

# Kohlenoxydabspaltung aus der Trimethylelessigsäure

Objekttyp: **Chapter**

Zeitschrift: **Mémoires de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles. Chimie = Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in Freiburg. Chemie**

Band (Jahr): **3 (1907-1913)**

Heft 1: **Über die Abspaltung von Kohlenmonoxyd aus tertiären Säuren mittels konzentrierter Schwefelsäure**

PDF erstellt am: **23.07.2024**

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

#### IV. KAPITEL.

### Kohlenoxydabspaltung aus der Trimethyl- essigsäure.

Übergießt man Trimethyllessigsäure mit konzentrierter Schwefelsäure, so löst sich erstere sehr leicht und farblos auf, aber ohne Entwicklung von Kohlenoxyd. Erst beim Erhitzen auf 85°-90° tritt dieses Gas auf. Bei den zwei ersten Versuchen zur quantitativen Kohlenoxyd-Bestimmung wurde die in konzentrierter Schwefelsäure gelöste Trimethyllessigsäure bis auf 170° erhitzt.

- I. 0,2004 g im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferten  
28,2 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei  
23,5° und 716 mm Barometerstand.
- II. 0,2792 g Substanz gaben  
55,8 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei  
23,5° und 713,5 mm Barometerstand.

	Gefunden :		Berechnet für $C_5H_{10}O_2 - CO$ :
	I.	II.	
CO	14,97 %	21,18 %	27,45 %

Da die Trimethyllessigsäure schon bei 163,7—163,8° siedet <sup>1)</sup>, war es nicht unmöglich, daß beim Erhitzen bis auf 170° sich ein Teil der Trimethyllessigsäure verflüchtigt und dadurch der Kohlenoxyd-Abspaltung entzogen hätte. Die Verschiedenheit der erhaltenen Werte wäre dann durch eine verschieden starke Verflüchtigung der Säure zu erklären. Um diese Fehlerquelle möglichst auszuschließen, wurde die Lösung nur bis auf 120° erhitzt, aber länger.

<sup>1)</sup> Butlerow, Ann. d. Chem. 173, 355 [1874].

Auf diese Weise behandelt, lieferten

0,3042 g Substanz

67 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei

26,5° und 713 mm Barometerstand,

	Gefunden :	Berechnet für $C_3H_{10}O_2 - CO$ :
CO	22,98 %	27,45 %

Diese Zahlen waren schon besser, doch noch nicht befriedigend. Es schien aber noch möglich, daß selbst bei nur 120° ein Teil der Trimethylelessigsäure durch Verflüchtigung verloren ginge. Um das zu vermeiden, wurde bei den folgenden Bestimmungen der aus dem ersten Kolben heraustretende Gasstrom durch kalte konzentrierte Schwefelsäure geleitet, die sich in einem zweiten, dem ersten ganz ähnlichen Rundkolben befand und den Zweck hatte, die etwa entweichenden Dämpfe von Trimethylelessigsäure aufzunehmen. Nach dem Passieren des zweiten Kolbens wurde das Gas wie gewöhnlich über Kalilauge aufgefangen.

Als die Kohlenoxydentwicklung nur mehr eine geringe war, wurde der zweite Kolben auch auf 110°—120° erhitzt, wobei eine schwach gelbliche Färbung des Kolbeninhalts und eine Zunahme des Kohlenoxydvolums um etwa 1,5 ccm eintrat.

Für die nachstehenden Bestimmungen wurde eine gut krystallisierte Trimethylelessigsäure benutzt, die scharf abgepreßt und im Vakuum getrocknet worden war und zwar für Analyse I und II über konzentrierter Schwefelsäure, für III über Calciumchlorid. Ihr Schmelzpunkt lag bei 35—35,5° während er nach Butlerow bei 35,3—35,5° liegen soll. Daß die Säure hinlänglich rein war, ergab ihre Titrierung, bei welcher für die Probe der Analyse I 98,97 % gefunden wurden.

