

Anhydrid der  $\alpha$ -Amino-nicotinsäure.

1 g metallisches Natrium wurde in 20 ccm absol. Alkohol gelöst und in die erkaltete Lösung 2 g des Methylesters der  $\alpha$ -Acetylamino-nicotinsäure eingetragen. Beim Umschütteln löst sich der Ester, die Flüssigkeit erwärmt sich, färbt sich gelb und scheidet eine ölige Schicht ab. Die Mischung wurde noch  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß gekocht und nach Verlauf dieser Zeit der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wurde in 20 ccm Wasser gelöst und schwach angesäuert. Nach einiger Zeit bildete sich ein Niederschlag, der aus viel kochendem Wasser unter Tierkohle-Zusatz umkrystallisiert wurde. Es schieden sich kleine, glänzende, weiße, rhombische Krystalle aus, die sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwer lösen, in heißem Wasser mäßig und in heißem Eisessig leicht löslich sind. Die Krystalle schmelzen unt. Zers. bei  $384^{\circ}$ , korr.  $390^{\circ}$ .

8.230 mg Sbst.: 18.161 mg  $\text{CO}_2$ , 2.300 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 6.170 mg Sbst.: 1.329 ccm N ( $24^{\circ}$ , 747 mm). — 5.734 mg Sbst.: 1.200 ccm N ( $23^{\circ}$ , 752 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$ . Ber. C 59.95, H 3.36, N 23.34. Gef. C 60.18, H 3.13, N 23.60, 23.21.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 78.17 mg Sbst. in 10.35 g Eisessig, Depression 0.115 $^{\circ}$ .  
 $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$ . Ber. Mol.-Gew. 240. Gef. Mol.-Gew. 256.

Das Anhydrid der  $\alpha$ -Amino-nicotinsäure hat den Charakter eines Phenols; es löst sich in Natronlauge und wird durch Kohlendioxyd wieder gefällt. Die warmen wäßrig-alkoholischen Lösungen des Anhydrids färben sich mit Eisenchlorid-Lösung rotbraun. Die alkalische Lösung färbt sich mit schwacher Kupfervitriol-Lösung nicht. Es löst sich leicht in konz. Schwefelsäure, wird dabei nicht verändert und kann durch Verdünnen mit Wasser abgeschieden werden.

Beim Kochen mit starker Kalilauge wird es glatt in die  $\alpha$ -Amino-nicotinsäure übergeführt: 0.5 g Anhydrid wurden mit 10 g 30-proz. Kalilauge 5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, mit schwefliger Säure bis zum bleibenden Geruch behandelt und die ausgeschiedene Säure aus Wasser umkrystallisiert. Sie ist identisch mit der  $\alpha$ -Amino-nicotinsäure nach Mischprobe und übrigen Eigenschaften<sup>11)</sup>.

### 355. Fritz Eisenlohr und Leo Schulz: Über den molekularen Brechungskoeffizienten<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 3. September 1924.)

Unter dieser Überschrift haben v. Auwers und Kolligs<sup>2)</sup> eine z. T. recht scharfe Kritik veröffentlicht, welche sich an der Hand neuer Untersuchungsdaten mit den von Eisenlohr<sup>3)</sup>, z. T. in Gemeinschaft mit Wöhlisch, aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten des „molekularen Brechungskoeffizienten“ ( $M \times n_D^{20}$ ) beschäftigt. Und zwar richten sich diese Angriffe gegen dort ausgesprochene Gesetzmäßigkeiten für die

<sup>11)</sup> Als diese Arbeit beendet und größtenteils zum Druck fertig war, erhielt ich Heft 5 des „Chem. Zentralblatts“, in dem eine Abhandlung der HHrn. Klisiecki und E. Sucharda referiert ist, die auf ähnlichem Wege, nämlich durch Einwirkung von metallischem Natrium auf 2-Amino-nicotinsäure-methylester und Äthylacetat das Anhydrid der  $\alpha$ -Amino-nicotinsäure erhielten. Dies veranlaßt mich, einen Teil meiner bis jetzt erzielten Resultate in dieser Form zu veröffentlichen. O. Seide.

<sup>1)</sup> Leo Schulz, Dissertat., Königsberg 1924.

<sup>2)</sup> B. 55, 21 [1922].

<sup>3)</sup> B. 53, 1746 u. 2053 [1920], 54, 299 [1921].

Reihe der Benzol-Kohlenwasserstoffe wie die der Polymethylen-Verbindungen. Nur von ersteren soll hier die Rede sein, während das ausgedehnte und infolge der Raumisomerie kompliziertere Gebiet der Polymethylene auf Grund neuen Materials an anderer Stelle erörtert werden wird<sup>4)</sup>.

Ausgehend von der Tatsache, daß der Erstgenannte von uns beiden sich genötigt gesehen hatte, bei der Sichtung der optischen Daten für Benzol-Kohlenwasserstoffe eine Reihe von v.-Auwersscher Angaben<sup>5)</sup> unberücksichtigt zu lassen, weil deren Darstellungsart (Reduktion von Ketonen nach Clemmensen) nicht einwandfrei erschien<sup>6)</sup>, haben v. Auwers und Kolligs diese Verbindungen aufs neue dargestellt und untersucht. Sie fänden indessen bei den zur Frage stehenden Kohlenwasserstoffen (es handelte sich in erster Linie um das *m*-Äthyl- und *m*-Propyl-toluol, *p*-Äthyl- und *p*-Propyl-toluol, ferner das *p*-Cymol) je nach der Darstellungsart beträchtlich auseinandergelungene *E*-Werte (Überschuß-Werte der gefundenen Zahlengrößen für den Ausdruck  $M \times n_D^{20}$  gegenüber den durch Summation errechneten Werten). Auch in einer zweiten Arbeit von v. Auwers und Kolligs<sup>7)</sup>, in der sich die Verfasser auf die beiden Kohlenwasserstoffe Äthyl-benzol und *p*-Cymol beschränken, konnten sie nur aufs neue feststellen, daß sich bei derartigen Kohlenwasserstoffen beträchtlich auseinandergelungene *E*-Werte berechnen, ein Zeichen, daß zum mindesten ein Teil der Präparate nicht einheitlich war. (Für das Äthyl-benzol schwankten die *E*-Werte um 0.7, für das *p*-Cymol um 0.3 Einheiten, während als Fehlergrenze 0.05—0.1 Einheiten zu nennen wäre.)

