

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

**Herausgeber:** Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles

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

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

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

**Autor:** Bistrzycki, A. / Mauron, L.

**Kapitel:** III: Die Kohlenoxyd-Abspaltung aus Phenylmethylessigsäure

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-306816>

#### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

#### Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

#### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 31.01.2026

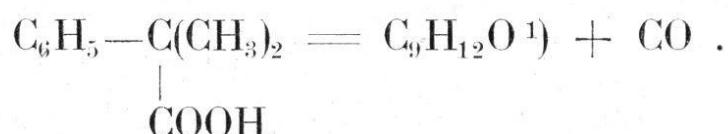
**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

### III. KAPITEL.

## Die Kohlenoxyd-Abspaltung aus Phenyl-dimethylessigsäure.

### Quantitative Bestimmung.

Übergießt man die Phenyl-dimethylessigsäure (S. 16) mit konzentrierter 94 % iger Schwefelsäure, so geht jene unter deutlicher Gasentwicklung in Lösung. Letztere färbt sich allmählich citronengelb und zeigt im auffallenden Lichte eine grüne Fluorescenz. Bei gelindem Erhitzen nimmt die Gasentwicklung sehr rasch zu. Bei 50°—60° scheint sie am stärksten zu sein, und bei 80° ist sie anscheinend beendet. Vorsichtshalber wurde die Temperatur trotzdem bis auf 100° gesteigert. Zwei in der oben (S. 22) geschilderten Weise ausgeführte quantitative Versuche zeigten, daß diese Kohlenoxyd-abspaltung ganz glatt verläuft im Sinne der Gleichung:



Die im Vakuumexsiccator getrocknete Säure lieferte folgende Zahlen:

- I. 0,3214 g Substanz gaben  
50,3 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei  
21° und 717 mm Barometerstand.
- II. 0,2200 g Substanz gaben  
34,2 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei  
14° und 703 mm Druck.

---

<sup>1)</sup> Die resultierende Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$  wird aber nicht als solche erhalten (siehe unten).

Gefunden :	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> —CO :	
I.	II.	
CO 16,87 %	16,96 %	17,07 %

Schwefeldioxyd war neben dem Kohlenoxyd *nicht* gebildet worden.

Das abgespaltene Gas wurde als Kohlenoxyd charakterisiert, indem es einsteils einzündet wurde, wobei es mit bläulicher Flamme verbrannte, andernteils in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung zur Absorption gebracht wurde. Um nachzuweisen, daß dem Gase nicht etwa Kohlenwasserstoffe, wie Äthylen, beigemengt wären, die auch von letzterer Lösung aufgenommen und bei der Flammenprobe übersehen worden sein könnten, wurde bei einem neuen Versuch das abgespaltene über Kalilauge aufgefangene Gas mit Sauerstoff gemischt, getrocknet und verbrannt, wobei Wasserdampf nur in minimalen Spuren erhalten wurde, die durchaus innerhalb der Fehlergrenzen der Methode lagen.

Wie man sieht, *hat der Ersatz von zwei Phenylen der Triphenylessigsäure durch zwei Methyle keinen Einfluß auf die Fähigkeit der Säure zur Kohlenoxydabspaltung ausgeübt*. Die hinterbleibenden Reaktionsprodukte sind aber, wie gleich gezeigt werden soll, in beiden Fällen ganz verschieden.

### Phenylpropylensulfosaures Baryum,

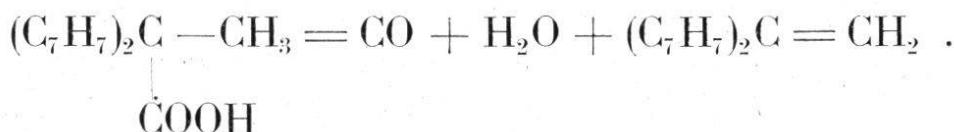


Um das nach dem Entweichen von Kohlenoxyd hinterbleibende Produkt näher zu charakterisieren, wurden größere Mengen der tertiären Säure der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure unterworfen. Dies geschah unter möglichst milden Reaktionsbedingungen, um die Bildung sekundärer Produkte tunlichst einzuschränken.

