

# Über die symmetrische Dibromtrimethylelessigsäure und die 1, 1-Methyltrimethylencarbonsäure (1-Methylzyklopropancarbonsäure-1)

Von

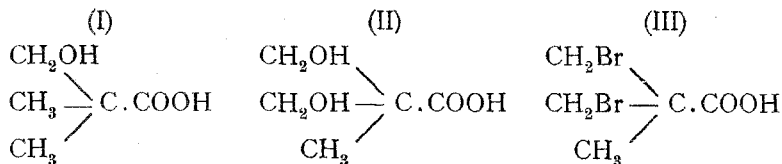
Moritz Kohn und Anissim Mendelewitsch

(Mit 2 Textfiguren)

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1921)

Vor etwa 13 Jahren hat der eine von uns in Gemeinschaft mit A. Schmidt<sup>1</sup> mitgeteilt, daß die Oxypivalinsäure (I) bei der Einwirkung von überschüssiger rauchender Bromwasserstoffsäure in die Brompivalinsäure (Bromtrimethylelessigsäure) übergeht, indem Ersatz des alkoholischen Hydroxyls gegen ein Bromatom erfolgt.



Schon früher hatte Reformatzky<sup>2</sup> vergeblich versucht, Trimethylelessigsäure zu bromieren und so die Bromtrimethylelessigsäure zu gewinnen; er konnte nur feststellen, daß die Trimethylelessigsäure im Gegensatz zu den Säuren, die an das  $\alpha$ -C-Atom gebundene Wasserstoffatome enthalten, nicht bromierbar ist.

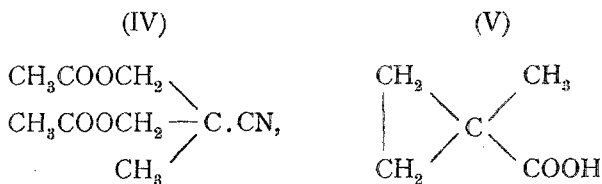
Ein noch größeres Interesse als die Darstellung der Bromtrimethylelessigsäure mußte die Darstellung einer Dibromtrimethyl-

<sup>1</sup> M. Kohn und A. Schmidt, Monatshefte für Chemie, 1907, 1055 u. ff.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 23, 1596.

essigsäure beanspruchen. Es schien nicht ausgeschlossen, daß die Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Dioxypivalinsäure (II) durch Ersatz der beiden alkoholischen Hydroxyle gegen Brom zur symmetrischen Dibromtrimethylessigsäure (Dibrompivalinsäure) (III) führen könnte. Allein die Ausführung derartiger Versuche ist deshalb nicht zu verwirklichen, da die Dioxypivalinsäure nach den vorliegenden Angaben<sup>1</sup> kaum in größeren Mengen sich darstellen läßt. Wohl aber ist es uns nach Überwindung einiger Schwierigkeiten gelungen, ein Verfahren zur Darstellung größerer Mengen des diacetylierten Dioxypivalinsäurenitrils (IV) auszuarbeiten. Beim Erhitzen dieses Nitrils mit überschüssiger rauchender Bromwasserstoffsäure unter geeigneten Versuchsbedingungen kann man die Dibromtrimethylessigsäure erhalten. Das Nitril wird hierbei zunächst unter Abspaltung von Essigsäure und Bromammon verseift und die so gebildete Dioxypivalinsäure, ohne daß es erforderlich wäre, sie zu isolieren, im Reaktionsgemisch in Dibromtrimethylessigsäure übergeführt.

Daß unsere gebromte Säure tatsächlich die Struktur der symmetrischen Dibromtrimethylessigsäure besitzt, also die Bromatome ohne Umlagerung des Moleküls die Stellen der Hydroxyle eingenommen haben, beweist das Verhalten der Dibromsäure beim Kochen mit Wasser und Bleioxyd. Es erfolgt Austausch der beiden Bromatome gegen Hydroxyle und man erhält in sehr befriedigender Ausbeute die Dioxypivalinsäure zurück. Durch Behandlung der Dioxypivalinsäure mit Diazomethan entsteht glatt der Methyl ester.



Eine andere von uns beobachtete Umsetzung der Dibromsäure ist ebenfalls nur mit der Struktur der symmetrischen Dibromtrimethylessigsäure in Einklang zu bringen. Der aus der Dibromsäure durch Einwirkung von Methylalkohol und Schwefelsäure entstehende Methyl ester wird durch Zinkstaub in methylalkoholischer Lösung rasch und vollständig entbromt.

Es entsteht in sehr guter Ausbeute ein flüchtiger Methyl ester  $\text{C}_4\text{H}_7\text{COOCH}_3$ , der, weil er gesättigt ist, nur der 1,1-Methyltrimethylencarbonsäuremethyl ester sein kann. Bei der Verseifung erhält man aus dem Methyl ester 1,1-Methyltrimethylencarbonsäure (1-Methylzyklopropancarbonsäure-1) (V). Auch diese Säure hat die Eigenschaften einer gesättigten Verbindung.

<sup>1</sup> H. Koch und Th. Zerner, Monatshefte für Chemie, 1901, 443 u. ff.

### Darstellung des diacetylierten Dioxyivalinsäurenitrils (IV).

Nach den vorliegenden Angaben<sup>1</sup> werden zwei Moleküle Formaldehyd und ein Molekül Propionaldehyd zum Dioxytrimethylacetaldehyd mit Pottaschelösung kondensiert. Man äthert dann aus und oximiert den nach dem Verjagen des Äthers verbleibenden Rückstand mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in wässriger Lösung. Das gebildete Oxim wird durch Ausäthern aus dem Gemisch isoliert, der Äther verjagt und das zurückbleibende Oxim durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid zum diacetylierten Dioxyivalinsäurenitril umgesetzt. Ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens ist das wiederholte Ausäthern wässriger Lösungen. Dadurch sind vor allem beträchtliche Materialverluste leicht möglich.

Ferner hat sich gezeigt, daß reines Essigsäureanhydrid viel zu energisch auf das Oxim einwirkt und Anlaß zur Entstehung erheblicher Harzmengen gibt, ein Übelstand, der namentlich beim Arbeiten in größerem Stile sich unangenehm bemerkbar macht. Wir haben dieses Verfahren nicht nur abgekürzt, sondern auch die Ausbeuten sehr wesentlich steigern können, indem wir in der folgenden Weise arbeiteten.

