.481	15.84

besonders groß ist. Ähnliche Verhältnisse liegen beispielsweise bei der Cyanursäure, $(\text{HCNO})_3$, vor⁵⁾. Wie aus der Tafel der Koordinaten und den Abbildungen 2 u. 3 hervorgeht, liegen die ungeradzahligten Methylengruppen um den gleichen Betrag (etwa 0.23 Å) oberhalb der durch die Atome O-S-O bestimmten Ebene wie die geradzahligten darunter. Da die Entfernung der Sauerstoffatome nur 9.83 Å beträgt, ist für eine ebene CH_2 -Kette der Platz nicht ausreichend, wenn nicht der C-C-Abstand sowie der Valenzwinkel am C-Atom kleiner als normal ausfallen sollen (nämlich 1.46 Å und 107°). Für solche Abweichungen wäre ein Grund nicht vorhanden; daher wurde die oben beschriebene Lage angenommen; die einem C-C-Abstand von 1.53 Å und einem Winkel von 108° entspricht. Die Abbild. 4 läßt diese Lage in allen Einzelheiten erkennen.



Abbild. 4. Das Molekül in drei verschiedenen Richtungen gesehen: a) Blick auf die durch die Atome Sauerstoff-Schwefel-Sauerstoff bestimmte Ebene. b) Seitenansicht von a). c) Blick von unten auf die Methylenkette. Benzolringe und Schwefelatom sind der Übersicht wegen nicht gezeichnet. Schwarz: Schwefel; schraffiert: Sauerstoff.

⁵⁾ E. H. Wiebenga u. N. F. Moerman, Ztschr. Kristallogr. 99, 217 [1938].

Tafel 2. Vergleich der relativen Intensitäten.

hkl	Intensität		hkl	Intensität	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
100	10	10	203	80	105
200	430	350	202	28	38
300	150	171	201	28	33
400	50	43	20 $\bar{1}$	53	67
500	3	1	20 $\bar{2}$	28	38
600	7	5	20 $\bar{3}$	20	27
001	75	85	20 $\bar{4}$	19	31
002	65	49	305	4	3
003	—	3	304	2	2
004	15	13	303	1	0.4
005	—	0.2	302	2	2
006	8	5	301	6	2
020	1500	1500	30 $\bar{1}$	43	58
040	71	52	30 $\bar{2}$	12	8
060	38	45	30 $\bar{3}$	5	1
021	110	121	405	7	4
022	50	48	404	1	0.2
023	7	4	403	1	0.3
024	10	4	402	5	1
026	3	0.4	401	15	8
041	7	5	40 $\bar{1}$	5	5
042	20	14	505	1	0.3
043	5	2	504	1	0.3
044	1	0.2	503	2	0.3
061	4	2	502	1	0.3
062	7	3	501	1	1
105	15	9	50 $\bar{1}$	47	56
104	12	8	50 $\bar{2}$	17	10
103	1	0.3	605	21	18
102	15	18	604	1	0.2
101	3	1	603	5	2.3
10 $\bar{1}$	56	64	602	12	5
10 $\bar{2}$	27	33	601	3	0.6
10 $\bar{3}$	5	0.4	60 $\bar{1}$	10	15
10 $\bar{4}$	2	2	60 $\bar{2}$	1	0.2
10 $\bar{5}$	7	8	60 $\bar{3}$	3	1
206	5	4	60 $\bar{4}$	1	0.3
205	25	32	60 $\bar{5}$	1	0.3
204	6	3			

Die hier benutzten interatomaren Größen haben folgende Werte, die sich nur unwesentlich von den in der oben genannten vorläufigen Mitteilung²⁾ unterscheiden.

Durchmesser des	Literaturwerte	Durchmesser des	Literaturwerte
Benzolringes	2.82 Å	Cal.-Cal. . .	1.53 Å 1.54 Å ²⁾
O-Carom. . .	1.42 Å	✕ S	112 ± 2° —
S-Carom. . .	1.71 Å	✕ C (Kette)	108 ± 2° 109° 28' (theoret.)
O-Cal. . . .	1.49 Å		

¹⁾ K. Plieth, Ztschr. Naturforsch. 2a, 410 [1947].

²⁾ J. M. Broomhead u. A. D. J. Nicol, Nature (London) 160, 795 [1947].

