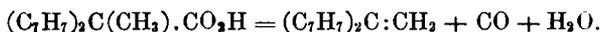


628. A. Bistrzycki und Louis Mauron: Die Abspaltung von Kohlenmonoxyd aus der einfachsten tertiären Säure, der Trimethylelessigsäure, und aus der Phenyl-dimethyl-essigsäure.

(Eingegangen am 21. Oktober 1907.)

In einer Reihe von Arbeiten aus dem unterzeichneten Laboratorium¹⁾ ist gezeigt worden, daß die Triphenylelessigsäure und zahlreiche Substitutionsprodukte derselben beim Lösen in oder Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure fast quantitativ Kohlenoxyd abspalten. Die schwefelsaure Lösung liefert beim Eingießen in Wasser das entsprechende Carbinol²⁾, z. B.: $(C_6H_5)_3C.CO_2H = (C_6H_5)_3C.OH + CO$.

Von Anfang an wurde vermutet, daß die Ursache für den Eintritt und glatten Verlauf dieser merkwürdigen Reaktion in der tertiären Natur jener Säuren zu suchen sei und nicht etwa in dem negativen Charakter der drei Phenyle oder in deren großer Raumerfüllung. War diese Annahme richtig, so mußten auch solche tertiäre Säuren in gleicher Art reagieren, in denen die Phenylgruppen teilweise oder insgesamt durch Methylgruppen ersetzt waren. Auf Grund dieser Überlegung unterwarfen Bistrzycki und Reintke³⁾ verschiedene Methyl-diaryl-essigsäuren, z. B. die Methyl-di-*p*-tolyl-essigsäure, der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure und wiesen nach, daß auch diese Säuren quantitativ Kohlenoxyd abgaben. Das Produkt der Reaktion war aber hierbei nicht ein Carbinol, sondern das entsprechende arylierte Olefin, z. B.:



Die im folgenden geschilderte Untersuchung bringt nun den Nachweis, daß auch die Dimethylphenylelessigsäure und endlich die einfachste tertiäre Säure, die Trimethylelessigsäure, beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure einer quantitativen Kohlenoxydabspaltung unterliegen, indem in diesen Fällen weder die Carbinole noch die zugehörigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe, sondern Sulfosäuren der letzteren entstehen; und zwar scheint die aus der Dimethylphenylelessigsäure resultierende Sulfosäure in polymerer Form vorzuliegen,

¹⁾ Bistrzycki mit Herbst, diese Berichte **34**, 3074, 3078 [1901]; mit Zurbruggen, ebenda **36**, 3558 [1903]; mit Schick, ebenda **37**, 656 [1904]; mit Gyr, ebenda **37**, 662 [1904], **38**, 839, Anm. 2, und 1822 [1905]; mit v. Siemiradzki, ebenda **39**, 60 [1906].

²⁾ In einem Falle ein chinoides Oxycarbinolanhydrid: Auwers und Schröter, diese Berichte **36**, 3237 [1903].

³⁾ Diese Berichte **38**, 839 [1905].

während die aus der Trimethyllessigsäure erhaltene Isobutylendisulfosäure, die ein besonderes Interesse verdient, monomolekular sein dürfte.

Nach den bei diesen 4 Arten von tertiären Säuren gemachten Beobachtungen könnte leicht die Vermutung aufkommen, daß die quantitative Abspaltung von Kohlenoxyd bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure eine für tertiäre Säuren charakteristische Reaktion sei. Diese Annahme wäre indessen nicht ganz zutreffend. Auf Grund der im unterzeichneten Laboratorium angestellten zahlreichen Beobachtungen¹⁾ kann man nur sagen: Die Kohlenoxyd-Abspaltung tritt allerdings bei den tertiären Säuren am leichtesten ein und verläuft hier — obschon nicht immer quantitativ — relativ am glattesten. Aber auch viele sekundäre Säuren können unter den gleichen Umständen erhebliche Mengen von Kohlenoxyd liefern, während einwertige primäre Säuren zu dieser Reaktion wenig oder gar nicht befähigt erscheinen.

Untersuchung der Phenyl-dimethyl-essigsäure.