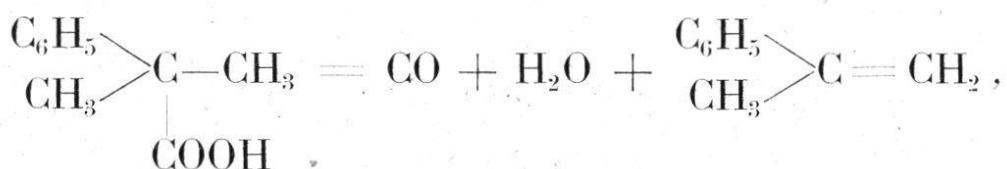
10 g Phenylmethylessigsäure wurden mit 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure zunächst bei Zimmertemperatur so lange stehen gelassen (etwa 30 Stunden), bis die Kohlenoxyd-Entwickelung fast aufgehört hatte; wurde nun die ent-

standene klare Lösung etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf 60—70° erhitzt, so trat noch eine geringe Gasentwickelung ein. Zwar war auch dann die Kohlenoxydabspaltung noch nicht absolut beendet, wie eine noch höher erhitzte Probe erkennen ließ. Dennoch wurde die Hauptmenge nicht über 70° erwärmt, sondern erkalten gelassen und langsam in ein Liter Wasser gegossen. Es entstand eine klare Lösung, die zur Entfernung von Spuren unveränderter Phenylmethylessigsäure mehrmals mit Äther ausgeschüttelt wurde. Beim Abdestillieren hinterließ letzterer einen nur ganz geringen, nicht krystallisierten Rückstand.

Der Umstand, daß die schwefelsaure Lösung nach dem Eingießen in Wasser und dem Erkalten keinen Niederschlag gebildet hatte, deutete schon darauf hin, daß die Reaktion hier anders verlaufen war, als bei der Ditolymethylessigsäure, aus welcher sich ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, das Ditolyläthylen, gebildet hatte<sup>1)</sup>:



Wäre der Vorgang bei der vorliegenden Säure ein analoger gewesen, so hätte man ein *a*-Methylstyrol erhalten:

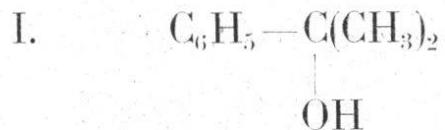


oder vielmehr vermutlich ein Polymeres desselben, da das Styrol durch konzentrierte Schwefelsäure polymerisiert wird<sup>2)</sup>. Ein solcher Kohlenwasserstoff hätte sich aber beim Eingießen der schwefelsauren Lösung in Wasser unlöslich abscheiden müssen. Es war also die Bildung anderer Reaktionsprodukte behufs ihrer Isolierung in Betracht zu ziehen.

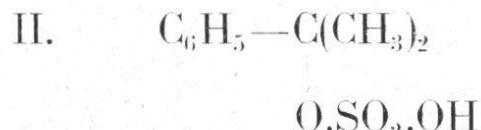
Zunächst war die Entstehung des entsprechenden Carbinols

<sup>1)</sup> Bistrzycki u. Reintke, Ber. d. D. chem. Ges. 38, 840 [1905].

