

Die wässrig-alkoholische Lösung der Substanz gibt mit einem Tropfen Ammoniak und Natriumnitroprussidlösung keine Farbreaktion. Eine intensive, rotviolette Farb-reaktion wird beobachtet, wenn statt des Ammoniaks 2-n. Lauge zugefügt wird.

Sulfon des C_{18} -Körpers.

0,80 g des C_{18} -Körpers hat man, wie vorher beschrieben, mit Wasserstoffperoxyd oxydiert. Nach dem Abkühlen wurde mit viel Äther versetzt und nach längerem Stehen das Sulfon abgesaugt. Sein Schmelzpunkt lag nach mehrmaligem Umlösen aus Äther bei 130° . Ausbeute 150 mg.

Mit Natriumnitroprussid trat in verdünnt alkoholischer Lösung bei Gegenwart von wenig Lauge Orangefärbung auf.

$C_{18}H_{32}O_6S$ (376,31)	Ber. C 57,40	H 8,57%
	Gef. „ 57,36	„ 8,91%
	„ 57,89	„ 8,75%

Zusammenfassung.

2-(ω -Carboxy-n-decyl)-thiophan, das Thiophan-Analogon der Hydnocarpussäure, liess sich durch Reduktion des 2-(ω -Carboxy-n-decyl)-thiophanon-(3) nach *Wolff-Kishner* herstellen. Die letztere Verbindung konnte, ausgehend vom α -Brombrassylsäuredimethylester, in guter Ausbeute gewonnen werden. Als Nebenprodukt fiel dabei das 2-(n-Tetradecyl)-thiophanon-(3) an.

Im Gegensatz zum Verfahren von *Wolff-Kishner* führte die Reduktion nach *Clemmensen*, die wir am 2-(4'-Methoxy-butyl)-thiophanon-(3) untersucht haben, zu einem dimolekularen, teilweise entschwefelten Reaktionsprodukt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

58. Die Krystallstruktur des basischen Kupferbromids $CuBr_2 \cdot 3Cu(OH)_2$

von Franz Aebi.

(15. I. 48.)

1. Einleitung.

Über die Krystallstrukturen der basischen Salze ist bis heute verhältnismässig wenig bekannt. Dies hängt vor allem damit zusammen, dass es nur in seltenen Fällen gelingt, genügend grosse und wohlausgebildete Einkristalle für die röntgenographische Strukturermittlung zu erhalten.

An basischen Halogeniden wurden bis jetzt nur zwei vollständige Strukturermittlungen durchgeführt, nämlich am basischen Cadmiumchlorid $CdOHCl$ ¹⁾ und am natürlichen Atakamit $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ ²⁾. Die grosse Stoffklasse der basischen Salze zweiwertiger Metalle wird seit längerer Zeit von *Feitknecht* und Mitarbeitern³⁾ systematisch studiert. Aus den im Laufe dieser Untersuchungen aufgenommenen, sehr zahlreichen

¹⁾ *Hoard* und *Grenko*, Z. Kr. **87**, 110 (1934).

²⁾ *H. Brasseur* und *J. Toussaint*, Bl. Soc. des Sciences de Liège **1942**, 555.

³⁾ Zusammenfassung und Lit. bei *W. Feitknecht*, Koll. Z. **92**, 257 (1940).

Pulverphotogrammen geht hervor, dass viele der gefundenen Salze Strukturen haben müssen, die mit den hexagonalen Schichtstrukturen vom sog. C_6 -Typ¹⁾ mehr oder weniger grosse Ähnlichkeit haben.

Das basische Kupferbromid $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ gehört mit vielen andern Salzen vom Typ $\text{MeX}_2 \cdot 3\text{Me}(\text{OH})_2$ zu dieser Gruppe. Es ist unter günstigen Bedingungen in grösseren Krystallen darstellbar. An solchen Krystallen wurde eine vollständige Strukturermittlung durchgeführt.

2. Elementarzelle und Raumgruppe.

Die zur Untersuchung verwendeten Krystalle von $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ waren durch langsame Hydrolyse einer Kupferbromidlösung mit Harnstoff entstanden²⁾. Sie bestehen aus äusserst dünnen, rechteckigen Blättchen von hellgrüner Farbe. Ihre Dichte wurde zu 4,0 bestimmt.

