

**375. G. Schroeter: Ueber die Einwirkung von Acetylen auf  
rauchende Schwefelsäure.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 12. August.)

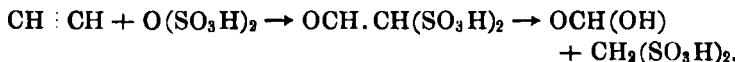
In der letzten Auflage von Richter-Anschütz, Lehrbuch der organischen Chemie (I. Band, Bonn 1897), findet sich bei dem Artikel: Methionsäure, Methylendisulfosäure  $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$  (S. 216) als Privatmittheilung von mir folgender Passus: »Am bequemsten erhält man sie (die Methionsäure) durch Sättigen von rauchender Schwefelsäure mit Acetylen (aus Calciumcarbid); die Methionsäure entsteht dabei jedenfalls durch Zersetzung intermedial gebildeter Acetaldehydisulfosäure:



neben einer anderen kohlenstoffreicherem Sulfosäure, von der sie durch die Schwerlöslichkeit ihres Baryum-Salzes leicht getrennt werden kann<sup>1)</sup>). Da es sich hier um eines der gebräuchlichsten Lehrbücher handelt, ist es einigermaassen verwunderlich, dass W. Muthmann, der in dem letzten Heft dieser Berichte (S. 1880) »über die Bildung von Methandisulfosäure durch Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure« berichtet, von dieser meiner Mittheilung keine Kenntniss genommen zu haben scheint, indem sich der Inhalt seiner Abhandlung im Wesentlichen mit den oben angeführten, vor Jahresfrist von mir publicirten Thatsachen deckt. Von einer ausführlichen Mittheilung meiner Beobachtungen an anderer Stelle sah ich damals hauptsächlich deshalb ab, weil ich über die Natur der »kohlenstoffreicherem« Sulfosäuren, welche neben der Methionsäure entstanden, noch nicht im Klaren war. Seitdem habe ich jedoch die Reaction von Acetylen mit rauchender Schwefelsäure näher studirt. Man kann die Bildung der Methionsäure auf ein Minimum herabdrücken; als Hauptproducte erhält man dann Acetaldehyddisulfosäure oder Disulfacetaldehyd,  $\text{OCH} \cdot \text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_2$ , und Sulfate des letzteren, wie  $(\text{SO}_4\text{H})(\text{OH})\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_2$ , welche bei der Spaltung mit Salzsäure ebenfalls Acetaldehyddisulfosäure geben. Ich habe die Salze der Aldehyddisulfosäure, sowie Aldehydderivate derselben: Phenyl-

<sup>1)</sup> Diese Form der Mittheilung konnte um so eher gewählt werden, als das Lehrbuch von Richter-Anschütz in seinen in kurzen Fristen auf einander folgenden Auflagen eine Art Jahresbericht darstellt, welcher in systematischer Anordnung den Stand der Wissenschaft bis in die neueste Zeit wiedergibt, eine Thatsache, die freilich — ich könnte hierfür eine Reihe von Beispielen anführen — von den Fachgenossen häufiger nicht genügend beachtet wurde.

hydrazon, Azin, Oxim untersucht. Die Kaliumbisulfitverbindung des aldehydisulfosauren Kaliums hat bereits Rathke<sup>1)</sup> auf einem ganz anderen Wege, nämlich durch Einwirkung von schwefligsaurem Kalium auf Chloral erhalten. Durch Kochen mit Alkalien werden die aldehyddisulfosauren Salze quantitativ gespalten in methionsaure und ameisensaure Salze:



Man kann daher auf diesem Wege aus Acetylen glatt Ameisensäure darstellen. Die nähere Beschreibung meiner Versuche erfolgt in einer ausführlicheren Abhandlung in Liebig's Annalen. Ich will nur noch bemerken, dass der erste, der sich mit der Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure beschäftigte, Berthelot<sup>2)</sup> war, welcher angiebt, dass sich dabei eine Acetylen schwefelsäure bilde, die beim Schmelzen mit Alkali Phenol liefere. Ich kann diese Angaben Berthelot's, welche mich zur Aufnahme meiner Untersuchungen veranlassten, nicht bestätigen. Das Verfahren zur Darstellung der aldehyddisulfosauren Salze, welche physiologisch wirksam zu sein scheinen, sowie der Ameisensäure aus Acetylen ist zum Patent angemeldet.

Auf Grund dieser Mittheilungen glaube ich mich zu der Bitte an die Fachgenossen berechtigt, mir die weitere Verfolgung der Reactionsproducte der Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure noch einige Zeit überlassen zu wollen.

### 376. G. Schroeter: Ueber Formhydroxamsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 12. August.)

Gelegentlich seiner letzten Abhandlung »über das zweiwerthige Kohlenstoffatom« sagt J. U. Nef<sup>3)</sup>, dass die Formhydroxamsäure,  $\text{HO}-\text{H} > \text{C : N} \cdot \text{OH}$ , eine spontan bei  $0^\circ$  zerfallende Substanz sei. Ich weiss nicht, ob und welche experimentelle Grundlagen Nef für diese Angabe hat. Ich habe schon vor 5 Jahren gelegentlich einer Versuchsreihe über die Aldehydeigenschaften der Ameisensäure eine Methode gefunden, Formhydroxamsäure aus Ameisensäureester und Hydroxylamin mit fast quantitativer Ausbeute darzustellen. Ich habe damals

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 161, 154.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 154, 132.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 298, 212.