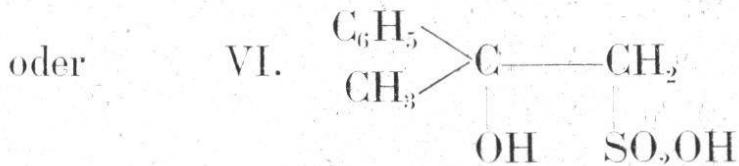
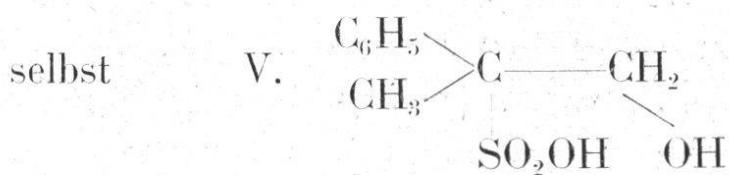
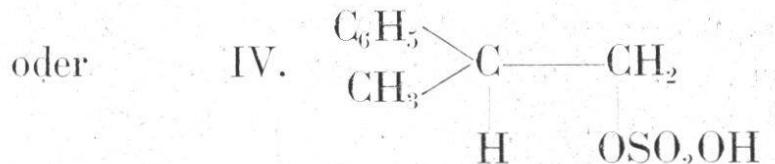
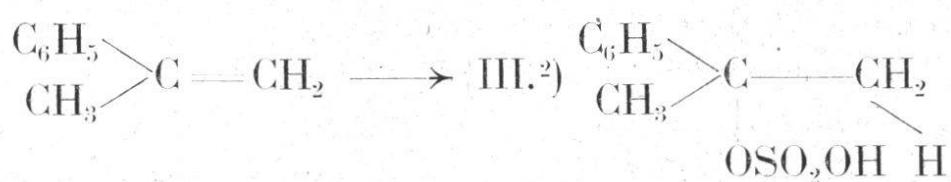
<sup>2)</sup> Berthelot, Bull. Soc. chim. [2] 6, 296 [1866].



nicht ausgeschlossen. Dieses Dimethylphenylcarbinol ist kürzlich von Grignard<sup>1)</sup> aus Acetophenon und Magnesiummethyljodid dargestellt worden. Wahrscheinlicher war von vornherein, dass das Carbinol nicht als solches, sondern als Alkylschwefelsäure von der Formel



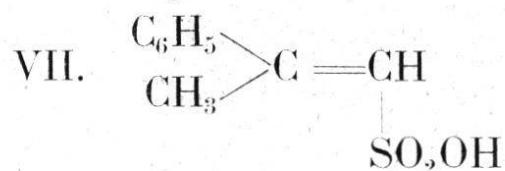
vorliege. Diese hätte sich leicht in das Carbinol und freie Schwefelsäure spalten lassen müssen. Ferner lag die Möglichkeit vor, daß in erster Phase zwar *a*-Methylstyrol entstanden war, das aber in zweiter Phase Schwefelsäure *addiert* hätte, wobei wieder verschiedene mehr oder minder wahrscheinliche Additionsarten zu berücksichtigen waren, nämlich die in folgenden Schematen ausgedrückten:



<sup>1)</sup> Chem. Central-Blatt 1900 [2], 34; 1901 [1], 930, 1357; 1901 [2], 623, 624; 1902 [2], 585.

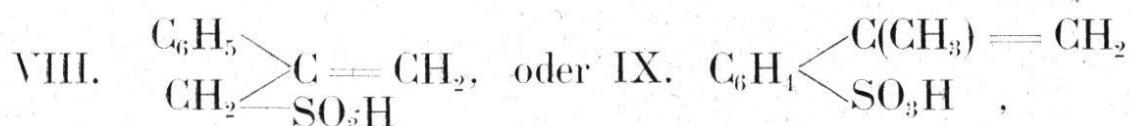
<sup>2)</sup> III ist identisch mit II.

oder (durch Anhydrisierung aus VI)



erschienen nicht undenkbar.

Endlich waren direkte Sulfonierungen des Methylstyrols auch noch möglich, wobei Säuren von den Formeln VII, oder



hätte entstehen können. Es gelang allmählich, die meisten dieser Formeln als unzutreffend zu erweisen.

