

$C_8H_{11}O_3N$. Ber. C 56.80, H 6.50, N 8.28.

Gef. » 57.12, » 6.68, » 8.50.

Die fast farblosen, noch wasserhaltigen Krystalle oxydiren sich an der Luft sehr schnell und werden missfarbig. Die wässrige Lösung des Amins färbt sich mit Alkalien bräunlichblau. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Blaufärbung. Die Krystalle sind in Alkalien, sowie in Säuren leicht löslich.

Das 1.2-Dimethoxy-4-amido-5-phenol giebt mit *p*-Nitrosodimethylanilin, in Essigsäure gelöst, einen schönen, grünen Farbstoff.

1.2-Dimethoxy-4-benzoylamido-5-benzoyloxy-benzol,
(CH_3O)₂C₆H₂(NH.CO.C₆H₅)(O.CO.C₆H₅).

Zu 1.2-Dimethoxy-4-amido-5-phenol wird überschüssiges Benzoylchlorid und concentrirte Natronlauge gefügt, gut umgeschüttelt und nach dem Erkalten mit sehr verdünntem Weingeist digerirt, wobei die entstandene Benzoylverbindung in Krystallen zurückbleibt. Zur Analyse wird das Product aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Das so erhaltene Benzoylderivat besteht aus bräunlichlila gefärbten, sehr feinen Blättchen, die unter Zersetzung bei 209° schmelzen. Sie lösen sich ziemlich gut in siedendem Alkohol. Beim Kochen mit Alkalien zersetzen sie sich sehr schwer.

0.1748 g Sbst.: 0.4479 g CO₂, 0.0828 g H₂O. — 0.2694 g Sbst.: 9.7 ccm N (23°, 727 mm).

$C_{22}H_{19}O_5N$. Ber. C 70.02, H 5.03, N 3.71.

Gef. » 69.88, » 5.26, » 3.87.

Kolozsvár, October 1906.

588. Adolf Rising: Ueber die Sulfurirung des Guajacols.

[Mittheilung aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, pharmaceutische Abtheilung.]

(Eingegangen am 20. October 1906.)

Die in der chemischen Literatur¹⁻¹⁰) waltenden Widersprüche und Unklarheiten betreffs der medicinisch angewandten Guajacolsulfosäuren veranlassten die folgende Untersuchung. Obgleich L. Paul durch

1) Tiemann und Koppe, diese Berichte 14, 2017 [1881]

2) E. Barell, Pharm. Ztg. 1899, 13.

3) Höhle, Journ. für prakt. Chem. [2] 65, 96.

4) Herzig und Pollak, Monatsh. f. Chem. 25, 808.

5) Hoffman-La Roche & Co., D. R.-P. 109789 (erloschen).

6) Hoffman-La Roche & Co., D. R.-P. 105052.

7) Chem. Fabrik v. Heyden, Patentanmeldung C 18820, Kl. 12g.

8) Reichhold & Co., Patentanmeldung Sch. 17920, Kl. 12q.

9) Hell & Co., Patentanmeldung H 27289, Kl. 12q.

10) Vergl. auch Beilstein, Ergänzungsbd. II, S. 563.

seine im vorletzten Hefte dieser Berichte publicirte Mittheilung¹⁾ aus dem Laboratorium der chemischen Fabrik F. Hoffman-La Roche & Co. mir theilweise zuvorgekommen ist, möchte ich hier doch kurz die Resultate meiner Untersuchungen mittheilen, da dieselben die Abhandlung von Paul ergänzen und ältere Angaben jenes Laboratoriums corrigiren.

In der Hauptfrage können die Ergebnisse meiner Arbeit kurz in folgenden Punkten zusammengefasst werden:

1. Bei der Sulfurirung von Guajacol entstehen unabhängig von der Temperatur in fast gleichen Mengenverhältnissen primär immer die zwei gleichen Sulfosäuren, welche ich bis auf weiteres mit α und β bezeichne.