³⁾ H. Mark u. F. Schoßberger, in Ergebnisse der exakten Naturwiss. Bd. XVI, S. 232 [1937].

Wegen der nur geschätzten Intensitäten und der komplexen Natur des Moleküls haben die Abstände eine Genauigkeit von nur etwa 0.07 Å. Der Abstand S-C_{arom.} ist erwartungsgemäß etwas niedriger als S-C_{al.}, für den mittels Elektronenbeugung am Dimethyldisulfid D. P. Stevenson und J. Y. Beach⁹⁾ 1.78 ± 0.03 Å, L. O. Brockway und A. O. Jenkins¹⁰⁾ am Dimethylsulfid 1.82 ± 0.03 Å, J. Donohue und V. Schomaker¹¹⁾ 1.78 ± 0.04 Å am Dimethyltrisulfid fanden, während J. M. Dawson und J. M. Robertson¹²⁾ bei Untersuchungen mit Röntgenstrahlen am 2,2'-Dijod-diäthyl-trisulfid 1.79 ± 0.04 Å angeben. Dagegen leiten J. M. Broomhead und A. D. J. Nicol¹³⁾ aus Fourier-Projektionen von Zink- und Magnesiumbenzolsulfonat den unerwartet hohen Wert 1.81 bzw. 1.89 Å für S-C_{arom.} ab; der relativ große Unterschied wird auf Versuchsfehler zurückgeführt. Es scheint sich indessen noch um vorläufige Angaben zu handeln.

Nachdem nun eine Vorstellung über Bau und Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle vorhanden ist, erscheint es angebracht, auf die Frage nach der Raumgruppe zurückzukommen und dabei die genannten überzähligen Auslöschungen (OkI) mit ungeradem k zu erklären. Von den beiden nach den Auslöschungen möglichen Raumgruppen $P2_1$ und $P2_1/m$ hat die letztere in $y = 1/4$ und $3/4$ parallel zur ac -Ebene Spiegelebenen. Nun liegt, wie gezeigt wurde, die durch die Atome O-S-O bestimmte Ebene ebenfalls in $y = 1/4$ und $3/4$ parallel zur ac -Ebene. Da das Molekül keinerlei Eigensymmetrie hat, macht das Unterbringen der beiden Moleküle in der genannten Weise (d.h. parallel zur ac -Ebene in $y = 1/4$ und $3/4$) in der Raumgruppe $P2_1$ keine Schwierigkeiten, da diese Raumgruppe für diese Lage keinerlei Symmetrie vorschreibt. Dagegen verlangt $P2_1/m$ wegen der Spiegelebenen in $y = 1/4$ und $3/4$ spiegelbildliche Symmetrie des Moleküls. Nun sind solche Abweichungen von strukturetheoretisch vorgeschriebener Symmetrie auch möglich, aber sie verlangen zusätzliche Annahmen, um das asymmetrische Molekül mit der strukturetheoretisch erforderlichen spiegelbildlichen Symmetrie in Einklang zu bringen. Eine solche Annahme wäre z. B., daß die Temperaturbewegung die geforderte Symmetrie hervorruft, indem die einzelnen Atome oder Atomgruppen – in diesem Fall die Benzolringe und die Dekamethylenkette – Schwingungen um die Symmetrielage ausführen. Zu solchen Annahmen (Drehschwingungen) sahen sich mangels anderer Möglichkeiten, z. B. St. B. Hendricks¹⁴⁾ und R. G. W. Wyckoff¹⁵⁾ bei dem tetragonal krystallisierenden Heptyl- und Oktadecylammoniumchlorid und J. D. Bernal¹⁶⁾ beim hexagonalen Dodecylalkohol gezwungen, da die tetragonale und hexagonale Symmetrie sonst nicht mit der ebenen Zickzack-Struktur dieser Kettenmoleküle (C-C-Abstand 1.54 Å, Bindungswinkel in der Methylenkette ungefähr 110°) vereinbar wäre^{16,17)}. In un-

⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 60, 872 [1938].

¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 58, 2036 [1936]. ¹¹⁾ Journ. phys. Chem. 16, 92 [1948].

¹²⁾ Journ. chem. Soc. London 1948, 1256.

¹³⁾ Ztschr. Kristallogr. 67, 106, 475 [1928]; 74, 29 [1930].