Die quantitative Abspaltung des Kohlenoxyds aus der Phenyl-dimethyl-essigsäure²⁾ und seine qualitative Prüfung wurden der in bereits geschilderten Art³⁾ ausgeführt. Die Säure löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit citronengelber Farbe und grüner Fluorescenz. Die Kohlenoxyd-Entwicklung beginnt schon bei Zimmertemperatur, nimmt beim Erwärmen rasch zu, scheint bei 50—60° am stärksten und bei etwa 80° beendet zu sein. Endtemperatur 100°. Schwefeldioxyd war daneben nicht entstanden.

0.3214 g Sbst.: 50.3 ccm CO (21°, 717 mm). — 0.2200 g Sbst.: 34.2 ccm CO (14°, 703 mm).

$C_{10}H_{12}O_2$ — CO. Ber. CO 17.07. Gef. CO 16.87, 16.96.

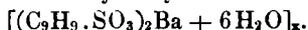
In einem dritten Versuch wurde das abgespaltene Kohlenoxyd durch quantitative Verbrennung auf einen etwaigen Gehalt an Kohlenwasserstoffen (Äthylen, Acetylen) geprüft. Es erwies sich als frei davon.

¹⁾ Vergl. Bistrzycki und v. Siemiradzki, diese Berichte **39**, 59 ff. [1906], und demnächst erscheinende weitere Abhandlungen aus dem gleichen Laboratorium.

²⁾ Dargestellt nach Wallach, Nachrichten v. d. Kgl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen, Math.-phys. Kl. **1899**, S. 126. Wir fanden den Schmelzpunkt der Säure bei 80—81° (kurz vorher Erweichen), W. gibt 77—78° an.

³⁾ Bistrzycki und v. Siemiradzki, diese Berichte **39**, 53 [1906]. Abbildung des sehr einfachen Apparats in den Mitteil. der Naturf. Ges. in Freiburg (Schweiz), Sekt. Chemie, III, 23 [1907].

Polymeres (?) α -methyl-styrolsulfosaures Barium.



Zur Gewinnung des nach dem Entweichen von Kohlenoxyd hinterbliebenen Produktes haben wir die Reaktion unter möglichst milden Bedingungen durchgeführt, um etwaige Veränderungen desselben durch sekundäre Prozesse tunlichst einzuschränken: 10 g Phenyl-dimethyl-essigsäure wurden mit 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure zunächst bei Zimmertemperatur so lange stehen gelassen (ca. 30 Stunden), bis die Kohlenoxyd-Entwicklung fast aufgehört hatte, darauf noch 30 Minuten lang auf 60—70° erwärmt. Zwar war auch dann die Gasentwicklung noch nicht absolut beendet; dennoch wurde die klare Lösung nun erkalten gelassen und in 1 l Wasser gegossen. Es schied sich kein Niederschlag ab: ein Kohlenwasserstoff, der nach dem oben erwähnten Befunde von Bistrzycki und Reintke erwartet wurde, war also nicht entstanden. Die schwefelsaure Lösung wurde hierauf wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, der beim Abdestillieren nur einen ganz geringen Rückstand hinterließ. Das Carbinol $C_6H_5.C(CH_3)_2.OH$, dessen Bildung ja wohl möglich gewesen wäre, lag also gleichfalls nicht vor. Auch als nun die schwefelsaure Lösung mit überhitztem Wasserdampf destilliert wurde — zur Spaltung der eventuell gebildeten Ätherschwefelsäure des Carbinols — ging nichts über. Jetzt wurde die Lösung auf Sulfosäuren verarbeitet. Nachdem sie in der üblichen Weise durch Bariumcarbonat von der Schwefelsäure befreit worden war, wurde das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der glasige Rückstand (10 g) in wenig Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten und langsamen Verdunsten an der Luft schied sich jetzt ein Bariumsalz in mikroskopischen, prismatischen Krystallen aus, die oft zu ziemlich großen, warzenförmigen Aggregaten vereinigt waren. Krystallwasserbestimmung bei 150°:

I. 0.2890 g Sbst.: 0.0470 g H_2O . — II. 0.4210 g Sbst.: 0.0684 g H_2O . — III. 0.2914 g Sbst.: 0.0494 g H_2O .

$C_{18}H_{18}O_6S_2Ba + 6H_2O$. Ber. H_2O 16.89. Gef. H_2O 16.26, 16.24, 16.95.