Zur Klärung der Verhältnisse ist die sichere Darstellung von einwandfreien Präparaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe das Haupterfordernis, wie wir mit v. Auwers und Kolligs betonen möchten. Wenn sich aber diese Autoren weiterhin äußern: „wie weit sich diese Aufgabe unter den heutigen Verhältnissen mit den beschränkten Mitteln unserer chemischen Institute lösen lassen wird, läßt sich freilich nicht mit Sicherheit voraussagen; denn daß sie schwerer ist, als man gewöhnlich anzunehmen pflegt, haben unsere Versuche erneut bewiesen“, so glauben wir auf Grund unserer Ergebnisse dem ersten Teil dieses Satzes entgegentreten zu können. In der Wolffschen Methode der Zersetzung der wohldefinierten Semicarbazone der Aldehyde und Ketone durch Natriumäthylat<sup>8)</sup>:



besitzen wir, wie schon an anderer Stelle<sup>9)</sup> betont wurde, ein Mittel, um sicher zu durchaus einwandfreien Kohlenwasserstoffen zu gelangen. Es stellen somit diese nach Wolff gewonnenen Verbindungen unsere Standard-Präparate (I) dar, mit denen unsere anderen Präparate zu vergleichen und auf Reinheit einzuschätzen sind, die wir aus den entsprechenden Sty-

<sup>4)</sup> Günther Gorr, Die Gesetzmäßigkeiten des molekularen Brechungskoeffizienten in der Reihe der Polymethylen-Verbindungen. Dissertat., Königsberg 1923.

<sup>5)</sup> A. 419, 92 [1919].

<sup>6)</sup> vergl. hierzu die seither veröffentlichte Arbeit von Steinkopf u. Wolfram, A. 430, 113 [1923]; ferner Eisenlohr u. Polenske, B. 57, 1639 [1924].

<sup>7)</sup> B. 55, 3872 [1922]. <sup>8)</sup> B. 44, 2760 [1911]; A. 394, 86 [1912].

<sup>9)</sup> Eisenlohr u. Polenske, loc. cit.

rolen durch Hydrierung nach Paal (II) oder mittels Einwirkung von Natrium und Alkohol (III) erhalten haben. Dabei glauben wir den durch die milde Paalsche Hydrierungsmethode erzielten Präparaten mehr Vertrauen schenken zu sollen als dem Einwirkungsprodukt von Natrium und Alkohol. Dies scheint uns aus der folgenden Nebeneinanderstellung hervorzugehen<sup>10)</sup>:

	I	II	III	Mittelwert
<i>o</i> -Methyl-äthyl-benzol . . .	+1.60	+1.62	—	+1.61
<i>m</i> - " " " . . .	+0.92	—	—	+0.92
<i>p</i> - " " " . . .	+0.71	—	+0.61	+0.66
<i>o</i> -Methyl-propyl-benzol . . .	+1.67	—	+1.77	+1.72
<i>p</i> - " " " . . .	+0.99	—	—	+0.99
<i>m</i> - " " " . . .	+0.72	—	—	+0.72
<i>o</i> -Methyl-isopropyl-benzol . .	— <sup>11)</sup>	+1.60	+1.74	+1.67
<i>m</i> - " " " . . .	—	+0.95	+0.91	+0.93
<i>p</i> - " " " . . .	+0.63; 0.64	+0.76	+0.74	+0.69

Vergleicht man mit unseren mittleren E-Werten nun die Zusammenstellung älterer Daten, wie sie in der ersten Arbeit von v. Auwers und Kolligs gegeben ist und durch die Daten der zweiten Veröffentlichung ergänzt wird, so zeigen sich zumeist die erwähnten weitgehenden Schwankungen der E-Werte:

<sup>10)</sup> Bei der Berechnung der sog. theoretischen Werte setzen v. Auwers u. Kolligs als Äquivalent der Benzol-Ringbindung die Größe  $-21.10$  ein statt des seinerzeit von Eisenlohr u. Wöhlisch angegebenen Äquivalents  $-21.20$ . Andererseits rechnen aber v. Auwers u. Kolligs nicht mit den Atomgewichten, wie diese bei der Aufstellung dieser Äquivalente ( $C = 12.00$ ) benutzt wurden (vergl. die Tabelle der Atomgewichte und deren Multipla im Refraktometrischen Hilfsbuch, S. 127); es gleichen sich indessen die Einflüsse des neuen Äquivalents  $-21.10$  gegenüber der Benutzung des Atomgewichts 12.005 für Kohlenstoff ziemlich aus. Was aber die Frage betrifft, ob der Wert von  $-21.20$  Einheiten zu ändern sei, so zeigt die folgende Reihe von Bestimmungen der Brechungsexponenten des Benzols (untersucht bei 20° oder sehr nahe dieser Temperatur), daß der alte Wert zu Recht besteht:

	Knops <sup>a)</sup>	Weegmann <sup>b)</sup>	Simon <sup>c)</sup>	Brühl <sup>d)</sup>	v. Auwers u. Kolligs <sup>e)</sup>	v. Auwers u. Kolligs <sup>f)</sup>
$n_D^{20}$ . . . . .	1.50111	1.50144	1.50006	1.50137	1.50149	1.50092
$M \times n_D^{20}$ . . . . .	117.16	117.18	117.13	117.18	117.19	117.17
ber. für $C_6H_6$ . . .	138.33	138.33	138.33	138.33	138.33	138.33
Ringbindungseinfl.	$-21.17$	$-21.15$	$-21.20$	$-21.15$	$-21.14$	$-21.16$

<sup>a)</sup> A. 248, 206 [1888]. <sup>b)</sup> Ph. Ch. 2, 236 [1888]. <sup>c)</sup> Wied. Ann. 53, 556 [1894]:  $n_D^{20.2} = 1.50054$ . <sup>d)</sup> A. 200, 185 [1880]. <sup>e)</sup> B. 53, 31 [1922]:  $n_D^{20.1} = 1.50143$  <sup>f)</sup> l. c.

