

Tabelle.

Ringgrosse	% Enol	$-\log \frac{[\text{Enol}]}{[\text{Keton}]}$	G	
5	5	1,278	1,71	Äthylester
6	57	0,127	- 0,17	Äthylester
7	12	0,834	1,12	Äthylester
8	40	0,176	0,24	Methylester
9	15	0,753	1,01	Methylester
10	50	0,000	0,00	Methylester
11	9	1,005	1,34	Methylester
12	5	1,278	1,71	Methylester
14	7	1,123	1,50	Methylester
16	5	1,278	1,71	Methylester

Zusammenfassung.

Die Keto-Enol-Gleichgewichte bei Cyclanon-(2)-carbonsäure-(1)-estern mit 5 bis 12 sowie 14 und 16 Ringgliedern, wurden gemessen. Es wurde festgestellt, dass besonders die Ringhomologen mit 6, 8 und 10 Ringgliedern stark enolisiert sind.

Chemisches Institut der Universität und Organ.-chem.
Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

233. Symmetrie und physikalisch-chemische Eigenschaften kristallisierter Verbindungen. VI. Die Verteilung der Kristallstrukturen über die Raumgruppen und die allgemeinen Bauprinzipien kristallisierter organischer Verbindungen¹⁾

von Werner Nowacki.

(13. VIII. 51.)

In der ersten Arbeit dieser Serie (I, 1942) veröffentlichten wir eine Statistik, die zeigte, in welchem Ausmasse die verschiedenen Raumgruppen realisiert sind. Wir haben diese Statistik weitergeführt, indem wir alle uns zugänglichen Arbeiten mit röntgenographischen, neutronographischen oder morphologischen Raumgruppenbestimmungen, welche bis Ende Juni 1948 publiziert worden waren, berücksichtigt haben. Die Verbindungen wurden in sieben Kategorien unterteilt:

¹⁾ Mitt. Nr. 63 von W. N. u. Mit. (Referat, gehalten am 2. Internat. Kongress für Kristallographie in Stockholm, 27. Juni bis 5. Juli 1951). — I. Helv. **25**, 863 (1942); II. ibid. **26**, 459 (1943); III. Mitt. Natf. Ges. Bern [N. F.] **2**, 43 (1945); IV. Helv. **28**, 664 (1945); V. Schweiz. Miner. Petr. Mitt. **28**, 502 (1948) (*Niggli-Festschrift*).

Tabelle 1. Die relative Realisierung der 41 häufigsten Raumgruppen.

$D_{4h}^{14} - P4/mmm$	•	—	—	5%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$D_{4h}^{17} - I4/mmm*$	•	4%	—	6%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$D_{4h}^{18} - I4/mcm'$	•	3%	—	—	3%	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$D_{4h}^{19} - I4/amd$	•	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_3^4 - R3^*$	•	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_3^2 - R\bar{3}^*$	•	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_3^6 - R3m^*$	•	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$D_{3d}^3 - C\bar{3}m1^*$	•	—	—	5%	5%	5%	4%	—	—	—	—	—	—	—
$D_{3d}^6 - R\bar{3}m^*$	•	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$D_{3d}^6 - R\bar{3}c'$	•	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{6h}^2 - C6_3/m$	•	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$D_{6h}^1 - C6/mmm*$	•	3%	4%	—	5%	—	4%	—	—	—	—	—	—	—
$D_{6h}^4 - C6/mmc$	•	18%	8%	5%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$T_h^3 - Fm\bar{3}^*$	•	—	—	—	—	—	8%	—	—	—	—	—	—	—
$T_h^6 - Pa\bar{3}$	•	—	—	7%	—	—	—	9%	—	—	—	—	—	—
$T_h^7 - Ia\bar{3}$	•	—	—	—	8%	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$T_d^2 - F\bar{4}3m^*$	•	3%	6%	—	4%	4%	—	—	—	—	—	—	—	—
$O_h^1 - Pm\bar{3}m^*$	•	12%	—	—	4%	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$O_h^4 - Pn\bar{3}m$	•	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$O_h^5 - Fm\bar{3}m^*$	•	13%	18%	8%	23%	4%	—	—	11%	9%	—	—	—	8%
$O_h^7 - Fd\bar{3}m$	•	6%	3%	23%	—	—	—	—	5%	5%	—	—	—	4%
$O_h^8 - Im\bar{3}m^*$	•	3%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Anmerkung: Realisierung aller übrigen Raumgruppen < 3%.