Aus der schwefelsauren Lösung ließ sich kein Carbinol (I) mit Äther ausschütteln oder durch Zusatz von Kaliumcarbonat aussalzen, auch nicht mit gewöhnlichem oder überhitztem Wasserdampf übertreiben. Letzterer Versuch schließt die Formeln II und IV aus, da Alkylschwefelsäuren durch überhitzten Wasserdampf aller Wahrscheinlichkeit nach verseift worden wären (siehe unten).

In der nun berechtigten Meinung, daß es sich um eine Sulfosäure handelte, wurde die Lösung, um sie von der überschüssigen Schwefelsäure zu befreien, mit aufgeschlämmten Baryumcarbonat neutralisiert und von dem entstandenen Baryumsulfat abfiltriert. Hierauf wurde das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdampft. Es hinterblieb eine glasartige Masse, ungefähr 10 g, die in möglichst wenig Wasser wieder aufgelöst wurde. Diese etwas trübe Lösung wurde filtriert und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten und langsamen Verdunsten an der Luft schied sich jetzt ein Baryumsalz in mikroskopischen, prismaartigen Krystallen aus, die oft zu ziemlich großen, warzenförmigen Aggregaten vereinigt waren. Sie enthalten Krystallwasser.

Zu seiner Bestimmung wurde die lufttrockene Substanz bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet<sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Es wurde hier sowie bei allen folgenden Krystallwasserbestimmungen stets festgestellt, daß eine weitere Steigerung der Temperatur keine Gewichtsabnahme mehr bedingte.

I.	0,2890 g Substanz	gaben	0,0470 g Wasser.
II.	0,4210 g	»	0,0684 g »
III.	0,2914 g	»	0,0494 g »

Gefunden :			Berechnet für
I.	II.	III.	$C_{18}H_{18}O_6S_2Ba + 6 \text{ aq.}$ :
H <sub>2</sub> O 16,26 %	16,24 %	16,95 %	16,89 %

Die Substanz der Analysen I und II stammte von der gleichen Darstellung, während die Substanz der Analyse III von einer neuen Darstellung herrührte. Als aber das Baryumsalz einer dritten Darstellung einer Wasserbestimmung unterworfen wurde, ergab sich überraschenderweise ein Krystallwassergehalt von nur 4 Molekülen :

IV. 1,0907 g lufttrockene Substanz verloren bei 160°  
0,1245 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{18}O_6S_2Ba + 4\text{aq.}$ :
H <sub>2</sub> O 11,42 %	11,93 %

Hier sei bemerkt, daß in der Literatur schon mehrere Angaben über einen verschiedenen Wassergehalt von Baryumsulfonaten verzeichnet sind. So fand z. B. Muspratt<sup>1)</sup>, daß das *methan- und äthansulfonsaure Baryum*,  $(CH_3SO_3)_2Ba$ , und  $(C_2H_5SO_3)_2Ba$ , mit einem Molekül Wasser krystallisierten, während Collmann<sup>2)</sup> im ersten Salz  $1\frac{1}{2}$  und Mayer<sup>3)</sup> im zweiten 2 Moleküle Krystallwasser feststellten. Weiter hat das aus Wasser krystallisierte *1,1-äthandisulfonsaure (äthylidendisulfonsaure) Baryum* nach Guar eschi<sup>4)</sup> die Formel  $CH_3 \cdot CH(SO_3)_2Ba + 3 \text{ aq.}$ ; durch Alkohol ausgefällt, enthält es nach demselben Autor  $3\frac{1}{2}$  Moleküle und nach Beilstein<sup>5)</sup> 4 Moleküle. Wird dasselbe Salz durch Alkohol aus *heißer* Lösung gefällt, dann besitzt es nach Beilstein nur 1 Molekül Krystallwasser.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chemie 65, 259 [1848].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chemie 148, 105 [1868].

<sup>3)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. 23, 911 [1890].