Im Mittel ergibt sich als Äquivalent der Benzol-Ringbindung  $-21.16$  Einheiten, die abgerundet als der alte Wert von  $-21.20$  Einheiten in Kraft bleiben sollen.

<sup>11)</sup> Der *o*- und *m*-Cuminaldehyd stand als Ausgangsmaterial nicht zur Verfügung.

		Neuer Mittelwert
<i>o</i> -Methyl-äthyl-benzol . . . . .	+1.80; +1.83; +1.80	+1.61
<i>m</i> - " " " " . . . . .	+1.04; +1.29; +0.91 <sup>12)</sup>	+0.92
<i>p</i> - " " " " . . . . .	+0.66 <sup>13)</sup> ; +1.01; +0.80; +0.73; +0.86; +0.71 <sup>14)</sup>	+0.66
<i>o</i> -Methyl-propyl-benzol . . . . .	+1.72 <sup>15)</sup> ; +1.70 <sup>15)</sup>	+1.72
<i>m</i> - " " " " . . . . .	+1.13; +1.14; +0.88; +0.76	+0.99
<i>p</i> - " " " " . . . . .	+1.19; +1.18; +1.11; +1.25 +1.26; +0.79 <sup>16)</sup> ; +0.72 <sup>16)</sup>	+0.72
<i>o</i> -Methyl-isopropyl-benzol . . . . .	+1.85; +2.05	+1.67
<i>m</i> - " " " " . . . . .	+0.80	+0.93
<i>p</i> - " " " " . . . . .	+0.48; +0.32; +0.51; +0.24; +0.43; +0.43; +0.63 <sup>16)</sup> ; +0.30 0.62 <sup>17)</sup> ; neue Serie: +0.75 <sup>18)</sup> ; +0.66 <sup>19)</sup> ; +0.44; +0.48; +0.61 <sup>20)</sup> ; +0.55	+0.69

Daten, welche sich unseren neuen Mittelwerten nähern, sind durch kursiven Druck hervorgehoben; es zeigt sich, daß diese wenigen Angaben aus verschiedenen Methoden hervorgegangen sind: in mehreren Fällen lieferte die Fittigsche Methode ein einwandfreies Resultat, nur in einem einzigen Fall gilt dies von der Reduktionsmethode nach Clemmensen. Andererseits liegen in der Zusammenstellung für das *o*-Äthyl-toluol drei sehr gut übereinstimmende E-Werte vor (dargestellt nach Fittig), und der Vergleich mit unseren Präparaten zeigt trotzdem, daß keines der aufgeführten Daten Anspruch auf Zuverlässigkeit erheben darf.

Die von v. Auwers und Kolligs erneut aufgeworfene Frage, ob sich eine Verzweigung der Seitenkette am Benzolkern durch eine Erniedrigung des E-Wertes äußert — ähnlich wie dies für acyclische Verbindungen ermittelt wurde —, haben wir auf Grund unseres neuen Materials, ergänzt durch einige der Literatur entnommene, uns zuverlässig dünkende Angaben, dahin zu beantworten, daß jedenfalls auch innerhalb enger Fehlergrenzen ein solcher Einfluß nicht zu beobachten ist.

Die folgende Zusammenstellung gibt auch die Antwort auf die zweite seinerzeit aufgeworfene Frage, ob die Länge der Seitenkette (abgesehen von der Sonderstellung des Methyls) sich nicht doch im Ausdruck des E-Wertes äußert. Es zeigt sich, daß dies jedenfalls für die Substituenten  $R = n\text{-C}_7\text{H}_{15}$  oder  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$  und  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$  der Fall ist, wie auch diese Erscheinung sich schon für  $R = \textit{sek. Amyl}$  und  $\textit{tert. Amyl}$  (Tafel und Jürgens) deutlich äußert. Der Einfluß des Substituenten (stetiges oder sprunghaftes Ansteigen des E-Wertes mit wachsender Anzahl der Kohlenstoffatome) ist demnach noch systematisch zu verfolgen.

<sup>12)</sup> aus dem Bromid durch Reduktion; <sup>13)</sup> nach Fittig; <sup>14)</sup> aus dem Bromid durch Reduktion; <sup>15)</sup> nach Fittig; <sup>16)</sup> nach Fittig; <sup>17)</sup> aus der *p*-Cymol-sulfonsäure; <sup>18)</sup> aus dem Jodid durch Zinkstaub und Eisessig; <sup>19)</sup> aus dem *p*-Cuminaldehyd nach Clemmensen; <sup>20)</sup> aus dem entsprechenden Chlorid durch Natrium und siedenden Alkohol

R=	Äthyl-	<i>n</i> -Propyl-	<i>i</i> -Propyl-	<i>n</i> -Heptyl-	<i>n</i> -Octyl-	<i>n</i> -Cetyl
 .R	+0.40	+0.39	+0.42	+0.80	+0.87	+1.54
 .R	+1.61	+1.72	+1.67	+2.75		
 .R	+0.92	+0.99	+0.93	+2.01		
 .R	+0.69	+0.72	+0.69	+1.71		

R=	<i>sek.</i> -Butyl	<i>tert.</i> -Butyl	<i>sek.</i> -Amyl	<i>tert.</i> -Hexyl
 .R	+0.43 <sup>21)</sup>	+0.44 <sup>22)</sup>	+0.72 <sup>23)</sup>	+0.72 <sup>23)</sup>

Versucht man einen Zusammenhang zwischen Länge der Kette (bzw. Molekulargewicht des Substituenten R) und dem auftretenden E-Wert zu konstruieren, so ergibt sich für den Quotienten  $\frac{E\text{-Wert}}{MG_R}$  eine stetig fallende Reihe (*sek.*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> = 1.01, *tert.*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> = 0.85, *n*-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> = 0.80, *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> = 0.77, *n*-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> = 0.68). Setzt man dagegen in Anlehnung an die E<sub>Σ</sub>-Werte (Überschüsse der spezifischen Refraktion) als Quotient den Ausdruck  $\frac{E\text{-Wert}}{MG}$  (Mol.-Gewicht der ganzen Verbindung) ein, so erhält man für diese Reihe von R = *sek.*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> ab recht konstante Größen:

R=	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>sek.</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	<i>tert.</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	<i>n</i> -C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>
$\frac{E}{M\text{-G.}}$	0.40	0.38	0.41	0.49	0.44	0.45	0.46	0.51

Diese Konstanz weist darauf hin, daß von einer bestimmten Größe des Substituenten ab ein stetiges Anwachsen des E-Wertes erfolgt.

