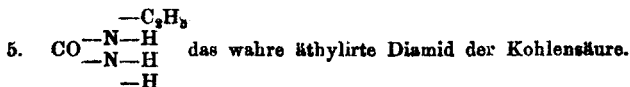


Endlich :



Ich bin beschäftigt diese Verhältnisse durch weitere Versuche aufzuklären.

Greifswald, Universitäts-Laboratorium, den 29. Juni 1874.

---

## Ueber die Trimethylelessigsäure;

von *A. Butlerow*.

(Gelesen vor der kaiserlichen Academie der Wissenschaften in St. Petersburg, 9. April 1874.)

Die Trimethylelessigsäure bietet schon darum einiges Interesse, weil sie die erste und einfachste der fetten Säuren mit tertiärem Alkoholradical ist; eine eingehende Untersuchung derselben und ihrer wichtigsten Derivate schien mir um so mehr geboten, als die Frage endgiltig zu entscheiden war, ob diese Säure identisch oder isomer sei mit der durch Oxydation des Pinacolins erhaltenen Säure (*acide pivalique* von Friedel).

Zur Darstellung der Säure verwendete ich über 2 Kilogramm. tertiäres Butyljodür; ich erhielt daraus etwa 250 Grm. Säure. Zusammen mit den früher dargestellten Mengen standen mir nahezu 350 Grm. Trimethylelessigsäure zu Gebote.

Die reine Säure wurde aus dem Magnesiumsalz dargestellt, welches durch Krystallisation gereinigt war; sie wurde über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und rectificirt.

Die so erhaltene reine und trockene Trimethylelessigsäure zeigt einen constanten Siedepunkt; die Hauptmasse ging unter dem Normaldruck von 760 MM. bei 163°,7 bis 163°,8 über,

die Quecksilbersäule ganz in Dampf. Ihr Schmelzpunkt wurde bei  $+ 35^{\circ},3$  bis  $35^{\circ},5$  gefunden. Die reine Säure erstarrt beim Erkalten vollständig, während eine nicht ganz reine Substanz gewöhnlich eine feste Masse bildet, die von einer farblosen Flüssigkeit durchtränkt ist. In geschmolzenem Zustand ist die Säure ein klares farbloses Oel. Beim Erstarren schießen an der Gefäßwand winkelige Krystalllamellen an; diese bestehen aus kleinen Nadeln, welche an den entgegengesetzten Seiten einer gemeinsamen Achse rechtwinkelig aufgesetzt sind. Wenn die Substanz zum größten Theil fest geworden ist, entstehen im Innern der Masse Gasbläschen in großer Menge, die gewöhnlich beim vollständigen Erstarren in der Masse eingeschlossen bleiben und die schon erstarrte Oberfläche in die Höhe heben. Die Natur dieses Gases habe ich nicht ermittelt. Da jedoch die Säure bei wiederholtem Schmelzen keinerlei chemische Veränderung erleidet, so ist das Gas wahrscheinlich atmosphärische Luft oder ein Bestandtheil derselben; die Säure scheint im flüssigen Zustand eine beträchtliche Menge Luft zu absorbiren und beim Erstarren wieder zu entwickeln. Nachdem die Säure beim Erstarren fast vollständig in eine halbdurchsichtige Masse übergegangen ist, entstehen hier und da in der Masse weißse Punkte, die sich rasch vermehren, verzweigte Linien und Flächen bilden, welche die Masse nach verschiedenen Richtungen durchziehen und deren Halbdurchsichtigkeit noch vermindern. Dieses Undurchsichtigwerden ist zum Theil auch der Entbindung des letzten Restes von Luft zuzuschreiben; die äußerst kleinen Bläschen ritzen so zu sagen die erstarrte Masse; auch die beim Erkalten eintretende Contraction trägt dazu bei diese Erscheinung hervorzurufen. Krystallbildung und Gasentwicklung lassen sich auch recht gut beobachten, wenn man eine sehr dünne Schicht geschmolzener Säure zwischen zwei Gläschen unter dem Mikroskop erkalten läßt. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt die Tri-

methylessigsäure, wenn sie einmal fest geworden ist, halbdurchsichtig, bis auf einige weisse Stellen in der Masse; kühlt man sie aber bis gegen  $0^{\circ}$  ab, so tritt eine neue Veränderung der ganzen Masse ein: hier und da erscheinen weisse undurchsichtige Flocken; diese wachsen mehr und mehr und zuletzt wird die ganze Masse undurchsichtig und weifs wie Schnee. Jetzt besteht sie, wie es scheint, aus seideartigen Nadeln, die von gemeinschaftlichen Centren ausgehen. Auch diese Erscheinung läfst sich an dünnen Schichten unter dem Mikroskop beobachten und man erkennt deutlich, dafs dabei die Structur der festen Masse eine totale Veränderung erleidet. Herr Eroféew, Prof. an der Universität St. Petersburg, hatte die Güte die Trimethyllessigsäure krystallographisch zu untersuchen; es gelang zwar nicht bestimmbare Krystalle zu erhalten, doch liefs sich constatiren, dafs dieselben ohne Wirkung auf das polarisirte Licht sind; daraus ergiebt sich, dafs die Krystalle der Trimethyllessigsäure und zwar in beiden beschriebenen Modificationen dem regulären System angehören. Auch Friedel giebt an, dafs seine Säure ohne Wirkung auf das polarisirte Licht ist und in dendritisch gruppirten Reguläroctaëdern krystallisirt. Die in der Kälte weifs und undurchsichtig gewordene Säure bleibt so für lange Zeit auch bei gewöhnlicher Temperatur, nur sehr allmähig wird sie, wahrscheinlich in Folge wiederholten Temperaturwechsels, wieder durchsichtig. In diesem Zustand scheint sie amorph zu sein, der Bruch der glasigen Masse weist jedoch auf krystallinische Beschaffenheit; sie zerbricht in winkelige Stücke, die Bruchflächen sind dem Anschein nach aus den Flächen der Krystalle zusammengesetzt, durch deren Aneinanderlagerung die durchsichtige Masse gebildet ist.