<sup>4)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. 12, 682 [1879].

<sup>5)</sup> Wahrscheinlich Privatmitteilung von Mauzelius an Beilstein (dessen Handbuch, 3. Auflage, Band I, S. 376).

Sehr wahrscheinlich beruhen diese von einander abweichenden Befunde nicht auf Analysenfehlern der Beobachter, sondern auf Verschiedenheiten der Krystallisationsbedingungen, namentlich hinsichtlich der Konzentration und mehr noch der Temperatur.

Jedenfalls hatten die hier vorliegenden verschiedenen Baryumsalze nach der Entwässerung den gleichen Baryumgehalt:

V. 0,3526 g Substanz gaben 0,1508 g Baryumsulfat.

VI. 0,2026 g      «      «      0,0866 g      «

All. 0,2500 g » « 0,1083 g «

## V. VI. VII.

Ba 25,18 % 25,16 % 25,50 % 25,85 %

Hierbei korrespondieren die Substanzen der Analysen II und V, III und VI, IV und VII.

Zu aller Sicherheit wurde das Baryumsalz der dritten Darstellung verbrannt und zwar gemischt mit Bleichromat, dem 20 % seines Gewichtes an Kaliumbichromat zugesetzt worden waren. Die Substanz war vorsichtig bei 190° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden.

0,2043 g Substanz gaben

0,2977 g Kohlendioxyd und

0,0723 g Wasser.

## Gefunden :

Berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub> Ba:

C 39,74 % 40,65 %

H 3,93 % 3,39 %

Berücksichtigt man, daß das vorliegende Baryumsalz, wie besondere Versuche ergeben hatten, außerordentlich schwer verbrennlich ist, so wird man die obigen Zahlen gelten lassen.

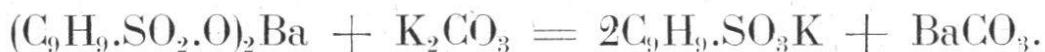
Die so ermittelte Zusammensetzung schließt die Formeln V und VI (S. 39) aus, stimmt dagegen auf VII, VIII oder IX. Zwischen letzteren drei Formeln konnte ein Oxydationsversuch entscheiden. Säuren, die nach den Schematen VII

oder VIII konstituiert wären, sollten bei der Oxydation *Benzoesäure* ergeben, während eine Verbindung der Formel IX *Benzolsulfosäure* liefern müßte. Es wurde daher das vorliegende Baryumsalz mit Kaliumpermanganatlösung sowie mit Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung oxydiert und festgestellt, daß dabei keine Benzoësaure entstanden war. Das würde für die Formel IX sprechen, die ohnehin wahrscheinlicher ist als VII oder VIII, weil eine Sulfonierung des Benzolkernes leichter eintreten dürfte als die einer Methylen- oder Methylgruppe. Daß auch eine solche eintreten kann, wird im nächsten Kapitel bewiesen werden. Immerhin wird man eher geneigt sein, an eine Sulfonierung des Benzolkernes zu glauben. Ganz sicher bewiesen ist die Formel IX noch nicht. Die Oxydation des sulfosäuren Baryumsalzes die übrigens ganz auffallend schwer vor sich ging, muß mit einer größeren Menge Substanz wiederholt werden, um womöglich die Benzolsulfosäure selbst zu fassen. Der für die Verbindung gewählte Name paßt auf alle Formeln VII, VIII oder IX.

