

5. Krystallographische Untersuchung einiger o-Nitro- und o-Amido- benzyllderivate

von

Otto Nordenskjöld.

Das Material der folgenden Untersuchung wurde mir von Herrn Professor O. Widman geliefert, der es in dem hiesigen chemischen Universitätslaboratorium hervorge stellt hat¹. Die Verbindungen waren mit Ausnahme des o-Nitrobenzylanilins bis jetzt nicht krystallographisch untersucht; sie waren alle in grossen, meistens guten Krystallen ausgebildet.

1. o-Nitrobenzylanilin.



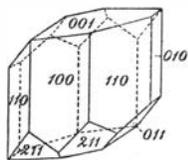
Krystalssystem: Asymmetrisch.

$$a : b : c = 1.236 : 1 : 0.726.$$

$$A = 100^\circ 38' \quad \alpha = 100^\circ 42'$$

$$B = 88 \quad \beta = 87 40$$

$$C = 88 26 \quad \gamma = 88 2$$



Beobachtete Formen: $\infty \bar{P} \infty (100)$, $\infty P' (110)$, $\infty P (1\bar{1}0)$, $\infty \check{P} (010)$, $oP (001)$, $'\check{P} (0\bar{1}0)$, $2'P2 (\bar{2}11)$, $2\bar{P}2 (\bar{2}\bar{1}1)$.

Winkelwerthe.	Gemessen.	Zahl.	Grenzen.	Berechnet.
110 : $\bar{1}10$	77° 24'	3	77° 13' — 77° 43'	77° 30'
110 : 100	50 31	4	50 22 — 50 38	—
$\bar{1}\bar{1}0$: 100	52 4	3	51 47 — 52 14	51 58
110 : 001	97 24	—	—	96 57
\int 100 : 010	88 26	2	88 20 — 88 32	—
\int $\bar{1}00$: 010	91 34	2	91 21 — 91 47	—

¹ Ueber die chemischen Verhältnisse der Verbindungen, sehe Öfversigt af K. Vet.-Akad:s Förhandl. 1890. N:o 7.

Winkelwerthe.	Gemessen.	Zahl.	Grenzen.	Berechnet.
$\{100 : 001$	$88^{\circ} 0'$	—	—	—
$\bar{1}00 : 001$	91 59	—	—	—
$001 : 010$	100 38	—	—	—
$110 : 010$	37 54	2	$37^{\circ} 43' - 38^{\circ} 4'$	—
$\bar{1}10 : 010$	39 33	2	39 7 — 40 0	$39^{\circ} 36'$
$0\bar{1}1 : 100$	89 16	—	—	—
$0\bar{1}\bar{1} : 001$	32 11	—	—	31 24
$0\bar{1}\bar{1} : 010$	132 49	—	—	—
$\bar{2}11 : 110$	100 39	—	—	100 38
$\bar{2}11 : 001$	57 47	—	—	58 16
$\bar{2}11 : 010$	—	—	—	71 15
$\bar{2}11 : 100$	134 18	—	—	134 28
$\bar{2}11 : \bar{2}\bar{1}\bar{1}$	51 1	—	—	—
$\bar{2}\bar{1}\bar{1} : \bar{1}00$	50 17	2	50 3 — 50 32	49 37.

Braungelbe, glasglänzende, sehr gut ausgebildete Krystalle von etwas prismatischem Habitus. Dieselbe Substanz ist krystallographisch auch von C. KLEIN untersucht¹, und krystallisiert nach ihm in zwei Modificationen, unter denen eine monosymmetrisch ist mit A. V. 0.8585 : 1 : 1.1587 und $\beta = 87^{\circ} 43'$, die andere, derjenigen entsprechend, welche ich untersucht habe, asymmetrisch mit A. V. $a : b : c = 1.6764 : 1 : ?$, $A = 108^{\circ} 10'$, $B = 134^{\circ} 6'$, $C = 88^{\circ} 50'$; beobachtete Flächen $\infty \bar{P} \infty (100)$, $oP(001)$, $\infty \dot{P} \infty (010)$ und $\infty P(1\bar{1}0)$. Es sind wohl also die Flächen, welche ich $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \dot{P} \infty$ und $2'P2$ genannt habe, die er als Grundflächen gewählt hat.