Röntgenaufnahmen ergaben die *Laue*-Symmetrie C_{2h} . Von einem kleinen Splitter von ca. 0,5 mm Länge, 0,1 bis 0,3 mm Breite und 0,01 mm Dicke wurden mit ungefilterter Cu-K -Strahlung Dreh- und *Weissenberg*-Aufnahmen um die Achsen $[010]$ und $[100]$ gemacht. Zur Ermittlung der genaueren Elementardimensionen wurden Pulverphotogramme mit Cr-K -Strahlung aufgenommen.

Die Dimensionen der monoklinen Elementarzelle ergaben sich daraus zu:

$$\begin{array}{ll} a = 6,056 \pm 0,004 \text{ \AA} & c = 5,64 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b = 6,139 \pm 0,004 \text{ \AA} & \beta = 93^\circ 30' \pm 3' \end{array}$$

Die Achsen b und c liegen parallel zu den Blättchenkanten, während die a -Achse unter einem Winkel von $93\frac{1}{2}^\circ$ aus dem Blättchen herausragt. Das Zellvolumen beträgt $209,3 \text{ \AA}^3$ und die Zahl der Formelgewichte pro Zelle demnach $0,98 \approx 1$. Die röntgenographische Dichte wurde zu 4,11 berechnet.

Alle Röntgenreflexe $0k0$ sind ausgelöscht für ungerades k . Weitere systematische Auslöschungen werden nicht beobachtet. Dieser Befund lässt $C_{2h}^2 - P2_1$ und $C_{2h}^2 - P2_1/m$ als mögliche Raumgruppen zu. Ein piezoelektrischer Effekt konnte nicht nachgewiesen werden.

3. Patterson-Harker-Analyse.

Die 350 Reflexe der *Weissenberg*-Aufnahmen wurden optisch geschätzt nach der für Kupferstrahlung geltenden Beziehung $I_{\alpha_1} : I_{\alpha_2} : I_{\beta} = 6 : 3 : 1$. Die Verknüpfung der Reflexe verschiedener Aufnahmen geschah mit Hilfe von Aufnahmen um eine andere Achse. Die bei der extremen Blättchenform der Krystalle zu erwartenden Absorptionseffekte wurden durch die Wahl eines kleinen, schmalen Krystallsplitters nach Möglichkeit vermindert. Die relativen $|F|^2$ -Werte wurden durch Division der Intensitäten durch den Faktor $(1 + \cos^2 2\Theta)/\sin 2\Theta$ erhalten. Die Einflüsse der Absorption und der Temperatur wurden nicht berücksichtigt.

Mit den Reflexen $h0l$ und $0kl$ wurden zuerst die *Patterson*-Projektionen $P(u, w)$ und $P(v, w)$ berechnet³⁾. Die erhaltenen Dia-

¹⁾ Vgl. Strukturberichte 1913—1928, 161 und 193.

²⁾ *Labanukrom*, Koll. Beih. 29, 82 (1929).

³⁾ Vgl. A. L. Patterson, Z. Kr. 90, 517 (1935) und D. Harker, J. Chem. Phys. 4., 381 (1936). Die Berechnung der zweidimensionalen *Fourier*-Reihen wurde teils mit der elektrischen Rechenmaschine des Chemischen Instituts der Universität Uppsala (vgl. G. Hägg und T. Laurent, J. of Scientific Instruments 23, 155 (1946)), teils mit einer Streifenkartothek nach Beevers und Lipson (vgl. Proc. Phys. Soc. 48, 772 (1936)) durchgeführt. Letztere wurde mir von Herrn Dr. W. Nowacki, Bern, in verdankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

gramme sind in Fig. 1 dargestellt. Aus $P(v, w)$ geht hervor, daß sämtliche Maxima von $P(uvw)$ in den Ebenen $P(u0w)$, $P(u\frac{1}{4}w)$ und

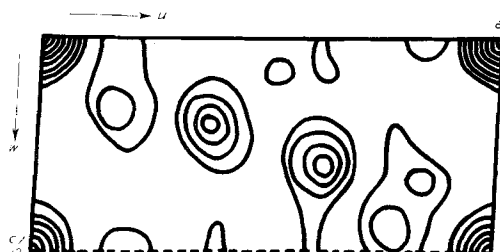


Fig. 1a.