Die Analysensubstanzen I und II stammen von der gleichen Darstellung, III von einer anderen. Die Analyse der Substanz IV von einer dritten Darstellung zeigt, daß das Salz auch mit 4 Molekülen Wasser krystallisieren kann:

IV. 1.0907 g Sbst. gaben bei 160°: 0.1245 g H_2O .

$C_{18}H_{18}O_6S_2Ba + 4H_2O$. Ber. H_2O 11.93. Gef. H_2O 11.42.

Bariumgehalt der Substanzproben II—IV nach der Entwässerung:

0.3526 g Sbst.: 0.1508 g $BaSO_4$. — 0.2026 g Sbst.: 0.0866 g $BaSO_4$. — 0.2500 g Sbst.: 0.1083 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{18}O_6S_2Ba$. Ber. Ba 25.85. Gef. Ba 25.18, 25.16, 25.50.

Das Salz erwies sich als ungemein schwer verbrennlich. (Dazu wurde Bleichromat mit 20 % Kaliumbichromat verwendet.)

0.2048 g Sbst. (Probe IV): 0.2977 g CO₂, 0.0723 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₆S₂Ba. Ber. C 40.65, H 3.39.

Gef. » 39.74, » 3.93.

Kaliumsalz, [C₉H₉.SO₃K + H₂O]₂. Aus dem Bariumsalz mittels Kaliumcarbonat wie üblich dargestellt. Die heiße, konzentrierte, wäßrige Lösung gibt beim Erkalten und langsamen Verdunsten kleine, seidenglanzende, zu Rosetten gruppierte Nadeln.

0.7239 g Sbst. verloren bei 120°: 0.0517 g H₂O.

C₉H₉O₃SK + H₂O. Ber. H₂O 7.08. Gef. H₂O 7.14.

0.1938 g entwässerte Sbst.: 0.0705 g K₂SO₄ — 0.1302 g Sbst.: 0.1232 g BaSO₄.

C₉H₉O₃SK. Ber. K 16.58, S 13.55.

Gef. » 16.34, » 13.00¹⁾.

Auch aus Alkohol von 92 Gew.-Proz. kristallisiert das Salz mit einem Molekül Wasser in mikroskopischen Nadeln. (Gef. H₂O 6.87 und nach dem Entwässern K 16.69.)

Lassen schon die obigen Analysen die angenommene Sulfosäureformel als zutreffend erscheinen, so wird diese durch das Verhalten der Salze noch weiter gesichert. Eine Ätherschwefelsäure C₉H₁₁.O.SO₃H und ihre Salze müßten leicht verseifbar sein; dies ist aber bei dem vorliegenden Bariumsalz nicht der Fall. Es spaltet z. B. bei 8-stündigem Kochen mit verdünnter Salzsäure 2.28 % statt 29.04 % Schwefelsäure ab, während das zum Vergleich herangezogene äthylschwefelsäure Kalium unter denselben Bedingungen vollständig verseift wurde. Dagegen unterliegt das obige Bariumsulfonat normalerweise einer weitgehenden Hydrolyse, wenn es mit 20-prozentiger Salzsäure 5 Stunden auf 170° erhitzt wird. (Gef. H₂SO₄ 26.68, ber. H₂SO₄ 30.67.)

Was nun die Konstitution der vorliegenden Sulfosäure betrifft, so nehmen wir an, daß sie sich von einem α -Methylstyrol [Methyl-(1¹)-vinylbenzol²⁾], C₆H₅.C(CH₃):CH₂, ableitet, dessen intermediäre Bildung aus der Phenyldimethylelessigsäure höchst wahrscheinlich ist, in Analogie zur Entstehung des Ditolyläthylens aus der Ditolylmethyllessigsäure (siehe Einleitung). Vermutlich steht die Sulfogruppe in der Parastellung des Benzolkerns, obschon auch ihr Eintritt in den aliphatischen Rest — wie bei der Trimethylelessigsäure (siehe unten) — nicht unmöglich wäre. Endlich ist zu berücksichtigen, daß das Styrol

¹⁾ Die Schwefelbestimmungen (nach Carius) in diesen und den später zu besprechenden sulfosauren Salzen sind ganz außerordentlich schwierig. Erst 15-stündiges Erhitzen der Substanz mit 2 ccm Salpetersäure (1.52) auf 330—350° bewirkte eine annähernd vollständige Oxydation.