2. Das Kaliumsalz der α -Säure ist mit der von Barell²⁾ beschriebenen »freien *o*-Guajacolsulfosäure« identisch, ferner identisch mit dem Kaliumsalz der *p*-Guajacolsulfosäure von v. Heyden³⁾ und dem *p*-Salz von Paul. Das basische Calciumsalz der β -Säure entspricht dem in der Patentanmeldung v. Heyden's⁴⁾ kurz erwähnten basischen Calciumsalz einer »*o*-Guajacolsulfosäure«.

3. Bei fortgesetzter Erhitzung über 100° lagern sich sowohl die α - als die β -Säure in eine dritte Säure um, und zwar ist das Umwandlungsproduct beider Säuren identisch: sie sei als γ Säure bezeichnet.

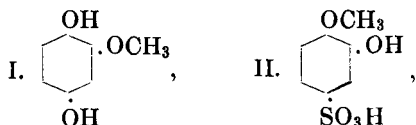
4. Das Kaliumsalz der γ -Säure ist mit der »freien *p*-Guajacolsulfosäure« von Barell²⁾ und mit derjenigen des Patentes 105052 von F. Hoffman-La Roche & Co.⁶⁾ identisch.

5. Die im Arzneimittelhandel vorkommenden Präparate »Thiocol« und »Kalium sulfogujacolicum« stellen Mischungen neutraler und basischer Kaliumsalze der beiden α - und β -Guajacolsulfosäuren dar.

Die Constitution der γ -Säure schien mir von Barell²⁾ bewiesen durch die Darstellung dieser Säure aus *p*-Bromguajacol und Kaliumsulfid, und da ferner die α - und β -Guajacolsulfosäuren bei der Methylierung die gleiche Veratrolsulfosäure lieferten, so blieben für jene Säuren nur die beiden vicinalen Formeln übrig. Zwar hatten Herzig und Pollak⁴⁾ nachgewiesen, dass der von Barell beschriebene, aus α -Guajacolsulfosäure (Barell's *o*-Säure) in der Kalischmelze erhaltene Pyrogallolmonomethyläther nach den von Barell angegebenen Eigenschaften nicht mit den beiden einzig möglichen und von ihnen dargestellten Monomethyläthern des Pyrogallols identisch sein kann. Auch ist derselbe nach Herzig und Pollak verschieden von dem

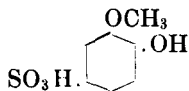
¹⁾ Diese Berichte 39, 2773 [1906].

durch Will¹⁾ beschriebenen Oxyhydrochinon-monomethyläther der Formel I. Es blieb ihnen also für Barell's *o*-Säure nur die noch



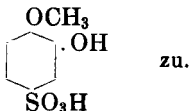
einzig mögliche Formel II übrig, die aber nach den Untersuchungen von Paul, und aus den noch auszuführenden Gründen ebenfalls ausgeschlossen ist.

Dieser Constitutionsbeweis von Herzig und Pollak verlor aber sein Interesse und seine Beweiskraft, nachdem ich durch wiederholte Versuche constatiren konnte, dass die α -Guajacolsulfosäure durch Schmelzen mit Kali überhaupt keinen Trioxybenzolmethyläther liefert. Es wäre schon jetzt naheliegend gewesen, auch den Barell'schen Constitutionsbeweis für *p*-Bromguajacol und somit den für die *p*-Guajacolsulfosäure zu bezweifeln; da aber andererseits die Umlagerung von *o*-Guajacolsulfosäuren durch Erwärmen in eine *p*-Säure nach Analogie mit den bis jetzt bekannten ähnlichen Umlagerungen der Phenolsulfosäuren viel wahrscheinlicher erschien, als das Umgekehrte, so glaubte ich immer noch, dass Barell's Ansicht über diesen Punkt richtig sei, und also der γ -Säure die Formel:



zukäme, und dass folglich die Constitution der α - und β -Säure durch die beiden vicinalen Formeln auszudrücken wäre.