Das spec. Gewicht der Trimethyllessigsäure wurde bei  $+ 50^{\circ}$  zu 0,905 gefunden; der Ausdehnungscoëfficient für  $1^{\circ}$  ist 0,00112 zwischen  $50$  und  $75^{\circ}$ , und 0,00120 zwischen  $75$  und

100°. Mit dem ersteren dieser Werthe berechnet sich die Dichte der flüssigen Säure bei 0° zu 0,944.

Diese Zahlen sind aus folgenden Wägungen abgeleitet :

Der gleiche Apparat fafste :

Wasser bei 50°	11,8050 Grm.
Säure bei 50°	10,6845 "
Säure bei 75°	10,3990 "
id. corrigirt für Ausdehnung des Glases	10,3925 "
Säure bei 100°	10,1025 "
id. corrigirt	10,0889 "

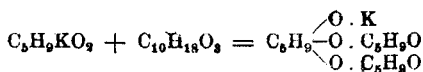
Zur Vergleichung der Trimethylessigsäure mit der Säure Friedels konnte ich aufser den schon veröffentlichten Daten auch briefliche Mittheilungen jenes geschickten Forschers benutzen; es wird davon unten die Rede sein. Ueberdem habe ich beide Säuren direct verglichen. Einem meiner Schüler, Herrn Kaschirsky bin ich für die Darstellung einer Quantität Pinacolin verpflichtet, die ich der Oxydation unterwarf. Die Oxydation wurde mittelst einer ziemlich concentrirten Mischung von Kalidichromat, Schwefelsäure und Wasser bewerkstelligt. Nach längerem Erhitzen im Wasserbad wurde destillirt, das Destillat mit kohlenurem Kali neutralisirt und zur Trockne verdampft. Die Säure, aus dem Kalisalz durch Schwefelsäure abgeschieden, war noch sehr leicht schmelzbar. Zur weiteren Reinigung wurde sie durch Fällung in Zinksalz verwandelt; dieses lieferte eine ziemlich reine Säure.

Die so erhaltene Säure besitzt die nämlichen Eigenschaften wie die synthetische Trimethylessigsäure. Ihr Aussehen sowohl als alle Erscheinungen, von denen das Erstarren begleitet ist, sind die nämlichen; ihr Siedepunkt ist 163°,5 (163° nach Friedel), den Schmelzpunkt fand ich bei 33°. Friedel giebt für seine Säure den Schmelzpunkt + 29 bis 30° an und es war ihm nicht möglich diesen Schmelzpunkt durch fractionirte Krystallisation zu erhöhen. Die Reinigung durch

Umwandlung in Zinksalz hat, wie man sieht, eine ganz bemerkliche Erhöhung des Schmelzpunktes (3°) bewirkt, so daß er dem der absolut reinen Trimethylessigsäure beträchtlich näher kommt. Da ich nur sehr wenig Substanz besaß, glaubte ich mich bei der vollkommenen Uebereinstimmung in den übrigen Eigenschaften beruhigen und auf eine weitere Reinigung verzichten zu dürfen. Zudem habe ich mich überzeugt, daß der Schmelzpunkt der Trimethylessigsäure schon durch Spuren von Essigsäure bis zu 32°,5 erniedrigt wird.

Die Salze der Trimethylessigsäure sind fast alle mehr oder weniger löslich in Wasser und Alkohol; mit wenigen Ausnahmen (saures Kalisalz) werden sie von Wasser nur schwierig benetzt. Manche verlieren einen Theil der Säure beim Sieden ihrer Lösungen. Besonders charakteristisch sind die sauren Salze mit Kalium, Natrium und Blei, die zwar leicht zersetzbar, aber doch von bestimmter Zusammensetzung sind.

*Kalisalze.* — Wenn man zu Trimethylessigsäure nach und nach eine concentrirte Lösung von kohlen-saurem oder kaustischem Kali giebt, so geseht die Flüssigkeit bei einem gewissen Sättigungsgrad zu einem dicken weissen Krystallbrei; beim Erwärmen löst sich dieser auf und beim Erkalten geseht die Lösung zu einer Masse feiner langer sternförmig gruppirter Nadeln, welche etwas biegsam und elastisch sind. Dieß ist ein saures Salz. Nach dem Abpressen zwischen Papier ist es eine leichte verfilzte Krystallmasse. Ueber Schwefelsäure verliert die Verbindung beträchtlich an Gewicht, dem Geruch nach durch Entweichen von Säure. Nach einiger Zeit wird das Gewicht constant; die Zusammensetzung des rückständigen Salzes entspricht jetzt der Formel  $C_5H_9KO_2 + 2C_5H_{10}O_2$  oder vielleicht



1. 0,2715 Grm. gaben 0,0590 KCl \*).
2. 0,4205 Grm. gaben 0,0900 KCl.

	Gefunden		Berechnet	
	1.	2.	$C_6H_9KO_2 + 2C_6H_{10}O_2$	$C_6H_9KO_2 + C_{10}H_{16}O_2$
K	11,38	11,22	11,36	11,99.

0,1910 Grm. saures Salz gaben mit Kali neutralisirt 0,2255 neutrales trimethylessigsäures Kali; nach der ersten Formel sollten erhalten werden 0,2065, nach der zweiten 0,2170. Soviel ist jedenfalls sicher, daß dieses saure Salz 3 Mol. Säure auf 1 Atom Metall enthält und nicht 2 Mol. Säure auf 1 Atom Metall, wie das saure Kalisalz der Essigsäure \*\*).

Das saure Salz wird von Wasser leicht benetzt. In wenig Wasser löst es sich beim Erwärmen auf; durch eine gröfsere Menge von Wasser dagegen wird es zersetzt, die Flüssigkeit trübt sich und die freie Säure kommt oben auf zu schwimmen. Bei 100° zersetzt sich auch das trockene Salz, indem es allmählig Säure verliert; rasch erhitzt schmilzt es, entwickelt Säure und verwandelt sich in Neutralsalz.

