

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.

weis für die Richtigkeit meiner Vermuthung wegen Zeitmangels nicht anzutreten vermochte.

In seiner Arbeit will nun Adolf Rising diese *p*-Guajacolsulfosäure von Barell als eine 3- oder 6-Guajacolsulfosäure erkannt haben und stellt fest, dass sowohl die 4- als auch die 5-Guajacolsulfosäure beim längeren Erhitzen auf 125° in eine und dieselbe *v*-Verbindung übergehen. Daran knüpft er die Bemerkung, dass »wir hier vor einer Umlagerung einer Phenolsulfosäure stehen, die in umgekehrter Richtung geht, wie in den bis jetzt bekannten Fällen«. — Den Beweis für diese Behauptung sieht er durch eine Schwefelbestimmung seines in Frage kommenden *v* guajacolsulfosauren Kaliumsalzes erbracht, die 13.97 und 13.94 pCt. lieferte, obgleich sich für dasselbe nur 13.21 pCt. Schwefel berechnen. Mit Eisenchlorid ergab seine *v*-Verbindung eine tiefgrüne Färbung — also die typische Reaction auf Brenzcatechin, die bereits von Barth und M. von Schmidt¹⁾ auch für die 4-Brenzcatechinsulfosäure und ihre Salze angegeben wird. Thatsächlich stimmen die von Rising gefundenen Analysenzahlen sehr gut mit dem berechneten Werth für das Kaliumsalz der Brenzcatechinsulfosäure = 14.03 pCt. Schwefel überein. Dadurch wird ebenfalls darauf hingewiesen, dass die vermeintliche *v*-Guajacolsulfosäure und folglich auch die *p*-Guajacolsulfosäure von Barell als Brenzcatechinsulfosäure anzusprechen sind, und dass somit beim längeren Erhitzen der 4- und 5-Guajacolsulfosäure — also der *p* Verbindungen — auf 125° keine Umlagerung in die *o*-Säure eintritt, sondern dass einfach durch Abspaltung der Methylgruppe Brenzcatechinsulfosäure gebildet wird.

Die Richtigkeit der eben discutirten Erwägungen erbringe ich durch Ueberführung der sogenannten *v*-Guajacolsulfosäure (Rising) in das veratrolsulfosaure Kalium und durch Umwandlung desselben in das Chlorid und Amid, welche beiden Substanzen sich als identisch mit dem früher von mir aus 4- und 5-Guajacolsulfosäuren erhaltenen Veratrolsulfosäure-Chlorid und -Amid erwiesen. In Folge dessen kann, wie Rising irrtümlich annimmt, keine *o* Säure entstanden sein.

Die *v*-Guajacolsulfosäure habe ich genau nach den Angaben von Rising²⁾ dargestellt. — Das nicht weiter gereinigte Kaliumsalz wurde mit mehr als je 2 Mol. Aetzkali und Jodmethyl in das veratrolsulfosaure Kalium übergeführt. Die Reinigung desselben geschah nach meinen früheren Angaben³⁾, ebenso die Ueberführung in das Chlorid und Amid. Ersteres schmolz bei 76°, Letzteres bei 136°. Beide Sub-

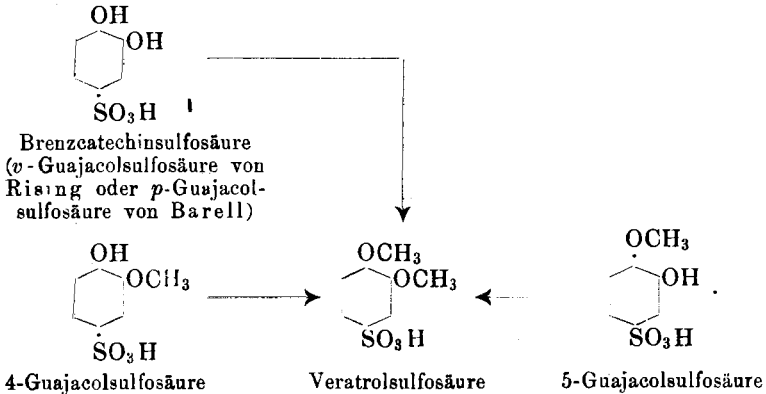
¹⁾ Diese Berichte 12, 1262 [1879].

²⁾ Diese Berichte 39, 3689 [1906].

³⁾ Diese Berichte 39, 2778 [1906].

stanzen zeigten somit dieselben Schmelzpunkte, wie ich sie für das Chlorid und Amid aus der 4- und 5-Guajacolsulfosäure und der aus Veratrol erhaltenen Säure angegeben habe; auch in ihren sonstigen Eigenschaften stimmten die erwähnten Präparate überein. Die Amide schmolzen, als Mischprobe untersucht, ebenfalls bei 136°.

Aus den eben angeführten Thatsachen geht die Identität der aus der *v.*, der 4- und 5-Guajacolsulfosäure entstandenen Veratrolsulfosäuren hervor:



Basel, Laboratorium der chemischen Fabrik F. Hoffmann-La Roche & Co.

656. J. Lewkowitsch: Zur Theorie des Verseifungsprocesses.

(Eingegangen am 15. November 1906.)

Im letzten Hefte der Berichte, S. 3466, veröffentlichte Marcusson einige Versuche, die seiner Ansicht nach gegen die von mir experimentell bewiesene, stufenartige Verseifung der Triglyceride der Fettsäure zu sprechen scheinen. Da ich in diesen Berichten (1900, S. 92) sowie in meiner »Chemischen Technologie und Analyse der Oele, Fette und Wachse«, Bd. I, S. 41, sowie im »Jahrbuch der Chemie« diesen Gegenstand ausführlich besprochen habe, kann meine Widerlegung kurz gefasst werden.

Marcusson begeht den logischen Fehler, partielle Verseifung mit stufenweise erfolgender Verseifung zusammenzuwerfen. Die von ihm in seinen ersten sieben Versuchen (Verseifung mit Hilfe von Natronlauge) gewählten Bedingungen sind gerade dazu angethan, die