Aus der obigen Zusammenstellung läßt sich ferner ersehen, daß die früher ausgesprochenen Regelmäßigkeiten (Differenz der E-Werte der Äthyl-, Propyl- und Isopropyl-Gruppe als Substituent gegenüber dem der Methyl-Gruppe, Differenz der E-Werte entsprechender *ortho*- und *para*-Verbindungen, Verhältnis der E-Werte für entsprechende *para*- und *meta*-Derivate) innerhalb der Fehlergrenzen gelten <sup>24)</sup>. Aber auch hier ist für die nun untersuchten höheren Homologen insoweit eine Einschränkung zu machen, als hier wohl noch die bei den niederen Gliedern beobachtete

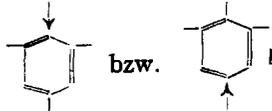
<sup>21)</sup> Klages, B. **35**, 359 [1902].    <sup>22)</sup> Boedtker, Bl. [3] **35**, 834 [1906].

<sup>23)</sup> Tafel u. Jürgens, B. **42**, 2556 [1909].

<sup>24)</sup> Vielleicht fallen die Differenzen der E-Werte für Äthyl- u. s. f. — Methyl-Gruppe in der *meta*-Reihe etwas höher als in den beiden anderen Reihen aus. Um über diese nicht deutlich hervortretenden Differenzen etwas aussagen zu können, sind noch zunächst die genauen Werte der Xylole zu revidieren.

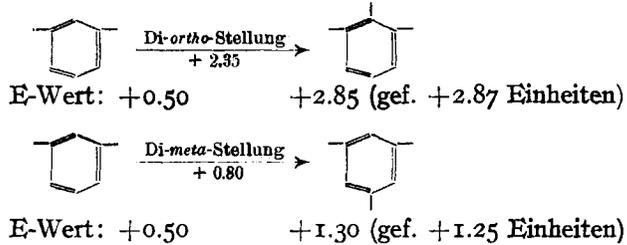


Der Vergleich mit den Versuchsdaten zeigt, daß für das Isodurool der unter II angeführte E-Wert = +3.30 (gef. +3.31) zutreffen muß. Der unter Ia und Ib angedeutete Weg der Berechnung muß also noch einen bisher noch nicht, berücksichtigten Spezialfall der Substitution umschließen; beiden Wegen gemeinsam ist die Einführung einer Methylgruppe in Di-ortho- bzw. Di-meta-Stellung einerseits, andererseits in para-Stellung zu bereits vorhandenen Substituenten:



In diesem Spezialfall ist für den Eintritt in die Di-ortho- bzw. Di-meta-Stellung jeweils ein um 0.3 Einheiten vermindertes Wert (2.05 statt 2.35, bzw. 0.5 statt 0.8 Einheiten) einzusetzen<sup>29)</sup>:

Fehlt die para-ständige Gruppe, so greift diese neue Sonderregel nicht Platz:



### 1. Äthyl-benzol. C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>. Mol.-Gewicht 106.08.

Ausgehend vom Acetophenon wurde zunächst das Semicarbazon hergestellt. 16 g dieser Verbindung wurden mit Natriumäthylat (bereitet aus 5 g Natrium in 60 ccm absol. Alkohol) 7<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stdn. im Rohrautoklaven auf 195–205° erhitzt. Das mit Wasserdampf übertriebene und 2-mal über Natrium rektifizierte Produkt ging in einer Ausbeute von 40% bei 135–136° über.

$$d_4^{20 \text{ vac}} = 0.8667; n_D = 1.49058, n_{\text{He}} = 1.49477, n_B = 1.50565, n_\gamma = 1.51500.$$

$M \times n_{\text{He}}^{20} = 158.57$	$M_x$	$M_{\text{He}}$	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
ber. 158.25	EM +0.14	+0.14	+0.08	+0.15
E-Wert = +0.32	B $\Sigma$ +0.13	+0.13	+10%	+11%

In der Regel erfolgte bei den nachstehend aufgeführten Kohlenwasserstoffen die Zersetzung des Semicarbazons durch 8–10-stdg. Erhitzen auf 200–210°. Diese Zersetzung erfolgte unter Verwendung eines über Calcium destillierten absol. Alkohols; das Äthylat wurde im Glasrohreinsatz des Rohrautoklaven unter Abschluß von Luftfeuchtigkeit hergestellt und dazu das Semicarbazon gegeben. Der zunächst mit Wasserdampf übertriebene Kohlenwasserstoff lag zumeist in einer Ausbeute von 50% vor; er wurde so lange über Natrium rektifiziert, bis das Metall völlig blank blieb. Die

<sup>29)</sup> Es ist dies also der einzige Fall, wo neben dem sich mit dem höheren Zahlenwert äussernden Substitutionseinfluß (Di-ortho- bzw. Di-meta-Stellung) sich auch noch ein zweiter derartiger Einfluß (para-Stellung) zur Geltung bringt.

Dichten und Brechungsindices sind — soweit dies nicht besonders angegeben ist — bei 20.0 bestimmt.

2. *n*-Heptyl-benzol.  $C_{13}H_{20}$ . Mol.-Gewicht 176.16.