Das neutrale trimethylessigsäure Kali löst sich viel leichter in Wasser als das saure Salz. Daher wird der Krystallbrei, wie man ihn beim Erkalten einer Lösung des sauren Salzes erhält, leicht gelöst wenn man mit Alkali neutralisirt, ohne daß man nöthig hätte zu erwärmen. Auch in Alkohol löst sich das neutrale Salz leicht auf; dies giebt ein bequemes Mittel ab, um das neutrale Salz, bei dessen Darstellung ein Ueberschufs von kohlensaurem Kali schwer zu vermeiden ist, von letzterem Salz zu trennen. Das neutrale Salz krystallisirt nur schwierig; aus concentrirter Lösung schieft es bei langem Stehen in kleinen durchsichtigen Nadeln an; beim raschen Eindampfen wird die Lösung fast gelatinös, ähnlich wie kalter

\*) Alle Metallbestimmungen wurden nach Lieben's Methode durch Abdampfen der Lösungen in einer kleinen durchlöchernten Muffel ausgeführt.

\*\*\*) Nach Vollendung dieser Arbeit ersah ich, daß Lescoeur (Compt. rend. 78, 1046) analoge Triacetate der Alkalien dargestellt hat.

Stärkekleister, und trocknet dann langsam zu einer weissen halbkrySTALLINISCHEN und sehr hygroskopischen Masse ein. Stärker erhitzt schmilzt es zur farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt ähnlich dem geschmolzenen essigsauren Kali.

Die *Natronsalze* gleichen sehr den Kalisalzen, doch krystallisiren sie leichter. Das saure Natronsalz ist schwerer löslich und bildet lange glänzende zu Büscheln vereinigte prismatische Nadeln. Das neutrale trimethyllessigsäure Natron schieft in langen flachen und durchsichtigen Prismen an, welche an der Luft verwittern. Seine Zusammensetzung ist ausgedrückt durch die Formel  $C_5H_9NaO_2 + 2H_2O$ . (Die nämliche Zusammensetzung giebt auch Friedel an.) Ueber Schwefelsäure verliert es sein Krystallwasser vollständig.

0,2750 Grm. krystallisirtes Salz ein wenig (2 bis 3 Stunden lang) über Schwefelsäure getrocknet hinterliessen 0,2125 trockenes Salz und lieferten danach 0,1220  $SO_4Na_2$ .

	Gefunden	Berechnet $C_5H_9NaO_2 + 2H_2O$
H <sub>2</sub> O	22,07	22,50
Na	14,87	14,37
		$C_5H_9NaO_2$
Na	18,59	18,54

Das *Ammoniaksalz* ist leicht löslich; beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt es in dendritischen perlmutterglänzenden Blättchen. Es sublimirt leicht, vielleicht geht es dabei theilweise in Amid über. In zugestopften Flaschen aufbewahrt, bedeckt es sich mit einem außerordentlich zarten Sublimat von feinen langen Nadeln. Ein saures Ammoniaksalz scheint nicht zu existiren.

*Trimethyllessigsaurer Baryt*,  $(C_5H_9O_2)_2Ba + 5H_2O$ . — Ich habe dieses Salz schon früher beschrieben \*). Es bildet flache Prismen, welche farblos und durchsichtig sind und an

\*) Diese Annalen 185, 326.

trockener Luft unter Beibehaltung der Form leicht verwittern. (Für das krystallisirte Barytsalz fand Friedel die gleiche Zusammensetzung.)

*Trimethyllessigsaurer Strontian*,  $(C_5H_9O_2)_2Sr + 5H_2O$ . — Lange Prismen von Seideglanz und sternförmiger Gruppierung. Die Krystalle verwittern leicht, indem sie in kleine Stücke zerfallen; viel schwerer löslich als das Barytsalz.

0,1895 Grm. krystallisirtes Salz gaben 0,0910  $SO_4Sr$ .

	Gefunden	Berechnet
		$(C_5H_9O_2)_2Sr + 5H_2O$
Sr	22,90	23,05.

*Trimethyllessigsaurer Kalk*,  $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$ , [nach Friedel  $(C_5H_9O_2)_2Ca + 4H_2O$ ] ist ziemlich löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. Es bildet seideglänzende Prismen, die zu Büscheln vereinigt sind. Einmal ausgeschieden lösen sich die Krystalle nur schwierig wieder auf, wenn sie mit der Mutterlauge erhitzt werden. Diefs scheint einestheils daher zu kommen, dafs die Krystalle von Wasser schwer benetzt werden, vornehmlich aber daher, dafs sie etwas Säure verlieren und sich oberflächlich mit einer unlöslichen Schicht bedecken. Ueber Schwefelsäure verliert das Salz nur  $4H_2O$ ; dadurch wurde wahrscheinlich Friedel zu obiger Formel geführt, denn der Unterschied zwischen den aus den zwei Formeln berechneten Werthen ist sehr gering; für  $4H_2O$  berechnen sich aus der Formel  $(C_5H_9O_2)_2Ca + 4H_2O$  22,93 pC., aus  $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$  21,68 pC. Das fünfte Molecül Wasser entweicht erst bei  $100^\circ$ .

- 0,2850 Grm. krystallisirtes und rasch getrocknetes Salz verloren über Schwefelsäure 0,0625.
- 0,2865 Grm. ebenso verloren 0,0620.

	Gefunden		Berechnet
	1.	2.	$(C_5H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$
$4H_2O$	21,93	21,71	21,68.

- 0,1880 Grm. über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknetes Salz hinterliessen nach mehrtägigem Erhitzen bei  $100^\circ$  0,1765 wasserfreies Salz und gaben sodann 0,0995  $SO_4Ca$ .



4. 0,2185 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,1150  $\text{SO}_4\text{Ca}$ .
5. 0,3165 Grm. ebenso gaben 0,1695  $\text{SO}_4\text{Ca}$ .

	Gefunden			Berechnet	
	3.	4.	5.	$(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca}$
$\text{H}_2\text{O}$	6,11	—	—	6,92	—
Ca	15,56	15,47	15,74	15,38	—
Ca	16,57	—	—	—	16,52

Bei starkem Erhitzen zersetzt sich das Kalksalz und giebt ein weißes Sublimat, welches mit dem in gleicher Weise aus Magnesiumsalz erhaltenen wahrscheinlich identisch ist.