Paul²⁾ hat jetzt gezeigt, dass ein aus v. Heyden's »*o*-guajacolsulfosaurem« Kalium, d. h. aus einem mit dem β -guajacolsulfosaurem Kalium identischen Product, dargestelltes Aethoxy-methoxy-benzol-sulfosäureamid identisch ist mit dem 1-Aethoxy-2-methoxy-5-benzol-sulfosäureamid, das er aus 5-Nitroguajacol erhielt. Der β -Guajacolsulfosäure, deren Existenz bis dahin nur in der Patentanmeldung von v. Heyden unter dem Namen *o*-Guajacolsulfosäure angedeutet ist, kommt also die oben angedeutete Formel



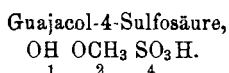
Durch obigen Constitutionsbeweis und durch die Thatsache, dass die Veratrolsulfosäureamide aus v. Heyden's *o*- und *p*-guajacolsulfo-

¹⁾ Diese Berichte 21, 606 [1888].

²⁾ Diese Berichte 39, 2773 [1906].

saurem Kalium identisch sind, schliesst Paul, dass in der *p*-Guajacolsulfosäure die Sulfogruppe wirklich die *p*-Stellung zur Hydroxylgruppe einnimmt. Ich füge folgende wesentliche Bemerkung zu: Dieses *p*-guajacolsulfosaure Kalium ist aber nicht identisch mit Barel's¹⁾ gleich benanntem Product, sondern mit seiner »*o*-Guajacolsulfosäure«, d. h. mit dem Kaliumsalz der α -Säure. Da die beiden Säuren, in welchen die Sulfogruppen in *p*-Stellung zum Hydroxyl resp. Methoxyl stehen, sich bei höherer Temperatur in die gleiche Säure umlagern, und diese mit Barel's *p*-Guajacolsulfosäure identisch ist, so folgt, dass auch sein Constitutionsbeweis für diese Säure unrichtig ist, und dass eine der beiden vicinalen Formeln diesem, als γ -Guajacolsulfosäure oben bezeichneten Umwandlungsproduct zukommen muss. Ich hoffe, dass die von mir begonnenen Untersuchungen den Entscheid klar bringen werden, welche von den 2 möglichen vicinalen Formeln die zutreffende ist.

Um das Stellungsverhältniss der Substituenten in den, den erwähnten Producten zukommenden Formeln übersichtlich zu gestalten, stelle ich sie hier tabellarisch zusammen:

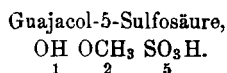


Die oben als α bezeichnete Säure.

Tiemann und Koppe's Guajacolsulfosäure

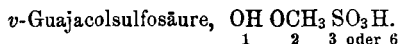
Barel's *o*-Guajacolsulfosäure.

v. Heyden's *p*-Guajacolsulfosäure.



Die oben als β bezeichnete Säure.

v. Heyden's *o*-Guajacolsulfosäure.



Die oben als γ bezeichnete Säure. Barel's *p*-Guajacolsulfosäure.

Wir stehen hier vor einer Umlagerung einer Phenolsulfosäure, die in umgekehrter Richtung geht, wie in den bis jetzt bekannten Fällen. Untersuchungen über ähnliche Umlagerungen der Sulfosäuren anderer Phenole und ihrer Aether werden fortgesetzt.

Experimentelles.

Sulfurirung des Guajacols.

