

251. Robert Otto: Die krystallographischen Eigenschaften der beiden stereoisomeren α -Methyl- β -chlorcrotonsäuren aus der α -Dichlor-*s*-dimethylbernsteinsäure.

(Eingegangen am 5. Mai.)

Im Anschluss an meine im 6. Hefte dieses Jahrgangs der Berichte auf S. 948 veröffentlichte kurze Mittheilung »Beitrag zur Frage nach den Bildungsbedingungen der beiden stereoisomeren α -Methyl- β -chlorcrotonsäuren aus der α -Dichlor-*s*-dimethylbernsteinsäure« mögen nun auch die Ergebnisse der krystallographischen Untersuchung jener Säuren hier Platz finden, die auf meine Veranlassung Hr. Dr. Luigi Brugnatelli im mineralogischen Institute der Universität zu Rom gütigst vorgenommen hat, zur Vervollständigung bezw. Berichtigung dessen, was ich in dieser Beziehung auf Grund von Beobachtungen des Hrn. Prof. Kloos in meiner gemeinschaftlich mit G. Holst unter dem Titel »Zur Kenntniss des α -Dichlorsubstitutes der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure« im Journal für praktische Chemie¹⁾ erschienenen Abhandlung veröffentlicht habe.

I. Säure, deren Schmelzpunkt zwischen 50° und 60° liegt.

Ueber die Krystallform dieser Verbindung lässt sich nach Brugnatelli's Mittheilungen nicht viel sagen. Aus Essigäther sowie aus Alkohol und aus Wasser krystallisirt dieselbe in sehr feinen, glasglänzenden oder seidenglänzenden Lamellen, die in ihrer vollkommensten Ausbildung sechseckigen Umriss zeigen (Fig. 1). Der Winkel α wurde ungefähr gleich 122° unter dem Mikroskope gefunden und für die Winkel β wurden Werthe ermittelt, welche zwischen 118° und 120° schwanken, also im Mittel 119° betragen. Die Krystalle sind ohne Zweifel optisch zweiachsig; die Auslöschung geht parallel resp. normal der Längsrichtung der Lamellen.



Fig. 1.

Durch diese tritt aber weder eine Axe noch eine Mittellinie aus; man sieht nur einen schwarzen Balken und einen Theil eines zweiachsigem Axenbildes.

Hier ergaben sich also erhebliche Differenzen zwischen den Resultaten von Brugnatelli und denen von Kloos²⁾. Nach diesen soll das »begrenzende Endflächenpaar unter annähernd 90° zusammen-

¹⁾ Bd. 41, S. 460—483. Diese Berichte 23, 454 c.

²⁾ Vergl. auf S. 478 der oben citirten Abhandlung im Journ. f. prakt. Chem. die bezügliche Beschreibung mit einer Figur. Irrthümlicher Weise ist hier die fragliche Säure als »Chlortiglinsäure aus Dichloradipinsäure durch Erhitzen mit Wasser erhalten« bezeichnet worden, während die schwerer wasserlösliche, leichter schmelzende der beiden stereoisomeren Verbindungen gemeint ist, die nach der ursprünglichen fälschlichen Annahme gerade nicht aus der freien Säure, sondern nur aus deren Natriumsalze, neben der bei

stossen. Auch spricht Kloos von Axenaustritt, den Brugnatelli nicht beobachten konnte.

II. Säure, deren Schmelzpunkt bei 73° liegt.

Aus Essigäther und aus Alkohol erhält man von dieser Verbindung durchsichtige, farblose, glasglänzende Krystalle. Der Habitus derselben ist bei den einzelnen Individuen sehr verschieden; gewöhnlich sind dieselben tafelförmig, entweder nach {001} (Fig. 2), oder nach {010} (Fig. 3) ausgebildet; oft haben sie aber prismatisches Aussehen (Fig. 4), bedingt durch das Vorherrschen der Flächen von {111} oder von $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$; seltener erhalten sie durch das Zurücktreten von {001} und {010} octaëdrisches Aussehen.

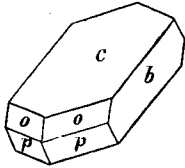


Fig. 2.

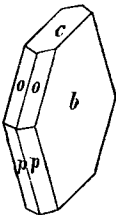


Fig. 3.

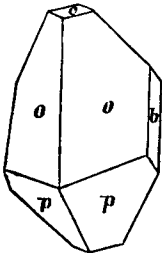


Fig. 4.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.9232 : 1 : 1.2421$$

$$\beta = 83^\circ 23'$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}$, $b = \{010\}$,
 $o = \{111\}$, $p = \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$.

	Beobachtet	Berechnet
(010) : (111)	55° 4'	—
(010) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	52° 2'	—
(001) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	65° 5'	—
(001) : (111)	57° 50'	57° 35'
(111) : (111)	57° 36'	57° 20'
(111) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	81° 29'	81° 34'

Die Krystalle sind ziemlich vollkommen nach {001} spaltbar.

Die optische Axenebene ist parallel der Symmetrieebene. Auf {010} macht eine Auslöschungsebene eine Auslöschungsebene mit [001] und im stumpfen Winkel β einen Winkel von ungefähr 23°; diese Richtung ist diejenige der ersten Mittellinie. Durch {001} tritt diese Mittellinie und eine Axeheraus. Dispersion der Axen sehr gross $\rho < v$. Doppelbrechung sehr energisch und negativ. Diese Resultate stimmen mit denen von Kloos überein. Kloos' M- und T-Flächen sind identisch mit Brugnatelli's $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ -Flächen und jenes P-Fläche ist Brugnatelli's {001}-Fläche.

etwa 73° schmelzenden, in Wasser leichter löslichen Verbindung entstehen sollte. Die von zwei Figuren begleitete Beschreibung der kristallographischen Merkmale dieser Säure beginnt in jener Abhandlung auf S. 477.