*Trimethyllessigsäure Magnesia*,  $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Mg} + 8 \text{H}_2\text{O}$ , wird leicht erhalten durch Sättigen der in Wasser vertheilten Säure mit gebrannter Magnesia. Die heifs concentrirte Lösung des Salzes gesteht beim Erkalten zu einer Masse von Krystallblättern. Aus weniger concentrirter Lösung bilden sich grosse aber sehr dünne durchsichtige Tafeln, welche wie Glimmer aussehen und leicht zu zerbfättern sind. Auch aus kleinen Mengen Lösung erhält man oft Krystalle von beträchtlicher Gröfse. Die Lösungen verharren leicht in übersättigtem Zustand und krystallisiren meist erst nach Einwerfen eines Krystallfragmentes. Beim Erhitzen wird die Lösung trübe, indem das Salz etwas Säure verliert, ein kleiner Zusatz von Säure macht sie wieder klar. Erhitzt man die grossen durchsichtigen Krystalle in einer concentrirten Lösung, so werden sie gleichfalls trübe und weifs, indem sie ihr Krystallwasser und wahrscheinlich auch etwas Säure verlieren. An trockener Luft geben die Krystalle Wasser ab und werden weifs, während sie in einer mit Wasserdampf beladenen Luft Wasser anziehen und feucht werden.

1. 0,4565 Grm. krystallisirtes und rasch getrocknetes Salz verloren über Schwefelsäure 0,1840
2. 0,8855 Grm. gleiches Salz mit etwas mehr Sorgfalt getrocknet verloren 0,3470.
3. 0,4395 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz mit etwas Salpetersäure befeuchtet und geglüht hinterliessen 0,0775  $\text{MgO}$ .
4. 0,4780 Grm. ebenso gaben 0,0805  $\text{MgO}$ .

	Gefunden				Berechnet	
	1.	2.	3.	4.	$(C_6H_5O_2)_2Mg + 8H_2O$	$(C_6H_5O_2)_2Mg$
8 H <sub>2</sub> O	40,30	39,19	—	—	39,92	—
Mg	—	—	10,69	10,01	—	10,52.

Herr Eroféew theilt mir über die Krystallographie des Magnesiasalzes Folgendes mit :

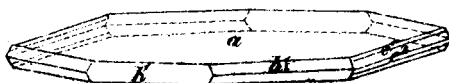
„Die Krystalle gehören dem rhomhischen System an :

$$a : b : c = 1 : 0,9227 : 2,4974$$

c Hauptachse, b Makro-, a Brachyachse.

Es wurden folgende Flächen beobachtet :

	nach Boy	nach Müller	nach Naumann
Basisches Pinacoïd	a	(001)	0 P
Makropinacoïd	h <sup>1</sup>	(010)	$\infty \bar{P} \infty$
Pyramide	b <sup>1/2</sup>	(111)	P
Brachydoma	e <sup>1</sup>	(101)	$\bar{P} \infty$
Brachydoma	e <sup>2</sup>	(201)	2 $\bar{P} \infty$



In Folge der vorherrschenden Entwicklung der basischen Endfläche werden die Krystalle zu dünnen Blättern. Die Spaltbarkeit ist sehr ausgesprochen parallel diesen Hauptflächen. Da die Flächen der übrigen Formen äußerst schmal sind, konnten nur die Winkel gemessen werden, welche die verschiedenen Flächen mit der Endfläche bilden. Die Messungen wurden noch erschwert durch die höchst ausgesprochene Spaltbarkeit, in Folge deren sich die Krystalle in dünne Blättchen spalten, wenn man sie auf den Träger des Goniometers zu befestigen sucht.

Mittelst eines Mitscherlich'schen Goniometers mit zwei Fernröhren gelang die Messung folgender Winkel :

	Gemessen	Berechnet
a : h <sup>1</sup>	90° annähernd	90°
a : b <sup>1/2</sup>	*105°11'	—
a : e <sup>1</sup>	*111°49'	—
a : e <sup>2</sup>	101°32'	101°41'

(Mittel aus mehreren Messungen).

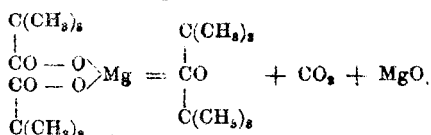
Der rhombische Charakter der Krystalle ergibt sich aus den Werthen mehrerer Winkel  $a : e^2$ , die an einem und demselben Krystalle gemessen wurden.

$$a : e^2 (001 : 201) = 101^{\circ}29'$$

$$a : e^3 (001 : 20\bar{1}) = 101^{\circ}28'$$

Hiermit stimmen auch die optischen Eigenschaften der Krystalle überein. Im polarisirten Licht sieht man unter dem Mikroskop auf der Fläche des basischen Pinakoïds zwei optische Achsen, welche keine Dispersion der Bissectricen zeigen.\*

Bei der trocknen Destillation liefert die trimethyllessigsäure Magnesia unter Entweichen von Kohlensäure ein zartem Flaum ähnliches weißes krystallinisches Sublimat. Das Sublimat löst sich leicht in Wasser und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der Lösung wieder aus; es könnte wohl ein tertiäres Dibutylaceton sein, dessen Bildung sich erwarten ließe gemäß der Gleichung :



Das *trimethyllessigsäure Zink*, dessen ich schon in meiner früheren Mittheilung erwähnte, läßt sich in großen perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt erhalten. Wenn man, um das Zinksalz durch doppelte Zersetzung darzustellen, concentrirte Salzlösungen vermischt, so schlägt sich dasselbe fast augenblicklich als weißes Krystallpulver nieder, welches von Wasser schwer benetzt wird. An der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet scheint es 1 Mol. Wasser zu enthalten, entsprechend der Formel  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$ .

0,2995 Grm. an der Luft getrocknetes Salz nach dem Befeuhten mit Salpetersäure geglüht hinterließen 0,0850 ZnO.

	Gefunden	Berechnet
Zn	22,77	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$ 22,80.