Es finden sich auf den Krystallen bisweilen auch andere Flächen als die genannten; sie sind indessen so klein, dass sie keine Messungen zugelassen haben. Auch von den in Betracht gezogenen fehlen oft einige oder sind sie sehr klein.

2. o-Nitrobenzyl-p-tolnidin.

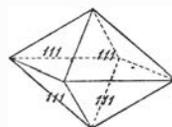


Krystallsystem: Tetragonal.

$$a : c = 1 : 0.623.$$

Beobachtete Form: P(111).

Winkelwerthe.	Gemessen.	Berechnet.
$111 : 11\bar{1}$	$97^{\circ} 11'$	—
$111 : 1\bar{1}\bar{1}$	55 56	$55^{\circ} 47'$.

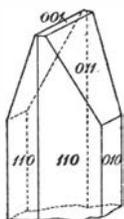


Gelbliche, ziemlich grosse, aber nicht besonders gut ausgebildete Krystalle. Sehr oft sind vier der Pyramidenflächen grösser als die vier

¹ Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft XIX: 1607.

übrigen. Die Winkelmessungen schwanken bedeutend, weswegen ich das Medium aus einer grossen Menge von Messungen berechnet und für die genaue Bestimmung des Krystallsystems die optischen Verhältnisse verwendet habe. Schnitte senkrecht zur c-Axe ergeben sich als nicht doppelbrechend und zeigen im convergenten Lichte ein Interferenzkreuz; der Charakter der Doppelbrechung ist *positiv*.

3. o-Nitrobenzyl-p-bromanilin.



Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.944 : 1 : 1.963$$

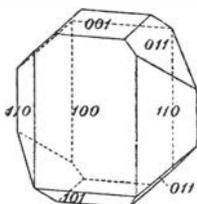
$$\beta = 88^\circ 17'.$$

Beobachtete Formen: $\infty \check{P} \infty (010)$, $oP(001)$, $\infty P(110)$, $\check{P} \infty (011)$; vielleicht auch $\infty \bar{P} \infty (100)$.

Winkelwerthe.	Gemessen.	Zahl.	Grenzen.	Berechnet.
001 : 110	90° 57'	—	—	91° 15'
001 : $\bar{1}10$	88 27	—	—	88 45
001 : 011	63 0	—	—	—
011 : 010	27 0	—	—	—
110 : 110	86 40	4	86° 10'—87° 29'	—
110 : 010	46 40	8	46 0—47 35	—
110 : 011	51 59	2	51 0—52 37	51 50.

Braungelbe, glänzende Krystalle von prismatischem Habitus. Die Flächen der Prismenzone mit Ausnahme von $\infty \check{P} \infty$ waren ziemlich gut, oP gut aber klein; die Flächen $\check{P} \infty$ dagegen waren gerundet und schwer zu messen, in Folge dessen der Werth der c-Axe nicht genau bestimmt werden konnte. Auslöschungsschiefe 27° gegen die Vertikalaxe.

4. o-Nitrobenzylacetanilin.



Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.1866 : 1 : 0.9614.$$

$$\beta = 83^\circ 51'.$$

Beobachtete Formen: $\infty \bar{P} \infty (100)$, $oP(001)$, $\infty P(110)$, $\check{P} \infty (011)$, $+\bar{P} \infty (\bar{1}01)$.

Winkelwerthe.	Gemessen.	Zahl.	Grenzen.	Berechnet.
100 : 001	83° 51'	10	83° 26'—84° 32'	—
100 : 110	49 43	8	49 0—50 40	—
110 : 110	80 34	4	80 9—80 49	—
001 : 110	—	—	—	86° 2'
100 : 101	54 35	10	54 1—55 8	—
100 : 011	85 39	4	84 33—86 45	85 33
011 : 001	44 20	4	42 57—45 43	43 41
001 : 101	41 34	10	41 10—42 0	—

Farblose, ziemlich gute Krystalle. Auslöschungsschiefe 15° gegen die Vertikalaxe. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene.

5. o-Amidobenzylacet-p-tolnidin.