Die Kondensation von Brom-benzol mit Önanthaldehyd nach Grignard ergab in einer Ausbeute von 59% das Hexyl-phenyl-carbinol (Sdp.<sub>18</sub> 153–155°), dessen Oxydation mit Beckmannscher Mischung das Hexyl-phenyl-keton vom Sdp.<sub>15</sub> 154–155°. Durch Behandlung des Semicarbazons (Schmp. 119°) wurde das *n*-Heptyl-benzol erhalten, das bei der zweiten Rektifikation bei 145.0–145.2° überging.

$$d_4^{20 \text{ vac}} = 0.8604; n_D = 1.48262, n_{He} = 1.48640, n_B = 1.49515, n_Y = 1.50290.$$

$M \times n_{He}^{20} = 261.85$	$M_x$	$M_{He}$	$M_B - M_x$	$M_Y - M_x$
ber. 261.05	EM +0.15	+0.19	+0.12	+0.18
<u>E-Wert = +0.80</u>	EΣ +0.09	+0.11	+10%	+10%

3. *n*-Octyl-benzol.  $C_{14}H_{22}$ . Mol.-Gewicht 190.18.

Das Heptyl-phenyl-carbinol vom Sdp.<sub>15</sub> 162–166° wurde aus Benzylchlorid und Önanthaldehyd dargestellt; durch Oxydation wurde das Heptyl-phenyl-keton vom Sdp.<sub>15</sub> 164–166° und dessen Semicarbazon vom Schmp. 202° erhalten. Die Zersetzung nach Wolff lieferte das *n*-Octyl-benzol, das nach 4-maliger Rektifikation bei 264–265° siedete.

$$d_4^{20 \text{ vac}} = 0.8583; n_D = 1.48194, n_{He} = 1.48534, n_B = 1.49437, n_Y = 1.50193.$$

$M \times n_{He}^{20} = 282.48$	$M_x$	$M_{He}$	$M_B - M_x$	$M_Y - M_x$
ber. 281.61	EM +0.29	+0.29	+0.12	+0.19
<u>E-Wert = +0.87</u>	EΣ +0.15	+0.15	+9%	+9%

4. Cetyl-benzol<sup>30)</sup>.  $C_{22}H_{38}$ . Mol.-Gewicht 302.30.

Der aus Jod-benzol und Cetyljodid nach der Fittigschen Methode dargestellte Kohlenwasserstoff ging unter 16 mm Druck bei 235–237° über.

Indices bei 21.8°:  $n_D = 1.47677$ ,  $n_D = 1.47986$ ,  $n_B = 1.48750$ ,  $n_Y = 1.49409$ , hieraus  $n_D^{20} = 1.4807$ .

$$M \times n_D^{20} = 447.62$$

ber. = 446.08
<u>E-Wert = +1.54</u>

5. *ortho*-Äthyl-toluol.  $C_9H_{12}$ . Mol.-Gewicht 120.10.<sup>31)</sup>

Das Ausgangsmaterial für die Mehrzahl der disubstituierten Benzol-Kohlenwasserstoffe, die drei Brom-toluole, wurden folgendermaßen gewonnen:

Die Vorschrift von Fittig und Glinzer<sup>31)</sup> lieferte das Gemisch der *ortho*- und *para*-Verbindung. Durch 5-maliges Ausfrieren in einer Eis-Koch-

<sup>30)</sup> Die seinerzeit vorgenommene Dichte-Bestimmung des nicht mehr vorhandenen Präparats ( $d_4^{21.0 \text{ vac.}} = 0.8842$ ) ist infolge eines Wägefehlers zu hoch ausgefallen, wie der Vergleich mit den Dichten des *n*-Heptyl- und *n*-Octyl-benzols zeigt, und wie dies auch aus dem Vergleich mit dem Präparat von Krafft u. Göttig, B. 21, 3181 [1888]:  $d_4^{27} = 0.8567$ , hervorgeht.

<sup>31)</sup> A. 136, 301 [1865], 169, 5 [1874].

salz-Mischung und folgende 3-malige Krystallisation wurde das reine, bei 28.5–29.0° schmelzende *para*-Brom-toluol erhalten. Der Rückstand wurde mit dem 3-fachen Volumen trocknen Benzols versetzt und blieb nach Zusatz von Natriumscheiben je 10 Tage stehen, was während 6 Wochen mit der jedesmal frisch destillierten Verbindung wiederholt wurde. Bei der endgültigen Rektifikation ging das *o*-Brom-toluol bei 181–182° über.

Das *m*-Brom-toluol (Schmp. 181–182°) wurde nach der Vorschrift von Wroblewski<sup>32)</sup>, ausgehend vom *p*-Toluidin hergestellt.

a) Das aus dem Bromid und Acetaldehyd zunächst gewonnene Methyl-*o*-tolyl-carbinol (Sdp.<sub>20</sub> 107.8–108.0°) wurde zum Keton vom Sdp.<sub>10</sub> 89–92° oxydiert. Aus dem Semicarbazon (Schmp. 177–178°) entstand nach der Wolffschen Methode der Kohlenwasserstoff, der bei der zweiten Rektifikation bei 163.7–163.9° (753 mm) überging.

$$d_4^{20 \text{ vac}} = 0.8747; n_D = 1.49805, n_{He} = 1.50219, n_B = 1.51316, n_\gamma = 1.52248.$$

$M \times n_{He}^{20}$	$M_x$	$M_{He}$	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
ber. 180.41	EM +0.37	+0.36	+0.12	+0.20
E-Wert = +1.60	EΣ +0.31	+0.30	+13%	+14%

b) Das Methyl-*o*-tolyl-carbinol wurde über Kaliumpyrosulfat destilliert; das zunächst mit Wasserdampf übergetriebene Styrol siedete zwischen 170 und 174°. Es wurde in wäßriger Suspension mit Pd-Kolloid und Wasserstoff geschüttelt, bis das berechnete Volumen des Gases aufgenommen war. Der hydrierte Kohlenwasserstoff wurde wieder zunächst mit Wasserdampf übergetrieben, dann 3-mal rektifiziert, wobei er bei 162.5° überging.

$$d_4^{20 \text{ vac}} = 0.8764; n_D = 1.49758, n_{He} = 1.50238, n_B = 1.51270, n_\gamma = 1.52231.$$

$M \times n_{He}^{20}$	$M_\gamma$	$M_{He}$	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
ber. = 178.81	EM +0.26	+0.31	+0.12	+0.22
E-Wert = +1.62	EΣ +0.22	+0.26	+13%	+15%