I. 0,1652 g Substanz lieferten

40,4 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei

18° und 711 mm Druck.

II. 0,1958 g Substanz gaben

46,5 ccm feuchtes Kohlenoxyd (die beigemengte Luft abgezogen) bei

19° und 712 mm Barometerstand.

III. 0,1368 g Substanz entwickelten  
32,8 ccm feuchtes Kohlenoxyd (die Luft abge-  
zogen) bei  
22° und 709 mm Druck.

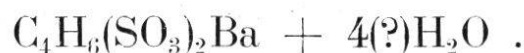
	Gefunden :			Berechnet für $C_5H_{10}O_2 - CO$ :
	I.	II.	III.	
CO	26,56 %	25,71 %	25,43 %	27,45 % <sup>1)</sup>

Bei der zweiten und dritten Bestimmung wurde auch das in der zwischengeschalteten Natriumbicarbonatlösung zurückgehaltene Schwefeldioxyd ermittelt. Seine Menge belief sich auf 0,0525 g, entsprechend 18,3 ccm, bzw. auf 0,0352 g, entsprechend 12,3 ccm. Die dem Kohlenoxyd stets beigemengte geringe Luftmenge (meist kaum ein ccm) war bei der ersten Analyse nicht besonders bestimmt worden. Auch in diesem Falle (vgl. S. 37) wurde bei einer vierten Kohlenoxydabspaltung das erhaltene Gas mit Sauerstoff gemischt und die sorgfältig getrocknete Mischung verbrannt. Dabei wurde *kein* Wasser gebildet, ein Beweis, daß dem Kohlenoxyd kein wasserstoffhaltiges Gas beigemischt gewesen war.

Die obigen Zahlen zeigen, daß, wenn auch die Kohlenoxydabspaltung bei der Trimethylessigsäure nicht absolut quantitativ verläuft, sie doch eine fast quantitative ist.

*Die Kohlenoxydabspaltung geht also bei der trimethylierten Essigsäure ebenso vor sich, wie bei der triphenylierten Säure. Die Raumerfüllung oder die saure Natur der Phenylgruppen ist auf die Eliminierung der Carbonylgruppe nicht von Einfluß. Wohl aber besteht eine Verschiedenheit in beiden Fällen hinsichtlich des nach der Abspaltung hinterbleibenden Produktes.*

### Isobutylendisulfosaures Baryum,



Um festzustellen, was aus der Trimethylessigsäure bei der Kohlenoxyd-Abspaltung resultierte, wurden 3 g Trimethyl-

<sup>1)</sup> Für eine Säure von 98,97 % berechnet sich CO zu 27,17 %.

essigsäure mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure im Schwefelsäurebad auf 105—110° erhitzt (Temperatur des Gemisches, nicht des Bades) und zwar 1  $\frac{1}{4}$ —1  $\frac{1}{2}$  Stunden lang. Anfangs entwich viel Kohlenoxyd, später trat Schwefeldioxyd auf, indem sich die Flüssigkeit etwas schwärzte. Die erkaltete Lösung wurde in  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser gegossen. Da sich alles klar auflöste, (vergl. Seite 38), wurde die Lösung in der Hitze mit aufgeschlämmttem Baryumcarbonat bis zur Neutralisation versetzt, vom gefälltem Baryumsulfat abfiltriert und auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde alsdann mit möglichst wenig Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und allmählich mit gewöhnlichem (etwa 93-gewichtsprozentigem) Alkohol versetzt. Es krystallisierte alsbald ein Baryumsalz in schönen, glänzenden, farblosen Krystallen, die, mit unbewaffnetem Auge betrachtet, als feine Prismen oder Nadeln erschienen, unter dem Mikroskop aber als viereckige, schiefwinkelige Täfelchen. Die Ausbeute an *krystallisiertem* Produkt betrug ungefähr 3,5 g (= 28 % der theoretischen Menge).