²⁾ Klages, diese Berichte 35, 2247 [1902].

selbst durch konzentrierte Schwefelsäure leicht zu *Metastyrol* polymerisiert wird¹⁾, wonach es als wohl möglich erscheint, daß unsere Sulfosäure nicht die einfache Formel²⁾ $\text{HO}_2\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\text{:CH}_2$ besitzt, sondern gleichfalls polymerisiert ist. Dafür spricht die Beobachtung, daß beide Salze durch Kaliumpermanganatlösung auffallend schwer, erst bei längerem Erwärmen oxydiert werden, was die Anwesenheit einer doppelten Bindung wenig wahrscheinlich macht³⁾. Hoffentlich wird es noch gelingen — ähnlich wie z. B. bei der α - und der γ -Truxillsäure⁴⁾ — saure Salze aufzufinden, welche die Feststellung der Molekulargröße ermöglichen.

Untersuchung der Trimethyl-essigsäure.

Trimethylessigsäure löst sich in konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur leicht und farblos auf. Erst beim Erwärmen dieser Lösung auf 85—90° beginnt die Abspaltung von Kohlenoxyd. Bei der quantitativen Bestimmung desselben ist zu beachten, daß die trimethylierte Säure (Sdp. 164°) schon bei der Versuchstemperatur, die man zweckmäßig langsam bis auf 120° steigert, merklich flüchtig ist. Es empfiehlt sich daher, den aus dem Zersetzungskölbchen austretenden Gasstrom zunächst durch kalte, konzentrierte Schwefelsäure zu leiten, die sich in einem zweiten Kölbchen befindet, und dann erst in der geschilderten Art⁵⁾ mit Bicarbonatlösung zu waschen und über Kalilauge aufzufangen. Im zweiten Kölbchen werden die Dämpfe der unzersetzt übergegangenen Säure zurückgehalten. Ist die Kohlenoxyd-Entwicklung im ersten Kölbchen fast beendet, so wird auch das zweite Kölbchen erhitzt und so die Zersetzung vollendet.

Für die nachstehenden Bestimmungen wurde eine gut krystallisierte, richtig schmelzende Säure (von Kahlbaum) benutzt, die sich, scharf abgepreßt und im Vakuum getrocknet, bei der Titration als 99-prozentig erwiesen hatte.

0.1958 g Sbst.: 46.5 ccm CO (19°, 712 mm), daneben 18.3 ccm SO₂. —
0.1368 g Sbst.: 32.8 ccm CO (22°, 709 mm), daneben 12.3 ccm SO₂.

C₅H₁₀O₂ — CO. Ber. CO 27.17. Gef. CO 25.71, 25.43.

Auch in diesem Falle wurde in einem besonderen Versuch festgestellt, daß das entwickelte Kohlenoxyd frei von Kohlenwasserstoffen

¹⁾ Berthelot, Bull. Soc. chim. [2] **6**, 296 [1866], vergl. H. Lange, diese Berichte **27**, 1413 [1894].

²⁾ Vergl. R. Meyer, Ann. d. Chem. **219**, 305 [1883].

³⁾ Vergl. v. Baeyer, ebenda **245**, 146 [1888].

⁴⁾ H. Lange, diese Berichte **27**, 1413 [1894].

⁵⁾ Bistrzycki und v. Siemiradzki, diese Berichte **39**, 53 [1906].

Das Ammoniumsalz, $C_4H_6(SO_3.NH_4)_2$, krystallisiert beim Verdunsten einer wäßrigen, mit Ammoniak schwach übersättigten Lösung der Disulfosäure (s. unten) im Exsiccator über Calciumchlorid. Sechseckige oder unregelmäßig begrenzte Tafeln, die sich bei 248—251° unter starker Gasentwicklung zersetzen und in kaltem Wasser sehr leicht, in kochendem Alkohol nur spurenweise löslich sind.

