

glänzenden Nadeln krystallisirt und als *p*-Methoxyphenyl-citraconamidsäure erkannt wurde. (Schmilzt unter Zersetzung bei 169°.) Wahrscheinlich ist sie eine der beiden folgenden Säuren:



Diese Säure ist identisch mit der, die man erhält durch Zusammenbringen von äquimolaren Mengen von Citraconsäureanhydrid und *p*-Anisidin in einer Mischung von Benzol und Aceton, oder auch durch Verseifung einer bestimmten Menge *p*-Methoxyphenylcitraconimid mit der berechneten Menge Kaliumalkoholat und darauffolgender Sättigung mit der entsprechenden Menge Salzsäure.

Nachdem ich auf diese Weise bewiesen habe, dass die violette Färbung, die das *p*-Methoxyphenylcitraconimid und andere ähnliche Imide liefern, von der Bildung eines Additionsproductes mit den Hydraten, Alkoholaten und Acetonaten der Alkali- und Erdalkali-Metallen abhängig ist, das sich mit Wasser bei Verwendung von *p*-Methoxyphenylcitraconimid in das Natriumsalz der *p*-Methoxyphenylcitraconamidsäure umwandelt, werde ich mich bemühen, in einer neuen Arbeit diese Producte rein darzustellen, um ihre interessante Zusammensetzung und Natur weiter zu erforschen.

Neapel, Februar 1906.

#### 453. Ludwig Paul: Ueber die Constitution der Guajacolmonosulfosäuren und eines Mononitro-guajacols.

(Eingegangen am 4. August 1906.)

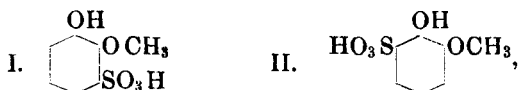
Die ersten Darsteller von Guajacolsulfosäuren waren Tiemann und Koppe<sup>1)</sup>. Sie haben zwar die zwei bei der Sulfurirung von Guajacol entstehenden Monosulfosäuren getrennt, jedoch weder sie näher charakterisirt, noch die Stellung der Sulfogruppen im Benzolkern bestimmt.

Mit der Constitutionsfrage der Guajacolsulfosäuren beschäftigte sich zuerst E. Barell<sup>2)</sup>. Derselbe nimmt an, dass bei der Sulfurirung von Guajacol mit gleichen Gewichtstheilen Schwefelsäure bei 70–80° nur eine Guajacolsulfosäure und zwar die Orthosäure ent-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 2019 [1881].

<sup>2)</sup> Pharmaceutische Zeitung 1899, No. 13. D.-R.-P. 109789, Kl. 12. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrication, Bd. V, 738.

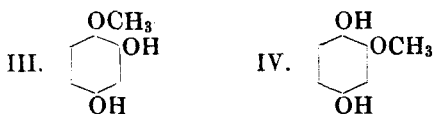
stehe. Diese seine Annahme basirt er darauf, dass bei der Kalis-  
schmelze dieser Säure ein Methyläther des Pyrogallols resultire.  
Darauf gestützt, discutirt er die beiden Formeln der *o*-Guajacol-  
sulfosäure:



und kommt zu dem Schlusse, dass die Formel II für seine Guajacol-  
sulfosäure die richtige sei, weil die Sulfogruppe in *o*-Stellung zum  
Hydroxyl sich begeben müsse.

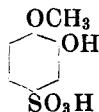
Nun versichern Herzig und Pollak <sup>1)</sup> aber, dass der von Hoff-  
mann-La Roche <sup>2)</sup> (Barell) erhaltene Pyrogallolmethyläther von  
dem von ihnen dargestellten Pyrogalloläther (1,2-Dioxy-3-methoxy-  
benzol) verschieden sei. Folglich sei die Formel II für die Guajacol-  
sulfosäure nicht richtig, und es bliebe nur die Formel I übrig. Aber  
auch der aus der nach dieser Formel constituirten Guajacolsulfosäure  
erhaltene Methyläther des Trioxybenzols kann von diesen Autoren  
nicht mit dem 1,3-Dioxy-2-methoxybenzol als identisch erklärt werden.  
Daher sei in der Substanz von Hoffmann-La Roche (Barell)  
überhaupt kein Pyrogallolderivat vorhanden.