I Elemente und Legierungen, II Sulfide, Sulfosalze, Selenide und Telluride, III Oxyde und Hydroxyde, IV Halogenide, V Kristallverbindungen erster Art (z. B. Carbonate), VI Kristallverbindungen zweiter Art (z. B. Aluminate, Silikate) und VII organische Verbindungen, mit VIIa anorganische Verbindungen mit organischen Radikalen, VIIb aliphatische, VIIc₁ carbocyclisch-alicyclische, VIIc₂ carbocyclisch-aromatische, VIIId heterocyclische, VIIe komplexe Verbindungen. Das Hauptresultat ist, dass die 219 + 11 Raumgruppen nicht gleichmässig realisiert sind, sondern dass eine sehr starke Selektion vorhanden ist. Tabelle 1 gibt die relative (%) Realisierung der 41 häufigsten Raumgruppen (σ = Gesamtheit aller anorganischen, Σ = aller überhaupt berücksichtigten Verbindungen; * = symmorph, ' = hemisymmorph und ohne Signatur = asymmorph Raumgruppe (vgl. I, 1942)). Die Statistik basiert auf den Raumgruppenbestimmungen an etwa 3800 Verbindungen. Wie Tabelle 1 zeigt, bevorzugen die organischen Verbindungen trikline, monokline und orthorhombische (die Zahlen befinden sich meist auf der rechten Tabellenseite), die anorganischen Verbindungen hingegen orthorhombische, tetragonale, rhomboedrisch-hexagonale und kubische Symmetrien (die Zahlen befinden sich meist auf der linken Tabellenseite). Für die Kategorien VIIc₂ (aromatische), VIIId (heterocyclische) und VII (alle organischen Verbindungen) ist die Selektion am ausgesprochensten (Tab. 2).

Tabelle 2.

Raumgruppe	Aromatische VIIc ₂	Hetero- cyclische VIIId	Alle orga- nische Verb. VII
$C_2^2 - P2_1 \dots \dots$	4%	4%	9%
$C_{2h}^5 - P2_1/c \dots \dots$	40%	54%	22%
$D_2^4 - P2_12_12_1 \dots \dots$	6%	6%	10%

Bei den anorganischen Verbindungen sind die Raumgruppen D_{6h}^4 - $C6/mmc$, O_h^5 - $Fm3m$, O_h^7 - $Fd3m$ und O_h^1 - $Pm3m$ besonders stark mit 12–23 % realisiert.

Die Statistik liegt in Form einer Kartothek mit Angaben über die 3800 Substanzen (inkl. Literaturangaben) — nach ihren Raumgruppen geordnet — vor. Sie wird in einer Monographie, die von Herrn Prof. J. D. H. Donnay (Baltimore, Md., USA.) und dem Verfasser gemeinsam herausgegeben wird, in extenso veröffentlicht werden.

(Anmerkung: Im triklinen System (C_1 –1, C_i – $\bar{1}$) (und bei C_{3h} – $\bar{6}$) ist bei gegebener Kristallklasse auch die Raumgruppe bestimmt, da es hier nur je eine gibt. Diese Fälle wurden nicht in unsere Statistik eingeschlossen. Es ist denkbar, dass die Realisierung der triklinen Raumgruppen C_1^1 – $P1$ und C_i^1 – $P\bar{1}$ zukünftig ansteigt.)

Betrachten wir die Gesamtheit aller organischen Verbindungen (VII) etwas genauer: $C_{2h}^5 - P2_1/c$ 22 %, $D_2^4 - P2_12_12_1$ 10 %, $C_2^2 - P2_1$ 9 %, $C_{2h}^6 - C2/c$ 5 %, $C_i^1 - P\bar{1}$ 3 %, $D_2^3 - P2_12_12$ 3 %, $D_{2h}^{15} - Pbca$ 3 % und $D_{2h}^{16} - Pnma$ 3 %; total 58 % für 8 Raumgruppen! Alle diese Raumgruppen enthalten entweder zweizählig Schraubungssachsen (2_1), Gleitspiegelebenen (a, b, c, n) oder Symmetriezentren ($\bar{1}$) oder deren Kombination (evtl. neben 2 und m). Wie in II (1943) erläutert wurde, geben diese und nur diese Symmetrieelemente zu (einfachen) Zickzackketten Veranlassung. Die Zickzackkette ist daher das wichtigste Baumotiv der Kristallstrukturen organischer Verbindungen. Sie gewährt eine gute Dipolabsättigung und gestattet eine möglichst dichte Packung der in erster Näherung ellipsoidförmigen Moleküle (vgl. unten). Dass das Auftreten von zweizählig Schraubungssachsen beispielsweise die Zahl der Realisierungen erhöht, geht aus folgendem Vergleich hervor (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Zunehmende Zahl von 2_1 →	$D_2^1 - P222$	$D_2^2 - P222_1$	$D_2^3 - P22_12_1$	$D_2^4 - P2_12_12_1$
Zunehmende absolute Zahl der kristallisierten Verbin- dungen →	2	4	38	144

