

Der aus letzterer Säure erhaltene Dinitro- β,γ -diphenyladipinsäurediäthylester krystallisirt in hellgelben Nadeln, die bei 169—172° schmelzen.

0.2296 g Subst.: 12.8 ccm N (18.5°, 765.5 mm).

$C_{22}H_{24}N_2O_8$. Ber. N 6.31. Gef. N 6.50.

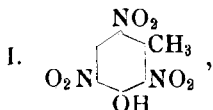
Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

654. W. Borsche und A. Heyde: Notiz über Methylpikraminsäure.

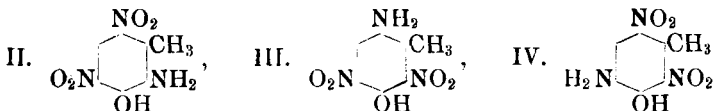
[Aus dem allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 26. November 1906.)

Wenn man Trinitro-*m*-kresol,



mit alkoholischem Schwefelammonium erhitzt, erhält man ein Monoamidodinitro-*m*-kresol [»Methylpikraminsäure«], das zuerst von Kellner und Beilstein¹⁾ dargestellt, später von Liebermann²⁾ und von Oppenheim und Emmerling³⁾ untersucht worden ist. Seine Constitution war aber bisher noch zweifelhaft, da von keinem dieser Autoren zwischen den drei für die Verbindung in Frage kommenden Formeln:



experimentell entschieden worden ist.

Gelegentlich unserer Studien über die aromatischen Purpursäuren haben wir nun ein sehr einfaches Verfahren aufgefunden, das diese Entscheidung zu treffen gestattet. Es beruht auf folgender Ueberlegung:

Purpursäuren bilden sich nur aus solchen 2,4- oder 2,6-Dinitrophenolen, in denen noch Wasserstoff benachbart einer zum Hydroxyl orthoständigen Nitrogruppe vorhanden ist. Von den drei möglichen Formeln für die Methylpikraminsäure genügen aber nur II und III

¹⁾ Ann. d. Chem. 128, 166 [1863]. ²⁾ Ann. d. Chem. 163, 104 [1872].

³⁾ Diese Berichte 9, 1094 [1876].

dieser Bedingung, in IV ist das für die Purpuratbildung wesentliche Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt. Ein Amidodinitro-*m*-kr. sol von dieser Constitution sollte also beim Erwärmen mit Cyankaliumlösung nicht verändert werden, während eine Verbindung der Formel II oder III unter diesen Umständen ein Purpurat liefern müsste.

Wir haben nun die Methylpikraminsäure in derselben Weise wie die Pikraminsäure¹⁾ mit Cyankalium behandelt, aber trotz verschiedener Wiederholung des Versuchs in keinem Fall Purpuratbildung beobachten können. Immer schied sich unter Blausäureentwicklung die Methylpikraminsäure in Form ihres Kaliumsalzes unverändert wieder aus:

7 g Methylpikraminsäure wurden in einem Becherglase mit 8 g pulverisirtem Cyankalium vermengt, 15 ccm Wasser hinzugefügt und das Ganze unter beständigem Umrühren einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei entwich reichlich Cyanwasserstoff und das Gemisch färbte sich dunkelroth. Nach dem Erkalten erstarrte es zu einem Brei von Krystallen, die zunächst aus verdünnter Cyankaliumlösung umkrystallisirt, dann in reinem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt wurden. Dabei schied sich ein brauner, krystallinischer Niederschlag aus, der aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmp. 156° herauskam und sich auch durch seinen Stickstoffgehalt als unveränderte Methylpikraminsäure erwies.

0.1634 g Sbst.: 30.2 ccm N (28°, 750 mm).

$C_7H_7O_5N_3$. Ber. N 19.76. Gef. N 20.02.

Demnach ist die Methylpikraminsäure der Formel IV entsprechend constituirt und als 1-Methyl-4-amido-2.6-dinitrophenol-3 aufzufassen.

655. Ludwig Paul:

Notiz über die 3- oder 6-Guajacolsulfosäure von Rising²⁾.

(Eingegangen am 24. November 1906.)

In meiner Publication über Guajacolmonosulfosäuren³⁾ habe ich den Nachweis erbracht, dass bei der Sulfurirung von Guajacol unter 100° die 4- und 5-Guajacolsulfosäure entstehen. Ueber die *p*-Guajacolsulfosäure von Barell⁴⁾, die bei der Sulfurirung bei 140–150° resultirt, habe ich damals, obgleich ich deren Beschaffenheit wohl ahnte, nichts erwähnen können, da ich den experimentellen Be-

¹⁾ Diese Berichte 38, 3938 [1905].

²⁾ Diese Berichte 39, 3685 [1906]. ³⁾ Diese Berichte 39, 2773 [1906].

⁴⁾ Pharm. Zeitung 1899, No. 13.