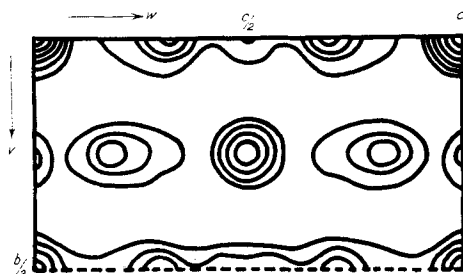


Fig. 1b.

Patterson-Projektionen. a) $P(u, w)$; b) $P(v, w)$. Relative Äquidistanz der Kurven = 50.

$P(u\frac{1}{2}w)$ liegen (vgl. Fig. 1b). Das bedeutet, dass in der vorliegenden Struktur die y -Komponenten aller interatomaren Vektoren nur die Werte 0, $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ haben können. Die Funktion $P(uvw)$ wurde nun in den drei Schnitten $P(u0w)$, $P(u\frac{1}{4}w)$ und $P(u\frac{1}{2}w)$ entwickelt. Die Lage der deutlich ausgeprägten Funktionsmaxima ist in Tabelle I angegeben.

Tabelle I.

Maxima der Funktion $P(uvw)$ und interatomare Vektoren.

Maximum	Relat. Höhe	$u/60$	$v/60$	$w/60$	Zuordnung der Vektoren
<i>a</i>	52	0	0	0	trivial
<i>b</i>	17	38	0	18	2 Cu—Br
<i>c</i>	9	51	0	19	6 Cu—OH
<i>d</i>	24	0	15	30	4 Cu—Cu
<i>e</i>	20	11	15	11	12 Cu—OH
<i>f</i>	32	23	15	12	4 Cu—Br
<i>g</i>	16	0	30	0	2 Cu—Cu
<i>h</i>	11	10	30	2	2 Br—OH
<i>i</i>	17	37	30	17	2 Cu—Br
<i>k</i>	16	46	30	25	1 Br—Br
<i>l</i>	12	52	30	20	6 Cu—OH

4. Bestimmung der Atomanlagen.

Die zwei in Betracht fallenden Raumgruppen haben folgende Symmetrieelemente¹⁾:

$P 2_1$: 2_1 in $[0y0]$, $[\frac{1}{2}y0]$, $[0y\frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2}y\frac{1}{2}]$

$P 2_1/m$: 2_1 wie $P 2_1$
 m in $(x\frac{1}{4}z)$, $(x\frac{3}{4}z)$

Das ausschliessliche Auftreten der y -Komponenten 0, $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{2}$, sowie der piezoelektrische Befund legen die Wahl von $P 2_1/m$ als Raumgruppe sehr nahe. Die allgemeine Lage in dieser Raumgruppe ist

4 (f) xyz ; $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$; $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$; $x, \frac{1}{2} - y, z$.

Da die Zelle 4 Cu, 2 Br und 6 OH enthält, müssen sich mindestens die zwei Bromatome und zwei der Hydroxylgruppen in zweizähligen Lagen befinden.

a) Für die Bromatome kommt aus Raumgründen nur die Lage auf den Spiegelebenen in Frage, also

2 Br in $2(e)$ $x\frac{1}{4}z$; $\bar{x}\frac{3}{4}\bar{z}$.

Die Parameter x und z können aus den Maxima von $P(u\frac{1}{2}w)$ entnommen werden, wobei die Werte u und w in unserem Falle $2x$ und $2z$ entsprechen (Bedingungen der Schraubenachse). Von den in Tabelle I zur Verfügung stehenden Maxima g bis l kommen für Br-Br aus Raumgründen nur i und k in Betracht. Ein Versuch zeigt, dass es nicht gelingt, mit i eine Struktur aufzubauen, die sich mit den gegebenen Ionenradien und Koordinationsverhältnissen verträgt. Es bleibt als einzige Möglichkeit das Maximum k mit $u = 46/60$ und $w = 25/60$. Dies entspricht den Bromparametern