Es bliebe nach Herzig und Pollak nur noch die Annahme  
übrig, dass aus dieser Guajacolsulfosäure ein Oxyhydrochinonderivat  
entstanden sei (III und IV):



Nach den vorliegenden Daten könne indess der von Hoffmann-  
La Roche (Barell) erhaltene Aether mit dem von Will <sup>3)</sup> beschrie-  
benen Aether IV nicht als identisch bezeichnet werden.

Es bleibe also für die erstere Verbindung nur mehr die Formel  
des noch nicht bekannten Monoäthers III und demzufolge auch für  
die Guajacolsulfosäure die entsprechende Stellung ( $\gamma$ ):



Diese Stellung der Sulfogruppe sei übrigens von vornherein weit  
wahrscheinlicher als die *o*-Stellung.

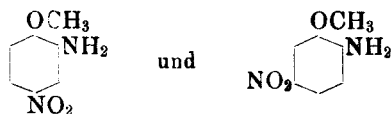
<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. **25**, 808 [1896]. Chem. Centralblatt **1904**, II, 1119.

<sup>2)</sup> Chem. Centralblatt **1900**, II, 459.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **21**, 606 [1888].

Nun folgt die chemische Fabrik von Heyden<sup>1)</sup> (Radebeul bei Dresden). Sie behauptet, dass bei der Sulfurirung von Guajacol unter 100° — am besten bei 30—60° — immer zwei Guajacolmonosulfosäuren entstehen und zwar eine Ortho- und eine Para-Säure; sie trennt die beiden Säuren mittels basischer Erdalkali- und Schwermetall-Salze von einander und giebt deren Reactionen an. Den Beweis, dass sie dabei wirklich eine *o*- und *p*-Guajacolsulfosäure erhalten hat, bleibt sie jedoch schuldig.

Die Annahme der chemischen Fabrik von Heyden, dass beim Sulfuriren von Guajacol eine *o*- und *p*-Säure entstehe, wäre entschieden richtig, wenn das Guajacol ein monosubstituirtes Benzol — das Phenol — wäre. Es ist jedoch ein bisubstituirtes Benzol, und hier wird der dritte neu eintretende Substituent von den beiden schon vorhandenen dirigirt. Dirigiren sie beide in eine Richtung, so entsteht nur ein neues Triderivat; so bildet sich z. B. bei der Nitrirung von *o*- oder *p*-Chlornitrobenzol nur ein Triderivat, weil die beiden Substituenten (Cl und NO<sub>2</sub>) verlangen, dass der neue Substituent in die *p*- resp. *o*-Stellung zum Chlor tritt. Dirigiren sie aber in verschiedene Richtungen, so entstehen zwei isomere Triderivate; so bilden sich z. B. bei der Nitrirung von *o*-Acetanisid zwei isomere Mononitroderivate neben einander. Die Acetaminogruppe verlangt, dass der neu eintretende Substituent in die *o*- oder *p*-Stellung zu derselben tritt; ebenso verlangt die Methoxygruppe die *o*- oder *p*-Stellung. Die eine *o* Stellung ist schon durch die andere Gruppe selbst besetzt. Folglich soll die Nitrogruppe einmal in Parastellung zur Acetamino-, das andere Mal zur Methoxy-Gruppe treten. Die chemische Fabrik von Thann und Mülhausen<sup>2)</sup> hat denn auch die beiden Nitro *o*-anisidine erhalten:



Beim Guajacol sind nun die Verhältnisse die gleichen. So war denn auch zu erwarten, dass bei der Sulfurirung von Guajacol zwei *p*-Monosulfosäuren entstehen würden, das eine Mal ist die Sulfo-Gruppe in der *p*-Stellung zur Hydroxy- und das andere Mal zur Methoxy-Gruppe zu erwarten.

<sup>1)</sup> Patentanmeldung C. 13820, Kl. 12q. »Verfahren zur Zerlegung der *o*- und *p*-Guajacolsulfosäuren«.

<sup>2)</sup> D.-R.-P. 98637, Kl. 12. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbencfabrication, Bd. V, 67.