0.2073 g Subst.: 22.6 ccm N (13.5°, 706 mm).

$C_4H_{14}O_6N_2S_2$. Ber. N 11.23. Gef. N 11.97.

Das Salz besitzt dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Ammoniumsalz der Äthylendisulfosäure, $CH_3:CH.SO_3.NH_4$, unterscheidet sich aber von ihm durch den Schmelzpunkt (letzteres schmilzt bei 156°) und durch die Löslichkeitsverhältnisse.

Das Bleisalz, $C_4H_6(SO_3)_2Pb + 2H_2O$, wurde gewonnen, indem die wie für das Kaliumsalz bereitete schwefelsaure Lösung der Säure statt mit Barium mit Bleicarbonat neutralisiert, filtriert und bis fast zur Trockne verdampft wurde. Der Rückstand wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. So wurden ziemlich große, vierseitige Tafeln und kleine Prismen erhalten, die, wie besondere Versuche lehrten, nicht wesentlich von einander verschieden waren. Das Salz ist schon in kaltem Wasser leicht löslich.

0.9932 g Subst. (lufttrocken): 0.0822 g H_2O (bei 140°). — 0.6222 g Subst. (lufttrocken): 0.0485 g H_2O (bei 140°).

$C_4H_6O_6S_2Pb + 2H_2O$. Ber. H_2O 7.88. Gef. H_2O 8.27, 7.79.

0.2110 g Subst. (entwässert): 0.0922 g CO_2 , 0.0335 g H_2O . — 0.2007 g Subst.: 0.1454 g $PbSO_4$. — 0.2109 g Subst.: 0.1520 g $PbSO_4$.

$C_4H_6O_6S_2Pb$. Ber. C 11.41, H 1.43, Pb 49.16.

Gef. » 11.92, » 1.76, » 49.47, 49.22

Isobutylendisulfosäure, $C_4H_6(SO_3H)_2$,

wurde aus der kalten, wäßrigen Lösung ihres Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt. Das Filtrat vom Bleisulfid wurde zunächst auf dem Wasserbade, sodann im Vakuumexsiccator eindunsten gelassen. Dabei krystallisiert die Sulfosäure allmählich in farblosen, rhombenförmigen oder sechseckigen, mikroskopischen Täfelchen aus, die an freier Luft rasch zerfließen. Doch gelang es, sie auf Ton abzupressen und im Exsiccator zu trocknen. Sie schmolzen dann bei 63—64° und erwiesen sich als aschenfrei. Wegen ihrer Hygroskopizität wurde auf ihre Analyse verzichtet.

Nach der Zusammensetzung und dem Verhalten ihrer Salze muß die Säure als eine Isobutylendisulfosäure¹⁾ angesprochen werden. Wir hatten erwartet, daß aus der Einwirkung von Schwefelsäure auf Trimethylsigsäure (ähnlich wie bei der Ditolylmethylsigsäure — siehe

¹⁾ oder allenfalls, aber weniger wahrscheinlich, als ein Polymeres derselben (s. unten).

war. — Die obigen Zahlen beweisen, daß die Kohlenoxyd-Abspaltung auch hier eine nahezu quantitative ist.

Isobutylen-disulfosaures Kalium, $C_4H_6(SO_3K)_2$.

Zur Gewinnung des nicht flüchtigen Reaktionsproduktes wurden je 3 g Trimethyllessigsäure mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure 3—4 Stunden auf 105—110° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das etwas schwärzlich gewordene Gemisch in $\frac{1}{2}$ l Wasser gegossen, wobei keine Abscheidung erfolgte. Hierauf wurde die Lösung in der gewöhnlichen Art durch aufgeschlämmtes Bariumcarbonat von der Schwefelsäure befreit. Anfangs wurde wiederholt versucht, aus dem Filtrat das in ihm enthaltene Bariumdisulfonat als solches zu isolieren; doch wurde später darauf verzichtet, als sich herausstellte, daß dieses Salz zur Charakterisierung der Säure wenig geeignet ist¹⁾. Vielmehr wurde dann das obige Filtrat direkt auf das Kaliumsalz verarbeitet, indem es auf dem siedenden Wasserbade mit Kaliumcarbonat bis zur beginnenden alkalischen Reaktion versetzt wurde. Das ausgefallene Bariumcarbonat wurde wieder abfiltriert und das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten schied sich das Kaliumsalz in farblosen, glänzenden Blättchen aus. Ausbeute an reinem Salz etwa 3 g = 35% der theoretischen. Es ist schon in kaltem Wasser leicht löslich.