Nimmt man zur Darstellung des Zinksalzes verdünnte Lösungen, so bleibt die Mischung anfänglich klar, nach kurzer Zeit aber beginnt sie zu krystallisiren und die Flüssigkeit erfüllt sich mit großen glänzenden Schuppen. Mit viel kaltem Wasser angerührt erleidet das Salz eine theilweise Zersetzung, es bleibt ein weißer Rückstand, wahrscheinlich basisches Salz, während der größere Theil sich auflöst. Diese Lösung enthält bei 20° etwa 1,7 pC. neutrales wasserfreies Salz; diese geringe Löslichkeit steht im Einklang mit der Angabe Friedels, der das trimethylelessigsäure Zink in Wasser schwer löslich fand. Die kalt bereitete wässrige Lösung liefert bei freiwilligem Verdunsten eine schöne blätterige Krystallisation. Die so erhaltenen Krystalle enthalten wohl auch 1 Mol. Krystallwasser, da sie jedoch über Schwefelsäure getrocknet zur Analyse kamen, wurden sie wasserfrei befunden.

0,3180 Grm. hinterließen 0,0975 ZnO.

	Gefunden	Berechnet (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Zn
Zn	24,60	24,42.

In Alkohol löst sich das Zinksalz ziemlich leicht und krystallisirt daraus bei freiwilligem Verdunsten in Nadelbüscheln, sehr ähnlich dem trimethylelessigsäuren Cadmium, wie es aus Wasser krystallisirt.

Beim Erhitzen der kalt bereiteten wässrigen Lösung wird das Zinksalz unter sehr charakteristischer Erscheinung zersetzt: die Flüssigkeit trübt und verdickt sich derart, daß sie zuletzt eine steife Masse bildet, indem sich ein durchscheinendes basisches Salz ausscheidet und entsprechend Säure frei wird; die heiße Lösung hat eine stark saure Reaction, während die kalte fast neutral ist. Beim Erkalten wird die in der Wärme dick gewordene Masse wieder flüssig; vorausgesetzt daß keine Säure abgedunstet ist, so löst sich das ausgeschiedene Salz gänzlich wieder auf und die Flüssigkeit wird wieder vollkommen klar. Heiß abfiltrirt und über Schwefelsäure getrocknet

stellt das basische Salz ein zartes weisses Pulver dar von etwas schillerndem Glanz, der auf krystallinische Beschaffenheit schliessen läßt; seine Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel  $C_5H_9(ZnOH)O_2$ .

0,1235 Grm. hinterliessen 0,0495 ZnO.

	Gefunden	Berechnet
Zn	32,16	35,51.

*Trimethylelessigsaures Cadmium*, erhalten durch Sättigen in Wasser vertheilter Säure mit kohlensaurem Cadmium, ist in Wasser viel leichter löslich als das Zinksalz und krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten in büschelförmig vereinigten Nadeln.

*Bleisalze*. Ausser dem neutralen Salz existiren ein saures Salz und basische Salze. Das neutrale Salz erhält man durch doppelte Zersetzung. Wenn die Salzlösungen concentrirt und kalt vermischt werden, so läßt der Niederschlag kaum eine krystallinische Beschaffenheit erkennen. Nimmt man dagegen die Lösungen verdünnt und warm und setzt etwas Trimethylelessigsäure zu, so scheidet sich das Salz erst nach einiger Zeit und krystallinisch aus; gleichfalls krystallisirt erhält man es, wenn man das gefällte Salz mit viel kaltem Wasser anrührt und die entstehende Lösung im Vacuum eindunstet. Es bildet kurze prismatische Kryställchen, die ziemlich durchsichtig sind; nach dem Trocknen über Schwefelsäure ist es wasserfrei, das gefällte Salz scheint die nämliche Zusammensetzung zu haben.

1. 0,4665 Grm. krystallisirtes Salz nach dem Befeuchten mit Salpetersäure geglüht hinterliessen 0,2545 PbO.
2. 0,3190 Grm. gefälltes Salz ebenso gaben 0,1700 PbO.

	Gefunden		Berechnet
	1.	2.	$(C_5H_9O_2)_2Pb$
Pb	50,67	49,46	50,61.

Das trimethylelessigsaure Blei wird von kochendem Aethyljodür aufgelöst, ohne dafs eine Wechselwirkung zwischen beiden Körpern eintritt; erst bei  $100^0$  wirken sie langsam auf ein-

ander ein. Aus dieser Lösung scheidet sich das Salz bei freiwilligem Verdunsten als Haufwerk feiner Nadeln ab. Auch in Alkohol und Aether löst sich das Salz, obwohl schwierig. Beim Verdunsten dieser Lösungen krystallisirt es in langen seideartigen Nadeln. Die Krystalle aus alkoholischer Lösung werden an der Luft matt, wahrscheinlich enthalten sie Alkohol.

Beim Auflösen in kaltem Wasser wird das Salz theilweise zersetzt, indem ein weißer pulveriger Rückstand bleibt; vollständig kann man das Salz nur unter Zusatz von etwas Säure lösen und die kalt bereitete wässrige Lösung reagirt immer schwach sauer. Beim Erhitzen wird die Zersetzung stärker, so dafs man, wenn die kalt bereitete wässrige Lösung im Wasserbad eingedampft wird, keine Krystalle, sondern krystallinische Haute von basischem Salz bekommt; auch wenn die wässrige Lösung des Neutralsalzes zum Sieden erhitzt wird, setzen sich solche Haute von basischem Salz auf die Gefäßswand ab. Das basische Salz, sowohl das bei Auflösung des Neutralsalzes in kaltem Wasser zurückbleibende, als auch das beim Abdampfen ausgeschiedene hat die Zusammensetzung  $C_5H_9(PbOH)O_2 + 2 [(C_5H_9O_2)_2Pb]$ .

1. 0,0375 Grm. Rückstand von der Auflösung des Neutralsalzes an der Luft getrocknet gaben 0,0220 PbO.
2. 0,4280 Grm. durch Abdampfen erhaltenes Salz über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,2995 PbO.