$x = 0,38$ und $z = 0,21$.

b) Die Lage der Kupferatome erhält man leicht, wenn man berücksichtigt, dass das starke Minimum f genau die halben u - und w -Werte von k hat. Deutet man f als Cu-Br, so kommen 2 Cu direkt auf die Schraubenachse zwischen den Bromatomen zu liegen. Deutet man ebenfalls b und i als Cu-Br, so sind auch die restlichen 2 Cu auf einer Schraubenachse festgelegt, und wir erhalten für die Lage des Kupfers:

2 Cu in $2(a)$ 000 ; $0\frac{1}{2}0$

2 Cu in $2(e)$ $x\frac{1}{4}z$; $\bar{x}\frac{3}{4}\bar{z}$, $x = 0$, $z = \frac{1}{2}$

Die beiden Maxima d und g ergeben sich dann als Summe aller Abstände Cu-Cu.

c) Deutet man die bis jetzt nicht beanspruchten Maxima als überlagerte Abstände Cu-OH und Br-OH, so lassen sich auch die OH-Gruppen leicht festlegen. Sie ergeben sich aber auch von selbst aus der anschliessend zu besprechenden Elektronendichtenprojektion.

¹⁾ Gleiche Achsenwahl wie in Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Borntraeger, Berlin, 1935. Band I, 97 und 99.

Die vollständige Zuordnung der Maxima von $P(uvw)$ zu den Atomabständen, die auch mit der relativen Höhe der Maxima gut übereinstimmt, ist in Tabelle I, Kolonne 6 angegeben. Zum genaueren Festlegen der schon bekannten Parameter und zum Bestimmen der Lage der Hydroxylgruppen wurde die Methode der Elektronendichtenprojektion herangezogen. Die Kenntnis der Lage aller schweren Atome gestattete es, die Vorzeichen der relativen F -Werte für beinahe alle Reflexe eindeutig festzulegen. Die berechnete Elektronendichtenprojektion auf (010) ist in Fig. 2 wiedergegeben.

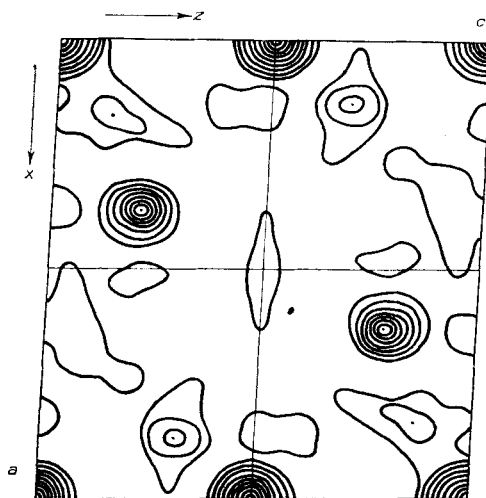


Fig. 2.

Elektronendichtenprojektion auf (010). Relative Äquidistanz der Kurven = 50.

Die Hydroxylgruppen treten von selbst in Erscheinung, sodass die Struktur des basischen Kupferbromids $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ wie folgt beschrieben werden kann:

Raumgruppe $O_{2h}^2 - P 2_1/m$

2 Cu_I in 2(a)

2 Cu_II in 2(e) $x = 0$ $z = \frac{1}{2}$

2 Br in 2(e) $x = 0,375$ $z = 0,208$

2 OH_I in 2(e) $x = 0,83$ $z = 0,87$

4 OH_II in 4(f) $x = 0,87$ $y = 0$ $z = 0,32$.

Die Abstände benachbarter Atome in Å wurden berechnet zu

$\text{Cu}_\text{I} - \text{OH}_\text{I} = 1,98$

$\text{Cu}_\text{I} - \text{OH}_\text{II} = 1,92$

$\text{Cu}_\text{II} - \text{OH}_\text{II} = 2,00$

$\text{Cu}_\text{I} - \text{Br} = 2,99$

$\text{Cu}_\text{II} - \text{Br} = 2,80$

$\text{Cu}_\text{I} - \text{Cu}_\text{I} = 3,07$

$\text{Cu}_\text{II} - \text{Cu}_\text{II} = 3,07$

$\text{Cu}_\text{I} - \text{Cu}_\text{II} = 3,21$

Br — $\text{OH}_\text{I} = 3,35$

Br — $\text{OH}_\text{II} = 3,45$

Br — Br = 4,78

Die Tabelle II zeigt den Vergleich zwischen den berechneten und den beobachteten Werten von F .

Tabelle II.

Vergleich zwischen den Relativwerten von $|F|_{\text{beob.}}$ und $F_{\text{ber.}}$

$h \ k \ l$	Relativwerte von		$h \ k \ l$	Relativwerte von	
	$ F _{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$		$ F _{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$
0 0 1	1,9	1,6	0 6 3	8,1	9,1
0 0 2	3,4	2,7	0 6 4	—	-1,2
0 0 3	2,6	-2,5	0 7 1	2,0	2,9
0 0 4	8,7	8,5	0 7 2	—	1,2
0 0 5	2,0	2,7	0 7 3	2,9	-2,5
0 0 6	6,0	7,0	0 8 0	7,7	9,1
0 0 7	2,0	-2,7	1 0 $\bar{7}$	1,0	2,3
0 1 1	4,7	-5,4	1 0 $\bar{6}$	6,5	8,5
0 1 2	1,1	-1,6	1 0 $\bar{5}$	2,3	-2,5
0 1 3	5,0	4,1	1 0 $\bar{4}$	—	1,3
0 1 4	3,5	3,8	1 0 $\bar{3}$	3,0	1,7
0 1 5	0,5	-1,4	1 0 $\bar{2}$	15,8	17,0
0 1 6	4,0	-4,0	1 0 $\bar{1}$	2,3	1,7
0 1 7	—	-0,5	1 0 0	7,2	10,1
0 2 0	5,2	-4,8	1 0 1	5,6	-5,2
0 2 1	7,8	6,3	1 0 2	8,0	7,5
0 2 2	4,3	3,5	1 0 3	6,4	5,2
0 2 3	14,0	13,4	1 0 4	8,8	8,9
0 2 4	—	-1,4	1 0 5	4,5	-4,0
0 2 5	1,0	1,6	1 0 6	2,8	3,7
0 2 6	—	0,7	1 0 7	1,4	2,4
0 2 7	4,1	8,3	1 1 0	1,4	-3,3
0 3 1	5,2	4,3	1 2 0	4,9	5,5
0 3 2	2,1	1,7	1 3 0	3,9	2,8
0 3 3	5,5	-3,6	2 0 $\bar{7}$	0,5	-2,0
0 3 4	2,7	-3,5	2 0 $\bar{6}$	1,7	2,0
0 3 5	—	1,3	2 0 $\bar{5}$	—	-0,5
0 3 6	3,0	2,9	2 0 $\bar{4}$	9,0	9,8
0 4 0	14,2	14,6	2 0 3	7,2	4,5
0 4 1	—	1,1	2 0 $\bar{2}$	10,2	9,2
0 4 2	—	2,3	2 0 $\bar{1}$	7,5	-7,8
0 4 3	—	-2,2	2 0 0	7,3	9,4
0 4 4	9,2	7,2	2 0 1	5,3	6,9
0 4 5	—	2,4	2 0 2	8,4	9,0
0 4 6	7,8	5,8	2 0 3	6,9	-3,8
0 5 1	3,2	3,5	2 0 4	5,7	4,5
0 5 2	—	-1,4	2 0 5	1,0	1,0
0 5 3	3,2	3,0	2 0 6	4,5	8,7
0 5 4	—	3,1	2 0 7	—	1,6
0 6 0	2,0	-3,3	2 1 0	3,0	7,2
0 6 1	3,8	4,2	2 2 0	—	0,5
0 6 2	—	2,6	2 3 0	4,8	-5,7

Tabelle II (Fortsetzung).