In einer geräumigen Stöpselflasche werden 55 g wässriger 40-prozentiger Formaldehydlösung mit 30 g feingepulverter Pottasche versetzt und gut geschüttelt. Nach erfolgter Lösung der Pottasche ist die Flüssigkeit in der Regel noch immer (vermutlich durch kleine Mengen von Trioxymethylen) etwas trübe; man kühlt gut ab, trägt 20 g reinen, frisch destillierten Propionaldehyds in kleinen Anteilen ein und mäßigt die beim Zusatze des Propionaldehyds auftretende starke Erwärmung durch Kühlen. Nachdem der Propionaldehyd vollständig hinzugefügt ist, besteht der Inhalt der Stöpselflasche aus zwei ungefähr gleich großen Schichten. Die obere stellt das Kondensationsprodukt dar, die untere ist Pottaschelösung. Zur Beendigung der Kondensation läßt man 24 Stunden stehen. Es erweist sich als zweckmäßig, für die Oximierung das Kondensationsprodukt nicht von der Pottaschelösung zu trennen, sondern direkt in das Gemisch das Hydroxylaminchlorhydrat einzutragen.

20 g des verarbeiteten Propionaldehyds entsprechen 41 g Aldol (1 Mol); zur Oximierung desselben sind 30 g Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol) und 30 g Pottasche ( $\frac{1}{2}$  Mol), also genau die zur Kondensation verwendete Menge Pottasche, erforderlich.

Es werden demnach 30 g Hydroxylaminchlorhydrat in Wasser gelöst und in kleinen Anteilen allmählich in die das Rohaldol und die Pottaschelösung enthaltende Stöpselflasche eingetragen. Die Aldolschicht verschwindet und es entsteht eine homogene Lösung. Da große Mengen Kohlendioxyd entweichen und ein Überschaumen der Flüssigkeit leicht eintreten kann, empfiehlt es sich, von vornherein für die Aldolkondensation eine geräumige Stöpselflasche zu verwenden.

Ist alles Hydroxylaminchlorhydrat eingetragen, so stellt die wässrige das Oxim und das Chlorkalium enthaltende Lösung eine ganz schwach gelich gefärbte, von Verunreinigungen leicht getrübe Flüssigkeit dar, die zunächst 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen bleibt. Man filtriert sodann und dampft das Filtrat im Vakuum ein. Der Rückstand wird dabei immer dickflüssiger und scheidet Chlorkalium in reichlicher Menge aus. Geht kein Wasser mehr über, so

<sup>1</sup> H. Koch und Th. Zerner, Monatshefte für Chemie, 1901, 443 u. ff.

fügt man Alkohol hinzu, in dem das Oxim sich beim Umrühren leicht löst. Das ausgeschiedene Chlorkalium wird abgesaugt, mit warmem Alkohol nachgewaschen und die vereinigten alkoholischen Lösungen durch Abdampfen im Vakuum auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit.

Um weitere Mengen des Chlorkaliums abzuscheiden, wird der Rückstand neuerlich mit Alkohol angerührt, hierauf Äther hinzugefügt, wobei wiederum Chlorkalium zur Ausscheidung kommt. Man saugt ab und verjagt den Äther und Alkohol durch Abdampfen im Vakuum; das Oxim bleibt als zähflüssiger, klarer, ganz lichtgelber Sirup zurück.

Wir wollen nicht unerwähnt lassen, daß das Oxim Überhitzungen nicht verträgt; denn wir konnten uns überzeugen, daß in diesem Falle stürmische Zersetzungen unter Bildung eines braunen Harzes eintreten. Es empfiehlt sich daher, bei gutem Vakuum zu arbeiten und jede überflüssige Überhitzung zu vermeiden. Da das Oxim mit reinem Essigsäureanhydrid viel zu stürmisch reagiert und die Ausbeute unter großer Harzbildung leidet, haben wir nach verschiedenen Mißerfolgen in der Verdünnung des Essigsäureanhydrids mit dem gleichen Gewichte trockenem Benzol ein Mittel gefunden, die erwähnten Übelstände zu beseitigen.

Auch das Benzoesigsäureanhydrid-Gemisch reagiert unter starkem Aufsieden mit dem Oxim, so daß unter Umständen die Flüssigkeit aus dem Kolben herausgeschleudert werden kann. Wir leeren daher die Hauptmenge des Oxims, nachdem es durch Anwärmen im Wasserbade etwas dünnflüssiger geworden ist, in einen geräumigen Kolben um, verbinden den Kolben mit einem Rückflußkühler und fügen von oben durch die Kühlröhre das Essigsäureanhydrid-Benzol-Gemisch (auf 1 Gewichtsteil des Oxims ein Gemisch aus 4 bis 5 Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid und 4 bis 5 Gewichtsteilen Benzol) in kleinen Anteilen unter häufigem Umschütteln hinzu. Der Kolben, aus dem die Hauptmenge des Oxims entleert wurde, wird gleichfalls mit der Essigsäureanhydrid-Benzol-Mischung ausgespült und diese Lösung durch die Kühlröhre des Rückflußkühlers nachgegossen. Hat sich die erste stürmische Reaktion beruhigt, so wird das Gemisch durch eine kleine Flamme während 1 bis 2 Stunden im lebhaften Sieden erhalten. Man filtriert den Kolbeninhalt von der neuerlich zur Ausscheidung gekommenen kleinen Chlorkaliummenge ab und verjagt im Vakuum das Benzol und das überschüssige Essigsäureanhydrid. Beim Fraktionieren des Rohproduktes wurde die unter einem Drucke von etwa 14 mm zwischen 140 bis 150° übergehende Hauptfraktion aufgefangen und für die gleich zu beschreibende Einwirkung von Bromwasserstoffsäure verwendet. Wir haben nach dieser Methode 1 kg des diacetylierten Nitrils dargestellt.

### Darstellung der Dibromtrimethylelessigsäure (III) aus dem Diacetyldioxyvalinsäurenitril (IV).

Das acetylierte Nitril wird mit der zehnfachen Gewichtsmenge bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in Röhren eingeschmolzen und im Schiefsofen auf 125 bis 130° während 20 Stunden erhitzt. Der Röhreninhalt hat sich unterdessen dunkelrotbraun verfärbt, enthält reichliche Mengen von ausgeschiedenem Bromammon und ein schweres, dickes, schwarzbraunes Öl. Beim Öffnen kann nur ein geringer Druck festgestellt werden. Die Röhren werden in der Weise entleert, daß das auf dem Boden befindliche Öl von der bromwasserstoffsäuren Lösung getrennt wird. Letztere wird mit dem doppelten Volum Eiswasser versetzt. Die wässrige Lösung scheidet beim Stehen bei niedriger Temperatur nach mehreren Tagen an den Gefäßwänden glänzende Krystalle ab, welche man durch Abgießen von der bromwasserstoffsäuren Lösung trennt, sammelt und im

Vakuum über Schwefelsäure trocknet. Nachdem der krystallisierte Körper entfernt ist, lassen sich durch Ausschütteln mit Äther keine nennenswerten Substanzmengen gewinnen. Die Hauptmenge aber findet sich in dem dunklen Öle vor. Es wird mit Eiswasser übergossen, um den anhaftenden Bromwasserstoff zu entfernen, und erstarrt bald hierauf, eventuell beim Abkühlen mit Eis, zu einem dunklen Krystallbrei. Man trocknet im Vakuum mehrere Tage über konzentrierter Schwefelsäure und krystallisiert schließlich aus niedrig siedendem Ligroin, in dem der Körper sich in der Wärme reichlich löst, um. Die filtrierte Ligroinlösung setzt beim Abkühlen reichliche Mengen, allerdings meist noch bräunlich gefärbter Krystalle ab. Sie werden abgesaugt, auf Tontellern abgepreßt, im Vakuum getrocknet und sind für verschiedene präparative Zwecke genügend rein. Um völlig analysenreine Substanz zu gewinnen, ist mehrmaliges Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Ligroin erforderlich. Man bekommt so prächtig ausgebildete, kaum gefärbte Krystalle. Die Substanz schmilzt bei 56 bis 58°.

Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz ergaben:

- I. 8·255 mg lieferten 7·04 mg CO<sub>2</sub> und 2·56 mg H<sub>2</sub>O.
- II. 8·745 mg lieferten 7·435 mg CO<sub>2</sub> und 2·445 mg H<sub>2</sub>O.
- III. 0·3045 g lieferten 0·4377 g AgBr.
- IV. 0·1539 g lieferten 0·2223 g AgBr.

Gef. I. C 23·26, H 3·47; II. C 23·19, H 3·12; III. Br 61·17; IV. Br 61·47.  
Ber. für C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub> C 23·07, H 3·07, Br 61·53 0/10.

Die Brombestimmung wurde in der Weise ausgeführt, daß die gewogene Substanzmenge in einer Einschmelzröhre aus Hartglas mit überschüssiger halogenfreier Natronlauge übergossen, die Röhre zugeschmolzen und sodann im lebhaft siedenden Wasserbade 4 Stunden erhitzt wurde. Nach dem Erkalten wurde die Röhre geöffnet, der Inhalt herausgespült, mit verdünnter Salpetersäure bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt, worauf die Fällung mit Silbernitratlösung vorgenommen wurde.

Wir konnten uns auch auf titrimetrischem Wege überzeugen, daß der Vorgang der Abspaltung der beiden Bromatome unter dem Einfluß wässriger Lauge quantitativ vor sich geht. Man braucht zu diesem Zwecke nur mit überschüssiger 1/5-n. KOH-Lauge in der eben beschriebenen Weise zu erhitzen und die unverbrauchte Lauge mit 1/5-n. HCl unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator zurückzutitrieren. So wurde gefunden:

- I. 0·4801 g verbrauchten 33·02 cm<sup>3</sup> 1/5-n. KOH (F. = 0·8313) =  
27·45 cm<sup>3</sup> 1/5-n. KOH. Ber. = 27·69 cm<sup>3</sup> 1/5-n. KOH.
- II. 0·4899 g verbrauchten 33·76 cm<sup>3</sup> 1/5-n. KOH (F. = 0·8313) =  
28·06 cm<sup>3</sup> 1/5-n. KOH. Ber. = 28·26 cm<sup>3</sup> 1/5-n. KOH.
- III. 0·2819 g verbrauchten 19·94 cm<sup>3</sup> 1/5-n. KOH (F. = 0·8313) =  
16·58 cm<sup>3</sup> 1/5-n. KOH. Ber. = 16·26 cm<sup>3</sup> 1/5-n. KOH.
- IV. 0·2733 g verbrauchten 18·76 cm<sup>3</sup> 1/5-n. KOH (F. = 0·8313) =  
15·59 cm<sup>3</sup> 1/5-n. KOH. Ber. = 15·76 cm<sup>3</sup> 1/5-n. KOH.

Daraus ergeben sich auch die Molekulargewichte:

I. 261·9, II. 261, III. 256, IV. 262 Ber. für  $C_5H_8Br_2O_2$  M. = 260.

Die Säure ist leichtlöslich in Äther sowie in Benzol. Charakteristisch für die Säure ist ihre ätzende Wirkung auf die Haut. Wir haben 1000 g des Diacetyldioxy-pivalinsäurenitrils auf Dibromsäure verarbeitet. Man erhält aus 500 g Nitril ungefähr 270 g der bereits einmal umkrystallisierten Dibromtrimethylelessigsäure.

Herr Dr. Karl Hlawatsch hatte die Güte, die Substanz krystallographisch zu untersuchen und teilt darüber mit:

Die Krystalle von Dibromtrimethylelessigsäure wurden, da sie gerundete, rauhe Flächen besaßen, aus Petroläther umkrystallisiert. Durch Lösen in fast bis zur Siedehitze erwärmtem Petroläther und Erkalten bis etwa  $8^\circ$  wurden farblose, gute Krystalle von etwa 2 mm Dicke erhalten. Habitus pyramidal mit abgestumpften Ecken. Krystallsystem: rhombisch. Klasse? (Es liegt Verdacht vor, daß sie hemimorph nach der als  $a$ -Achse gewählten Achse sind). Achsen-system  $a:b:c = 0\cdot8949:0\cdot7789$ .

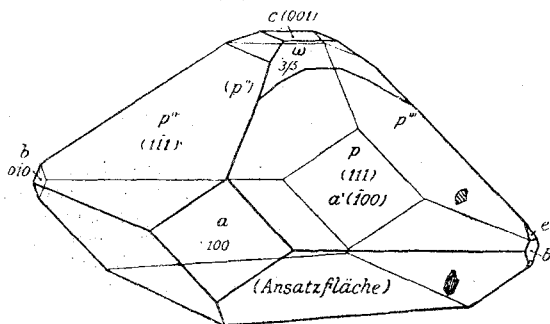


Fig. 1.

Die Krystalle wurden am Goldschmidt'schen Goniometer gemessen. Von 10 Einzelkrystallen wurden 8 zur Elementberechnung herangezogen. Ursprünglich wurden sie so polar gestellt, daß die  $b$ -Achse als Vertikalachse gewählt wurde; auf Grund der optischen Untersuchung und mit Rücksicht auf den üblichen Gebrauch wurde dies nachher geändert. Die an sechs Krystallen erhaltenen Positionswerte  $\varphi$  und  $\rho$  für die Pyramidenfläche entsprechen darum  $90-\xi_0$ ,  $90-\eta$  der Winkeltabelle. An sicheren Flächen wurden beobachtet (nach der Rangordnung ihrer Entwicklung geordnet):

$p$  (111),  $a$  (100),  $c$  (001),  $b$  (010),  $e$  (021).

Außer diesen wurden noch gerundete Flächen beobachtet, die die Kanten gegen die Fläche  $c$  zuschärfen, ferner solche, die die

Pyramidenkanten (111), ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) und (111) zu ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) abstumpfen. Auf der negativen Seite der *b*-Achse wurden der Einfachheit halber ebene Flächen  $3/5$  ( $335$ ) eingezeichnet (Tabelle I).