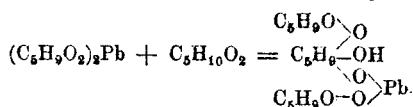
	Gefunden		Berechner
	1.	2.	
Pb	54,40	55,09	54,33.

Läfst man das neutrale Salz mit viel Wasser kochen, so hinterbleibt ein weißes Pulver, welches von Wasser schwer benetzt wird; es enthält basische Salze mit noch höherem Bleigehalt. Die Analyse ergab 69,19 pC. Pb; nach der Formel  $C_5H_9(PbHO)O_2$  berechnet sich 63,70 pC, nach  $(C_5H_9O_2)_2(Pb_2O)$  65,50 pC. Pb.

Wird das neutrale Bleisalz auf 100° erhitzt, so verliert

es allmählig Säure; bei stärkerem Erhitzen schmilzt es zuerst und zersetzt sich dann; es hinterläßt Bleioxyd und liefert ein zartes weißes Sublimat, wahrscheinlich den gleichen Körper, der unter gleichen Verhältnissen auch aus dem Magnesia- oder Kalksalz erhalten wird.

Das saure Bleisalz wird erhalten, wenn man Trimethyl-essigsäure mit Wasser und wenig Bleioxyd oder auch mit etwas neutralem oder basischem trimethyl-essigsäurem Blei erhitzt. Die dabei eintretenden Erscheinungen sind charakteristisch: Die auf dem Wasser schwimmenden Oeltropfen der Säure werden trübe und sinken zu Boden. Läßt man jetzt erkalten, so erstarren die niedergefallenen öligen Tropfen, während die Lösung, die jedoch keinen allzugroßen Ueberschuß von freier Säure enthalten darf, zuerst trübe wird, um sich dann unter Abscheidung langer weißer seideartiger Nadeln von saurem Salz wieder zu klären. Setzt man nach und nach mehr Bleioxyd, neutrales oder basisches Salz zu, so werden die zu Boden gesunkenen Oeltropfen fest und die Lösung scheidet das saure Salz in Krystallen ab, ohne sich vorher zu trüben. Führt man mit dem Zusatz derselben Stoffe noch weiter fort oder verdünnt man mit viel Wasser, so krystallisiert die Lösung beim Erkalten nicht mehr; sie enthält dann wahrscheinlich nur mehr neutrales Salz. Jetzt läßt sich die Ausscheidung des sauren Salzes durch Zusatz von etwas Säure bewirken. Ueber Schwefelsäure verändert das krystallisirte saure Salz sein Ansehen, indem es etwas Säure verliert und sich zu einer verfilzten Masse zusammenballt. Rasch an der Luft getrocknet zeigt es die Zusammensetzung



0,4680 Grm. gaben 0,2030 PbO.

	Gefunden	Berechnet
Pb	40,25	40,50.

Die gleichen Bleisalze wurden mit der durch Oxydation des Pinacolins erhaltenen Säure dargestellt und es machten sich dabei genau die nämlichen Erscheinungen bemerklich, wie bei der synthetischen Trimethylelessigsäure.

Das *trimethylelessigsäure Silber* habe ich früher schon kurz erwähnt. Durch Fällung erhalten sieht es ganz aus wie das gefällte neutrale Bleisalz; beide Niederschläge sind außerordentlich voluminös und werden von Wasser schwer benetzt. Krystallisirt, wie man es z. B. beim freiwilligen Verdunsten seiner wässerigen Lösung erhält, gleicht es dem essigsäuren Silber. In Alkohol ist es leichter löslich als in Wasser, namentlich in der Wärme; aus dieser Lösung krystallisirt es beim Erkalten in feinen weissen kurzen Nadeln, welche büschelförmig vereinigt sind und nur wenig Glanz besitzen. Bei der trockenen Destillation liefert es kein krystallinisches Sublimat.

*Trimethylelessigsäures Quecksilberoxydul* wird durch doppelte Zersetzung als ein weisser Niederschlag erhalten. In Wasser, selbst siedendem ist es schwer löslich. Beim Kochen mit Wasser wird es grau, wahrscheinlich wird es dabei zum Theil in Oxydsalz und Metall zersetzt. Aus der kochend gesättigten Lösung krystallisirt es beim Erkalten in kleinen feinen weissen schillernden Nadeln, die zu moosartigen Büscheln verwachsen sind.

Das *Quecksilberoxydsalz* ist viel leichter löslich als das Oxydulsalz, so daß eine mäfsig concentrirte Lösung von trimethylelessigsäurem Natron mit Sublimatlösung keinen Niederschlag giebt. Zu seiner Darstellung erhitzt man Quecksilberoxyd mit in Wasser vertheilter Trimethylelessigsäure; beim Erkalten krystallisirt das Oxydsalz in flachen weissen glänzenden Nadeln, deren Aussehen an essigsäures Silber erinnert.

*Trimethylelessigsäures Kupferoxyd* wird durch doppelte Zersetzung als pulveriger Niederschlag von höchst lebhafter grünlich-blauer Farbe (Türkisfarbe) erhalten. Der Nieder-



schlag ist in Wasser fast unlöslich und wird davon schwer benetzt. Leicht löst es sich in heissem Alkohol; aus der dunkelgrünen alkoholischen Lösung krystallisirt das Salz bei freiwilligem Verdunsten in grossen fast schwarzgrünen Prismen, welche an der Luft rasch verwittern und grünlich-blau werden. Die gleichen Eigenschaften zeigt nach Friedel das Kupfersalz der durch Oxydation von Pinacolin erhaltenen Säure; das gefällte Salz hat nach seinen Angaben die Zusammensetzung  $(C_5H_9O_2)_2Cu + H_2O$ , während das aus Alkohol krystallisirte Salz Alkohol zu enthalten scheint, entsprechend der Formel  $2[(C_5H_9O_2)_2Cu + H_2O] + C_2H_6O$ .