Die Ausgangsmaterialien waren einerseits reines, krystallisirtes Guajacol, andererseits concentrirte Schwefelsäure (98 pCt. Schwefelsäure) oder rauchende Schwefelsäure (24 pCt. Schwefelsäureanhydrid). Die angewandte Menge Säure schwankte in Intervallen von 5 pCt. zwischen 100 und 200 pCt. der Theorie. Die Temperatur variirte von 0–150° and die Einwirkungsdauer, vom beendigten Eintragen

¹⁾ Pharm. Ztg. 1899, 13.

der Schwefelsäure an gerechnet, von 0—92 Stunden. Zur Aufarbeitung der Sulfurierungsmassen wurden dieselben jeweilen in Wasser gegossen. Nach dem Abtreiben von unangegriffenem Guajacol mit Wasserdampf und Ausfällen überschüssiger Schwefelsäure mit Barythydrat wurde mit Kalilauge neutralisirt und soweit eingedampft, dass beim Erkalten ausser den derben Krystallen des Kaliumsalzes der Guajacol-4-sulfosäure die leicht löslichen Nadeln des primären Kaliumsalzes der Guajacol-5-sulfosäure anzuschliessen begannen, die durch gelindes Erwärmen wieder in Lösung gebracht wurden. Nach dem Absaugen und Auswaschen der ersten Fraction mit Alkohol wurde aus den eingetrockneten Mutterlauge das primäre Kaliumsalz der Guajacol-5-sulfosäure durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol gewonnen. Aus der grossen Zahl von Versuchen fasse ich einige Extreme in einer Tabelle zusammen.

	Temp. o	Ein- wirkungs- zeit Stunden	Angew. Menge H ₂ SO ₄ in pCt. der Theorie	Zurückge- wonnenes Guajacol in pCt. der angew. Menge	Product in pCt. der Gesamtausbeute		
					Guajacol- 4-sulfos.	Guajacol- 5-sulfos.	v-Guaja- colsulfos.
1	0—20	2	110	62	55	45	0
2	0—20	26	110	47	56	44	0
3	0—20	92	110	34	53	47	0
4	70	12	200	1.5	58.5	41.5	0
5	70	15	105	6.45	57	43	0
6	135—140	0	105	11.5	55	45	0
7	135—140	3	105	2.45	0	0	100

Obgleich die oben angeführte Trennungsmethode keinen Anspruch auf quantitative Genauigkeit macht, kann man doch mit Hülfe der Tabelle den Reactionsmechanismus leicht erkennen, besonders aus Versuch 6 und 7, auf die ich hier deshalb näher eingehen will.

600 g Guajacol wurden auf 135° erwärmt und mit 500 g concentrirter Schwefelsäure im Laufe von 2—3 Minuten unter Umrühren versetzt. Durch äussere Kühlung wurde die Temperatur auf 135—140° gehalten. Sobald alle Schwefelsäure zugegeben war, wurde die Hälfte der Sulfurierungsmasse (siehe Tabelle, Versuch 6) in Eisbrei gegossen, während die zweite Hälfte (Versuch 7 der Tabelle) noch 3 Stunden auf 125° erwärmt und erst dann auf Eis gegossen wurde. Die weitere Aufarbeitung der Versuche erfolgte wie oben angegeben. Das Reactionsproduct aus Versuch 6 verhielt sich bei der Aufarbeitung genau so, wie die bei niedriger Temperatur und längerer Einwirkungsdauer erhaltenen Sulfurierungsmassen. Nirgends fand sich das Kaliumsalz der vicinalen Guajacolsulfosäure, obgleich dasselbe bei einer

Beimischung von einem Theil zu 2000 Theilen der beiden anderen neutralen Kaliumsalze durch die Probe mit Eisenchlorid erkannt werden kann¹⁾.

Ganz anders verhält sich die zweite Hälfte nach 3-stündigem Erwärmen. Beim Einengen der von Guajacol und Schwefelsäure befreiten Lösung krystallisiren nur zu warzenähnlichen Aggregaten vereinigte Nadeln, die in 4 Fractionen gesammelt wurden, im ganzen 555 g. Jede dieser Fractionen wurde wieder fractionirt umkrystallisirt. Alle die so erhaltenen Krystallfractionen gaben mit Eisenchlorid eine tief grüne Farbenreaction und waren ausnahmslos in Wasser von 20° in dem Verhältniss 1:4.4 löslich. Nur aus der letzten Mutterlauge konnte ich kleine Mengen eines Salzes isoliren, welches nach Umkrystallisiren aus Alkohol die für das Kaliumsalz der Guajacol-5-sulfosäure charakteristischen Eigenschaften zeigte. Das Kaliumsalz der Guajacol-4-sulfosäure konnte ich in keinen von den oben erwähnten Krystallfractionen nachweisen.