#### Phenylpropylensulfosaures Kalium,



Zunächst wurde zur weiteren Sicherung der angenommenen Bruttoformel der Säure auch noch deren Kaliumsalz dargestellt und analysiert. Es wurde erhalten, indem eine Lösung des Baryumsalzes auf dem kochenden Wasserbade so lange mit einer konzentrierten Kaliumcarbonatlösung allmählich versetzt wurde, bis jene eben schwach alkalisch reagierte :



Das Filtrat von dem gebildeten unlöslichen Baryumcarbonat, wurde bis zur beginnenden Krystallisation auf dem Wasserbade verdampft. Beim Erkalten und langsamen Verdunsten krystallisierte das Kaliumsalz in kleinen, seiden-glänzenden, zu Rosetten gruppierten Nadeln mit einem Moleküle Krystallwasser :

0,7239 g lufttrockene Substanz verloren bei 120°  
0,0517 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_9O_3SK + 1 \text{ aq.}$ :
H <sub>2</sub> O 7,14 %	7,08 %

Die Analysen des bei 130° getrockneten Rückstandes führten zu folgenden Zahlen:

- I. 0,1938 g Substanz gaben  
0,0705 g Kaliumsulfat
- II. 0,1302 g Substanz lieferten  
0,1232 g Baryumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_9O_3SK$ :
K 16,34 %	16,58 %
S 13,00 %	13,55 %

Die Schwefelbestimmungen in diesem und den später zu beschreibenden sulfosauren Salzen erwiesen sich, ähnlich wie die Verbrennung, ungemein schwierig. Erhitzen mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 260—280° genügte keineswegs zur vollständigen Oxydation der Sulfogruppen. Erst als die Substanz mit 2 ccm Salpetersäure (Sp. Gew. 1,52) 14—15 Stunden lang auf 330—350° erhitzt wurde, wurden die obigen annähernd richtigen Zahlen erhalten.

Aus gewöhnlichem Alkohol (von 92 Gew.-Proz.) krystallisiert das Salz in mikroskopischen Nadeln und zwar auch, wie aus der wässerigen Lösung, mit einem Molekül Krystallwasser:

0,2242 g Substanz (lufttrocken) gaben bei 120°  
0,0154 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_9O_3SK + 1 \text{ aq.}$ :
H <sub>2</sub> O 6,87 %	7,08 %

Analyse des entwässerten Salzes:

0,2088 g Substanz gaben  
0,0776 g Kaliumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_9O_3SK$ :
K 16,69 %	16,58 %

Die erhaltenen Zahlen stimmen mit den von der Theorie für ein *Sulfonat* verlangten recht gut überein. Zum Ver-gleiche seien die Werte angeführt, die sich für die entsprechenden, um ein Molekül Wasser reicheren alkylschwefelsauren Salze ergeben würden :

Es berechnen sich

für  $(C_9H_{11}SO_4)_2Ba + 6 \text{ aq}$  :      für  $C_9H_{11}SO_4K + 1 \text{ aq}$  :

für die freien Salze.	H <sub>2</sub> O	16,00 %	6,62 %
	Ba	24,14 »	—
	K	—	15,40 »
	C	38,11 »	42,49 »
	H	3,88 »	4,33 »
	S	11,29 »	12,59 »

Eine Alkylschwefelsäure und ihre Salze würden ferner leicht verseifbar sein. Dies ist aber bei den vorliegenden Salzen nicht der Fall :

Zur eventuellen Verseifung, wurde die nach der Kohlenoxyd-Abspaltung aus 4 g Phenyldimethylessigsäure mittels 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Lösung in ihr 6-faches Volum Wasser gegossen und 24 Stunden auf einem Sandbade am Rückflußkühler gekocht. Es wurde aber kein Carbinol oder höchstens Spuren eines solchen in Freiheit gesetzt, indem, wie schon S. 40 erwähnt, alle Versuche zur Isolierung eines Carbinols aus der erhitzten Flüssigkeit erfolglos blieben. Ein weiterer Beweis, daß eine irgendwie beträchtliche Verseifung überhaupt nicht eingetreten war, liegt darin, daß die schwefelsaure Lösung, auf phenylpropylensulfosaures Baryum weiter verarbeitet, die gewöhnliche Menge des Salzes lieferte.