0.2503 g Sbst.: 0.1531 g CO_2 , 0.0545 g H_2O . — 0.1443 g Sbst.: 0.0882 g CO_2 , 0.0293 g H_2O . — 0.1735 g Sbst.: 0.2692 g $BaSO_4$. — 0.1607 g Sbst.: 0.2528 g $BaSO_4$. — 0.2151 g Sbst.: 0.1277 g K_2SO_4 . — 0.1755 g Sbst.: 0.1050 g K_2SO_4 .



Ber. C 16.43, H 2.05, S 21.91, K 26.81.

Gef. » 16.68, 16.67, » 2.42, 2.26, » 21.31, 21.61, » 26.66, 26.87.

Da auch bei dieser Substanz die Schwefelbestimmung nach Carius den oben erwähnten Schwierigkeiten begegnete, wurde zur Kontrolle der Schwefel auch noch nach Brügelmann²⁾ bestimmt:

0.1845 g Sbst.: 0.2925 g $BaSO_4$.

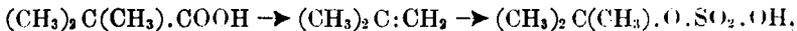
$C_4H_6O_6S_2K_2$ Ber. S 21.91. Gef. S 21.77.

Wir haben diese große Zahl von Analysen für nötig gehalten, um außer Zweifel zu stellen, daß das Salz tatsächlich die ganz unerwartete Zusammensetzung eines Disulfonats besitzt.

¹⁾ Aus wäßrigem Alkohol läßt sich das Bariumsalz schön krystallisieren. Aber der Krystallwassergehalt schwankt. Mehrfach wurden $4H_2O$ gefunden.

²⁾ Fresenius' Ztschr. für analyt. Chem. **16**, 1 [1877].

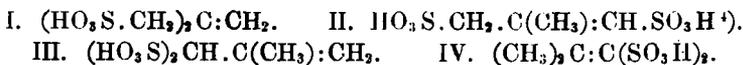
Einleitung) ein Olefin resultieren würde, das durch Anlagerung von Schwefelsäure in eine Alkylschwefelsäure übergehen sollte:



Aber das Reaktionsprodukt enthält zwei Schwefelsäurereste, ist nicht verseifbar und ist gegen Bromwasser und Kaliumpermanganat nicht indifferent, sondern verhält sich gegen diese Reagenzien ähnlich wie die Äthylenmonosulfosäure, $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{SO}_3\text{H}$ ¹⁾. Um die Vermutung auszuschließen, daß unsere Säure mit dieser prozentisch gleich zusammengesetzten Monosulfosäure identisch sei — was allerdings eine tief greifende Zersetzung der Trimethylessigsäure voraussetzen würde —, stellten wir das Ammoniumsalz unserer Säure her, das sich von dem charakteristischen Ammoniumsalz der Äthylenmonosulfosäure als ganz verschieden erwies (s. oben).

Eher ist in Erwägung zu ziehen, ob nicht die Formel der Disulfosäure zu verdoppeln oder zu verdreifachen sei. Das vorhin als Zwischenprodukt der Reaktion gedachte Isobutylene erleidet nämlich durch etwas verdünnte Schwefelsäure schon bei mittlerer Temperatur eine Polymerisation zu Isodibutylene²⁾ oder Isotributylene³⁾. Allein dann müßte man annehmen, daß die vorliegende Säure eine Tetra- bzw. Hexasulfosäure wäre, und die Bildung derartig hoch sulfonierter Produkte unter so milden Reaktionsbedingungen ist doch wenig wahrscheinlich. Zudem ist es ja fraglich, ob wirklich intermediär jenes Isobutylene selbst entsteht, und endlich gibt das bisher bekannte Verhalten der Säure und ihrer Salze keine Veranlassung, eine Polymerisation anzunehmen.