Wie Herzig und Pollak zu der Annahme gelangt sind, dass beim Sulfuriren von Guajacol die 5-Stellung der Sulfogruppe die wahrscheinlichere sein sollte, ist aus den Substitutionsregeln nicht zu ersehen.

Meine oben angeführte Annahme muss jedoch auch für unseren Fall als richtig bewiesen werden.

Da die Kalischmelze für Constitutionsbestimmungen bekanntlich unzuverlässige Resultate liefert, weil leicht Umlagerungen eintreten, so wiederholte ich zunächst die schon von Tiemann und Koppe<sup>1)</sup> angestellten Versuche, mittels Ferrocyankalium oder Natriumformiat die getrennten Guajacolsulfosäuren in die entsprechenden Cyanide resp. die Salze der Carbonsäuren überzuführen. Bei der ersten Operation erhielt ich Guajacol zurück, bei der zweiten verkohlte Producte, die keine Carbonsäuren lieferten.

Nach dem Misslingen dieser Reactionen habe ich die Kaliumsalze der beiden nach der Patentanmeldung von Heyden getrennten Guajacolsulfosäuren, die als *o*- und *p*- bezeichnet werden, mittels Aetzkali und Methyljodid in die Kaliumsalze der Veratrolsulfosäuren übergeführt. Ist nun meine Vermuthung richtig, so müssen diese beiden Salze identisch sein.

Die nach der vollständig gleichen Methode dargestellten Kaliumsalze der Veratrolsulfosäuren gaben keine scharfen Schmelzpunkte. Deshalb musste ich dieselben in ein für Sulfosäuren charakteristisches Derivat überführen. Das sind nun ohne Zweifel die Sulfosäureamide. Die aus den beiden (*o*- und *p*-) Guajacolsulfosäuren dargestellten Veratrolsulfosäureamide erwiesen sich mit einander und mit dem aus Veratrol erhaltenen identisch und gaben genau denselben Schmelzpunkt wie das von Gaspari<sup>2)</sup> hergestellte Amid.

Aus der Identität dieser beiden Veratrolsäureamide muss der Schluss gezogen werden, dass bei der Sulfurirung von Guajacol entweder zwei *o*-Sulfosäuren oder zwei *p*-Säuren entstanden sind, denn sonst wäre die Identität der Veratrolsulfosäureamide nicht denkbar. Nach den früher dargelegten Erwägungen ist aber die *p*-Stellung weit wahrscheinlicher als die *o*-Stellung.

Um jedoch den Beweis der *p*-Stellung der Sulfogruppen in den Guajacomonosulfosäuren thatsächlich zu erbringen, bin ich folgendermaassen vorgegangen.

Nach der Methode von Cousin<sup>3)</sup> habe ich aus Guajacol das 4-Nitroguajacol darstellen wollen. Dasselbe erwies sich jedoch als

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 2020 [1881].

<sup>2)</sup> Gazzetta chim. ital. 26, II, 232. Diese Berichte 29, Ref. 1112 [1896].

<sup>3)</sup> Journ. Pharm. Chim. [6] 9, 276.

identisch mit demjenigen, das ich durch Diazotiren aus 1-Methoxy-2-amino-4-nitrobenzol erhalten habe. Diese letztere Verbindung wurde mittels Schwefelammonium (Cahours<sup>1)</sup>) aus dem Dinitroanisol von Willgerodt<sup>2)</sup> bereitet und ist von G. Freyss<sup>3)</sup> als *m*-Nitro-*o*-anisidin bewiesen worden. Deshalb steht auch in diesem sowie in dem von Cousin erhaltenen Nitroguajacol die Nitrogruppe in der 5-Stellung zur Hydroxylgruppe. Schon Peter Griess<sup>4)</sup> will dieses Nitroguajacol erhalten haben. Er hat Diazoamidonitranisol mit starker Salzsäure gekocht und der braunen Flüssigkeit mit Aether ein aromatisch riechendes Oel entzogen, das nach seiner Meinung Nitro-oxyanisol sein könnte.

Aus dem 5-Nitroguajacol stellte ich das 1-Aethoxy 2-methoxy-5-nitrobenzol dar, das mit der  $\beta$ -Verbindung des Nitrobenzocatechin-methyläthyläthers von Wisinger<sup>5)</sup> identisch ist. Das 1-Aethoxy-2-methoxy-5-nitrobenzol wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt und die entzinnete, salzsaure Base nach den Angaben von Wisinger in das schwefelsaure Salz übergeführt. Dieses wurde nach der Gattermann'schen Methode<sup>6)</sup> in die Sulfinsäure umgewandelt. Die 1-Aethoxy-2-methoxy-5-benzolsulfinsäure wurde als Kaliumsalz mittelst Wasserstoffsperoxyd zum sulfosauren Kalium oxydirt. Das Letztere ergab sodann das entsprechende Chlorid und Amid.

Aus dem *o*-guajacolsulfosauren Kalium (Heyden) wurde mittelst Aetzkali und Aethyljodid das äthoxymethoxybenzolsulfosaure Kalium dargestellt und dieses in das Chlorid und Amid übergeführt. Dabei erwies sich das auf diese Art dargestellte Sulfosäureamid mit dem aus 5 Nitro-1-äthoxy-2-methoxybenzol erhaltenen als identisch. Folglich ist auch dieses dasselbe 1-Aethoxy-2-methoxy-5-benzolsulfosäureamid. Demnach steht in der »*o*-Guajacolsulfosäure (Heyden)« die Sulfogruppe nicht in der *o*-, sondern in der *m*-Stellung zur Hydroxylgruppe.

Aus dieser Thatsache und daraus, dass die Veratrolsulfosäureamide aus *o*- und *p*-guajacolsulfosaurem Kalium identisch sind, folgt, dass in der *p* Guajacolsulfosäure die Sulfogruppe wirklich in der *p*-Stellung zur Hydroxylgruppe steht.

Damit ist nun endgültig bewiesen worden, dass bei der Sulfurierung von Guajacol unter 100° eine Meta- und eine Para Säure entstehen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 74, 301 [1850].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 12, 763 [1879].

<sup>3)</sup> Chem. Centralblatt 1901, I, 739.

<sup>4)</sup> Kekulé, Lehrbuch der organ. Chem. 3, 82.

<sup>5)</sup> Monatsh. für Chem. 21, 1007 [1900].

<sup>6)</sup> Diese Berichte 32, 1136 [1899].

## Experimenteller Theil.

## Veratrolsulfosaures Kalium aus Veratrol.

Gleiche Gewichtstheile Veratrol und concentrirte Schwefelsäure wurden auf dem Wasserbade bei 70—80° 24 Stunden lang erwärmt. Zu dem Reaktionsgemisch wurde die doppelte Menge Wasser hinzugegeben und mit Kaliumcarbonatlösung neutralisirt. Theilweise scheidet sich dabei das Kaliumsalz aus. Das Ganze wird jedoch auf dem Wasserbade eingedampft und darauf der Rückstand mit Alkohol extrahirt, worin das veratrolsulfosaure Kalium in der Wärme ziemlich löslich ist. In Wasser und Eisessig ist dasselbe sehr leicht löslich. Aus Alkohol krystallisirt es in weissen, derben Nadeln, die  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser enthalten. Es schmilzt gegen 300° unter Zersetzung.

1.3442 g Sbst.: 0.1297 g  $H_2O$ .

$C_9H_{11}O_5SK + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Ber.  $H_2O$  9.09. Gef.  $H_2O$  8.98.

Veratrolsulfosaures Kalium aus dem *o*-guajacolsulfosauren Kalium (Heyden).

50 g *o*-guajacolsulfosaures Kalium wurden mit etwas mehr als der theoretischen Menge Aetzkali und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Sobald neutrale Reaction eingetreten ist, wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand in Wasser aufgelöst. Darauf wird in die Lösung zur Entfernung von Jod schweflige Säure unter Zusatz von Kupfersulfatlösung eingeleitet. Das abgeschiedene Kupferjodür wird abgesaugt und die saure Lösung mit Kaliumcarbonatlösung neutralisirt. Dadurch wird das Kupfer von überschüssig angewandtem Kupfersulfat als Carbonat gefällt. In der Flüssigkeit bleiben Kaliumsulfat und veratrolsulfosaures Kalium. Die Lösung wird bis zur Trockne eingedampft und das veratrolsulfosaure Kalium mit Alkohol extrahirt. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Blutkohle wird dasselbe rein erhalten. Es zeigt dieselben Eigenschaften wie das vorige.