Die Kantenwinkel ergaben sich leicht aus der Winkeltabelle:  $111:\bar{1}\bar{1}\bar{1} = 60^\circ 52'$ ,  $111:\bar{1}\bar{1}1 = 68^\circ 57'$ . Die runden Flächen in der Nähe von 001 ( $\omega$ ) sind auf der als positiv gewählten Seite der *a*-Achse breiter entwickelt als auf der negativen, auch die Verteilung der Reflexzüge ist eine etwas andere. Es lassen sich jedoch in jedem Falle Reflexzüge finden, die von 111 nach 102 ziehen, beziehungsweise in der genannten Zone liegen.

Spaltbarkeit undeutlich nach *a* und *b*.

Ätzversuche mit der Mutterlauge der Krystalle und geringer Erwärmung in der Hand durch kurze Zeit angestellt, ergaben kein sicheres Resultat; in einem Falle wurden Ätzgrübchen von der Form, wie sie auf 111 und  $1\bar{1}\bar{1}$  eingezeichnet sind, erhalten, sonst nur undeutliche dreikantige Buckel. Am Goniometer konnten keine ausgesprochenen Lichtzüge beobachtet werden, doch gaben die Flächen auf der einen Seite der *a*-Achse stärker verschwommene Reflexe als auf der anderen. Die Frage nach der Existenz einer Hemimorphie kann mithin nicht als entschieden betrachtet werden.

Die guten Flächen von *p* gestatten, die Brechungs-exponenten am Abbe'schen Totalreflektometer annähernd zu messen. Leider wurden die Flächen von  $\text{BaHgJ}_4$  angegriffen und die Grenze wurde nach kurzer Zeit undeutlich, so daß eine Messung in Azimutdifferenzen von je  $10^\circ$  nicht bis  $80^\circ$  ausgedehnt werden konnten. Es wurden erhalten:  $\gamma = 1.6242$ ,  $\alpha = 1.5676$ . An kleinen Kryställchen, die am Objektträger zufällig  $\parallel 001$  aufsaßen, konnte ein sehr kleiner Achsenwinkel in der Ebene 010 beobachtet werden.  $2E = 57^\circ$  zirka mit Klein'scher Lupe und Czapsky-Okular gemessen.

Daraus läßt sich nach der Formel  $\cos^2 V = \frac{\gamma - \beta}{\gamma - \alpha} \beta$  zu  $1.5740$  berechnen, aus dem einen Zwischenwerte der Reflexgrenze  $55^\circ 32'$  berechnet sich  $\beta = 1.5729$ ,  $2V = 35^\circ 40'$ .

Mittels Pyknometer wurde die Dichte zu  $2.078$  bestimmt. Aus dem Molekulargewichte = 260 berechnen sich daraus die topischen Parameter  $\chi = 5.048$ ,  $\phi = 5.224$ ,  $\omega = 4.394$  unter Annahme eines rechtwinkeligen parallelepipedischen Raumgitters.

### Rückbildung der Dioxypivalinsäure (II) aus der symmetrischen Dibromtrimethylessigsäure (III) durch Kochen mit Bleioxyd und Wasser.

20 g Dibromsäure werden mit 33 g Bleioxyd (d. i. auf 1 Mol Säure  $1\frac{1}{2}$  Mole Bleioxyd) und 200  $\text{cm}^3$  Wasser in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben allmählich bis zum Sieden erhitzt.

## I. Tabelle der

Buchstabe	Symbol		Anzahl der Fl.	$\varphi$	Mittlerer Fehler	$\rho$	Mittlerer Fehler	Berechnet	
	Gdt	Miller						$\varphi$	$\rho$
c	0	001	12	$\infty$	—	90°	—	$\infty$	0° 00
b	0 $\infty$	010	4	—	—	—	—	0°	90 —
a	$\infty$ 0	100	16	—	—	—	—	90	90
e	02	021	2	—	—	—	—	0	57 18·1
p	1	111	32	41° 43	10	49° 23	4	48° 10·4	49 25·7
$\omega$	3/5 ?	335	{ von bis	41 18	—	35 39	—	48 10	35 01
$\omega'$	3/4.5/6	9.10.12		55 37	—	49 26	—	45 10	42 38
$\psi$	4/3.3/4	16.9.12	{ von bis	—	—	—	—	63 17	52 25
$\mu$	4.7/2	872		—	—	—	—	51 56	77 15
$\nu$	$\infty$	—	{ von bis	—	—	—	—	48 10	90 —
$\varphi$	—	—		—	—	—	—	0 —	37 55
	01	011	{ von bis	—	—	—	—	—	—

Es erfolgt rasch Umsetzung, indem weißes Bleibromid gebildet wird, während das gelbe Bleioxyd verschwindet. Nachdem der Niederschlag rein weiß geworden ist, zeigt die Flüssigkeit noch immer stark saure Reaktion; es muß noch nahezu die gleiche Gewichtsmenge Bleioxyd, also zusammen etwa 70 g eingetragen werden, bis nach dem Kochen die saure Reaktion völlig verschwunden ist. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und das etwa 300  $cm^3$  betragende Filtrat durch Verdünnen mit Schwefelwasserstoffwasser und Einleiten von Schwefelwasserstoff entbleit. Man saugt das Schwefelblei ab, wäscht mit Wasser nach und verdampft das farblose Filtrat auf dem Wasserbade. Die Säure scheidet sich dabei in prächtigen, körnigen Krystallen ab, welche



## gemessenen Winkel.

90- $\xi_0$	Mittlerer Fehler	90- $\eta$	Mittlerer Fehler	Berechnet		90- $\eta_0$	Mittlerer Fehler	90- $\xi$	Mittlerer Fehler	Berechnet	
				90- $\xi_0$	90- $\eta$					90- $\eta_0$	90- $\xi$
-90°03	5	90°	21	90°00	90°00	—	—	—	—	—	—
0	—	0	—	—	0	—	—	—	—	—	—
00 04	3	90 02	3	0 —	90 —	—	—	—	—	—	—
90 20	10	32 30	14	90 —	32 41·9	—	—	—	—	—	—
48 59	5	59 33	3	48 58	59 33·9	52°04	9	55°26	5	52°05·2	55°31·5
53 06	—	65 18	—	62 26	67 30	—	—	—	—	—	—
60 56	—	68 57	—	56 52	61 28	—	—	—	—	—	—
38 16	—	66 54	—	40 45	69 08	—	—	—	—	—	—
41 31	—	68 02	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15 41	—	54 57	—	16 02	53 02	—	—	—	—	—	—
-14 41	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
-1 52	—	51 19	—	0 —	48 10	—	—	—	—	—	—
-4 58	—	51 43	—	—	—	—	—	—	—	—	—
-82 43	—	53 35	—	0 —	52 05	—	—	—	—	—	—
-88 10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

aus heißem Wasser sich sehr gut umkrystallisieren lassen. Die Gesamtausbeute beträgt 7 g, während 10 g theoretisch erhalten werden sollen. Die Wiederholung dieser Reaktion mit den gleichen Gewichtsmengen liefert dieselbe Ausbeute an Dioxysäure.