Wir halten uns daher für berechtigt — zum mindesten bis auf weiteres —, unsere Säure als Isobutylendisulfosäure anzusehen, für welche die Theorie die Wahl zwischen 4 Strukturformeln läßt:



Welche Formel in unserem Falle zutrifft, ist unentschieden. Auch der Verlauf der Reaktion hinsichtlich ihrer einzelnen Phasen ist noch rätselhaft. In jedem Falle aber ist diese durch gelinde Erwärmung der Trimethylessigsäure mit konzentrierter Schwefelsäure bewirkte Bildung einer aliphatischen Disulfosäure an sich sehr bemerkenswert, da die Sulfonierung von aliphatischen oder alicyclischen Körpern durch konzentrierte (nicht rau-

¹⁾ Kohler, Amer. Chem. Journ. **20**, 692, 686 [1898].

²⁾ Butlerow, Ann. d. Chem. **189**, 65 [1877].

³⁾ Butlerow und Gorjainow, diese Berichte **6**, 561 [1873].

⁴⁾ Zwei Stereoisomere möglich.

chende) Schwefelsäure bisher, soweit uns bekannt, nur sehr selten beobachtet worden ist: so bei dem Octan¹⁾, der Citronen-²⁾ und der Camphersäure³⁾, die übrigens alle drei hierbei nur Mono-Sulfosäuren lieferten.

Über das Verhalten der Isobutylendisulfosäure und ihrer Salze sei Folgendes bemerkt:

Wurde das Bariumsalz mit der 20-fachen Menge 10-prozentiger Salzsäure einige Stunden gekocht, so trat eine nur minimale Abspaltung der Sulfogruppen ein (kaum 1.2 % der vollständigen Hydrolyse). — Läßt man zu einer verdünnten Lösung der freien Säure bei Zimmertemperatur Bromwasser hinzutropfen, so wird die Mischung ziemlich rasch entfärbt, indem sie sich etwas trübt. — Eine verdünnte Lösung des Kaliumsalzes reduziert zugesetztes Kaliumpermanganat zwar nicht momentan, doch binnen weniger als einer Minute. Die Oxydation des Disulfonats ist dabei weitgehend. Es verbraucht pro Molekül fast 7 Atome Sauerstoff, bis die Rotfärbung bestehen bleibt.

Da bisher nur ganz wenige ungesättigte aliphatische Sulfosäuren bekannt sind, beabsichtigen wir, die Untersuchung der Isobutylendisulfosäure fortzusetzen.

Freiburg, Schweiz. I. Chem. Laboratorium der Universität.

629. Richard Lorenz: Die elektrolytische Dissoziation geschmolzener Salze.

(Eingegangen am 24. Oktober 1907.)

Hrn. Kurt Arndt möchte ich nur erwidern, daß meine Ausführungen über seine Ansicht von der vollständigen elektrolytischen Dissoziation der geschmolzenen Salze von seinen Einwänden⁴⁾ in keiner Weise getroffen werden, sondern davon ganz unberührt bleiben.

Erstens. Der Kernpunkt meiner experimentellen Mitteilungen bestand darin, an den eigenen Beobachtungen zu zeigen, daß die Gleichung $\lambda\eta = \text{konst.}$ ⁵⁾ auf welche er seine Schlüsse aufbaut, bei den von mir untersuchten Salzen empirisch nicht zutrifft.

¹⁾ Worstall, Amer. Chem. Journ. **20**, 664 [1898].

²⁾ Wilde, Ann. d. Chem. **127**, 170 [1863]. Die Natur der hierbei entstehenden Sulfosäure $C_5H_7O_8 \cdot SO_3H$ ist vollkommen rätselhaft.

³⁾ Walter, Ann. chim. phys. [3] **9**, 179 [1843]. — Vergl. übrigens auch Cazeneuve, Bull. Soc. chim. [3], **4**, 719 [1890].

⁴⁾ Diese Berichte **40**, 3612 [1907].

⁵⁾ Dieselben Bezeichnungen wie in meinen früheren Ausführungen. Diese Berichte **40**, 3308 [1907].