

445. F. Barner: Krystallographische Untersuchung des α -, β -Dinitroparaxylole und des Dinitroparaxylole vom Schmelzpunkte 93° ¹⁾.

(Eingegangen am 1. September.)

Das Krystalssystem des von Jannasch und Stünkel²⁾ entdeckten α -, β -Dinitroparaxylole vom constanten Schmelzpunkt $99 - 100^{\circ}$ ist rhombisch und zwar sphenoidisch-hemiädrisch.

Achsenverhältniss $a : b : c = 0.69649 : \bar{1} : \bar{1}.06850$.

Fundamentalmessungen: $\infty P : \infty P$ (Kante X) = $110^{\circ} 17' 12''$;

$$\infty P : + \frac{P}{2} = 151^{\circ} 51' 30''.$$

An den zuerst aus einem beliebigen Gemisch der isomeren Dinitroparaxylole in Eisessiglösung gewonnenen Krystallen wurden folgende Formen beobachtet: ∞P , $+\frac{P}{2} - \frac{P}{2}$, $o P$, nur einmal $+\frac{1}{2}P$. Die Krystalle sind in zwei verschiedenen Modifikationen ausgebildet; das eine Mal erscheint die Säule mit dem positiven, das andere Mal dieselbe Säule mit dem negativen Sphenoid. Beide Sphenoiden leiten sich von derselben Grundpyramide ab. Beide Ausbildungsweisen sind gleich häufig und treten an Krystallen auf, die sich zu gleicher Zeit aus ein und demselben Lösungsmittel (Eisessig) neben einander ausgeschieden haben. Die meisten Krystalle zeigen nur die Flächen ∞P und $+\frac{P}{2}$, resp. $-\frac{P}{2}$. Von Interesse ist, dass mehrere Krystalle an dem einen Ende das positive, an dem anderen aber nur das negative Sphenoid ausgebildet zeigen. Die Krystalle sind säulenförmig durch das Vorherrschen der Prismenflächen. Eine vollkommene Spaltbarkeit derselben geht parallel der Basis.

An denjenigen Krystallen, welche durch Mischung von äquivalenten Mengen des bei 93° C. und des damit isomeren bei 123.5° C. schmelzenden Dinitroparaxylole aus einer Eisessiglösung erhalten waren, treten beständig beide Sphenoiden $+\frac{P}{2}$ und $-\frac{P}{2}$ an einem und demselben Krystalle auf, ausserdem findet sich an fast allen Krystallen das Doma $P \infty$, die Basis $o P$, häufig auch noch die stumpferen Sphenoiden $+\frac{1}{2}P$ und $-\frac{1}{2}P$. Der Charakter der hemiädrischen Ausbildungsweise bleibt stets dadurch gewahrt, dass das eine Sphenoid, das

¹⁾ Im Auszuge entnommen meiner im mineralogischen Institute der Universität Göttingen ausgeführten Inauguraldissertation. Göttingen 1882.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1146.

positive oder das negative, immer vor dem anderen vorherrschend zur Ausbildung gelangt.

In optischer Beziehung entsprechen die Krystalle ebenfalls vollständig den Anforderungen des rhombischen Systems. Wird ein vollkommenes Spaltstück nach oP im Nörremberg'schen Polarisationsapparate untersucht, so treten beide Achsen in Luft aus.

Die Ebene der optischen Achsen ist senkrecht zum Hauptschnitt ac, die erste Mittellinie fällt mit der Richtung der Vertikalachse zusammen. Beide Achsenpunkte sind ausserordentlich lebhaft gefärbt. In der Normalstellung der Platte befindet sich Roth innen, Blau aussen. Der scheinbare Achsenwinkel, in Luft gemessen, beträgt:

$$\begin{aligned} 32^{\circ} 31' & \text{ für Li-licht;} \\ 38^{\circ} 36\frac{1}{2}' & \text{ für Na-licht;} \\ 43^{\circ} 12' & \text{ für TI-licht.} \end{aligned}$$

Es zeigt sich hiernach eine sehr starke Dispersion, $\rho < \nu$. Die Doppelbrechung ist mässig stark, der Charakter der ersten Mittellinie negativ.

II.

Dinitroparaxylol vom Schmelzpunkt 93° C. aus Benzol
krystallisirt.

Dasselbe wurde schon früher untersucht von Des-Cloizeaux (Comptes rendus 1870, Bd. 70, 587) und neuerdings von L. Calderon (Zeitschrift für Krystallographie IV, 1880, 234), aber ohne gleichzeitige genauere Erforschung der optischen Verhältnisse. — Meine Messungen ergaben: Krystallsystem: Monoklinisches Achsenverhältniss:

$$\begin{aligned} a : b : c &= 0.869502 : 1 : 0.63818. \\ \beta &= 81^{\circ} 14' 52''. \end{aligned}$$

Fundamentalmessungen: $\infty P : \infty P$ (Kante Y) = $81^{\circ} 21'$, ∞P
: $-P\overline{\infty} = 120^{\circ} 25'$, $P\infty : P\infty = 115^{\circ} 31'$.

Beobachtete Formen: ∞P , $-P\overline{\infty}$, $P\infty$, $\infty P\overline{\infty}$, $\infty P\infty$, P ,
 $\infty P\hat{2}$.

Die Krystalle sind meistens nach den Flächen der Prismenzone säulenförmig, weniger häufig nach dem negativen Orthodoma tafelförmig ausgebildet. In der Regel herrscht das Prisma ∞P vor. Die Flächen ∞P , $\infty P\overline{\infty}$, $\infty P\infty$, $-P\overline{\infty}$, $P\infty$ treten an allen Krystallen auf, selten aber wurden die Pyramide P und das Prisma $\infty P\hat{2}$ beobachtet.