$h\ k\ l$	Relativwerte von		$h\ k\ l$	Relativwerte von	
	$ F _{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$		$ F _{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$
3 0 $\bar{6}$	4,4	7,4	5 0 0	12,0	9,2
3 0 $\bar{5}$	3,3	4,0	5 0 1	4,5	3,6
3 0 $\bar{4}$	5,7	5,5	5 0 2	8,4	6,5
3 0 $\bar{3}$	5,4	-4,9	5 0 3	4,3	-4,0
3 0 $\bar{2}$	7,5	8,4	5 0 4	3,7	3,7
3 0 $\bar{1}$	4,5	3,5	5 0 5	2,2	3,1
3 0 0	8,2	11,0	5 0 6	2,4	6,3
3 0 1	2,0	-1,3	5 1 0	1,6	2,5
3 0 2	2,4	3,2	5 2 0	5,3	-3,1
3 0 3	—	-0,6	5 3 0	—	-2,3
3 0 4	8,9	11,4	6 0 $\bar{5}$	—	-0,04
3 0 5	1,4	2,3	6 0 $\bar{4}$	2,0	2,7
3 1 0	3,7	-3,6	6 0 $\bar{3}$	3,3	-2,8
3 2 0	5,3	-3,9	6 0 $\bar{2}$	6,7	6,5
3 3 0	3,5	3,2	6 0 $\bar{1}$	6,2	4,7
4 0 $\bar{6}$	2,6	4,7	6 0 0	6,9	6,5
4 0 $\bar{5}$	1,0	-2,3	6 0 1	6,9	-3,9
4 0 $\bar{4}$	3,2	4,8	6 0 2	4,1	4,1
4 0 $\bar{3}$	1,0	1,8	6 0 3	2,8	2,3
4 0 $\bar{2}$	8,2	11,2	6 0 4	4,7	6,7
4 0 $\bar{1}$	1,7	-1,1	6 1 0	4,0	-3,6
4 0 0	—	1,8	6 2 0	—	0,3
4 0 1	—	-0,4	6 3 0	1,0	3,4
4 0 2	11,2	11,8	7 0 $\bar{3}$	3,3	3,8
4 0 3	2,2	2,4	7 0 $\bar{2}$	4,1	5,6
4 0 4	3,2	4,3	7 0 $\bar{1}$	2,4	-2,5
4 0 5	1,2	-2,7	7 0 0	2,8	5,7
4 1 0	—	-0,6	7 0 1	1,0	0,8
4 2 0	6,3	3,4	7 0 2	7,1	7,5
4 3 0	—	0,6	7 0 3	—	0,4
5 0 $\bar{5}$	1,7	1,9	7 1 0	2,0	2,7
5 0 $\bar{4}$	8,7	9,7	7 2 0	3,0	2,8
5 0 $\bar{3}$	1,0	-0,8	7 3 0	—	-2,6
5 0 $\bar{2}$	—	1,9	8 0 0	6,7	8,3
5 0 $\bar{1}$	1,4	-1,0			

5. Diskussion.

Die gefundene Struktur ist eine typische Schichtstruktur. Sämtliche Kupferionen sind auf der Ebene ($0yz$) konzentriert, während die Bromionen und Hydroxylgruppen sich zu beiden Seiten dieser Ebene befinden (vgl. Fig. 3). Das so entstehende Schichtpaket bildet das Translationselement in der a -Richtung, und der Zusammenhalt der Schichtpakete unter sich erfolgt nur durch die Wechselwirkung

der Anionen. Daraus folgt die kleine Wachstumsgeschwindigkeit in der a -Richtung, die sich durch den extrem blättrigen Habitus der Krystalle zu erkennen gibt.