Für die Analysen wurde die aus Wasser umkrystallisierte und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Substanz verwendet.

I. 0·2000 g lieferten 0·3276 g CO<sub>2</sub> und 0·1362 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·1672 g lieferten 0·2747 g CO<sub>2</sub> und 0·1149 g H<sub>2</sub>O.

Gef. I. C 44·69, H 7·62; II. C 44·82, H 7·69

Ber. für C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> C = 44·77, H = 7·46%.

Die titrimetrischen Molekulargewichtsbestimmungen ergaben:

- I. 0·3155 g verbrauchten 13·95 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$ -n. KOH (F. = 0·8313) =  
11·6 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$ -n. KOH.  
II. 0·1718 g verbrauchten 7·6 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$ -n. KOH (F. = 0·8313) =  
6·32 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$ -n. KOH.  
III. 0·2591 g verbrauchten 11·47 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$ -n. KOH (F. = 0·8313) =  
9·53 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$ -n. KOH.

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

- I. 135·1, II. 135·9, III. 135·9. Ber. für C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> = 134.

Die Säure schmilzt bei 179 bis 182°.<sup>1</sup>

Herr Dr. Karl Hlawatsch teilt über die Krystallform der Substanz folgendes mit:

Die sehr kleinen Kryställchen wurden aus heißem Wasser durch Abkühlen umkrystallisiert und dabei Krystalle bis zu 3 mm Durchmesser erhalten. Die farblosen Krystalle erwiesen sich als schwach doppelbrechend, optisch einachsig, positiv. Das Interferenzbild war mitunter etwas gestört, doch ergaben sich keine Anhaltspunkte zur Annahme einer Zweiachsigkeit. Die Hauptbrechungs-exponenten wurden mittels Totalreflektometer bestimmt.  $\omega = 1·516$ ,  $\varepsilon = 1·521$ ,  $\varepsilon - \omega$  zirka 0·005.

Krystallsystem: rhomboedrisch.

Krystallklasse: trigonal-pyramidal.

Der Habitus der Krystalle ist teils spitz-rhomboedrisch; teils ausgesprochen tetraedrisch. Überhaupt zeigt die Substanz sehr große Annäherung an das reguläre System, und zwar einer tetraedrischen Klasse. Die geringe Doppelbrechung bildet ein weiteres Kennzeichen dieser Annäherung. Gemessen wurden 6 Krystalle, davon bei zweien Ober- und Unterseite.

Nr.	Buchstabe	Symbol			Anzahl der Fl.	$\varphi$	$\rho$
		Gdt	Bravais	Miller			
1	<i>a</i>	0∞	1010	211	18	60°01 ±5'	90°00 ±4'
2	<i>b</i>	∞0	0110	112	2	120 00 ±5	90 04 ±4
3	<i>c</i>	0	0001	111	6	∞	0
4	<i>c'</i>	$\bar{0}$	000 $\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	2	∞	0
5	<i>r</i>	10	1011	100	15	59 57 ±6	55 23·5 ±8
6	<i>R</i>	01	0111	100	9	—	—
7	<i>o</i>	02	0221	111	17	0	—
8	<i>O</i>	201	2021	111	4	120 03 ±10	70 54·7 ±7
9	<i>p</i>	021	0221	115	7	59 57 ±11	70 63 ±6

<sup>1</sup> H. Koch und Th. Zerner geben 163° bis 164° als Schmelzpunkt an.

Daraus berechnen sich folgende Elemente, wobei für die Goldschmidt'schen Zahlen die Aufstellung  $G_1$  (entgegen der Gepflogenheit Goldschmidt's) gewählt wurde, um den Zusammenhang mit den Miller'schen Indices und dadurch mit dem tesserale System besser kenntlich zu machen.

$c = 1.2549$	$p_o = 1.4488$	$\alpha = 89^\circ 03.8$	$A = 90^\circ 54.8$
--------------	----------------	--------------------------	---------------------

Dabei ist  $\alpha$  der ebene Winkel an der Rhomboederspitze,  $A$  der Polkantenwinkel (Winkel der Rhomboedernormalen).

Nr.	Buchstabe	Symbol			$\varphi$	$\rho$
		Gdt	Bravais	Miller		
1	$c$	0	0001	111	$\infty$	$0^\circ$
2	$a$	$\infty$	10 $\bar{1}$ 0	2 $\bar{1}$ 1	$0^\circ$	90
3	$b$	$\infty$	01 $\bar{1}$ 0	11 $\bar{2}$	60	90
4	$r$	10	10 $\bar{1}$ 1	100	0	55 23.1
5	$R$	$\bar{1}$ 0	01 $\bar{1}$ 1	0 $\bar{1}$ 0	-120	-55 23.1
6	$o$	02	02 $\bar{2}$ 1	11 $\bar{1}$	60	+70 57.6
7	$O$	$\bar{2}$ 0	20 $\bar{2}$ 1	1 $\bar{1}$ 1	180	-70 57.6
8	$p$	$\bar{0}$ $\bar{2}$	02 $\bar{2}$ 1	11 $\bar{5}$	-120	-70 57.6

II. Berechnete Kantenwinkel.

Buchstabe	Symbol	$\angle$
$r : r'$	10 $\bar{1}$ 1 : $\bar{1}$ 101	$90^\circ 54.8$
$O : o'$	02 $\bar{2}$ 1 : 2 $\bar{2}$ 01	58 56
$r : O$	10 $\bar{1}$ 0 : 02 $\bar{2}$ 1	54 56.9
$r : O$	10 $\bar{1}$ 1 : 20 $\bar{2}$ $\bar{2}$	53 39.3
Ebene Winkel .....	$r$	89 03.8
Winkel an der Rhomboederspitze ...	$o$	58 56

Die vorhandenen Flächen lassen, da eine Tritopyramide fehlt, die Frage noch offen, ob ditrigonale oder trigonale Symmetrie vorliege. Es wurden darum Ätzversuche mit kaltem (etwa  $4^\circ$  C.) Wasser angestellt; die Gestalt der Ätzgrübchen ist auf Fig. 2 angedeutet.