Die Flächen besitzen hohen Glasglanz und geben ausgezeichnete Reflexe. Eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Die optischen Verhältnisse bestätigen die Zugehörigkeit zum monoklinen Systeme. Die Ebene der optischen Achsen ist senkrecht zum klinodiagonalen Hauptschnitte. Um die erste Mittellinie konnte ich eine schwache horizontale Dispersion constatiren. Ausserdem tritt eine schöne Dispersion der Achsen auf, beide Achsenbilder zeigen in der Normalstellung innen eine blaue, aussen eine rothe Färbung. Die Dispersion ist also $\varrho > \nu$. Die Doppelbrechung ist eine sehr energische, ihr Charakter erwies sich über der ersten Mittellinie als positiv. Der scheinbare Winkel der optischen Achsen um die erste Mittellinie beträgt in Luft:

106° 56' für Li-licht;
 105° 8' für Na-licht;
 103° 45' für Tl-licht.

Nachtrag von Paul Jannasch.

Bei gelegentlichen Lösungsversuchen mit obigen von Barner krystallographisch und optisch bestimmten Verbindungen machte ich die Beobachtung, dass Benzol das geeignetste Lösungsmittel zur Hervorrufung der in Rede stehenden interessanten Krystallisation rhombischer Prismen ist. Ueberlässt man nämlich ein Gemisch äquivalenter Mengen der isomeren Dinitroparaxylole in Benzol gelöst der Krystallisation, so erhält man die constant bei 99.5° schmelzende Doppelverbindung in grossen, klaren, prachtvollen Formen¹⁾; einige Zehntel Gramm der Isomeren genügen bereits bei langsamer Verdunstung zur Bildung grosser, dicker Krystalle. Auch hierbei scheiden sich zuerst, ähnlich wie aus einer Eisessiglösung (a. a. O.), kleinere Mengen der bei 123° schmelzenden Isomeren in nicht messbaren Prismenformen ab; nach ihrer Entfernung folgen aber nur noch schöne Krystallisationen von constant schmelzender α - β -Verbindung, welche zum grösseren Theile aus isolirten Exemplaren bestehen, unter denen wieder die mehr in den Breitendimensionen ausgebildeten Krystalle vorwalten; sehr schmale, mitunter rechtwinklig sich durchkreuzende Prismen von beträchtlicher Länge, dabei aber mit normal und scharf ausgeprägten Flächen und Kanten ausgestattet, kommen seltener vor. — Meine gelegentlichen Bemühungen, ein zur Gewinnung messbarer Krystalle von β -Dinitroparaxylole (Schmelzpunkt 123.5°) geeignetes Lösungsmittel aufzufinden, haben leider noch nicht den gewünschten Erfolg gehabt. Wie

¹⁾ Specielle Messungen an diesen Krystallen sind von Dr. Barner noch nicht vorgenommen worden; derselbe wird darüber später im Zusammenhange mit der krystallographischen Untersuchung des β -Dinitroparaxylole (Schmelzpunkt 123°) ausführlicher berichten.

schon erwähnt (a. a. O.) sind die aus sehr dünner Eisessiglösung nach längerem Stehen erhaltenen, etwas kompakteren Krystalle von dieser Verbindung trübe, rissig und nicht scharfkantig genug, um gemessen werden zu können; dagegen versprechen Benzollösungen bessere Resultate zu liefern, denn es krystallisirten daraus klare, ziemlich grosse, sogenannte rhombische Tafeln. Dieselben fallen aber äusserst dünn aus und es gehören offenbar zur Gewinnung messbarer Krystallindividuen grössere Mengen Material, welche mir momentan nicht zur Verfügung stehen. Ich musste also auf den Abschluss der Arbeit bis auf Weiteres verzichten.

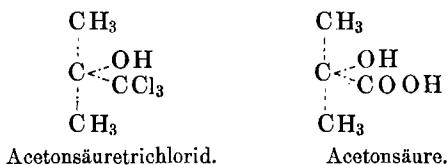
Göttingen, im September 1882.

446. C. Willgerodt: Ueberführung des Acetonchloroforms in die Oxyisobuttersäure.

(Eingegangen am 21. September; verlesen i. d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber die Darstellung und die physikalischen Eigenschaften des Acetonchloroforms wurden von mir in diesen Berichten XIV, 2451 Mittheilungen gemacht. Die Constitution dieses interessanten Körpers musste damals noch in Frage gestellt werden, weil keine Derivate davon abgeleitet waren, die darauf hindeuteten.

Jetzt ist es mir gelungen, das Acetonchloroform in die Oxyisobuttersäure überzuführen und es dürfte damit wohl der Beweis geliefert sein, dass dasselbe das Trichlorid der Acetonsäure ist:



Von den vier diese Berichte XIV auf Seite 2457 angedeuteten Verbindungen vermag nur dieses Säurechlorid durch Wasserzufuhr unter Abspaltung von Salzsäure in die Oxyisobuttersäure überzugehen.

Die Bedingung der Entstehung des Acetonchloroforms und dieser eine Abkömmling desselben genügt, um Licht über die Art und Weise und den Grund der Addition von Aceton und Chloroform zu verbreiten.

Wie sich nach Urech¹⁾ die Blausäure zum Aceton addirt und das Nitril der Acetonsäure liefert, in analoger Weise vereinigen sich Chloroform und Aceton dadurch zum Oxyisobuttersäuretrichlorid, dass

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXIV, 258.