#### 6. *meta*-Äthyl-toluol. C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>. Mol.-Gewicht 120.10.

Entsprechend wurde zunächst das Äthyl-*m*-tolyl-carbinol vom Sdp.<sub>25</sub> 115° hergestellt und dieses in das Keton vom Sdp.<sub>30</sub> 127.5–128.0° verwandelt. Das Semicarbazon vom Schmp. 190° ergab den Kohlenwasserstoff, der bei der zweiten Rektifikation bei 159.2–159.8° überging.

$$d_4^{20 \text{ vac}} = 0.8615; n_D = 1.49229, n_{He} = 1.49654, n_B = 1.50734, n_\gamma = 1.51650.$$

$M \times n_{He}^{20}$	$M_x$	$M_{He}$	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
ber. = 178.81	EM +0.58	+0.60	+0.14	+0.22
E-Wert = +0.92	EΣ +0.48	+0.50	+15%	+15%

#### 7. *para*-Äthyl-toluol. C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>. Mol.-Gewicht 120.10.

a) Das ebenfalls nach der Grignard-Methode erhaltene Methyl-*p*-tolyl-carbinol (Sdp.<sub>19</sub> 109–110°) führte zum Methyl-*p*-tolyl-ke-ton (Sdp.<sub>14</sub> 102°) und dessen Semicarbazon vom Schmp. 202°. Dessen Zersetzung mit Natriumäthylat ergab den Kohlenwasserstoff, der bei der zweiten Destillation bei 159.5–160.0° (763 mm) überging.

<sup>32)</sup> A. 186, 158 [1873].

$$d_4^{20 \text{ vac}} = 0.8584; n_D = 1.49068, n_{\text{He}} = 1.49483, n_3 = 1.50563, n_\gamma = 1.51500.$$

$M \times n_{\text{He}}^{20} = 179.52$		$M_x$	$M_{\text{He}}$	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
ber.	178.81	EM	+0.62	+0.63	+0.13
<hr/>		EΣ	+0.51	+0.52	+14%
E-Wert			= +0.71		+16%

b) Durch 2-malige Destillation des Carbinols über Kaliumpyrosulfat wurde das bei 172–175° siedende Styrol erhalten, das mit der 3-fachen Menge Natrium und der 15-fachen Menge absol. Alkohols behandelt wurde. Nach vorangegangener Wasserdampf-Dstillation zeigte das *p*-Äthyl-toluol bei der dritten Rektifikation den Sdp. 159–160° (750 mm).

$$d_4^{20 \text{ vac}} = 0.8588; n_D = 1.48953, n_{\text{He}} = 1.49388, n_3 = 1.50433, n_\gamma = 1.51367.$$

$M \times n_{\text{He}}^{20} = 179.42$		$M_x$	$M_{\text{He}}$	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
ber.	178.81	EM	+0.52	+0.54	+0.12
<hr/>		EΣ	+0.43	+0.45	+13%
E-Wert			= +0.61		+15%

### 8. *ortho*-Propyl-toluol. $C_{10}H_{14}$ . Mol.-Gewicht 134.11.

a) Das aus dem Bromid und Propionaldehyd durch Grignard-Synthese gewonnene Äthyl-*o*-tolyl-carbinol vom Sdp.<sub>25</sub> 128–129° wurde zum Äthyl-*o*-tolyl-keton vom Sdp.<sub>15</sub> 107° oxydiert. Der über das Semicarbazon vom Schmp. 146–147° führende Weg lieferte das *o*-Propyl-toluol, das bei der dritten Rektifikation bei 180.5–181.5° übergang.

$$d_4^{20 \text{ vac}} = 0.8740; n_D = 1.49476, n_{\text{He}} = 1.49909, n_3 = 1.50915, n_\gamma = 1.51791.$$

$M \times n_{\text{He}}^{20} = 201.04$		$M_x$	$M_{\text{He}}$	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
ber.	199.37	EM	+0.23	+0.29	+0.13
<hr/>		EΣ	+0.17	+0.22	+13%
E-Wert			= +1.67		+13%

b) Durch Behandlung des Carbinols mit Kaliumpyrosulfat wurde das entsprechende Styrol vom Sdp. 188–190° erhalten, das, mit Natrium und absol. Alkohol in der Siedehitze behandelt, zum gesättigten Kohlenwasserstoff vom Sdp. 180.5–181.5° (3-mal rektifiziert) führte.

$$d_4^{20 \text{ vac}} = 0.8752; n_D = 1.49532, n_{\text{He}} = 1.49976, n_3 = 1.50980, n_\gamma = 1.51857.$$

$M \times n_{\text{He}}^{20} = 201.14$		$M_x$	$M_{\text{He}}$	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
ber.	199.37	EM	+0.23	+0.27	+0.12
<hr/>		EΣ	+0.17	+0.20	+12%
E-Wert			= +1.77		+13%

### 9. *meta*-Propyl-toluol. $C_{10}H_{14}$ . Mol.-Gewicht 134.11.

Durch Grignard-Synthese entstand das Äthyl-*m*-tolyl-carbinol vom Sdp.<sub>18</sub> 125°, aus dem durch Oxydation das Äthyl-*m*-tolyl-keton vom Sdp.<sub>780</sub> 229–230° erhalten wurde. Die Zersetzung des bei 162–163° schmelzenden Semicarbazons führte zum *m*-Propyl-toluol, das bei der dritten Rektifikation zwischen 176.5 und 177.5° übergang.

$$d_4^{20 \text{ vac}} = 0.8625; n_D = 1.48981, n_{\text{He}} = 1.49398, n_3 = 1.50433, n_\gamma = 1.51320.$$

$M \times n_{\text{He}}^{20} = 200.36$		$M_x$	$M_{\text{He}}$	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
ber.	199.37	EM	+0.46	+0.49	+0.15
<hr/>		EΣ	+0.34	+0.37	+15%
E-Wert			= +0.99		+15%

### 10. *para*-Propyl-toluol. $C_{10}H_{14}$ . Mol.-Gewicht 134.11.

Das entsprechend gewonnene Äthyl-*p*-tolyl-carbinol (Sdp.<sub>20</sub> 125°) und das Äthyl-*p*-tolyl-keton (Sdp. 238°) führte über das Semicarbazon

vom Schmp. 185° zum *p*-Propyl-toluol, das bei der vierten Rektifikation den Sdp. 179.5—180.0° zeigte.