Veratrolsulfosaures Kalium aus *p*-guajacolsulfosaurem Kalium (Heyden).

Die Darstellung erfolgt unter Anwendung von *p*-guajacolsulfosaurem Kalium ganz analog wie vorhin. Auch hierbei resultirt dasselbe veratrolsulfosaure Kalium.

Alle drei, aus verschiedenen Ausgangsmaterialien dargestellten Präparate gaben dasselbe

## Veratrolsulfosäurechlorid.

50 g veratrolsulfosaures Kalium werden mit 60 g Phosphorpentachlorid in einer Reibschale verrieben, wobei das Reaktionsgemisch

anfangs sich verflüssigt, um später fest zu werden. Nach Beendigung der Reaction wird dem Gemisch das Chlorid mit Aether entzogen, der Letztere abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Dabei scheidet sich das Chlorid als feste Masse ab. Dasselbe ist in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich und giebt aus Aether Nadeln, die bei 76° schmelzen.

0.2815 g Sbst.: 0.1710 g AgCl.

$C_8H_9O_4SCl$ . Ber. Cl 15.02. Gef. Cl 15.02.

#### Veratrolsulfosäureamid.

Das mit Wasser versetzte und abfiltrirte Chlorid wird mit Alkohol und wässrigem Ammoniak versetzt, wobei eine Erwärmung eintritt. Nach halbstündigem Stehen wird die Reaktionsflüssigkeit eingedampft. Das zurückbleibende Amid wird aus Wasser unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisirt. Es scheidet sich beim Erkalten in langen, weissen Nadeln ab, die den Schmelzpunkt von 136° zeigen.

Zu bemerken ist hierbei, dass das aus den drei verschiedenen Ausgangsmaterialien dargestellte Veratrolsulfosäureamid denselben schon von Gaspari<sup>1)</sup> angegebenen Schmelzpunkt zeigt. Mithin sind die drei oben angeführten Präparate von veratrolsulfosaurem Kalium identisch.

#### 5-Nitro-guajacol.

100 g Acetylguajacol werden in 100 g Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung werden 150 g rauchende Salpetersäure in 150 g Eisessig hinzugegeben. Bald tritt eine sehr heftige Reaction ein. Sobald dieselbe nachgelassen hat, wird die dunkelroth gefärbte Flüssigkeit in viel Wasser unter Umrühren gegossen. Der ausgeschiedene Niederschlag wird abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 101°.

Dieses Acetylnitroguajacol wird mit verdünnter Natronlauge versetzt und auf dem Wasserbade etwa eine Stunde digerirt. Darauf wird filtrirt und das Filtrat mit Mineralsäure sauer gemacht, wobei das 5-Nitroguajacol sich ausscheidet. Dasselbe kann aus Alkohol, Wasser oder Chloroform umkrystallisirt werden. Schmp. 104°.

Dieses Nitroguajacol ist identisch mit dem nach der folgenden Methode dargestellten, woraus auch die Stellung der Nitrogruppe zur Hydroxylgruppe ersichtlich ist.

25 g des nach der Darstellungsweise von Cahours aus Dinitroanisol dargestellten und bei 117—118° schmelzenden 4-Nitro-*o*-anisidins werden in 50 g concentrirter Schwefelsäure und 200 g Wasser unter Erwärmen gelöst. Darauf wird die schwefelsaure Lösung bis auf 5° abgekühlt und der Krystallbrei allmählich mit 10.5 g Natrium-

<sup>1)</sup> Gaz. chim. ital. 26, II, 232.

nitrit in 50 g Wasser versetzt. Die entstandene, sehr beständige Diazolösung wird in eine heisse, concentrirte Lösung von 200 g Kupfersulfat einfließen gelassen. Die Flüssigkeit trübt sich dabei; oben schwimmt bald ein dunkelrothes, schmieriges Oel, von dem heiss abfiltrirt wird. Nach dem Erkalten scheidet sich im Filtrat das 5-Nitroguajacol in zarten, hellen Nadeln ab. Der Schmelzpunkt des umkrystallisirten 5-Nitroguajacols liegt bei 104°.