¹⁴⁾ Ztschr. Kristallogr. 74, 25 [1930]. ¹⁵⁾ Ztschr. Kristallogr. 83, 153 [1932].

¹⁶⁾ M. von Laue, Röntgenstrahl-Interferenzen, Leipzig [1948], Kapitel Gitterstörungen, S. 185. ¹⁷⁾ C. W. Bunn, Chemical Crystallography, Oxford 1946, S. 330, 290.

serem Fall ist aber ein Zwang zu einer entsprechenden und zur Raumgruppe $P2_1/m$ führenden Annahme nicht vorhanden, weil in $P2_1$ eine ganz zwanglose Einordnung der asymmetrischen Moleküle möglich ist; daher wird diese Raumgruppe auch als die wahrscheinlichere angesehen. Es sei noch vermerkt, daß die beschriebene ausgezeichnete Spaltbarkeit nach [010] eine Folge der Lage der Moleküle und der zwischen ihnen wirksamen geringen Kräfte ist und keineswegs als ein Kennzeichen einer Spiegelebene gewertet werden darf. Der in der vorläufigen Mitteilung²⁾ gemachte Vorschlag für $P2_1/m$ war also etwas vorzeitig angesichts der Schwierigkeit der Entscheidung.

Die genannten speziellen Auslöschungen (0kl) für ungerades k sind zufälliger Art. Sie besagen, daß zu dem Punkt (x, y, z) ein ihm im Interferenzverhalten gleichwertiger in $(x', y + 1/2, z)$ vorhanden ist. Die Symmetrie von $P2_1$ verlangt aber zu (x, y, z) den Punkt $(x', y + 1/2, z')$. Wie zu sehen, sind beide Bedingungen nur für $z = 0$ und $1/2$ gleichzeitig zu erfüllen. Aus der Tafel 1 und der Abbild. 2 ist zu ersehen, daß außer für das Schwefel- und ein Sauerstoffatom auch für einige Kohlenstoffatome annähernd $z = 0$ bzw. $1/2$ ist, womit die Auslöschungsbedingung mehrfach erfüllt ist. Dabei ist nun noch zu bedenken, daß die für den Streueffekt maßgebliche Elektronendichte beim Schwefelatom fast dreimal größer ist als die der Kohlenstoffatome; deren Elektronendichte ist nun außerdem noch deutlich kleiner als für ein Sauerstoffatom¹⁸⁾.

Der Valenzwinkel am Schwefelatom.

Der angegebene Winkelwert für das Schwefelatom stimmt ziemlich nahe überein mit dem von L. E. Sutton und L. O. Hampson¹⁹⁾ durch Messungen des elektrischen Momentes am Diphenylsulfid (also im gelösten Zustande) ermittelten; sie fanden $113 \pm 3^\circ$ und korrigierten ihn neuerdings²⁰⁾ auf $106 \pm 4^\circ$. Ähnliche Verhältnisse liegen bei den Messungen am Diphenyloxyd vor; hier wird der Winkel am Sauerstoff in gleicher Weise zu 116° bestimmt, während von K. Plieth⁶⁾ aus Röntgenwerten 123° am 4.4'-Dijod-diphenyläther abgeleitet wird. Hierzu muß bemerkt werden, daß nach H. A. Stuart Winkelwerte bei Messungen an Molekülen in verschiedenen Aggregatzuständen um 10° differieren können²¹⁾.

Nach der wellenmechanischen Theorie der chemischen Bindung sollte der Winkel am Schwefelatom nur 90° betragen, wobei sich die Substituenten in Lagen minimaler potentieller Energie befinden sollen. Für den Schwefelwasserstoff trifft das auch nahe zu, hier ist der Winkel $\sim 92^\circ$. Die Spreizung des Winkels im vorliegenden Falle auf 112° deutet also auf starke Abstoßungskräfte zwischen den Benzolringen einerseits und den Benzolringen und der Methylenkette andererseits hin.

¹⁸⁾ Auf diesem Unterschied der Elektronendichten beruht z. B. die bekannte und häufig bestätigte Theorie von Shearer (Proc. Roy. Soc. London [A] 108, 655 [1925]), nach der es gelingt, die Stellung eines Sauerstoffatoms in einer aliphatischen Kette aus dem Interferenzverhalten abzuleiten. Ein interessantes Beispiel bietet die Untersuchung des Dicytylathers von R. Kohlhaas, B. 73, 189 [1940].