$$d_4^{20\text{vac}} = 0.8570; n_x = 1.48781, n_{\text{He}} = 1.49197, n_\beta = 1.50213, n_\gamma = 1.51111.$$

$M \times n_{\text{He}}^{20} = 200.09$	$M_x$	$M_{\text{He}}$	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
ber. 199.37	EM +0.59	+0.62	+0.14	+0.25
E-Wert = +0.72	EΣ +0.44	+0.46	+14%	+16%

## II. *ortho*-Cymol. C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>. Mol.-Gewicht 134.11.

a) In der gleichen Weise aus *o*-Brom-toluol und Aceton hergestelltes Dimethyl-*o*-tolyl-carbinol (Sdp.<sub>10</sub> 102—103°, Sdp.<sub>25</sub> 117°) lieferte durch Behandlung mit Kaliumpyrosulfat das entsprechende Styrol vom Sdp. 183—185°, dem mit Natrium und absol. Alkohol Wasserstoff angelagert wurde. Das isolierte *o*-Cymol ging bei der dritten Rektifikation zwischen 174.5 und 175.5° über.

$$d_4^{20\text{vac}} = 0.8741; n_x = 1.49428, n_{\text{He}} = 1.49862, n_\beta = 1.50858, n_\gamma = 1.51746.$$

$M \times n_{\text{He}}^{20} = 200.97$	$M_x$	$M_{\text{He}}$	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
ber. 199.37	EM +0.21	+0.24	+0.11	+0.19
E-Wert = +1.60	EΣ +0.16	+0.18	+12%	+12%

b) In der gleichen Weise hergestelltes Styrol vom Sdp. 183—184° wurde mit kolloidalem Palladium und Wasserstoff hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Anzahl Kubikzentimeter Wasserstoffs und folgender Verarbeitung siedete das *o*-Cymol bei der dritten Destillation konstant bei 175°.

$$d_4^{20\text{vac}} = 0.8741; n_x = 1.49513, n_{\text{He}} = 1.49957, n_\beta = 1.50942, n_\gamma = 1.51838.$$

$M \times n_{\text{He}}^{20} = 201.11$	$M_x$	$M_{\text{He}}$	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
ber. 199.37	EM +0.27	+0.31	+0.11	+0.20
E-Wert = +1.74	EΣ +0.20	+0.23	+11%	+13%

## 12. *meta*-Cymol. C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>. Mol.-Gewicht 134.11.

a) Durch Grignard-Synthese entstandenes Dimethyl-*m*-tolyl-carbinol vom Sdp. 107—108° (15 mm) wurde zunächst zum entsprechenden Styrol (Sdp. 182—184°) verarbeitet. Die Hydrierung nach Paal ließ das *m*-Cymol gewinnen, das bei der dritten Rektifikation zwischen 174.5 und 175.5° überging.

$$d_4^{20\text{vac}} = 0.8619; n_x = 1.48915, n_{\text{He}} = 1.49369, n_\beta = 1.50356, n_\gamma = 1.51263.$$

$M \times n_{\text{He}}^{20} = 200.32$	$M_x$	$M_{\text{He}}$	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
ber. 199.37	EM +0.43	+0.49	+0.15	+0.24
E-Wert = +0.95	EΣ +0.32	+0.37	+15%	+15%

b) Das mit Natrium und absol. Alkohol hydrierte Styrol wurde entsprechend verarbeitet. Bei der dritten Rektifikation siedete das *m*-Cymol zwischen 174.5 und 175.5°.

$$d_4^{20\text{vac}} = 0.8631; n_x = 1.48934, n_{\text{He}} = 1.49340, n_\beta = 1.50366, n_\gamma = 1.51263.$$

$M \times n_{\text{He}}^{20} = 200.28$	$M_x$	$M_{\text{He}}$	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
ber. 199.37½	EM +0.39	+0.41	+0.14	+0.23
E-Wert = +0.91	EΣ +0.29	+0.31	+14%	+14%

13. *para*-Cymol.  $C_{10}H_{14}$ . Mol.-Gewicht 134.11.

a) Präparat von G. Gorr. Das Semicarbazon des *p*-Cuminaldehyds (Sdp. 237—238°), den wir der Freundlichkeit der Firma Schimmel & Co. verdanken, vom Schmp. 206—207° wurde nach der Wolffschen Methode zersetzt; der erhaltene Kohlenwasserstoff siedete bei 176.0—176.5° (762 mm).

$$d_4^{20 \text{ vac}} = 0.8580; n_x = 1.48772, n_{He} = 1.49141, n_\beta = 1.50213, n_\gamma = 1.51121.$$

$M \times n_{He}^{20} = 200.01$	$M_x$	$M_{He}$	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
ber. 199.37	EM +0.53	+0.52	+0.15	+0.26
E-Wert = +0.64	EΣ +0.40	+0.39	+15%	+17%

b) Aus einer Fraktion (Sdp. 236—238°) des gleichen Cuminaldehyds wurde wieder das Semicarbazon (Schmp. 207°) dargestellt und in gleicher Weise weiterverarbeitet. Das *p*-Cymol ging bei der dritten Rektifikation bei 174.5—175.0° (756 mm) über.

$$d_4^{20 \text{ vac}} = 0.8554^{83}); n_x = 1.48741, n_{He} = 1.49131, n_\beta = 1.50137, n_\gamma = 1.51038.$$

$M \times n_{He}^{20} = 200.00$	$M_x$	$M_{He}$	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
ber. 199.37	EM +0.64	+0.65	+0.12	+0.25
E-Wert = +0.63	EΣ +0.48	+0.48	+12%	+16%

c) Durch Grignard-Synthese erhaltenes Dimethyl-*p*-tolyl-carbinol (Sdp.<sub>10</sub> 102—103°) lieferte durch Behandlung mit Kaliumpyrosulfat das entsprechende Styrol vom Sdp. 183—184°. Bei der Hydrierung nach Paal entstand das *p*-Cymol, dessen vierte Rektifikation den Kohlenwasserstoff bei 175.5—176.5° übergehen ließ.