Die analytische Untersuchung desselben gestaltete sich zu einer außerordentlich langwierigen. Es wurden zahlreiche Proben des Salzes dargestellt und ihr Krystallwasser sowie Baryum bestimmt. Dabei ergaben sich nicht nur erhebliche Schwankungen im Wasser-, sondern auch im Baryumgehalt. Die Inkonstanz des Krystallwassers wäre durch die wechselnde Stärke des zur Krystallisation verwendeten Alkohols einigermaßen erklärlich gewesen; der schwankende Baryumgehalt indessen deutete darauf hin, daß die Substanz nicht einheitlich sei, und zwar ließen die Analysenzahlen vermuten, daß ein Gemisch vorliege, welches hauptsächlich ein disulfosaures neben wenig monosulfosaurem Salz enthielte. Zwar glückte es gelegentlich, durch Krystallisieren des Salzgemisches aus wässerigem Alkohol ein Produkt zu erhalten, das den Analysen nach als fast einheitliches disulfosaures Baryum zu betrachten war:

- I. 0,9187 g lufttrockene Substanz verloren bei 150°  
0,1540 g Wasser.

- II. 0,5755 g Substanz (lufttrocken) gaben bei 170°  
0,0975 g Wasser.

	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_4H_6(SO_3)_2Ba + 4 aq :$
H <sub>2</sub> O	16,76 %	16,94 %	17,00 %

Baryum-, Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in einem Salze, das nur 16,09 % Krystallwasser <sup>1)</sup> enthalten hatte :

- I. 0,2074 g bei 150° getrocknete Substanz gaben  
0,1367 g Baryumsulfat.
- II. 0,2013 g wasserfreie Substanz lieferten  
0,1011 g Kohlendioxyd und  
0,0418 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_4H_6(SO_3)_2Ba :$
Ba	38,80 %	39,10 %
C	13,70 »	13,66 »
H	2,30 »	1,71 »

Allein noch öfters befriedigten die Analysenzahlen anderer Salzproben gar nicht, sodaß schließlich das Baryum-  
salz als wenig geeignet zur Charakterisierung des Reaktions-  
produktes erschien. Sein weiteres Studium wurde daher  
aufgegeben und zwar um so mehr, als inzwischen das Blei-  
und das Kaliumsalz sich als leichter in reinem Zustande  
darstellbar erwiesen hatten.

### Isobutylendisulfosaures Blei,



Behufs Darstellung der beiden folgenden Salze wurde die Trimethylessigsäure mit konzentrierter Schwefelsäure be-  
handelt wie auf Seite 51 angegeben mit dem Unterschiede,  
daß man die Einwirkung *längere Zeit*, nämlich 3—4 Stunden  
vor sich gehen ließ. Die schwefelsaure Lösung wurde nach

<sup>1)</sup> Einmal wurde ein Salz mit nur 9,01 % H<sub>2</sub>O, entsprechend zwe  
Molekullen (ber. 9,29 %) H<sub>2</sub>O erhalten.

dem Eingießen in Wasser mit Bleicarbonat neutralisiert, filtriert und bis fast zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde aus heißem Wasser, in dem er sehr leicht löslich ist, umkrystallisiert. So wurden ziemlich große, vierseitige Tafeln (A) und kleine Prismen (B) erhalten. In einem speziellen Versuche gingen beim vorsichtigen Wiedererhitzen der Mischung zunächst die kleinen, prismenartigen Krystalle in Lösung. Wurde letztere an der Luft langsam verdunstet, so schieden sich große, dicke Tafeln (C) aus, ganz ähnlich den vorerwähnten vierseitigen Tafeln (A). Eine wesentliche Verschiedenheit zwischen den beiden Krystallformen A und B ist demnach nicht anzunehmen, zumal da A und C den gleichen Wasser- und Bleigehalt aufweisen.

I. 0,9932 g lufttrockenes Bleisalz, Form A, gaben, auf 140° erhitzt,

0,0822 g Wasser.

II. 0,6222 g lufttrockenes Bleisalz, Form C, gaben bei 140°

0,0485 g Wasser.