0.296 g Sbst.: 23 ccm N (28°, 740 mm).

$C_7H_7O_4N$ . Ber. N 8.28. Gef. N 8.40.

Diese beiden Nitroguajacole liefern das

#### 1-Aethoxy-2-methoxy-5-nitrobenzol.

1 Mol. Nitroguajacol wurde in äthylalkoholischer Lösung mit 1 Mol. Aetzkali versetzt und 5 Stunden mit etwas mehr als 1 Mol. Jodäthyl am Rückfluss digerirt. Nach dem Einengen des Alkohols wurde das Reactionsproduct mit Wasser versetzt, wobei sich der gebildete Nitrobrenzcatechin-methyläthyläther ausschied. Der Niederschlag wurde abgesaugt, anfangs mit verdünnter Natronlauge und dann mit viel Wasser gewaschen, um das unveränderte Nitroguajacol zu entfernen. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt er bei 101–102° und ist also mit der  $\beta$ -Verbindung des Nitrobrenzcatechinmethyläthers von Wisinger<sup>1)</sup> identisch.

0.302 g Sbst.: 21 ccm N (28°, 738 mm).

$C_9H_{11}O_4N$ . Ber. N 7.11. Gef. N 7.40.

#### 1-Aethoxy-2-methoxy-5-benzolsulfosäurechlorid.

Die Reduction des 1-Aethoxy-2-methoxy-5-nitrobenzols geschah nach den Angaben von Wisinger; ebenso die Ueberführung des salzsäuren in das schwefelsaure Salz.

40 g des schwefelsauren 1-Aethoxy-2-methoxy-5-aminobenzols wurden mit 100 g concentrirter Schwefelsäure und 230 g Wasser versetzt und bei 0–5° mit 10 g Natriumnitrit diazotirt. In die Diazolösung wurden etwa 40 g schweflige Säure eingeleitet und unter beständigem Rühren (mit einem Rührwerk) feuchte Kupferpaste (ca. 125 g) hinzugefügt. Darauf wurde sowohl der Niederschlag, als auch die Flüssigkeit ausgeäthert, der Aether verdunstet, der Rückstand mit Wasser versetzt, mit Kaliumcarbonatlösung neutralisirt und behufs Ueberführung der Sulfinsäure in die Sulfosäure mit 300 g Wasserstoff-superoxydlösung bis zur Trockne eingedampft.

10 g des getrockneten, nicht weiter gereinigten Kaliumsalzes wurden mit 15 g Phosphorpentachlorid verrieben und das entstandene

<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. 21, 1007 [1900].



Chlorid mit Aether extrahirt. Darauf wurde der Letztere abdestillirt und das in der Wärme ölige Residuum mit Wasser versetzt, wobei das Chlorid als feste Masse sich absetzte. Aus Aether umkrystallisirt, liefert es weisse Nadelchen, die bei 102—103° schmelzen.

0.1685 g Sbst.: 0.0975 g AgCl.

$C_9H_{11}O_4SCl$ . Ber. Cl 14.17. Gef. Cl 14.3.

#### 1-Aethoxy-2-methoxy-5-benzolsulfosäureamid.

10 g 1-Aethoxy-2-methoxy-5-benzolsulfosäurechlorid wurden mit Alkohol und wässrigem Ammoniak versetzt und eine Stunde stehen gelassen. Darauf wird das Reactionsproduct bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in heissem Wasser gelöst, mit Blutkohle versetzt und abfiltrirt. Beim Erkalten scheiden sich weisse Nadelchen ab, die bei 166° schmelzen.

0.2185 g Sbst.: 12 ccm N (30°, 740 mm).

$C_9H_{13}SO_4N$ . Ber. N 6.06. Gef. N 6.18.

#### Aethoxy-methoxy-benzolsulfosäurechlorid

aus *o*-guajacolsulfosaurem Kalium (Heyden).

50 g *o*-guajacolsulfosaures Kalium werden mit etwas mehr als der theoretischen Menge Aetzkali und Aethyljodid in äthylalkoholischer Lösung 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die weitere Reinigung des entstandenen Productes geschah wie bei der analogen Darstellung des veratrolsulfosauren Kaliums.