$$d_4^{20 \text{ vac}} = 0.8575; n_x = 1.48838, n_{He} = 1.49226, n_\beta = 1.50281, n_\gamma = 1.51149.$$

$M \times n_{He}^{20} = 200.13$	$M_x$	$M_{He}$	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
ber. 199.37	EM +0.61	+0.62	+0.15	+0.23
E-Wert = +0.76	EΣ +0.46	+0.46	+15%	+15%

d) Das Dimethyl-*p*-tolyl-carbinol spaltete unter der Einwirkung von Ameisensäure<sup>34)</sup> Wasser ab; das isolierte Styrol (Sdp. 182—184°) wurde mit Natrium und absol. Alkohol zum *p*-Cymol hydriert, das bei der zweiten Rektifikation bei 174.4—174.8° überging.

$$n_4^{20 \text{ vac}} = 0.8581; n_x = 1.48810, n_{He} = 1.49198, n_\beta = 1.50224, n_\gamma = 1.51094.$$

$M \times n_{He}^{20} = 200.09$	$M_x$	$M_{He}$	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
ber. 199.37	EM +0.56	+0.56	+0.12	+0.25
E-Wert = +0.72	EΣ +0.42	+0.42	+12%	+16%

14. *ortho*-Heptyl-toluol.  $C_{14}H_{22}$ . Mol.-Gewicht 190.18.

Aus *o*-Jod-toluol und Önanthol wurde das Hexyl-*o*-tolyl-carbinol vom Sdp. 169—170° (17 mm) erhalten, dessen Oxydation mit Beckmannscher Mischung das Hexyl-*o*-tolyl-ke-ton vom Sdp.<sub>17</sub> 154—156° ergab. Sein Semicarbazon (Schmp. 98°) lieferte nach der Wolffschen Methode das *o*-Heptyl-toluol, das bei der vierten Rektifikation zwischen 263.0 und 263.2° überging.

<sup>33)</sup> Die Dichte scheint infolge eines Fehlers bei der Wägung etwas zu klein ausgefallen zu sein.

<sup>34)</sup> 20 g Carbinol wurden unter Zusatz von 50 g Ameisensäure (90-proz.) gelöst, und das Gemisch wurde nun destilliert.

$$d_4^{20 \text{ vac}} = 0.8717; n_a = 1.49124, n_{\text{He}} = 1.49521, n_\beta = 1.50452, n_\gamma = 1.51263.$$

$M \times n_{\text{He}}^{20}$	$M_\alpha$	$M_{\text{He}}$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
ber. 281.60	EM +0.34	+0.40	+0.19	+0.29
<u>E-Wert = +2.75</u>	EΣ +0.18	+0.20	+15%	+14%

15. *meta*-Heptyl-toluol.  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}$ . Mol.-Gewicht 190.18.

Die entsprechende Verarbeitung von *meta*-Brom-toluol führte zum Hexyl-*m*-tolyl-carbinol vom Sdp.<sub>12</sub> 165—170°, dessen Oxydation das Hexyl-*m*-tolyl-keton vom Sdp.<sub>18</sub> 153—157° entstehen ließ. Das bei 118° schmelzende Semicarbazon führte zum Kohlenwasserstoff, der bei der dritten Destillation zwischen 260.0 und 260.8° siedete.

$$d_4^{20 \text{ vac}} = 0.8615; n_a = 1.48772, n_{\text{He}} = 1.49140, n_\beta = 1.50089, n_\gamma = 1.50884.$$

$M \times n_{\text{He}}^{20}$	$M_\alpha$	$M_{\text{He}}$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
ber. 281.60	EM +0.70	+0.73	+0.19	+0.30
<u>E-Wert = +2.01</u>	EΣ +0.37	+0.38	+15%	+15%

16. *para*-Heptyl-toluol.  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}$ . Mol.-Gewicht 190.18.

Ganz entsprechend wurde das Hexyl-*p*-tolyl-carbinol vom Sdp.<sub>17</sub> 172° und Schmp. 121° und das Hexyl-*p*-tolyl-keton (Schmp. 43.8—44.0°, perlmutterglänzende Blättchen aus verd. Alkohol kristallisiert) gewonnen. Das bei 135° schmelzende Semicarbazon wurde diesmal bei etwas höherer Temperatur (230—240°) zersetzt; das isolierte *p*-Heptyl-toluol ging bei der dritten Rektifikation bei 265.0—265.2° über.

$$d_4^{20 \text{ vac}} = 0.8560; n_a = 1.48598, n_{\text{He}} = 1.48968, n_\beta = 1.49908, n_\gamma = 1.50712.$$

$M \times n_{\text{He}}^{20}$	$M_\alpha$	$M_{\text{He}}$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
ber. 281.60	EM +0.91	+0.95	+0.20	+0.32
<u>E-Wert = +1.71</u>	EΣ +0.48	+0.50	+16%	+16%

## 356. H. Mark: Über die Anwendung der Röntgen-Krystallanalyse auf organische Strukturfragen.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie.]

(Eingegangen am 6. September 1924.)

Wenn auch bei der Erforschung der Struktur organischer Verbindungen die vorwiegend chemischen Hilfsmittel — Analyse und Synthese — überwiegen, hat man doch stets noch physikalische Methoden zu ihrer Ergänzung herangezogen. Die hierbei erhaltenen Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften einer chemischen Molekel und ihrer Konstitution sind aber häufig nicht sehr weitgehender und präziser Natur, sodaß man über die räumliche Anordnung der Atome in der Molekel oft nicht sehr viel erfährt. Dieser Frage kommt man durch die röntgenometrische Krystalluntersuchung wesentlich näher, denn die Lage und Intensität der Beugungspunkte gestattet prinzipiell die Bestimmung der Koordinaten sämtlicher Beugungszentren (Atome). In gewissen einfachen Fällen gelingt es auf diesem Wege in der Tat, die gegenseitigen Entfernungen der Atome in der Molekel quantitativ zu vermessen; bei der großen Mehrzahl der komplizierteren organischen Verbindungen allerdings erweist sich der Weg bis zur Bestimmung der Atom-schwerpunktslagen als äußerst langwierig und schwierig. Eine Gitterbestimmung zerfällt im wesentlichen in drei Schritte: