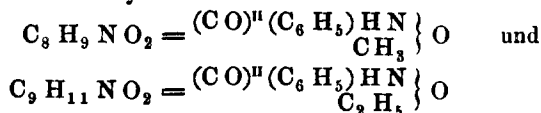


bilden, die ich wegen der Schwierigkeit, sie in größerer Menge zu erhalten, nur unvollkommen untersuchen konnte. Ich hatte sie gleichwohl auf Grund einiger Annäherungsanalysen als das Phenylurethan der Methyl- und Aethylreihe



angesprochen.

Irgendwelche Zweifel über die Natur dieser Verbindungen, welche noch hätten geblieben sein können, sind durch die im vorhergehenden beschriebenen Versuche gelöst.

#### 47. A. Kekulé: Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

I. Ueber eine neue Darstellungsweise des Cymols aus Campher und ein Oxyderivat des Cymols. Von Dr. R. Pott.

Um über die Constitution des Camphers neue Anhaltspunkte zu gewinnen, schien es von Interesse, die dem Campher entsprechenden Schwefelverbindungen darzustellen und zu untersuchen. Da nun die durch Einwirkung des Campherchlorids ( $\text{C}_{10} \text{H}_{16} \text{Cl}_2$ ) auf Schwefelwasserstoffkalium und auf Schwefelkalium entstehenden Producte bis jetzt nicht rein erhalten werden konnten, so wurde die Einwirkung von Phosphorsulfid auf Campher versucht. Es zeigte sich, daß so kein schwefelhaltiger Abkömmling des Camphers gebildet wird, daß vielmehr, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, reichliche Mengen von Cymol überdestilliren. Da der so erhaltene Kohlenwasserstoff, nach vorhergegangener Behandlung mit Kalilauge, fast vollständig zwischen  $175$ — $178^\circ$  überdestillirt, so scheint die angegebene Reaction eine zweckmäßige Methode zur Darstellung des Cymols aus Campher abzugeben.

Die Identität des mittelst Phosphorsulfid dargestellten Cymols mit dem durch andere Reagentien aus Campher bereiteten Cymol wurde durch Bestimmung des Siedepunkts, durch Analyse und außerdem durch das Aussehen und die Zusammensetzung des cymolsulfosauren Baryts festgestellt.

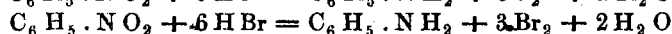
Wird cymolsulfosaures Kali (1 Th.) mit Kalihydrat (2 Th.) geschmolzen, das Product in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und mit Wasserdampf destillirt, so geht ein gelbliches, etwas dickflüssiges Oel über, welches bei der Rectification fast vollständig bei  $230^\circ$  überdestillirt. Die durch die Analyse gefundenen Werthe führen

zu der Formel:  $C_{10}H_{14}O$ , aber das so dargestellte Oxycymol weicht in seinen Eigenschaften von dem seither bekannten Thymol ab; es scheint mit demselben nur isomer, aber nicht identisch zu sein. Es ist flüssig, und konnte weder durch längeres Abkühlen noch dadurch zum Krystallisiren gebracht werden, dafs Krystalle des gewöhnlichen Thymols eingetragen wurden. Auch gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich verschieden, es wird nur langsam und unvollständig in eine Sulfosäure übergeführt, deren wasserfreies Barytsalz in schönen Nadeln krystallisirt.

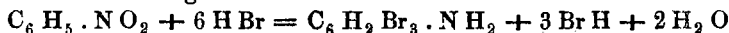
## II. Ueber die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Nitrobenzol. Von H. Baumhauer.

Jodwasserstoff reducirt bekanntlich die Nitrosubstitutionsproducte zu Amidoderivaten; aus Nitrobenzol entsteht bei etwa  $104^{\circ}$  Anilin. Veranlaßt durch Hrn. Dr. Glaser wurde statt des Jodwasserstoffs der weniger zersetzbare Bromwasserstoff angewandt, in der Hoffnung, dafs so vielleicht das Product einer weniger weit gehenden Reduction, also etwa ein Nitrosokörper, würde erhalten werden können.

Der Versuch lehrte, dafs Nitrobenzol von einer gesättigten wässrigen Lösung von Bromwasserstoff bei etwa  $185-190^{\circ}$  zersetzt wird. Es entsteht dabei wesentlich Dibromanilin und Tribromanilin, die leicht nach den bekannten Methoden getrennt werden können. Der Bromwasserstoff wirkt also, wenn auch erst bei höherer Temperatur, ganz in derselben Weise reducirend auf Nitrobenzol wie der Jodwasserstoff.



Da aber das freiwerdende Brom auf Anilinsalze substituierend einwirkt (was bei Jod nicht der Fall ist), so werden, statt des Anilins, Substitutionsproducte dieser Base erhalten. Wenn die Reaction ganz glatt verlief und wenn alles Brom verbraucht würde, so würde nur Tribromanilin gebildet werden:



Auch die Chlorwasserstoffsäure wirkt bei  $200-230^{\circ}$  auf Nitrobenzol ein; nach längerem Erhitzen setzen sich farblose Octaeder und Würfel ab. Die Untersuchung der so erzeugten Producte ist indessen noch nicht beendigt.

## III. Ueber einige Reactionen der bromsalpetrigen Säure. Von L. de Koninck.

Die Reactionen, über welche hier kurz berichtet werden soll, wurden auf Veranlassung von Hrn. Dr. Glaser ausgeführt; zunächst in der Absicht, zu versuchen, ob vermittelt der bromsalpetrigen Säure (NOBr) vielleicht Nitrosokörper würden erhalten werden können.

Die bromsalpetrige Säure wurde, nach Landolt's Angaben, durch Sättigen von auf etwa  $-10^{\circ}$  abgekühlten Brom mit Stickoxydgas dargestellt.

Die bromsalpetrige Säure könnte zunächst durch doppelten Austausch Nitrososubstitutionsproducte erzeugen; es ist indessen bis jetzt nicht gelungen, Reactionen der Art zu verwirklichen. Sie könnte sich dann weiter, ähnlich wie Bromwasserstoff, mit gewissen wasserstoffärmeren Substanzen vereinigen; die schon begonnenen Versuche lassen hoffen, daß so bromhaltige Nitrosoderivate erhalten werden können.

Eine glatt verlaufende Reaction der bromsalpetrigen Säure wurde bis jetzt nur bei einer Körpergruppe beobachtet, bei den Amidoderivaten. Dabei findet jedoch, wie zu erwarten stand, eine ganz andere Art von Einwirkung statt; die bromsalpetrige Säure wirkt genau wie salpetrige Säure; aus den Amidoderivaten entstehen Diazokörper.

Läßt man z. B. bromsalpetrige Säure, unter Abkühlen, auf in Wasser zertheiltes salpetersaures Anilin einwirken, so wird ein Salz des Diazobenzols gebildet, aus welchem leicht krystallisirtes schwefelsaures Diazobenzol mit allen für diesen Körper charakteristischen Eigenschaften erhalten werden kann. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Anilin mit in Alkohol gelöster bromsalpetriger Säure, so wird krystallisirbares Diazoamidobenzol erzeugt, welches dann weiter in das durch sein salzsaures Salz so wohl charakterisirte Amidoazobenzol umgewandelt werden kann.

Diese Reactionen zeigen, daß die bromsalpetrige Säure als das der salpetrigen Säure entsprechende Bromid angesehen werden kann, eine Annahme, mit der auch die übrigen Eigenschaften dieses Salpetrigsäurebromids übereinstimmen. Es liefert z. B. mit Kalilösung Bromkalium und salpetrigsäures Salz, und es greift Quecksilberoxyd schon in der Kälte an, indem, neben Quecksilberbromid, Salpetrigsäureanhydrid gebildet wird.

## Correspondenzen.

### 48. Ch. Friedel, aus Paris am 20. März.

Die Sitzung der Akademie vom 15. laufenden Monats bot nur wenige chemische Abhandlungen. Hr. Chancel überreichte durch Hrn. Cahours eine Notiz über den Gährungspropylalkohol. Die Einzelheiten dieser Arbeit sind in der Sitzung nicht mitgetheilt worden, sondern nur das allgemeine Resultat, welches mit dem von Hrn. Fittig und Hrn. Jsidor Pierre angegebenen, vollständig übereinstimmt, daß nämlich dieser Alkohol das wahre Homologe des Aethylalkohols ist.