Diese Thatsachen beweisen, dass auch bei erhöhter Temperatur primär die beiden asymmetrischen Sulfosäuren entstehen, und zwar im gleichen Verhältniss wie in der Kälte. Diese beiden Säuren werden aber durch längeres Erwärmen in eine vicinale Guajacolsulfosäure umgelagert.

Guajacol-4-sulfosäure

wurde aus dem basischen Bleisalz durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Das von Schwefelblei befreite Filtrat wurde unter 20 mm Druck bei 35—40° destillirt, und der anfänglich ölige, fast farblose Rückstand über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator zur Seite gestellt, bis er sich zu einer aus langen Nadeln zusammengewachsenen Krystallmasse umgewandelt hatte. Diese Rohsäure schmolz bei 70—73°. Sie wurde durch wiederholtes Auflösen in 2 Theilen Alkohol und Wiederausfällen mit reinem Aether gereinigt und über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator getrocknet. Die reine wasserfreie Säure schmilzt constant bei 97—98°. Sie wurde wegen ihrer grossen Hygroscopicität als Kaliumsalz analysirt. Die Guajacol-4-sulfosäure ist in Alkohol, Aceton und Wasser sehr leicht löslich, in Aether und Benzol fast unlöslich. Wenn die wasserfreie Säure in einer nur lose verschlossenen

¹⁾ Um diese Reactionen scharf auszuführen, löst man 2 g Salz in 20 ccm Wasser, prüft mit Lackmuspapier die Reaction, welche — wie es für die primären Alkalisalze der Guajacolsulfosäuren charakteristisch ist — schwach sauer sein muss, giesst jetzt gegen die Wand des Reagensglases einen Tropfen verdünnter (1:50) Eisenchloridlösung und mischt langsam. Die entstehende Färbung ist sofort blauviolett, wenn keine *v* Guajacolsulfosäure vorhanden ist. Ist dies dagegen der Fall, so ist die Färbung zuerst grün. Sind die verunreinigenden Mengen sehr klein, so tritt bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid die für die *as*-Guajacolsulfosäuren gemeinsam charakteristische blaue Reaction ein.

Flasche aufbewahrt wird, so zieht sie Feuchtigkeit an und wandelt sich in eine krystallwasserhaltige, farblose, grosse Tafeln darstellende Säure um, die bei 42° schmilzt. Mit Diazoverbindungen in sodaalkalischer Lösung kuppelt die Guajacol-4-sulfosäure unter Bildung leicht löslicher Farbstoffe: Diazobenzol giebt eine orangerothe, *p*-Nitrodiazobenzol eine bordeauxrothe Lösung; die Guajacol-5-sulfosäure giebt ähnliche, aber noch intensiver gefärbte Lösungen, während die vicinale Säure mit Diazoverbindungen schäumt unter Abscheidung braun gefärbter Flocken, denen Farbstoffeigenschaften nicht zukommen. Mit Eisenchlorid giebt die freie Säure eine schwache blauviolette Färbung.

Primäres Kaliumsalz, $C_6H_3(OH)(OCH_3).SO_3K$,

bildet einen der Hauptbestandtheile des Kaliumsulfogujajacolicums (Thiocols)¹⁾. Es stellt wasserfreie Krystallprismen dar, von denen 13.6 Theile in 100 Theilen Wasser von 20° löslich sind. In siedendem Wasser ist das Salz leicht löslich (1:1.5). In Alkohol und den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es fast unlöslich. Mit Eisenchlorid giebt das Salz die Reaction²⁾ für die freie Säure, von Tiemann und Koppe³⁾ für die angegebene, tief blaue Färbung. Mit Bleiacetat entsteht eine Fällung von einfach basischem guajacolsulfosaurem Blei (Unterschied von Guajacol-5-sulfosäure, deren Kaliumsalzlösung mit Bleiacetat nicht fällbar ist). Gegenüber Lackmuspapier zeigen die Lösungen des primären Salzes eine schwach saure, gegenüber Congo- und Safrosin-Papier eine neutrale Reaction.