Die Darstellung des Chlorides aus dem entstandenen äthoxy-methoxybenzolsulfosauren Kalium wurde wie im vorhergehenden Falle bewerkstelligt. Das aus Aether umkrystallisirte Chlorid zeigte denselben Schmelzpunkt und dieselben sonstigen Eigenschaften wie das vorhergehende. Es ist folglich das 1-Aethoxy-2-methoxy-5-benzolsulfosäurechlorid.

Die Darstellung des entsprechenden Amids erfolgt genau wie im vorigen Falle. Auch dieses zeigt denselben Schmelzpunkt wie das nach der anderen Methode dargestellte. Es ist also das 1-Aethoxy-2-methoxy-5-benzolsulfosäureamid.

Damit ist denn auch bewiesen, dass im »*o*-guajacolsulfosauren Kalium (Heyden)« die Sulfogruppe in der *m*- und nicht in der *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe steht.

#### 1-Aethoxy-2-methoxy-4-benzolsulfosäureamid

wird aus *p*-guajacolsulfosaurem Kalium (Heyden) ebenso dargestellt wie das 1-Aethoxy-2-methoxy-5-benzolsulfosäureamid.

Das Chlorid schmilzt bei  $72^{\circ}$  und bildet gelbliche Nadeln. Es geht bei der Behandlung mit alkoholischem Ammoniak in das Amid über. Das 1-Aethoxy-2-methoxy-4-benzolsulfosäureamid bildet, aus Wasser umkrystallisirt, weisse, verfilzte Nadeln, die bei  $192^{\circ}$  schmelzen.

0.246 g Subst.: 14.8 ccm N ( $31^{\circ}$ , 741 mm).

$C_9H_{18}O_4JN$ . Ber. N 6.06. Gef. N 6.35.

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

#### 454. Walter Peters: Ueber Reactionen bei tiefer Temperatur.

[I. Mittheilung: Cyanide.]

(Eingegangen am 6. August 1906.)

Angeregt durch Vorländer's Untersuchungen über Salzsäureadditionen an ungesättigte Ketone bei tiefen Temperaturen<sup>1)</sup> und die auch durch andere Arbeiten gefundene Regel, dass die Affinität in der Kälte zunimmt, unternahm ich es, das Verhalten organischer Basen gegen Blausäure bei der Temperatur des Aether-Kohlensäure-Gemisches zu studiren.

Die aromatischen Amine, die Phosphine<sup>2)</sup>, Pyrrol, Methylketol, Pyridin, Chinolin, Chinin, Morphin, erwiesen sich als indifferent, solche dagegen, deren Dissociationsconstante 0.047 oder grösser ist (Propylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, Dimethylhydrazin, Pentamethylen-diamin, Piperidin, Coniin) gingen mit Cyanwaasserstoff Verbindungen ein, die sich alle schon unter  $0^{\circ}$  zersetzten. Der Umstand, dass Blausäure in einer Lösung von Triäthylamin einen Niederschlag, in einer von Tripropylamin dagegen keine Fällung hervorruft, dürfte auf verschiedene Löslichkeit der gebildeten Cyanide zurückzuführen sein.

Die Art der Darstellung war bei allen Cyaniden dieselbe. Ich löste 0.5 g (1 Mol.) der Base in ca. 10 ccm absolutem Aether, etwas mehr als 1 Mol. Blausäure in derselben Menge Lösungsmittel, kühlte beide Lösungen auf  $-70^{\circ}$  ab und goss sie danach zusammen. Den ausfallenden Niederschlag rührte ich um und goss ihn sammt dem Lösungsmittel, ohne vorher zu filtriren, auf eine Thonplatte, die auf einem Glasdreifuss über flüssiger Luft in einer versilberten Dewar'schen Schale stand und den Aether in  $\frac{1}{2}$ —2 Stunden vollständig aufzog.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 1647 [1904].

<sup>2)</sup> Die Hofmann'schen Angaben (diese Berichte 4, 430 [1871]), die ich bei dieser Gelegenheit nacharbeitete, kann ich vollinhaltlich bestätigen.