

Durch Verseifung des Nitronitrils mit concentrirter Salzsäure erhält man eine prächtig krystallisirende Substanz, welche der Flüssigkeit mit Aether entzogen werden kann und bei 110—112° unter Gasentwickelung schmilzt, aber wegen Mangels an Material noch nicht näher untersucht ist.

0.1929 g Nitronitril: 0.2949 g CO₂, 0.094 g H₂O.

0.11 g Nitronitril: 24.1 ccm N (19°, 754 mm).

C₄H₆N₂O₂. Ber. C 42.1, H 5.26, N 24.57.

Gef. » 41.74, » 5.39, » 24.9.

Es ist bemerkenswerth, dass man bei diesen Verbindungen ohne Schwierigkeit die Stufenleiter von der Amidoxyl- bis zur Nitro-Verbindung durchlaufen kann. Die secundären und primären Hydroxylamine neigen bekanntlich bei der Oxydation zur Bildung von Oximen; da bei den tertiären Verbindungen eine solche Wendung ausgeschlossen ist, so war es möglich, den Uebergang der Amidoxylgruppe in die Nitrogruppe zu bewerkstelligen. Es ist möglich, dass auch dieser Uebergang für tertiäre Kohlenstoffatome charakteristisch ist. Es ist dies um so wahrscheinlicher, als auch Harries und Röder (l. c.) aus 8-Nitrosomenthon einen Nitrokörper gewinnen konnten.

Ich behalte mir vor, diese vorläufige Mittheilung später durch ausführlichere Beschreibung der erwähnten Vorgänge und der erhaltenen Producte zu ergänzen.

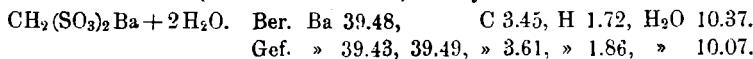
317. W. Muthmann: Bildung von Methanisulfonsäure durch Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. Juli.)

Leitet man Acetylen in rauchende Schwefelsäure ein, so wird das Gas unter starker Wärmeentwickelung vollständig absorbiert, und zwar verläuft die Reaction um so energischer, je grösser der Gehalt an Schwefelsäureanhydrid ist. Um das so entstehende Product zu isoliren, wurde in 100 ccm der sogen. 80-procentigen rauchenden Schwefelsäure des Handels unter Eiskühlung 1½ Stunden lang ein gleichmässiger trockner Acetylenstrom geleitet. Die Wärmeentwickelung wird allmählich schwächer und man erhält schliesslich eine dicke, syrupöse Flüssigkeit von solcher Consistenz, dass das Gas nicht mehr durchpassirt. Diese wurde in ½ L Eiswasser gegossen, die wässrige Lösung mit Baryumcarbonat und etwas Aetzbarium übersättigt, unter Erwärmung eine halbe Stunde Kohlensäure eingeleitet, abfiltrirt und der Niederschlag dreimal mit siedendem Wasser extrahirt.

Aus den vereinigten Filtraten krystallisierte beim Erkalten ein schönes Baryumsalz aus, welches bei der Analyse sich als methan-disulfonsaures (methionsaures) Baryum erwies:



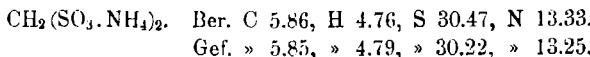
Um sicher zu gehen, wurde nach Strecker's Vorschrift Methion-säure durch Erhitzen von Milchsäure mit rauchender Schwefelsäure dargestellt; das Baryumsalz erwies sich bei der krystallographischen Untersuchung als identisch mit dem analysirten Product.

In kaltem Wasser ist das Salz sehr schwer, in heissem leichter löslich; eine bei 15° gesättigte Lösung enthielt 0.387 Theile $\text{CH}_2(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$ auf 100 Theile Wasser.

Bei schnellem Erkalten der heißen Lösung krystallisiert der Körper in mikroskopischen, perlmutterglänzenden Blättchen; bei sehr langsamem Abkühlen erhielt ich schöne rhombische Krystalle von 0.5 cm Durchmesser.

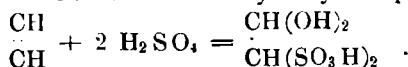
Die aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure erhaltene freie Säure krystallisierte in äusserst zerfliesslichen dünnen Nadelchen.

Das Ammoniumsalz wurde durch Umsetzen des Baryumsalzes mit Ammoniumsulfat dargestellt. Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich und schiesst aus der syrupdicken Lösung in grossen, prachtvoll ausgebildeten, wasserfreien Krystallen an, die dem monoklinen, nicht dem rhombischen System angehören. Die Analyse ergab:

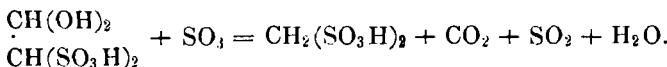


Das Kaliumsalz, in derselben Weise gewonnen, wie das Ammoniumsalz, ist mit diesem isomorph, es ist weniger löslich und krystallisiert beim Verdunsten in dickprismatischen, allseitig schön ausgebildeten Formen. Dünne Nadelchen, wie in der Literatur angegeben sind, habe ich nicht bekommen.

Die Ausbeute an Methionsäure ist bei Befolgung der oben angegebenen Vorschriften eine gute; man erhält bei Anwendung von 100 ccm rauchender Schwefelsäure 50—55 g Baryumsalz in ganz reinem Zustande. Es konnte kein Nebenproduct gefunden werden, während beim Behandeln von Milchsäure oder von Acetamid mit rauchender Schwefelsäure neben Methionsäure noch andere Sulfonsäuren sich bilden, welche schlecht krystallisirende Baryumsalze geben. Die Reaction verläuft also bei Verwendung des Acetylens ganz glatt; in dem entweichenden Gasgemisch wurde Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd, aber kein Kohlenoxyd gefunden. Wahrscheinlich dürfte zunächst Addition von Sulfosäure- und Hydroxyl-Gruppen erfolgen:



Der intermediär gebildete Körper zerfällt dann nach der Gleichung:



Die oxydirende Wirkung der Schwefelsäure ist der hohen Temperatur zuzuschreiben, denn trotz der Eiskühlung erhitzt sich die Flüssigkeit beim Einleiten von Acetylen sehr stark.

Von gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure wird das Acetylen nur ganz langsam angegriffen, wie dies schon Zeisel¹⁾ festgestellt hat. Auch in diesem Falle dürfte Methandisulfonsäure sich bilden; Zeisel erhielt eine kleine Menge des sich bildenden Körpers, der wegen Mangels an Material nicht näher untersucht werden konnte; er vermutete eine Aethylensulfonsäure.

Nach Lagermark und Eltekow²⁾ soll beim Destilliren einer mit Wasser verdünnten Lösung von Acetylen in Schwefelsäure Crotonaldehyd sich bilden; in Uebereinstimmung mit dem Befund von Zeisel können wir dieses nicht bestätigen; es entstand bei unseren Versuchen immer nur die überaus beständige Methandisulfonsäure.

Hr. H. Zirngiebl, Assistent im hiesigen mineralogischen Institut, hatte die Freundlichkeit, die drei oben erwähnten Salze der Methandisulfonsäure krystallographisch zu untersuchen, und lasse ich seine Resultate hier folgen.

Methionsaures Baryum, $\text{CH}_2(\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Krystalsystem: rhombisch. $a:b:c = 0.8946:1:1.5962$.

Beob. Formen: c (001); p (111); a (100).

Die Krystalle sind tafelig nach der Basis (001) und zeigen dieselbe meist nur mit der Pyramide (111) combinirt. Das Makropinakoid (100) ist sehr selten und sehr klein beobachtet worden.

Mittel Zahl d. Kanten Berechnet

$p:c = \{111\} : \{001\} =$	$*67^\circ 20$	(20)	—
$p:p = \{111\} : \{1\bar{1}\bar{1}\} =$	$*75^\circ 57$	(9)	—
$p:p = \{111\} : \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\} =$	$86^\circ 42$	(6)	$86^\circ 54$
$m:m = \{111\} : \{\bar{1}\bar{1}0\} =$	—		$96^\circ 22$

Axenebene == Brachypinakoid (010).

Auf c (001) zweite Mittellinie. Axenwinkel in Luft ca. 30° .

Dispersion stark, $\varrho > \nu$. Doppelbrechung + zieml. schwach.

Spaltbarkeit nach c (001) vollkommen, Perlmutterglanz.

¹⁾ Ann. d. Chem. 191, 366.

²⁾ Diese Berichte 10, 637.

Methionsaures Kalium, $\text{CH}_3(\text{SO}_3)_2\text{K}_2$.

Krystallsystem: monoklin. $a:b:c = 1.617:1:0.9367$. $\beta = 90^\circ 12'$.

Beob. Formen: a (100); b (010); m (110); o (111); p (111).

Die Krystalle sind meist nach der Symmetrieebene tafelig, manchmal nach einer Prismenfläche. Die hintere Hemipyramide herrscht gewöhnlich vor und hält dem Prisma in der Grösse der Ausbildung das Gleichgewicht.

	Mittel	Zahl d. Kanten	Berechnet
$m:m = \{110\} : \{\bar{1}\bar{1}0\} = *63^\circ 30$	(22)	—	
$b:o = \{010\} : \{\bar{1}\bar{1}1\} = *50^\circ 57$	(17)	—	
$m:o = \{110\} : \{\bar{1}\bar{1}1\} = *42^\circ 18$	(12)	—	
$m:p = \{110\} : \{111\} = 42^\circ 7$	(12)	$42^\circ 10$	
$b:p = \{010\} : \{111\} = 51^\circ 2$	(4)	$50^\circ 59$	

Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene.

Auslösung auf b (110) 41° mit der c-Axe im stumpfen Winkel β .

Zweite Mittellinie = b-Axe.