0.3014 g Sbst.: 0.2808 g $BaSO_4$. — 0.3020 g Sbst.: 0.2814 g $BaSO_4$.

Ber. S 13.21. Gef. S 12.79, 12.79.

Basisches Kaliumsalz krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser nach sehr starkem Einengen aus der mit 1 Mol. Kalilauge versetzten Lösung des primären Kaliumsalzes. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und ähnelt in seinem Aussehen ganz dem primären Salz.

Die Natriumsalze sind in Wasser sehr leicht löslich.

Mit Erdalkalien bildet die Guajacol-4-sulfosäure in Wasser leicht lösliche primäre und in Wasser fast unlösliche basische Salze. Bleisalze: Das primäre Bleisalz ist in Wasser leicht löslich. Das einfach basische Salz entsteht als weisse Fällung bei Zugabe von Bleiacetat zu einer Lösung des primären Kaliumsalzes. Mehrfach basische Verbindungen wechselnder Zusammensetzung entstehen durch Zusatz von Bleiessig; sie variiren in ihrer

¹⁾ Dass diese in dem Arzneimittelhandel vorkommenden, alkalisch reagirenden Präparate keine einheitlichen Producte darstellen, ist leicht nachzuweisen durch Auslaugen mit kaltem Wasser, bis der Rückstand (primäres Kaliumsalz der Guajacol-4-sulfosäure) schwach sauer reagirt. Die alkalische, wässrige Lösung wird mit Salzsäure neutralisirt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, zeigt alle die Eigenschaften des primären Kaliumsalzes der Guajacol-5-sulfosäure.

²⁾ Pharm. Ztg. 1899, 13. ³⁾ Diese Berichte 14, 2017 [1881].

Zusammensetzung je nach der Basicität des angewandten Bleiessigs und sind alle in Wasser unlöslich.

Guajacol-5-sulfosäure

wurde aus dem entsprechenden 3-fach basischen Bleisalz durch Zersetzen mit Schwefelsäure dargestellt. Nach dem Entfernen von überschüssiger Schwefelsäure mit Barythydrat, wurde die Sulfosäure isolirt und gereinigt, wie es oben für Guajacol-4-sulfosäure angegeben ist. Die reine, wasserfreie Säure schmilzt bei 106—108°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen der isomeren asymmetrischen Säure gleich.

Das primäre Kaliumsalz krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser, entweder in feinen, seideglänzenden, zusammengefilzten Nadeln oder (nach Impfen) in grossen Krystalltafeln. Es lösen sich 65.8 Theile dieses Salzes in 100 Theilen Wasser von 20°. In siedendem Alkohol ist das Salz ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich, in Benzol und Aether unlöslich. Eisenchlorid giebt das Salz eine noch intensivere Blaufärbung als das der Guajacol-4-sulfosäure. Mit Bleiacetat entsteht keine Fällung, mit Bleisulfid entstehen basische Bleisalze wechselnder Zusammensetzung aus.

Sbst. (wasserfrei): 0.2906 g BaSO₄. — 0.3022 g Sbst.: 0.2888 g BaSO₄.

Ber. S 13.21. Gef. S 13.30, 13.12.

Die normalen basischen Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich.

ν-Guajacol-sulfosäure.

Die Darstellung dieser Säure durch Umlagerung bei ca. 125° der beiden asymmetrischen Guajacolsulfosäuren ist oben beschrieben.