Bei der trockenen Destillation giebt das Kupfersalz unter Hinterlassung von metallischem Kupfer ein weisses dem zarresten Flaum ähnliches Sublimat. Die gleiche Beobachtung erwähnt Friedel. Das fragliche Sublimat löst sich leicht in Wasser und enthält nur Spuren von Kupfer; es ist kein Kupferoxydsalz, wie man etwa vermuthen könnte, sondern die gleiche Substanz, die, wie schon mehrfach erwähnt, bei der trockenen Destillation auch anderer trimethyllessigsaurer Salze erhalten wird.

Die Eisensalze der Trimethyllessigsäure sind unlösliche Niederschläge; mit trimethyllessigsauerm Alkali giebt Eisenchlorid einen röthlich-gelben, Eisenvitriol einen weissen Niederschlag; letzterer färbt sich jedoch rasch und oxydirt sich zu Eisenoxydsalz.

Von den Trimethyllessigsäure-Estern habe ich den Methyl-, Aethyl- und Trimethylcarbylester dargestellt. Die beiden ersten wurden aus den betreffenden Jodüren dargestellt, indem man diese mit trockenem nicht krystallinischem trimethyllessigsauerm Blei in zugeschmolzenen Röhren bei  $100^{\circ}$  erhitzte. Die letzten Antheile von Jodür entfernte man aus dem Product durch Rectification über trimethyllessigsaueres Silber. Diese Ester sind farblose leichte Flüssigkeiten von besonderem aromatischem Geruch, bei  $-20^{\circ}$  werden sie nicht fest.

*Trimethylelessigsäures Methyl* siedet bei 100 bis 102°.

*Trimethylelessigsäures Aethyl* siedet bei etwa 118°,5 unter 760 MM. Druck, Quecksilbersäule ganz in Dampf; spec. Gew. bei 0° = 0,875:

Gewicht des Wassers	2,4770
Gewicht des gleichen Volums Ester	2,1685.

Hiermit stimmen die Angaben Friedels vollständig überein; den Siedepunkt des Aethylesters seiner Säure fand er bei 118°,5, das spec. Gew. bei 0° zu 0,8773, bei + 20° zu 0,8535.

*Tertiäres trimethylelessigs. Butyl*,  $C(CH_3)_3CO.O.C.(CH_3)_3$ , stellte ich dar durch Wechselwirkung zwischen tertiärem Butyljodür und trimethylelessigsaurem Silber. Die beiden Körper wirken augenblicklich und sehr energisch unter Wärmeerzeugung auf einander ein; dabei entwickelt sich etwas Isobutylen. Um die Reaction zu mäßigen, übergoss ich das Silbersalz mit wasserfreiem Schwefeläther und setzte das Jodür nach und nach und unter Abkühlung zu. Nachdem alles Jodür zugegeben war, wurde eine Zeitlang am umgekehrten Kühler im Wasserbad erhitzt, dann der Aether abgetrieben und der Rückstand aus dem Paraffinbad destillirt. Das Destillat enthält noch einen Rest von Aether und eine nicht unbeträchtliche Menge von freier Trimethylelessigsäure. Es wurde wiederholt fractionirt und der zwischen 130 und 150° siedende Theil gesondert aufgefangen; dieser wurde zur Entfernung der freien Säure mit Barytwasser oder Kalilauge erwärmt, sodann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und schließlich wiederholt fractionirt. Die Hauptmasse, die bei 134 bis 135° übergeht (Quecksilbersäule ganz in Dampf) stellt den Ester in genügender Reinheit dar. Seine Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2475 Grm. mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt gaben 0,6235  $CO_2$  und 0,2600  $H_2O$ .

	Gefunden	Berechnet $C_9H_{18}O_2$
C	68,70	68,35
H	11,67	11,39.

Der Ester ist eine farblose Flüssigkeit, mit Wasser nicht mischbar, von schwachem eigenthümlich aromatischem Geruch. Bei  $-20^{\circ}$  bleibt er flüssig. Barytwasser oder sehr concentrirte Kalilauge greifen ihn selbst bei mehrstündigem Erhitzen bei  $100^{\circ}$  nicht an; von alkoholischem Kali und concentrirter Jodwasserstoffsäure dagegen wird er leicht zersetzt in trimethyl-essigsäures Kali und Trimethylcarbinol \*) resp. Trimethyl-essigsäure und tertiäres Butyljodür. In beiden Fällen wurde die freie Säure isolirt und das Jodür mittelst Silberoxyd und Wasser in Trimethylcarbinol übergeführt.

Da die tertiären Alkohole sehr leicht die Elemente des Wassers verlieren, kam ich auf den Gedanken, diesen Ester mit Phosphorsäureanhydrid bei  $100^{\circ}$  zu erhitzen. In der That geht er hierdurch in eine flüssige Substanz über, die weder von alkoholischem Kali noch von Jodwasserstoffsäure angegriffen wird; ich habe dieselbe noch nicht näher untersucht.

Sowohl die Säure als der Alkohol, von welchen dieser Ester abstammt, sind bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper, nichtsdestoweniger ist der Ester flüssig; merkwürdiger Weise ist aber sogar eine Mischung äquivalenter Mengen von Trimethyllessigsäure und Trimethylcarbinol gleichfalls flüssig. Ich verwendete zu diesem Versuch eine fast reine Säure und ein Trimethylcarbinol, welches zwar bei gewöhnlicher Temperatur flüssig war, aber bei geringer Abkühlung erstarrte. Die Auflösung der Säure in dem Alkohol geht langsam und unter Temperaturerniedrigung vor sich, nach erfolgter Lösung aber bleibt die Mischung flüssig, selbst wenn sie auf  $-20^{\circ}$  abgekühlt wird.