	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_4H_6(SO_3)_2Pb + 2 H_2O :$
H <sub>2</sub> O	8,27 %	7,79 %	7,88 %

III. 0,2007 g wasserfreies Bleisalz, Form A, lieferten 0,1454 g Bleisulfat <sup>1)</sup>.

IV. 0,2109 g entwässertes Bleisalz, Form C, gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht,

0,1520 g Bleisulfat.

	Gefunden :		Berechnet für
	III.	IV.	$C_4H_6(SO_3)_2Pb :$
Pb	49,47 %	49,22 %	49,16 %

V. 0,2110 g wasserfreies Bleisalz, Form A, gaben 0,0922 g Kohlendioxyd und 0,0335 g Wasser.

<sup>1)</sup> Nicht durch Abrauchen mit Schwefelsäure erhalten, sondern als Bleisulfid gefällt und mit Salpetersäure oxydiert.

	Gefunden :	Berechnet für $C_4H_6(SO_3)_2Pb$ :
C	11,92 %	11,41 %
H	1,76 %	1,43 %

Das Bleisalz ist schon in kaltem Wasser leicht löslich.

### Isobutylendisulfosaures Kalium,



Am eingehendsten von den Salzen der vorliegenden Disulfosäure wurde das des Kaliums untersucht. Es wurde in üblicher Weise dargestellt, indem die (nach den Angaben auf S. 52 erhaltene) verdünnte, schwefelsaure Lösung der Disulfosäure zunächst mit Baryumcarbonat neutralisiert wurde. Das Filtrat (vom Baryumsulfat und überschüssigen Carbonat) wurde auf dem siedenden Wasserbade so lange mit Kaliumcarbonat versetzt, bis es alkalisch zu reagieren eben anfing. Das dabei ausgefallene Baryumcarbonat wurde abfiltriert und das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten schied sich das Kaliumsalz in farblosen, glänzenden Blättchen aus, die sich, abfiltriert und abgepreßt, als rein erwiesen. Die Mutterlaugen lieferten bei weiterer Konzentration noch kleine Mengen krystallisiertes Salz. Im Ganzen wurde aus 3 g Trimethyllessigsäure das gleiche Gewicht isobutylendisulfosaures Kalium gewonnen, d. h. etwa 35 % der theoretisch möglichen Ausbeute.

Es ist in kaltem Wasser leicht löslich. Die Krystalle sind wasserfrei.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen in dem bei 140° getrocknetem Salze :

- I. 0,2503 g Substanz gaben  
0,1531 g Kohlendioxyd und  
0,0545 g Wasser.
- II. 0,1443 g Substanz lieferten  
0,0882 g Kohlendioxyd und  
0,0293 g Wasser.



Schwefelbestimmungen :

- I. 0,1735 g Kaliumsalz gaben  
0,2692 g Baryumsulfat.  
II. 0,1607 g Kaliumsalz gaben  
0,2528 g Baryumsulfat.

Kaliumbestimmungen :

- I. 0,2151 g Substanz gaben  
0,1277 g Kaliumsulfat.  
II. 0,1755 g Substanz lieferten  
0,1050 g Kaliumsulfat.

	Gefunden :		Berechnet für $C_4H_6(SO_3K)_2$ :
	I.	II.	
C	16,68 %	16,67 %	16,43 %
H	2,42 »	2,26 »	2,05 »
S	21,31 »	21,61 »	21,91 »
K	26,66 »	26,87 »	26,81 »

Sämtliche Analysen rührten von Substanzen der *gleichen* Darstellung her. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen wurden im Sauerstoffstrom mit Hilfe von Bleichromat, dem 20 % Kaliumbichromat beigemischt waren, durchgeführt. Hier sei noch einmal hervorgehoben, daß die vollständige Zersetzung der Substanz bei der Schwefelbestimmungen nach Carius überaus schwer vor sich geht. Es erwies sich als unbedingt notwendig, das Erhitzen mit der Salpetersäure bei Temperaturen von ungefähr 300° bis 320° vorzunehmen und zwar während 14—15 Stunden.

Um sicher zu sein, daß unter diesen Bedingungen eine vollständige Oxydation des Schwefels erreicht worden war, wurde die Schwefelbestimmung nach der Methode von Brügelmann <sup>1)</sup> wiederholt, d. h. durch Erhitzen der mit Ätzkalk gemischten Substanz im Sauerstoffstrom unter Verwendung eines Verbrennungsrohrs aus Jenaer Glas. Hierbei wird das Gemenge von Kalk und Substanz nach dem Glühen schließlich in viel Wasser gebracht, mit Salzsäure angesäuert,

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. analyt. Chem. (Fresenius), 16, 1 [1877].

filtriert und mit Baryumchlorid versetzt. Es verdient nun bemerkt zu werden, daß unter diesen Umständen (bei Gegenwart der relativ sehr großen Mengen von Calciumchlorid) die *vollständige* Ausscheidung des Baryumsulfats nur erfolgt, wenn die Lösung stark verdünnt ist (mindestens auf ein Liter) und *mehrere* Tage unter Erwärmen sich selbst überlassen wird, eine Beobachtung, die wir bei dieser Art von Analysen auch schon früher gemacht haben.

0,1845 g Substanz gaben nach dieser Methode

0,2925 g Baryumsulfat.

	Gefunden :	Berechnet für $C_4H_6(SO_3K)_2$ :
S	21,77 %	21,91 %

### Isobutylendisulfosäure,



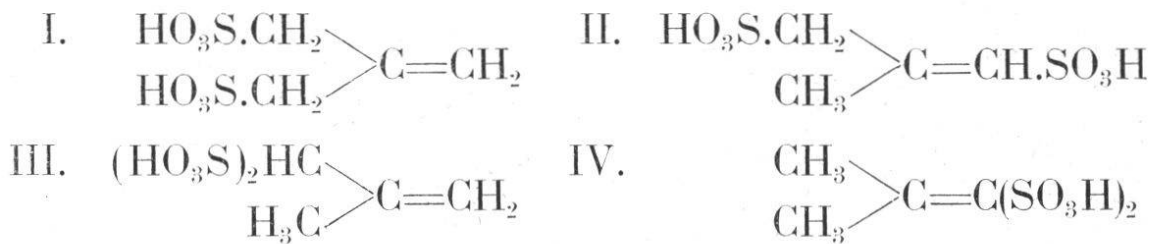
Das vorstehend beschriebene Bleisalz wurde zur Darstellung der freien Säure benutzt, indem seine wässrige Lösung mit Schwefelwasserstoff in der Kälte gesättigt wurde. Das ausgeschiedene Bleisulfid wurde abfiltriert, das farblose Filtrat zunächst auf dem Wasserbade stark eingengt und schließlich in einem Vakuumexsiccator über Schwefelsäure gestellt. Dabei krystallisierte die Sulfosäure allmählich in farblosen, rhombenförmigen oder sechseitigen, mikroskopischen Täfelchen aus, die an freier Luft rasch zerfließen; doch gelang es, sie auf Thon abzapressen und im Exsiccator zu trocknen. Sie schmolzen dann bei 63—64° nach vorhergehendem Erweichen und erwiesen sich als aschenfrei. Bei der großen Hygroskopizität der Säure wurde auf ihre Analyse verzichtet, zumal da ihre Zusammensetzung durch die Analysen ihrer Salze vollkommen gesichert erschien.

Was nun die Konstitution der Säure betrifft, so läßt sich jene noch nicht genau angeben. Mit Rücksicht darauf, daß Bistrzycki und Reintke (vergl. S. 38) bei der Abspaltung von Kohlenoxyd aus der Di-p-tolylmethylelessigsäure zu dem Di-p-tolyläthylen gelangten, läßt sich vermuten, daß auch im vorliegenden Falle die Reaktion zunächst ana-

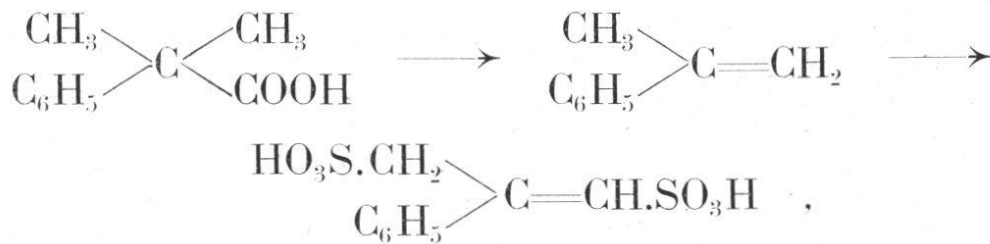
log verlaufen ist, d. h. daß aus der Trimethylessigsäure in der ersten Phase Isobutylen entstanden ist:



In welcher Weise dieses hypothetische Zwischenprodukt aber sulfoniert worden ist, bleibt zunächst fraglich. Theoretisch lassen sich vier Isobutyrendisulfosäuren ableiten:



Es ist vielleicht möglich, durch *sehr vorsichtige* <sup>1)</sup> Oxydation (siehe unten) der Säure zu einer Entscheidung zwischen diesen Formeln zu gelangen. Doch sind entsprechende Versuche noch nicht durchgeführt worden (Vgl. S. 59). Die Formeln III und IV, bei denen zwei Sulfogruppen an *einem* Kohlenstoffatom haften, sind wenig wahrscheinlich. Formel I erscheint eher zutreffend als II, weil man bei Annahme der Formel II erwarten sollte, daß die Phenyltrimethylessigsäure bei der Kohlenoxydabspaltung unter ganz ähnlichen Bedingungen gleichfalls eine *Disulfosäure* liefern sollte:



während sie in Wirklichkeit ausschließlich eine *Monosulfosäure* ergeben hat (S. 37 ff.)

In jedem Falle ist die beim Erhitzen von Trimethylessigsäure mit konzentrierter Schwefelsäure auf etwa 110°

<sup>1)</sup> Die Äthylensulfosäure wird durch Kaliumpermanganat gemäß der Gleichung  $\text{CH}_2:\text{CH} \cdot \text{SO}_3\text{H} + 6\text{O} = 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$  vollständig zerstört (Köhler, Am. Chem. Journ. 20, 686 [1898]).

so leicht eingetretene *Disulfonierung* höchst bemerkenswert. Sie zeigt, daß auch rein aliphatische Substanzen der direkten Sulfonierung mit konzentrierter Schwefelsäure un schwer zugänglich sein können. Das ist, so weit uns bekannt, bisher nur in einem einzigen Falle sicher beobachtet worden, nämlich von Worstall<sup>1)</sup> beim Octan, und auch hier wurde nur eine Monosulfosäure erhalten<sup>2)</sup>. Die zahlreichen bereits beschriebenen aliphatischen Disulfosäuren wurden entweder unter Verwendung von rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid oder auf indirektem Wege (z. B. Einwirkung von Natriumsulfit auf Alkylhalogenide) gewonnen.

Die Isobutylendisulfosäure verdient auch an sich ein näheres Studium, weil bisher nur ganz wenige ungesättigte aliphatische Sulfosäuren bekannt sind. Drei Versuche, welche die Säure als Sulfosäure und als ungesättigt charakterisieren, sind die folgenden :

1. Wird das isobutylendisulfosaure Baryum mit der etwa 20 fachen Menge 10 %iger Salzsäure einige Stunden gekocht, so tritt eine nur minimale Abspaltung der Sulfogruppen ein.

0,3977 g wasserfreies Baryumsalz lieferten dabei nur 0,0053 g Baryumsulfat statt (bei vollständiger Hydrolyse) 0,4558 g des letzteren.

2. Läßt man zu einer verdünnten Lösung der freien Säure bei Zimmertemperatur Bromwasser hinzutropfen, so wird die Lösung ziemlich rasch entfärbt, indem sie sich etwas trübt. Diese Reaktion wurde bisher noch nicht weiter

---

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. 20, 664 [1898]. Ein zweiter Fall, der aber noch nicht genügend sicher und in seinem Verlauf noch gänzlich rätselhaft erscheint, ist die Bildung der Sulfosäure  $C_5H_7O_8SO_3H$  aus Citronensäure und konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbade (nach Wilde, Ann. d. Chem. u. Pharm. 127, 170 [1863]).

<sup>2)</sup> Auch in der Litteratur der alicyclischen Verbindungen haben wir nur eine Sulfonierung aufgefunden, die mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure ausgeführt wurde, nämlich die Darstellung der Sulfocamphylsäure aus Camphersäure nach Walter (Ann. de Chim. et de Phys. [3] 9, 179 [1843]).

verfolgt. Erwähnt sei, daß die Äthylensulfosäure mit Bromwasser im Sinne der folgenden Gleichung reagiert <sup>1)</sup>:



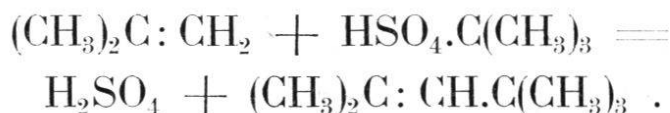
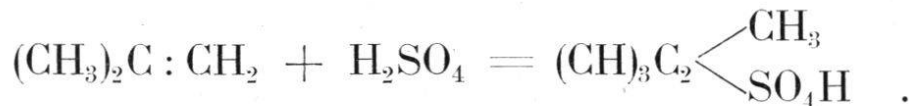
3. *Oxydation des Kaliumsalzes mittels Kaliumpermanganat.* Wird zu einer verdünnten Lösung von isobutylendisulfosaurem Kalium bei Zimmertemperatur eine 4 %ige Kaliumpermanganatlösung gesetzt, so tritt zwar nicht momentan, aber doch sehr bald (binnen weniger als eine Minute) eine Reduktion des letzteren ein. Bei weiterem Zusatz zeigt sich, daß verhältnismäßig große Mengen von Kaliumpermanganat verbraucht werden (auf 1 Molekül disulfosaures Kali fast 7 Atome Sauerstoff), bis die Rotfärbung bestehen bleibt. Das Reaktionsprodukt konnte bisher noch nicht gefaßt werden. Nur Kaliumsulfat wurde isoliert. Diese leichte Oxydierbarkeit der Substanz spricht für ihren ungesättigten Charakter und steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung von Kohler <sup>2)</sup> bei der Äthylensulfosäure,  $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}.\text{SO}_3\text{H}$ . Dieselbe hat die gleiche prozentische Zusammensetzung wie die oben beschriebene Disulfosäure. Sie wird zwar von Kohler als ein Öl beschrieben, während die Disulfosäure, wie erwähnt, bei 63—64° schmilzt. Da es aber nicht ganz unmöglich schien, daß trotzdem beide Säuren identisch wären, indem etwa die Butylendisulfosäure im Laufe der Reaktion zu Äthylenmonosulfosäure zerfallen sein konnte, wurde noch das Ammoniumsalz der Disulfosäure hergestellt zum Vergleiche mit dem Ammoniumsalz der Äthylenmonosulfosäure das nach Kohler für letztere charakteristisch ist. Es ergab sich, wie zu erwarten war, vollständige Verschiedenheit (vgl. unten).

Die angenommene Molekularformel der Isobutylendisulfosäure ist demnach nicht zu halbieren. Nun könnte man schließlich noch in Erwägung ziehen, ob sie nicht im Gegenteil zu verdoppeln oder zu verdreifachen wäre. Das als

<sup>1)</sup> Kohler, Amer. Chem. Journ. 20, 692 [1898].