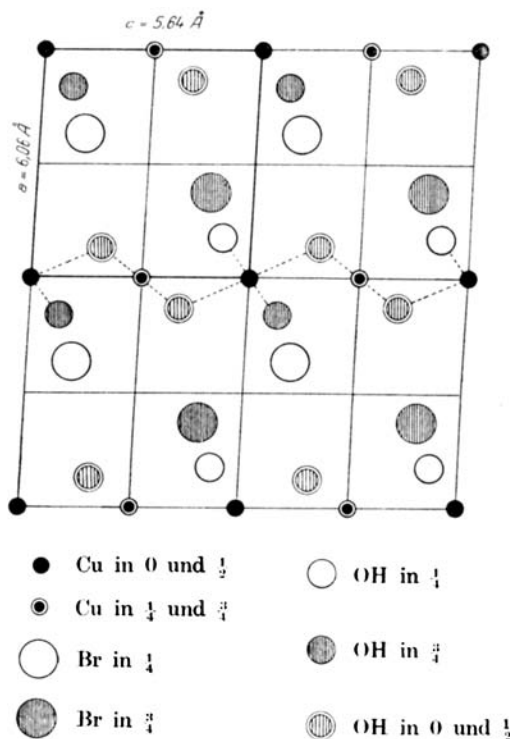


Fig. 3.

Struktur von $\text{CuBr}_2 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2$. Vier Elementarzellen projiziert auf (010).

Die Anordnung der Kupferionen in der $(0yz)$ -Ebene ist aus Fig. 4 ersichtlich. Sie unterscheidet sich nur unwesentlich von einem hexagonalen Netz. Die pseudo-hexagonale Netzmasche hat die Dimensionen $a' = 3,07 \text{ \AA}$ und $a'' = 3,21 \text{ \AA}$. Sie ist in Fig. 4 punktiert eingetragen.

Wie schon Feitknecht¹⁾ bei andern basischen Salzen vermutete, erscheint also die Struktur als eine Abwandlung des hexagonalen Mg(OH)_2 - oder C_6 -Typs. In diesem Typ kristallisieren viele Hydroxyde zweiwertiger Metalle, nicht aber das Kupfer(II)-Hydroxyd. Durch den teilweisen Ersatz des Hydroxyls durch Brom wird hier diese Struktur erst ermöglicht, allerdings in verzerrter Form. Die Elementarzelle wird vervierfacht und die hexagonalen a -Achsen werden ungleich

¹⁾ W. Feitknecht, loc. cit.

lang, da der Abstand Cu–Cu in der Richtung der monoklinen b -Achse durch die Einwirkung des Broms kontrahiert wird. Ferner wird die hexagonale c -Achse (Schichtabstand) um $3\frac{1}{2}^\circ$ aus der rechtwinkligen Lage verschoben und bildet die monokline a -Achse (Fig. 3).

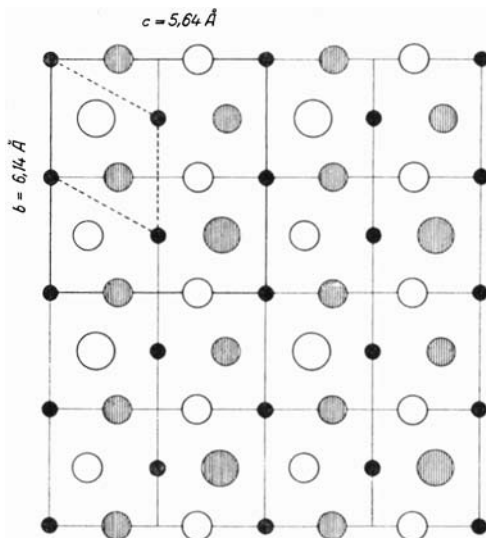


Fig. 4.

Struktur von $\text{CuBr}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$. Vier Elementarzellen projiziert entlang $[100]$. Schwarze Kreise = Cu-Schicht in $(0yz)$; grosse und mittlere Kreise = Br, bzw. OH; weisse Kreise = Anionen unterhalb der Cu-Schicht; schraffierte Kreise = Anionen oberhalb der Cu-Schicht.