Die Reindarstellung geschieht analog der Guajacol-4-sulfosäure über das Bleisalz.

Die wasserfreie Säure schmilzt bei 92° und stellt eine farblose Krystallmasse dar. Sie ist, wie die isomeren Säuren, sehr hygroskopisch, in Alkohol und Aceton leicht löslich, in Benzol und Aether fast unlöslich.

Das primäre Kaliumsalz stellt, aus Wasser umkrystallisirt, warzenförmige, von kleinen Krystallnadeln gebildete Aggregate dar. In Wasser von 20° löst sich das Salz in dem Verhältniss 22.5:100, in Alkohol ist es äusserst schwer, in Aether und Benzol fast unlöslich. Das Salz unterscheidet sich scharf von den entsprechenden Salzen der beiden asymmetrischen Säuren durch sein Verhalten gegenüber Diazolösungen und Eisenchlorid. Mit jenen kuppelt es nicht, mit diesem giebt es in neutraler Lösung eine intensive, dunkelgrüne Färbung. Bleiacetat giebt nach einiger Zeit, Bleiessig sofort weisse Fällung von basischen Bleisalzen wechselnder Basicität.

0.4938 g Sbst.: 0.5024 g BaSO₄. — 0.4966 g Sbst.: 0.5044 g BaSO₄.

Ber. S 13.21. Gef. S 13.97, 13.94.

**Veratrolsulfosäure aus den beiden asymmetrischen
Guajacolsulfosäuren.**

Je 24.2 g dieser Säuren wurden mit 20 pCt. Ueberschuss an Methyljodid und 50-procentiger Kalilauge in Methylalkohol bei 110° 3 Stunden in Röhren erhitzt. Der Inhalt dieser war nach dem Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt und wurde nach dem Absaugen durch Umkrystallisiren aus Alkohol von Kaliumjodid gereinigt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren stellt das Kaliumsalz der Veratrolsulfosäure in beiden Fällen kleine, farblose, Krystallwasser enthaltende, seidglänzende Krystallnadeln dar, deren Löslichkeit in Wasser und Alkohol mit einander genau übereinstimmt. 100 Theile Wasser von 20° lösen 28 Theile veratrolsulfosaures Kalium, 100 Th. Alkohol von gleicher Temperatur 0.3 Theile des Salzes. In heissem Alkohol ist es leicht löslich. Die Identität der beiden Salze ist ausserdem durch Darstellung der entsprechenden Chloride und Amide von Paul¹⁾ bestätigt worden.

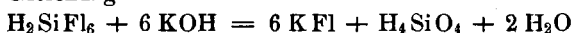
589. L. Schucht und W. Möller: Zur Analyse der Kieselfluorwasserstoffsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der »Merck'sche Guano- und Phosphat-
Werke, A.-G., Vienenburg.]

(Eingegangen am 22. October 1906.)

Auf S. 2609 der diesjährigen Berichte bringen N. Sahlbom und F. W. Hinrichsen einen Bericht über die Titration der Kieselfluorwasserstoffsäure. Wir haben hierüber längere Zeit gearbeitet, und unsere Methoden übertreffen durch ihre Einfachheit, Schnelligkeit und Genauigkeit alle anderen. Dieselben sind schon theilweise in der Zeitschrift f. angew. Chem. veröffentlicht (19, Heft 5), und wir bringen im Anschluss an obigen Bericht eine weitere Abhandlung darüber.

Nach Offermann soll Kieselfluorwasserstoffsäure mit Cochenille nach der Gleichung:



titriert werden und nach Weise mit Phenolphthaleïn nach:



Es ist nun aber gerade das Umgekehrte der Fall, bei Cochenille gilt Gleichung 2 und bei Phenolphthaleïn Gleichung 1. Im übrigen verhält sich Cochenille genau wie Methylorange; man bekommt keinen scharfen Endpunkt, es tritt auch hier immer wieder ein Rück-

¹⁾ Diese Berichte 39, 2773 [1906].