<sup>2)</sup> Vergl. oben S. 57, Anm.

Zwischenprodukt der Reaktion angenommene Isobutylen erleidet nämlich bei der Einwirkung von etwas verdünnter Schwefelsäure schon bei mittlerer Temperatur eine Polymerisierung zu Isodibutylen <sup>1)</sup> oder Isotributylen <sup>2)</sup>, z. B.:



Allein dann müßte man annehmen, daß die vorliegende Säure eine Tetrasulfosäure,  $\text{C}_8\text{H}_{12}(\text{SO}_3\text{H})_4$ , bezw. Hexasulfosäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}(\text{SO}_3\text{H})_6$ , wäre, und die Bildung so hoch sulfonierter Produkte unter so milden Reaktionsbedingungen ist doch sehr wenig wahrscheinlich.

#### Isobutylendisulfosaures Ammonium,



wurde dargestellt, indem eine wässrige Lösung der reinen Disulfosäure mit Ammoniak schwach übersättigt und über Calciumchlorid (ohne Vakuum) eindunsten gelassen wurde. Es krystallisierte dabei in meist unregelmäßig begrenzten oder sechsseitigen Tafeln, die sich bei 248—251° unter starker Gasentwicklung zersetzen, in kaltem Wasser sehr leicht, in kochendem Alkohol nur spurenweise löslich sind.

0,2073 g bei 90—100° getrocknete Substanz gaben  
22,6 ccm feuchten Stickstoff bei  
13,5° und 706 mm Barometerstand.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ :
N	11,97 %	11,23 %

Das oben erwähnte Ammoniumsalz der Äthylenmonosulfosäure dagegen krystallisiert nach Kohler <sup>3)</sup> in rhombi-

<sup>1)</sup> Butlerow, Ann. d. Chem. **189**, 65 [1877].

<sup>2)</sup> Butlerow u. Gorjainow, Ber. d. D. chem. Ges. **6**, 561 [1873].

<sup>3)</sup> Amer. Chem. Journ. **20**, 684 [1898].

schen Tafeln, die, im Kapillarrohr rasch erhitzt, bei 156° schmelzen, unmittelbar darauf wieder fest werden und, einige Grade höher erhitzt, sich zu zersetzen beginnen. Sie werden als in kaltem Wasser oder siedendem Alkohol mäßig löslich beschrieben. Die Identität beider Salze ist also ausgeschlossen.

---

## ANHANG.

---

Außer der S. 59 erwähnten Äthylensulfosäure ist nur noch *eine* ungesättigte Sulfosäure bequem darstellbar, nämlich die Sulfocamphylsäure, die wie S. 6 ff geschildert, gleichfalls durch eine Kohlenoxydabspaltung entsteht. Es erschien erwünscht, ihr Verhalten gegenüber verseifenden Mitteln und gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung mit dem des oben besprochenen phenylpropylensulfosauren Baryums zu vergleichen. Daher wurde die Sulfocamphylsäure nach den durch W. Koenigs<sup>1)</sup> modifizierten Vorschriften von Walter, Kachler und W. H. Perkin jun. dargestellt und etwas näher untersucht.

a) *Kochen der Sulfocamphylsäure mit verdünnter Salzsäure.*

0,5 g Sulfocamphylsäure wurden mit 10 ccm 10 %iger Salzsäure 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, alsdann mit 10 ccm Wasser versetzt und noch 4 Stunden weiter gekocht. Danach wurde die Lösung mit heißer, verdünnter Baryumchloridlösung versetzt. Sie blieb aber vollständig klar, ein Beweis, daß keine Schwefelsäure in Freiheit gesetzt worden, d. h. keine Verseifung eingetreten war.

Eine teilweise Abspaltung von Schwefelsäure tritt dagegen ein beim

b) *Überhitzen der Sulfocamphylsäure mit Wasserdampf auf 170°-190°.*

---

<sup>1)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. 26, 812 [1893].