Mit Ausnahme der Grübchen auf  $r\ 10\bar{1}1$ ), die keine ausgesprochene Gestalt aufweisen, sind die Ätzgrübchen alle nur mit trigonaler Symmetrie vereinbar, also auf Prisma und verwendetem steileren Rhomboder asymmetrisch, auf der Basis zeigen sie eine dreizählige Achse, die Kante der dreiseitigen flachen Pyramiden bildet mit der Normalen auf die Kante gegen  $02\bar{2}1$  zirka  $12^\circ$ . Die Krystalle gehören also der trigonal-pyramidalen Klasse an.

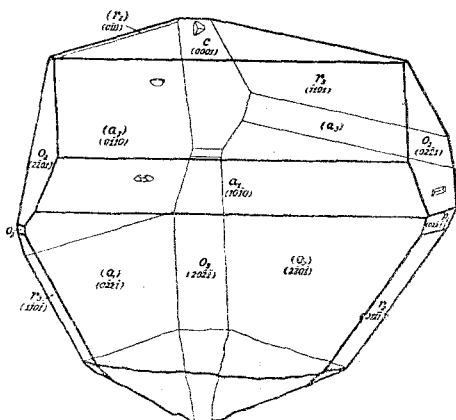


Fig. 2.

Was das Verhältnis zur früher untersuchten Dibromtrimethyl-essigsäure anbelangt, so ist beiden Derivaten die Annäherung an den oktaedrischen (beziehungsweise tetraedrischen) Habitus gemeinsam, doch nähert sich das Dioxyderivat wesentlich mehr der tesseralen Symmetrie. In die Winkeltabelle wurden darum neben den Bravais'schen auch die Miller'schen Indices eingesetzt. Während beim Bromderivate eine Hemimorphie nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte, aber auch nicht ausgeschlossen erscheint, ist dieselbe bei der Dioxyverbindung sofort erkennbar und namentlich durch das Auftreten von nur drei Prismenflächen klar ausgesprochen.

Um einen Vergleich mit den anderen Derivaten später zu ermöglichen, wurde, da die Substanz in Benzol unlöslich war, das spezifische Gewicht mittels Jodmethylen und Schwebemethode (die  $D$  des verdünnten  $\text{CH}_2\text{J}_2$  wurde mittels Pyknometers bei  $3^\circ\text{C}$ . bestimmt) ermittelt:  $D = 1.329$ . Daraus berechnet sich der topische Parameter ( $\chi = \psi = \omega$ ) =  $4.6448$ . Man bemerke die Ähnlichkeit mit  $\omega$  der Dibromtrimethyl-essigsäure, die Abnahme von  $\chi$  und  $\psi$ .

### Dioxy-pivalinsäuremethylester.

7 g der reinen Dioxyssäure werden in Äther suspendiert und mit einem kleinen Überschuß der theoretisch erforderlichen Menge Diazomethans in Form einer ätherischen Lösung behandelt. Man fügt die Diazomethanlösung in kleinen Anteilen zu und schüttelt

häufig in einer Stöpselflasche um. Die in Äther schwer lösliche Säure verschwindet unter intensiver Stickstoffentwicklung. Man läßt 24 Stunden stehen und verjagt aus der noch immer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit den Äther. Der Rückstand geht bei der Destillation im Vakuum unter einem Drucke von 20·5 bis 22 *mm* konstant bei 145° über. Nach mehreren Stunden war der Inhalt der Vorlage zu einer faserigen Krystallmasse erstarrt.

Die titrimetrische Verseifung wurde durch mehrstündiges Erhitzen mit überschüssiger wässriger Kalilauge im Einschmelzrohre und Zurücktiteren der nicht verbrauchten Lauge mit Salzsäure, in Gegenwart von Phenolphthalein als Indikator, vorgenommen. So wurde gefunden:

- I. 0·3760 *g* verbrauchten 12·81 *cm*<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$ -n. KOH. Ber. = 12·70 *cm*<sup>3</sup>.  
 II. 0·3860 *g* verbrauchten 13·41 *cm*<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$ -n. KOH. Ber. = 13·04 *cm*<sup>3</sup>.  
 III. 0·2704 *g* verbrauchten 9·02 *cm*<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$ -n. KOH. Ber. = 9·14 *cm*<sup>3</sup>.

Die Substanz ist zerfließlich, infolgedessen die Einfüllung in die Kapillare nicht möglich. Die Schmelzpunktbestimmung mußte deshalb so ausgeführt werden, daß das den Ester enthaltende Gefäßchen im Glycerinbade, dessen Temperatur durch ein eingetauchtes Thermometer kontrolliert wurde, bis zur vollständigen Verflüssigung erhitzt wurde; zwischen 40 bis 45° entsteht eine klare Schmelze.

Herr Dr. Karl Hlawatsch teilt über die Krystallform der Substanz folgendes mit:

Die Krystalle sind sehr zerfließlich und lassen, wenn nicht frisch aus der Mutterlauge ausgeschieden, keine Formen erkennen. Durch Impfung warm konzentrierter Lösung erhält man prismatische Krystalle, die anscheinend von Prismenflächen und den beiden Pinakoiden der Prismenzone begrenzt werden, die Enden sind meist schief abgestutzt (in diesem Falle liegen die Krystalle auf der Prismenfläche).  $\gamma$  liegt || zur Längsrichtung,  $\alpha$  ist spitze Bissectrix, der Achsenwinkel  $2E$  ist größer als die Apertur des Objectivs, also größer als 80°.

Das zweite Pinakoid liegt || der optischen Achsenebene. Ein sehr kleiner Krystall, der auf letzterer Fläche lag, zeigte annähernd rechteckigen Umriß mit einseitiger Eckenausstumpfung: der Normalwinkel der Kanten- mit jener der Prismenzone betrug zirka 58°.

Die Doppelbrechung ist sehr hoch, die Bestimmung durch die geringe Dicke und die Unkenntnis der Brechung unsicher. Unter Annahme von 1·5 für letztere würde  $\gamma - \alpha$  zirka 0·06 betragen. Die Substanz scheint nach dieser Untersuchung dem rhombischen System anzugehören, mutmaßlich der bisphenoidischen Klasse.

### Methylester der symmetrischen Dibromtrimethylensäure.

40 g roher Dibromsäure werden in 100 g reinsten Methylalkohols gelöst, 5  $cm^3$  konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt und die Flüssigkeit 8 Stunden am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen, durch Zufügen überschüssiger Sodalösung von allen sauren Bestandteilen befreit, mit Äther ausgeschüttelt und der Äther hierauf auf dem Wasserbade verjagt. Der bräunliche Rückstand liefert beim Fraktionieren im Vakuum nach einem unbedeutenden Vorlauf den Methylester als farblose, intensiv esterartig riechende Flüssigkeit, welche unter einem Druck von 14 bis 16  $mm$  zwischen 110 und 115° übergeht. Beim Redestillieren im Vakuum wurde bei einem Druck von 14 bis 15  $mm$  der Siedepunkt 109 bis 113° gefunden.