Aus den Raumgruppentabellen ergeben sich sofort alle diejenigen Raumgruppen, welche ausschliesslich zweizählig Schraubungssachsen (2_1), Gleitspiegelebenen (a, b, c, n) oder Symmetriezentren ($\bar{1}$) oder deren Kombination, aber keine Spiegelebenen (m) oder zweizählig Drehungssachsen (2) enthalten. Es sind dies: $C_i^1 - P\bar{1}$, $C_s^2 - Pe$, $C_s^4 - Ce$, $C_2^2 - P2_1$, $C_{2h}^5 - P2_1/c$, $C_{2v}^6 - Pea$, $C_{2v}^8 - Pna$, $D_2^4 - P2_12_12_1$ und $D_{2h}^{15} - Pbca$. Nur die sogenannten asymmorphen Raumgruppen werden in erster Linie in Frage kommen, denn nur bei ihnen wird die Raumgruppensymmetrie einzig durch die Anordnung der Molekülen und nicht durch deren Eigensymmetrie bedingt, wie dies bei den meist symmetrieloßen organischen Molekülen der Fall ist. Damit würden $C_i^1 - P\bar{1}$ (symmorph), $C_s^2 - Pe$ und $C_s^4 - Ce$ (hemisymmorph) ausscheiden. Weshalb $D_{2h}^{15} - Pbca$ und vor allem $C_{2v}^6 - Pea$ und $C_{2v}^8 - Pna$ so schwach realisiert sind, ist noch nicht klar. Möglicherweise sind in ihnen keine dichtesten Ellipsoidpackungen zu verwirklichen. Die Gestalt vieler Moleküle organischer Verbindungen, insbesondere der aromatischen, ist in erster Näherung ellipsoidförmig, und es ist daher zu erwarten, dass diejenigen Raumgruppen, in welchen eine dichteste Packung von Ellipsoiden möglich ist, bei den organischen Verbindungen häufig auftreten. Das

Problem, alle diese dichtesten Ellipsoidpackungen mit ihren Raumgruppen zu finden, ist ungelöst und wir stellen es hiermit zur allgemeinen Diskussion. In V (1948) wurden für die Kristallebene 54 wesentlich verschiedene Ellipsenpackungen abgeleitet, worunter sich auch vier der Symmetrie nach verschiedene, dichteste Packungen mit der Koordinationszahl sechs (in den ebenen Gruppen $C_2^I - p2$, $C_{2v}^{II} - p2gg$, $C_{2v}^{IV} - c2mm$ und $C_{3v}^{II} - p31m$) und der Raumerfüllung $\varrho = \pi/2\sqrt{3} = 0,907\cdots$ befinden.

Zusammenfassung.

An Hand einer Statistik, die rund 4000 Substanzen umfasst, wurde gezeigt, dass die 230 Raumgruppen nicht gleichmässig realisiert sind, sondern dass eine ausgesprochene Selektion vorhanden ist. Die häufigsten Raumgruppen wurden in Tabelle 1 vereinigt.

Bei den kristallisierten organischen Verbindungen sind drei Raumgruppen, nämlich $C_2^2 - P2_1$, $C_{2h}^5 - P2_1/c$ und $D_2^4 - P2_12_12_1$ mit 9, 22 bzw. 10 % realisiert. Die Zickzackkette ist das grundlegende Baumotiv dieser Verbindungen.

Der *Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der Bernischen Hochschule* danke ich für Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Dr. R. Scheidegger für seine Mithilfe bestens.

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre
des Mineralogischen Institutes der Universität Bern.

234. Über den *Hofmann'schen* Abbau des Gelsemins und seiner Hydrierungsprodukte

von R. Goutarel, M.-M. Janot, V. Prelog und R. P. A. Sneeden.

(13. VIII. 51.)

*C. W. Moore*¹⁾ gibt an, dass Gelsemin-jodmethylat beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd Gelsemin zurückliefert und demnach nicht nach *Hofmann* abgebaut werden kann. Wir haben diese Angaben nicht bestätigen können. Durch Erhitzen von Gelsemin-jodmethylat mit Alkalihydroxyden im Hochvakuum erhielten wir in guter Ausbeute das des-N-Methyl-gelsemin und ähnlich verhielten sich auch die Jodmethylate des Dihydro-gelsemins und des Octahydro-gelsemins, welche das des-N-Methyl-dihydro-gelsemin bzw. des-N-Methyl-octahydro-gelsemin gaben.

Die katalytische Hydrierung des des-N-Methyl-gelsemins mit einem Platinoxyd-Katalysator in Alkohol lieferte das des-N-Methyl-dihydro-gelsemin. Die letztere Verbindung nahm unter den gleichen

¹⁾ Soc. 99, 1231 (1911).