Interessante Unterschiede zwischen idealem und abgewandeltem C_6 -Typ zeigen auch die Koordinationsverhältnisse. Im idealen C_6 -Typ ist das Metallion von sechs chemisch und koordinativ gleichwertigen Anionen umgeben. Beim basischen Kupferbromid ist dies nicht der Fall. Die Hydroxylgruppen umgeben die Kupferionen als etwas verzerrte Quadrate. Diese Koordinationsquadrate bestehen bei Cu_{II} aus sämtlichen OH_{II} , bei Cu_{I} dagegen aus OH_{I} und der Hälfte der OH_{II} . Ihre Lage ist aus Fig. 3 ersichtlich. Die Abstände Cu–OH in den Quadraten liegen alle zwischen 1,9 und 2,0 Å. Demgegenüber befinden sich die restlichen zwei Nachbarn jedes Kupferatoms in Abständen, die die Summe der Ionenradien weit übertreffen. Die grosse Distanz Cu–Br (2,8 und 3,0 Å) macht sich besonders in der Farbe der Krystalle bemerkbar¹⁾. Sie sind durchsichtig hellgrün, während bei grösserer Annäherung des Broms eine sehr starke Lichtabsorption eintreten müsste.

¹⁾ Für den Abstand Cu–Br in CuBr_2 gibt Lindsay Helmholtz, Am. Soc. **69**, 886 (1947), 2,40 Å an.

6. Zusammenfassung-

Mit Hilfe dreidimensionaler *Fourier*-Methoden wurde die Struktur des basischen Kupferbromids $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ermittelt. Die Substanz kristallisiert monoklin. Die Dimensionen der Elementarzelle sind: $a = 6,06 \text{ \AA}$, $b = 6,14 \text{ \AA}$, $c = 5,64 \text{ \AA}$, $\beta = 93^\circ 30'$. Die Zelle enthält ein Formelgewicht. Die Raumgruppe ist $C_{2h}^2 - P 2_1/m$. Die Kupferatome sind in pseudohexagonalen Schichten in der Ebene ($0yz$) angeordnet. Die Bromatome und Hydroxylgruppen befinden sich zu beiden Seiten der Schicht. Die Hydroxylgruppen umgeben die Kupferatome in etwas verzerrter quadratischer Koordination. Die Struktur ist ausgesprochen schichtartig und kann als monokline Abwandlung der Magnesiumhydroxyd-Struktur (C_6 -Typ) aufgefasst werden.

Die Röntgendiagramme für die vorliegende Arbeit wurden am Chemischen Institut der Universität Uppsala (Schweden) aufgenommen. Dort wurde auch ein Teil der theoretischen Arbeit ausgeführt, die dann am Institut für anorganische und physikalische Chemie der Universität Bern abgeschlossen wurde. Herrn Prof. Dr. G. Hägg, Uppsala, und Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht, Bern, sei hier gedankt für ihre Unterstützung und ihr reges Interesse, ebenso dem Stiftungsrat der *Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie* für seine grosszügige finanzielle Unterstützung.

Universität Uppsala (Schweden), Chemisches Institut.

Universität Bern, Institut für anorganische und
physikalische Chemie.

59. Etudes sur les matières végétales volatiles LX¹). Présence d'époxy-dihydrocaryophyllène (Caryophyllenoxyd de *Treibs*) dans l'extrait benzénique de bourgeons floraux du giroflier

par Yves-René Naves.

(24 I 48)

On sait que l'huile essentielle des bourgeons floraux du giroflier (*Eugenia caryophyllata* Thunb.; Myrtacée) ou « clous » de girofle, renferme notamment, à côté de 70 à 90% d'eugénol, de l'acétate de ce phénol²) et 5 à 12% de caryophyllène (considéré comme un mélange d' α -et de β -caryophyllènes³). Tout récemment, *Treibs* a isolé de cette essence un époxy-dihydrocaryophyllène (« Caryophyllenoxyd »), identique au produit résultant de l'oxydation du caryo-

¹) LIXème communication: Helv. **31**, 156 (1948).

²) 2 à 3% suivant *Erdmann*, J. pr. Chem. [2] **56**, 143 (1897); 7 à 17% suivant *Spurge*, Pharm. J. **70**, 757 (1903).

³) *Deussen*, A. **356**, 1 (1907); cf. *Naves*, *Perrottet*, Helv. **24**, 790 (1941).