Die Analysen ergaben:

- I. 0·1556 g lieferten 0·1470 g  $CO_2$  und 0·0525 g  $H_2O$ .
- II. 0·3593 g lieferten nach Zeisel 0·2901 g AgJ.
- III. 0·3104 g lieferten nach Zeisel 0·2470 g AgJ.

Gef. I. C 25·87, H 3·77; II.  $CH_3O$  10·87; III.  $CH_3O$  10·51.  
Ber. für  $C_6H_{10}Br_2O_2$  C 26·27, H 3·64,  $CH_3O$  11·31 $\frac{1}{10}$ .

Mit wässriger  $\frac{1}{5}$ -n. KOH läßt sich der Ester beim mehrstündigen Erhitzen im Wasserbade unter Zugabe von etwas Methylalkohol im Einschmelzrohre nicht nur quantitativ verseifen, sondern spaltet auch gleichzeitig das gesamte Brom ab. Die nichtverbrauchte Lauge wurde mit  $\frac{1}{5}$ -n. HCl bei Gegenwart von Phenolphthalein zurücktitriert:

- I. 0·2414 g verbrauchten 16·54  $cm^3$   $\frac{1}{5}$ -n. KOH (F. = 0·8313) =  
13·75  $cm^3$   $\frac{1}{5}$ -n. KOH. Ber. 13·21  $cm^3$   $\frac{1}{5}$ -n. KOH.
- II. 0·2982 g verbrauchten 20·23  $cm^3$   $\frac{1}{5}$ -n. KOH (F. = 0·8313) =  
16·82  $cm^3$   $\frac{1}{5}$ -n. KOH. Ber. 16·33  $cm^3$   $\frac{1}{5}$ -n. KOH.

(Bei beiden Bestimmungen war ungefähr 1  $cm^3$  Methylalkohol zugefügt worden.)

Unter einem Drucke von 751  $mm$  siedet der Ester fast unzer setzt von 229 bis 231° (unkorr.).

### Methylester der 1, 1-Methyltrimethylencarbonsäure.

Ein Gemisch von 25 g Dibromtrimethylensäuremethylester und 38 g reinsten Methylalkohols wird mit 25 g Zinkstaub versetzt und  $2\frac{1}{2}$  Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade zum lebhaften Sieden erhitzt. Man läßt erkalten, filtriert durch ein Faltenfilter das unverbrauchte Zink ab, wäscht mit Methylalkohol nach und verdünnt das Filtrat mit dem drei- bis vierfachen Volum

Wasser. Durch vorsichtigen Zusatz von einigen Tropfen sehr verdünnter Salzsäure werden die ausgeschiedenen basischen Zinksalze gerade in Lösung gebracht. Man sammelt den gebildeten Ester mit Äther und trocknet die ätherische Lösung zur Entfernung des Methylalkohols und Wassers über Chlorcalcium. Der Äther wird dann vorsichtig abdestilliert und der Rückstand unter gewöhnlichem Druck fraktioniert. Nach einem unbedeutenden Vorlauf geht bereits bei der ersten Destillation die Substanz zwischen 115 und 125° über. Man versetzt neuerlich mit einigen Stückchen Chlorcalcium, läßt bis zum nächsten Tage stehen und destilliert wiederum. Es geht nahezu alles von 119 bis 123° und die Hauptmenge sogar zwischen 121° und 123° über.

0·1454 g lieferten 0·1159 g H<sub>2</sub>O und 0·3367 g CO<sub>2</sub>.

Gef. C 63·16, H 8·87. Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> C 63·15, H 8·77 %.

Die quantitative Verseifung wurde durch sechsständiges Erhitzen im Einschmelzrohre mit überschüssiger  $\frac{1}{5}$ -n. KOH, die mit zwei Drittel ihres Volumens Methylalkohol verdünnt war, im siedenden Wasserbade vorgenommen. Die überschüssige Lauge wurde mit  $\frac{1}{5}$ -n. HCl bei Gegenwart von Phenolphthalein als Indikator, zurücktitriert.

- I. 0·2331 g verbrauchten 12·7 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$ -n. KOH (F. = 0·8313) =  
 10·56 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$ -n. KOH. Ber. 10·21 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$ -n. KOH.  
 II. 0·3044 g verbrauchten 16·34 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$ -n. KOH (F. = 0·8313) =  
 13·58 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$ -n. KOH. Ber. 13·35 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$ -n. KOH.

Der Ester ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von intensivem Ester- und Kampfergeruch.

Bromaddition erfolgt nicht; schon der erste zugefügte Bromtropfen bewirkt eine bleibende Braunfärbung. Eine Suspension des Esters in Wasser wird durch wässrige Permanganat-Sodalösung nicht entfärbt.

Die Ausbeute beträgt etwa 15 g reiner Substanz aus 63 g Dibromester. Die gleichen Ausbeuteverhältnisse wurden bei mehrmaliger Wiederholung dieser Esterdarstellung festgestellt.

### 1, 1-Methyltrimethylen-carbonsäure (1-Methylzyklopropan-carbonsäure-1) (V).

Der Methylzyklopropan-carbonsäuremethyl-ester wird mit überschüssiger wässrig-methylalkoholischer, etwa 30-prozentiger Kalilauge im Einschmelzrohr 6 Stunden im siedenden Salzwasserbad erhitzt. Nach beendeter Verseifung dampft man auf dem Wasserbad ein und macht durch vorsichtiges Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Säure frei. Sie scheidet sich auf der Oberfläche

als Öl aus, welches in seinem Geruch an die höheren Fettsäuren erinnert. Man schüttelt mit Äther aus, gießt die wässrige Schichte ab und trocknet die ätherische Lösung über entwässerten Natriumsulfat. Man verjagt den Äther und destilliert den Rückstand unter Atmosphärendruck. Schon beim Umleeren in das Siedekölbchen beobachtet man, daß nach dem Abdunsten des Äthers der Rückstand fest wird. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck geht alles von 183 bis 185° (unkorr. bei 762 *mm*) über und erstarrt augenblicklich zu einem kompakten rein weißen Krystallkuchen; im Siedekölbchen bleibt fast nichts zurück. Die Säure läßt sich aus heißem Wasser umkrystallisieren; sie bildet spießige Krystalle, die zwischen 28 und 31° schmelzen.

- I. 0·1520 *g* lieferten 0·334 *g* CO<sub>2</sub> und 0·1086 *g* H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1556 *g* lieferten 0·3430 *g* CO<sub>2</sub> und 0·1132 *g* H<sub>2</sub>O.

Gef. I. C 59·93, H 7·99; II. C 60·12, H 8·13.

Ber. für C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> C = 59·89, H = 8·07%.