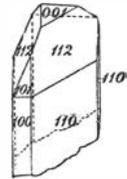


Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 3.278 : 1 : 3.398.$$

$$\beta = 79^\circ 33'.$$

Beobachtete Formen: $\infty \bar{P} \infty (100)$, $oP(001)$, $\infty P(110)$, $+\bar{P} \infty (\bar{1}01)$, $-\bar{P} \infty (101)$, $-\frac{1}{2}P(112)$.



Winkelwerthe.	Gemessen.	Zahl.	Grenzen.	Berechnet.
100 : 001	79° 33'	3	79° 18'—79° 50'	—
100 : 110	72 46	8	72 18—73 26	—
001 : 101	40 38	2	40 27—40 49	—
001 : $\bar{1}01$	50 53	2	50 46—51 0	51° 41'
001 : 112	58 29	—	—	57 57
$\bar{1}01$: 112	81 46	—	—	—
001 : $\bar{1}\bar{1}0$	87 2	—	—	86 55.

Farblose, grosse und sehr schön ausgebildete Krystalle von etwas prismatischem Habitus. Auslöschungsschiefe 13° gegen die Vertikalaxe.

6. o-Amidobenzylacet-p-bromanilin.

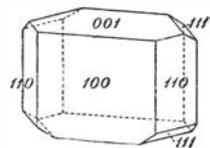


Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.505 : 1 : 0.5378.$$

$$\beta = 81^\circ 24'.$$

Beobachtete Formen: $\infty \bar{P} \infty (100)$, $oP(001)$, $\infty P(110)$, $+P(\bar{1}\bar{1}1)$.



Winkelwerthe.	Gemessen.	Zahl.	Grenzen.	Berechnet.
100 : 001	81°24'	3	80°32'—82°13'	—
100 : 110	56 6	8	55 49—56 56	—
110 : 110	67 48	4	67 5—68 2	—
001 : 110	85 38	2	85 35—85 41	85°13'
111 : 001	34 0	—	—	—

Braungelbe oder farblose, in ersterem Falle stark dichroitische Krystalle. Die Flächen der Prismenzone sind gut ausgebildet, oP und P gerundet und nicht genau messbar. Auslöschungsschiefe auf $\infty \bar{P} \infty 0^\circ$, auf der Symmetrieebene $36^\circ 30'$ gegen der Vertikalaxe.

7. o-Acetamidobenzylacetanilid.



Krystallsystem: Tetragonal.

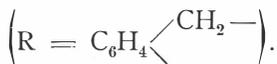
$$a : c = 1 : 0.623.$$

Beobachtete Form: P(111).

Winkelwerthe.	Gemessen.	Zahl.	Grenzen.	Berechnet.
111 : 11 $\bar{1}$	96°58'	4	96°39'—97°19'	97°11'
111 : 1 $\bar{1}$ 1	56 38	4	56 17—57 0	55 47.

Zu Verfügung hatte ich nur einen einzigen recht grossen Krystall, welcher zu Winkelwerthen, Formen und Aussehen den o-Nitrobenzyl-p-tolnidin völlig ähnlich war. Es war mir nicht möglich eine Platte senkrecht zur c-Axe herzustellen und somit das Krystallsystem zu kontrollieren.

Es sind somit die untersuchten Verbindungen die folgende:



weiter

—

—

—

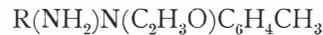
und endlich

—



—

—



Es geht aus dieser Uebersichtstabelle hervor, dass die Zusammengehörigkeit der Verbindungen nicht hinreichend gross ist, um allgemeine

Regeln für die Änderungen der Krystallform beim Eintritt verschiedener Molekylen auffinden zu können. Ich will nur zwei Eigenthümlichkeiten betonen: erstens, dass die einfachste der untersuchten Verbindungen, o-Nitrobenzylanilin, am wenigsten symmetrisch ist und dass die Symmetrie durch Eintritt von Radikalen (CH_3 , Br und CH_3CO) steigt, und zweitens die eigenthümliche Isomorphie der chemisch so abweichenden Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ und $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NHC}_2\text{N}_3\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$.