Axenwinkel gross.

Spaltbarkeit nach c (001) ziemlich vollkommen.

Methionsaures Ammonium, $\text{CH}_3(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_4)_2$.

Krystallsystem: monoklin. $a:b:c = 1.6377:1:0.96964$. $\beta = 91^\circ 42'$.

Beob. Formen: a (100); b (010); m (110); o (111); p (111); s (101).

Die Krystalle gleichen denen des Kaliumsalzes vollständig und zeigen nur die Kante der vorderen Hemipyramide noch durch das Hemiëdroma s (101) abgestumpft. Manchmal sind sie sehr stark nach der c-Axe verkürzt.

	Mittel	Zahl d. Kanten	Berechnet
$m:m = \{110\} : \{\bar{1}\bar{1}0\} = *62^\circ 50$	(18)	—	
$b:p = \{010\} : \{\bar{1}\bar{1}1\} = *50^\circ 32$	(13)	—	
$a:p = \{100\} : \{\bar{1}\bar{1}1\} = *63^\circ 56$	(12)	—	
$a:s = \{100\} : \{101\} = 58^\circ 4$	(2)	$58^\circ 7$	
$m:p = \{110\} : \{\bar{1}\bar{1}1\} = 40^\circ 55$	(3)	$40^\circ 55$	

Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene.

Auslösung auf b (010) 51° mit der c-Axe im spitzen Winkel β .

Erste Mittellinie = b-Axe. Axenwinkel sehr gross.

Doppelbrechung zieml. stark +, Dispersion horiz. $\rho > \nu$.

Spaltbarkeit nach c (001) deutlich.

Hermann Zirngiebl

Diese Resultate erhalten ein besonderes Interesse durch eine merkwürdige Isomorphie, welche Hr. Zirngiebl beim Vergleich seiner Zahlen mit den krystallographischen Constanten ähnlich constituirter Salze auffand; es sind nämlich die methanidisulfonsauren zweifellos isomorph mit den imidodisulfonsauren Salzen. Von den letzteren sind

das Kalium- und Ammonium-Salz durch Münzing¹⁾ untersucht worden; ich stelle dessen Resultate mit den Ergebnissen von Zirngiebl's Untersuchung zusammen:

	a	b	c
NH(SO ₃ K) ₂	1.6555	: 1 : 0.9573	$\beta = 93^\circ 29'$.
CH ₂ (SO ₃ K) ₂	1.617	: 1 : 0.9367	$\beta = 90^\circ 12'$.
NH(SO ₃ NH ₄) ₂	1.6443	: 1 : 0.9672	$\beta = 92^\circ 45'$.
CH ₂ (SO ₃ NH ₄) ₂	1.6377	: 1 : 0.96964	$\beta = 91^\circ 42'$.

Die Uebereinstimmung ist, wie man sieht, eine ausserordentliche, und zwar erstreckt sich dieselbe nicht nur auf die geometrischen Constanten, sondern auch auf den Habitus; die Isomorphie ist unzweifelhaft. Unter dem Mikroskop sehen die Krystalle der beiden Salzpaare genau gleich aus, und auch das geübteste Auge ist kaum im Stande, einen Unterschied zu finden. Dasselbe ist übrigens der Fall mit den Baryumsalzen; ich habe imidodisulfonsaures Baryum dargestellt und vollkommene Formenähnlichkeit mit dem methanidisulfonsauren Baryum gefunden.

Schon früher habe ich auf merkwürdige Fälle von Isomorphie bei organischen Körpern aufmerksam gemacht; so kann in Benzolderivaten die Hydroxylgruppe manchmal isomorph vertreten werden durch die Amidogruppe; die Baryumsalze der verschiedenen Dihydro- und Tetrahydro-Terephthalsäuren sind isomorph u. s. w.²⁾ Es liegt hier nicht etwa das vor, was die Mineralogen Morphotropie nennen, wir haben zweifellos Isomorphie. Es folgt daraus, dass der Krystallograph bei Gutachten über die Einheitlichkeit einer Substanz oder die Identität mehrerer Körper die grösste Vorsicht anwenden muss. Würde bei einer Reaction z. B. einmal Imido- neben Methan-Disulfonsäure entstehen, so lieferten die Salze Mischkrystalle, und zwei chemisch völlig verschiedene Körper würden eine krystallographisch ganz homogene Mischung geben.

Auch von rein chemischem Standpunkte aus sind derartige Formanalogien von grosstem Interesse. Sicherlich ist die Krystallform eine Function von der Form des Moleküls; und ich schliesse daraus, dass die räumliche Lagerung der Atome in der Imido- und Methan-Disulfonsäure eine sehr ähnliche sein muss.

Hrn. Dr. E. Uhlfelder, der bei Bearbeitung des chemischen Theiles mich auf das Eisrigste unterstützt hat, sage ich hiermit meinen besten Dank.

1) Zeitschrift für Krystallographie 14, 62.

2) Zeitschrift für Krystallographie 19, 357.