¹⁹⁾ Trans. Faraday Soc. 31, 945 [1935].

²⁰⁾ N. I. Leonard u. L. E. Sutton, Journ. Amer. chem. Soc. 70, 1564–71 [1948] (C. 1949 I, 585). ²¹⁾ H. A. Stuart, Molekülstruktur, Berlin 1934.

B. Eistert²²⁾ und auch schon L. E. Sutton und L. O. Hampson¹⁹⁾ diskutieren eine durch Mesomerieeffekte hervorgerufene Winkelspreizung; die Benzolringe müßten dann danach streben, mit dem übrigen Molekül komplanar zu werden. Wie gezeigt wurde, ist diese Tendenz, die sich in der Neigung der Benzolringe zur Ebene der Atome O-S-O zu erkennen gibt, tatsächlich vorhanden. Daß die Eindrehung der Ringe zur komplanaren Molekülform sich nicht stärker äußert, liegt vermutlich in den in dieser Stellung bereits wirkenden Abstoßungskräften zwischen den Ringen einerseits und den Ringen und der Methylenkette andererseits begründet. Es besteht übrigens Aussicht, zu diesem Fragenkomplex weiteres Material zu bringen.

Abschließend soll noch kurz auf die eingangs erwähnte „chemische“ Methode zur Valenzwinkelbestimmung eingegangen werden. Mit Hilfe des Schwefelvalenzwinkels wurden in entsprechenden Verbindungen mit $X = CH_2$ und $X = O$ die Winkel $\varphi CH_2 = 110 \pm 3^\circ$ und $\varphi O = 129 \pm 4^\circ$ abgeleitet²³⁾, die sich bei Verwendung neuerer interatomarer Abstände verändern in $\varphi CH_2 = 109^\circ$ und $\varphi O = 126^\circ$. Diese Werte befinden sich nun in bester Übereinstimmung mit röntgenographischen Werten von K. Plieth, die am 4,4'-Dijod-diphenylmethan²⁴⁾ und am 4,4'-Dijod-diphenyläther⁶⁾ bestimmt wurden zu $\varphi CH_2 = 112.8 \pm 1^\circ$ und $\varphi O = 123^\circ \pm 2^\circ$, wenn man beachtet, daß die aus den Ausbeutekurven ermittelten Winkelwerte naturgemäß etwas weniger genau sein müssen. Dieser Vergleich zeigt andererseits, daß den mit Hilfe der Ringschlußmethode abgeleiteten Winkelwerten einiges Vertrauen entgegengebracht werden kann.

27. Helmut Zinner: Darstellung der β -Tetraacetyl-ribofuranose.

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Jena.]

(Eingegangen am 9. November 1949.)

Beim Acetylieren von *d*-Ribose mit Essigsäureanhydrid und Pyridin oder Natriumacetat entsteht bei erhöhter Temperatur neben der bekannten Tetraacetyl-ribofuranose eine β -Tetraacetyl-ribofuranose, deren Konstitution bewiesen wird.

Zur Synthese von Nucleosiden benutzten G. A. Howard, B. Lythgoe und A. R. Todd¹⁾ eine Tetraacetyl-ribofuranose, die sie aus Trityl-triacetyl-ribose durch hydrierende Abspaltung des Tritylrestes und anschließende Acetylierung der freien OH-Gruppe herstellten. H. Bredereck und E. Höpfner²⁾ beschrieben ebenfalls eine Tetraacetyl-ribofuranose, die sich aus Trityl-triacetyl-ribose durch Austausch des Tritylrestes gegen Acetyl mit Acetylbromid gewinnen läßt. Beide Darstellungsmöglichkeiten sind etwas umständlich und liefern keine einheitlichen Produkte. Auf Grund der folgenden Befunde wurde ein wesentlich einfacherer Weg zur Darstellung einer reinen β -Tetraacetyl-ribofuranose gefunden.

²²⁾ B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart 1938, S. 100.

²³⁾ A. Lüttringhaus u. R. Kohlhaas, B. 72, 907 [1939].

²⁴⁾ Naturwiss. 34, 24 [1947].

¹⁾ C. 1948 II, 401.

²⁾ B. 81, 51 [1948].