Dieses Salz wurde auch für sich auf seine Verseifbarkeit untersucht und zwar auf folgende Weise :

0,5066 g krystallwasserhaltiges Salz (der zweiten Darstellung, also 6 Mol. Wasser enthaltend) wurden 4 Stunden mit 10 ccm 10-prozentiger Salzsäure am Rückflußkühler gekocht, alsdann mit 10 ccm Wasser versetzt und wieder 4 Stunden gekocht. Die Lösung trühte sich etwas. Die nicht

filtrierte Flüssigkeit wurde hierauf mit Baryumchloridlösung im kleinen Überschuß in der Siedehitze versetzt, um auch die eventuell freigemachte Schwefelsäure zu fällen.

0,5066 g Baryumsalz gaben insgesamt  
0,0275 g Baryumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $2\text{H}_2\text{SO}_4$ aus $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{S}_2\text{Ba} + 6 \text{aq}$ :
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 2,28 %	29,04 %

Diese Zahlen entsprechen, wie man sieht, keineswegs denjenigen, welche man bei der quantitativen Verseifung einer Alkylschwefelsäure hätte erwarten können.

Um festzustellen, ob dieser geringe Grad von Hydrolyse nicht vielleicht auf eine Unzweckmäßigkeit den zur Verseifung gewählten Bedingungen zurückzuführen wäre, wurde gewöhnliches, äthylschwefelsaures Kalium,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{K}$ , unter ganz genau denselben Umständen verseift:

0,5007 g Substanz gaben  
0,6968 g Baryumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $\text{H}_2\text{SO}_4$ aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{K}$ :
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 58,45 %	59,74 %

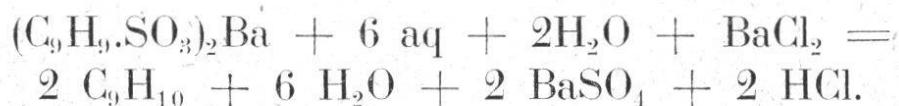
Die Verseifung ist hier also so gut wie vollständig. Man darf somit annehmen, daß die obige neue Verbindung kein alkylschwefelsaures Baryumsalz ist.

Dagegen ist dieses, wie auch andere Sulfonate, einer fast quantitativen Hydrolyse zugänglich, wenn es mit 20-prozentiger Salzsäure im Bombenrohr 5 Stunden auf 170° erhitzt wird:

0,4528 g krystallwasserhaltiges Baryumsalz, mit 5 ccm Salzsäure erhitzt und mit überschüssigem Baryumchlorid versetzt, gaben im ganzen  
0,2876 g Baryumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $2\text{H}_2\text{SO}_4$ aus $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S}_2\text{Ba} + 6 \text{aq}$ :
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 26,68 %	30,67 %

Die berechneten Zahlen entsprechen der Gleichung :



Endlich wurde ein Versuch gemacht, die Anwesenheit einer doppelten Bindung im Molekül der vorliegenden Sulfo-säure nachzuweisen. Nach v. Baeyer<sup>1)</sup> werden ungesättigte *Carbonsäuren* in kalter, sodaalkalischer Lösung durch Zusatz von Kaliumpermanganatlösung oxydiert, indem die Mischung sich *augenblicklich* braun färbt. Beim analogen Versuch mit den obigen beiden Salzen trat nun erst beim längeren Erwärmten eine erhebliche Reduktion des zugesetzten Kaliumpermanganats ein. Aber daraus lässt sich kein Argument gegen die Annahme einer doppelten Bindung herleiten. Die Baeyer'sche Regel ist nämlich nur für *Carbonsäuren* aufgestellt worden, und es lässt sich nicht ohne weiteres annehmen daß sie auch für ungesättigte *Sulfosäuren allgemein* giltig ist. Vgl. S. 59.

Nun wandte sich die Arbeit dem Studium der einfachsten tertiären Säure, der Trimethylessigsäure, zu.

---

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 245, 146 [1888].