Titrimetrische Molekulargewichtsbestimmung:

- I. 0·1600 *g* verbrauchten 9·55 *cm*<sup>3</sup> 1/5-n. KOH (F. = 0·8313) =  
 7·94 *cm*<sup>3</sup> 1/5-n. KOH.  
 II. 0·1612 *g* verbrauchten 9·6 *cm*<sup>3</sup> 1/5-n. KOH (F. = 0·8313) =  
 7·98 *cm*<sup>3</sup> 1/5-n. KOH.

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

- I. 100, II. 101. Ber. für C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> M. = 100.

Wird ein Tropfen Brom der geschmolzenen Säure hinzugefügt, so bleibt die Farbe des Broms auch nach 24 Stunden noch bestehen. Eine Reaktion kann also nicht beobachtet werden. Löst man die Säure in Sodalösung und versetzt hierauf mit einigen Tropfen Kaliumpermanganatlösung bei Zimmertemperatur, so tritt auch nach mehreren Tagen noch keine wesentliche Entfärbung ein.

Für die Darstellung des Calciumsalzes kocht man die Säure mit überschüssigem reinsten Calciumcarbonat und Wasser bis zum Verschwünden der sauren Reaktion; man filtriert heiß, dampft auf dem Wasserbad auf ein kleines Volum ein und läßt die Lösung Zimmertemperatur annehmen. Hierbei krystallisiert das Kalksalz in prächtigen, langen, dünnen Nadeln, deren Menge sich beim Verdunsten der Mutterlauge im Exsikkator über Schwefelsäure noch wesentlich vermehrt.

- I. 0·2197 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten 0·0519 *g* CaO.  
 II. 0·2532 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten 0·0588 *g* CaO.  
 III. 0·2657 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten 0·0633 *g* CaO.

Gef. I. Ca 16·88; II. 16·60; III. 17·02.

Ber. für (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ca Ca 16·82.



Für die Darstellung des Silbersalzes wird die Säure in Wasser suspendiert und mit verdünntem Ammoniak sorgfältig neutralisiert, wobei jeglicher Überschuß an Ammoniak peinlichst zu vermeiden ist; widrigenfalls ist er durch Zugabe von etwas neuer Säure zu entfernen. Beim Versetzen der Ammonsalzlösung mit Silbernitrat erhält man einen krystallinischen, rein weißen Niederschlag, welchen man absaugt, mit wenig Wasser nachwäscht, aus heißem Wasser umkrystallisiert und schließlich im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure trocknet.

Die Silberbestimmung im gefällten Silbersalz ergab:

0.1211 g lieferten 0.0625 g Ag. Gef. Ag 51.61.

Die Silberbestimmung im umkrystallisierten Silbersalz ergab:

0.1971 g lieferten 0.1024 g Ag. Gef. Ag 51.96. Ber. für  $C_5H_7O_2Ag$  Ag 52.17.

Herr Dr. Karl Hlawatsch teilt über die Krystallform der Substanzen folgendes mit:

1,1-Methyltrimethylencarbonsäure. Aus dem Schmelzfluß auskrystallisiert, erhält man flächenförmig verbreiterte Krystalle mit hoher Doppelbrechung. Am Rande konnten einige Enden erkannt werden, dieselben waren schief abgeschnittene Blättchen, eine Kante bildete mit der Längsrichtung etwa  $40^\circ$ . Der kürzeren Kante  $\parallel$  lag  $\gamma$ . Bei einem Schmelzversuche wurden neben den flächenförmig ausgebreiteten Krystallen auch lange Leisten mit geringem Gangunterschied gefunden. Die Richtung der kleineren Lichtbrechung ( $\alpha$ ) bildete  $27^\circ$  mit der Längsrichtung der Leisten. Im Konoskop ließen dieselben eine optische Achse ganz am Rande erkennen, die Trace der Achsenebene verlief seitlich, aber parallel der Längsrichtung. Ein dickes Fragment eines Krystalles ließ eine optische Achse mit fast gerade gestrecktem Balken (also Achsenwinkel  $2\gamma$  nahezu  $90^\circ$ ) erkennen. Durch Sublimation wurden rechtwinkelige Dendriten erhalten. Der Hauptast endete mit einem spitzen Winkel von zirka  $79\frac{1}{2}^\circ$ , die Nebenäste mit  $100\frac{1}{2}^\circ$ . Der Winkel von  $79\frac{1}{2}^\circ$  wurde von  $\gamma$  halbiert, der stumpfe von  $\alpha$ , auf die Blättchenebene der Dendriten  $\perp$  stand die optische Normale. Die Substanz krystallisiert also rhombisch. Krystallographische Messungen ließen sich an den dünnen Blättchen am Goniometer nicht ausführen.

Calciumsalz der 1,1-Methyltrimethylencarbonsäure. Nadelförmige Krystalle, eine Fläche etwas breiter. Diese Fläche entspricht der optischen Achsenebene, parallel der Längsrichtung liegt  $\gamma$ ,  $\gamma - \alpha$  zirka 0.066, gemessen an einer 0.032 dicken Säule. Vereinzelt wurden Nadeln mit geringem Gangunterschied beobachtet, diese zeigten im Konoskop eine spitze, negative Bisectrix,  $2E$  zirka  $90^\circ$ . Die Berechnung des Winkels  $2V$  aus der Doppelbrechung führte zu einem weit geringeren Werte (etwa  $46^\circ$ ), doch

dürfte der Fehler in der Dickenbestimmung liegen. Dispersion der Doppelbrechung bei großer Dicke merkbar, analog, d. h. für rot kleiner als für blau. Die Koppfenden sind gerade abgeschnitten, sie dürften von einem Domenpaare gebildet werden, welches, wenn wir die Fläche als (010) annehmen, ( $\sigma \approx 1$ ) entspricht. Prismenflächen scheinen ebenfalls vorhanden zu sein.

Krystallsystem: rhombisch.

Silbersalz der 1, 1-Methyltrimethylencarbonsäure. Dünne, farblose Nadeln oder langgestreckte Blättchen gewöhnlich mit zerfransten Enden. Doppelbrechung hoch. In einzelnen Fällen lassen sich dachförmige Enden beobachten, die Dachfläche bildet mit der Längsrichtung  $111^\circ$ . Die Auslöschung ist immer parallel der Längsrichtung, in der  $\gamma$  liegt. Im Konoskop erblickt man bei Dunkelstellung einen einfachen Balken, der senkrecht auf die Längsrichtung verläuft und beim Drehen des Präparats rasch verschwindet. Es liegen also anscheinend Zwillinge nach einer Prismenfläche vor; die Substanz ist mutmaßlich rhombisch, da beim Drehen der Krystalle keine wesentliche Änderung der Erscheinung bis auf die Stärke des Gangunterschiedes eintrat. Also handelt es sich vielleicht um Penetrationszwillinge. Nur in einem Falle zeigte sich ein Bild, das einer stumpfen Bisectrix oder einer optischen Normalen entsprach.

---