*Trimethylacetylchlorür*,  $C_5H_9OCl = \frac{C(CH_3)_3}{CO \cdot Cl}$ . — Zur Darstellung des Chlorürs trägt man in 1 Molecül Trimethyllessigsäure allmähig 1 Molecül Phosphorsuperchlorid, setzt dem so entstandenen Gemisch von Phosphoroxychlorid und Trimethylacetylchlorür dann weiter 2 Molecüle trockenes gepulvertes trimethyl-essigsäures Kali zu und destillirt aus dem Paraffinbad. Aus 60 Grm. Trimethyllessigsäure (eingerechnet die Säure in dem verwendeten Kalisalz) erhielt ich 65 Grm. Rohproduct. Dieses wurde nochmals über etwas trockenes Kalisalz rectificirt und danach fractionirt. Es scheidet sich leicht in zwei Theile, der eine, von  $106$  bis  $195^{\circ}$  übergehend, ist ein Gemisch von Chlorür und Anhydrid, der andere siedet bei  $105$  bis  $106^{\circ}$  (Quecksilbersäule ganz in Dampf) und ist nahezu reines Tri-

\*) Trimethylcarbinol läßt sich leicht auffinden, indem man die alkoholische Lösung in der Kälte mit concentrirter Jodwasserstoffsäure behandelt; es geht dann in Jodür über, welches durch Wasser ausgeschieden wird.

methylacetylchlorür \*). Der letztere Theil beträgt dem Volum nach etwa 8 bis 10mal so viel als der erstere.

0,4125 Grm. Chlorür mit Natriumalkoholat zersetzt gaben 0,4910 AgCl.

	Gefunden	Berechnet
Cl	29,44	$C_5H_9OCl$ 29,46.

Das Trimethylacetylchlorür ist eine farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser; es wird von Wasser nur langsam zersetzt. Der Geruch ist schwach aber stechend; sein Dampf greift die Augen heftig an.

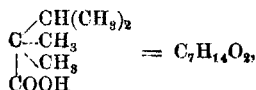
*Trimethylelessigsäureanhydrid.* Zur Darstellung des Anhydrids erhitzt man den von 106 bis 195° aufgefangenen Antheil von der Darstellung des Chlorürs mit einem Ueberschufs von trimethylelessigsaurem Kali im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden bei 150°. Versetzt man das Product mit Wasser, so lösen sich die Salze auf, während das Anhydrid als Oel an die Oberfläche steigt; es wird abgehoben, getrocknet und rectificirt. Das bei 180 bis 194° übergehende wird gesondert aufgefangen; die Hauptmenge destillirt bei 190°. Das Anhydrid ist ein farbloses Oel, leichter als Wasser, von eigenthümlichem aber schwachem und nicht stechendem Geruch; bei -20° bleibt es flüssig. Wasser scheint auf das Anhydrid bei gewöhnlicher Temperatur nicht einzuwirken, auch verdünnte Kalilauge greift es nur wenig an; mit concentrirter Lauge dagegen tritt bei gelindem Erwärmen eine heftige Reaction ein, das Oel löst sich auf und durch Schwefelsäure oder Salzsäure wird jetzt aus der Lösung Trimethylelessigsäure ausgeschieden. Wässriges Ammoniak wirkt nur langsam auf das Anhydrid, alkoholisches dagegen sehr energisch, beim Erkalten erfüllt sich die Flüssigkeit mit Krystallen von

*Trimethylacetamid*,  $C_5H_9O \cdot H_2N = \begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix}$  — Beim Erkalten der concentrirten alkoholischen Lösung krystallisirt das Amid in weissen glänzenden Blättchen; aus verdünnterer Lösung beim freiwilligen Verdunsten schieft es in grossen durchsichtigen rechtwinkligen Tafeln an. Auch in Wasser löst es sich leicht auf, besonders in heissem (vielleicht unter theilweiser Umwandlung in Ammoniaksalz), beim Erkalten scheidet es sich in kleinen weissen Nadeln ab. Mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt geht es in Nitril über, das sich sowohl am Geruch als an der Bildung von Trimethylelessigsäure beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure erkennen läßt.

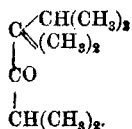
\*) Das Zusammenfallen der Siedepunkte der Säurechloride und der aus diesen durch Austausch ihres Chloratoms gegen Methyl entstehenden Acetone, wie es wenigstens bei dem Acetyl- und Trimethylacetylchlorür sicher stattfindet, scheint mir sehr bemerkenswerth. Vergl. meine Notiz über das Pinacolin.

Trimethyllessigsäure und Pivalinsäure gleichen einander, wie man sieht, in jeder Beziehung so vollkommen, daß ein Zweifel über ihre Identität nicht weiter obwalten kann. Es ist die gleiche Verbindung, welche durch Oxydation des Pivalins wie durch Vereinigung der Carboxylgruppe mit tertiärem Butyl gebildet wird.

Mehrere trimethyllessigsäure Salze verlieren sehr leicht einen Theil ihrer Säure, sie erinnern in dieser Hinsicht an das Verhalten der Amethensäure, der Säure, welche v. Schneider bei der Oxydation des Diamylens erhalten hat. v. Schneider glaubte dieser Säure eine ganz eigenthümliche Structur zuschreiben und die Annahme machen zu müssen, die auch Friedel anfänglich für die Pivalinsäure machte, die Säure enthalte trotz ihres entschieden sauren Charakters die Carboxylgruppe nicht. Von der Pivalinsäure habe ich jetzt erwiesen, daß sie die Carboxylgruppe enthält und ich vermute das gleiche von der Amethensäure, die ich als ein Analogon der Trimethyllessigsäure auffasse; ihre Structur läßt sich ausdrücken durch die Formel



d. h. sie ist die Carbonsäure mit dem tertiären Alkoholradical des Dimethylpseudopropylcarbinols von Prianičnikow. Versuche zur Entscheidung dieser Frage sind in meinem Laboratorium bereits im Gang, und wenn sich meine Voraussetzung als richtig erweisen sollte, so wäre es mehr als wahrscheinlich, daß die Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ , die in erster Linie durch Oxydation des Diamylens erhalten wird, ein Aceton ist, von der Structur



Aus dieser Constitution würde sich auch die Bildung von Essigsäure genügend erklären, die neben Amethensäure als constantes Product der Oxydation des Diamylens gefunden wird. Wenn es gelingt, die Constitution dieser Verbindungen und einiger ähnlichen Körper zu ermitteln, so wird dieß ganz wesentlich dazu beitragen eine weitere Frage, die mich beschäftigt, zu erledigen, nämlich die nach dem Mechanismus der Condensation der Kohlenwasserstoffe aus der Aethylenreihe.

St. Petersburg 5/17. April 1874.