

litem Alkohol wurde gleichfalls ein bromhaltiges organisches Acetat erhalten.

Nach dem Gesagten lässt es sich nicht bezweifeln, dass wir das Brombenzylbromid und Brombenzylacetat auch der Ortho- und der Metareihe in Händen gehabt haben, obwohl noch nicht hinreichend rein, um die Verbindungen der Analyse zu unterwerfen.

Vor mehr als Jahresfrist hat der Eine von uns versucht, durch Reduction des schönkrystallisirten Nitrobenzylsulfoeyanats eine entsprechende Amidoverbindung zu erhalten; die Ergebnisse waren aber nicht einladender als diejenigen der Reductionsversuche, welche Beilstein und Kuhlberg¹⁾ mit dem Nitrobenzylacetat angestellt haben. Behandelt man aber den Dampf siedenden Paratoluidins mit Bromdämpfen, so wird neben viel Toluidinbromhydrat das bromwasserstoffsäure Salz eines bromhaltigen Toluidins erhalten. Auch diese Substanz bedarf noch einer genaueren Untersuchung, welche wir uns bestreben werden, der Gesellschaft bald in vollendeterer Form vorzulegen. Wir beabsichtigen auch den drei Bromverbindungen des Brombenzyls entsprechende Amidoverbindungen, sowie die bromreicheren Derivate der Monobromsubstitute in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen.

Laboratorium für organische Chemie, Harvard University Cambridge, Mass. U. S., Nov. 22. 1875.

484. Rud. Biedermann: Ueber Oxymerkaptane.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXVI.)

(Eingegangen am 21. December.)

Verbindungen, welche neben der Hydroxylgruppe noch die Sulfonylgruppe enthalten, sind bislang noch nicht dargestellt worden. Bei den Versuchen, die ich seit längerer Zeit gelegentlich angestellt habe, um derartige Körper, die aus mehr als einem Grunde Interesse darbieten, zu erhalten, begegnete ich mannichfachen Schwierigkeiten; die Körper selbst scheinen leicht zersetzbar zu sein.

Ich will nicht alle die Wege beschreiben, die ich eingeschlagen habe, um in das Phenol die SH-Gruppe, in das Phenylmerkaptan die OH-Gruppe einzuführen, auf denen ich aber keiner glatten Reaction begegnete. Schliesslich versuchte ich das Chlorid einer Amidosulfosäure zu reduciren. In dem Reductionsprodukt braucht dann nur noch die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt zu werden.

Die Sulfanilsäure eignet sich nicht zu diesem Zweck. Die freie Säure sowohl, wie ihre Salze erleiden bei der Behandlung mit Phos-

¹⁾ Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 147, 341.

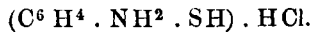
phorchlorid eine tief eingreifende Zersetzung. Nur unter ganz besonderen Vorsichtsmaassregeln — Arbeiten mit ätherischer Lösung — gelingt es, kleine Mengen des Sulfanilsäurechlorids zu bilden.

Weit leichter entsteht das Chlorid der Nitrobenzolsulfosäure, welche durch lang dauernde Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Nitrobenzol erhalten wurde¹⁾. Ich habe gleich das bei der Darstellung der Säure erhaltene Bariumsalz mit PCl_5 zersetzt. Die berechneten Mengen beider Körper wurden in einer Schale zusammengerieben, wobei unter Anwendung gelinder Wärme alsbald heftige Salzsäureentwicklung eintritt und das Gemisch sich verflüssigt. Wird die Reaction zu heftig, so kann der Fall leicht eintreten, dass die ganze Masse plötzlich verkohlt. Nach Beendigung der Reaction wird die wieder fest gewordene Masse mit Wasser behandelt und das zurückbleibende feste Chlorid aus Aether umkrystallisirt. So erhielt ich es leicht in schönen, glasglänzenden Prismen. Die Eigenschaften des Körpers stimmten im Ganzen mit den Angaben der HH. Glutz und Schrank²⁾ überein. Der Schmelzpunkt liegt bei 64° (weit unter 100° ; Glutz und Schrank).

Mit wässrigem Ammoniak zersetzt das Chlorid sich leicht und bildet einen weissen, gut krystallisirenden Körper, das Nitrobenzolsulfamid, $\text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{NO}^2 \cdot \text{SO}^2\text{NH}^2$, vom Schmelzpunkt 162° .

	Theorie.	Versuch.
C	35.64	35.69
H	2.98	3.42

Durch Einwirkung von Anilin entsteht ein Anilid, das aber nicht analysirt wurde. Zinn und Salzsäure wirken heftig auf das Chlorid ein. Nach Beendigung der Reaction und Entfernung des Zinns aus dem schön krystallisirenden Zinndoppelsalz erhält man beim Eindampfen Krystalle des salzsauren Amidophenylmerkaptans



Dieser Körper ist ebenfalls von den HHrn. Glutz und Schrank schon kurz beschrieben worden und bleibt nur wenig hinzuzufügen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Theorie.		Versuch.
C^6	72	44.58	44.89
H^8	8	4.95	5.02
S	32	19.82	20.03
N	14	8.66	9.47
Cl	35.5	21.98	21.13

Das salzsaure Salz ist unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Es krystallisirt aus seinen Lösungsmitteln in war-

¹⁾ Schmidt, Ann. d. Chem. u. Pharm. CXX, 163.

²⁾ Glutz u. Schrank, J. f. prakt. Chem. N. F. Bd. II. (1870), S. 223.

B. Schaal¹⁾ beschrieben worden ist. Ebenso wie es bei der Sulfanilsäure der Fall ist, so wirkt auch auf die Naphtylaminsäure Phosphor-pentachlorid nicht in glatter Weise ein. Wir mussten daher auf die Nitronaphtalinsulfosäure zurückgreifen. Da uns nur wenige Angaben Laurent's über die Nitronaphtalinsulfosäuren vorlagen, so schien uns ein eingehendes Studium derselben geboten; zunächst war der Vergleich der aus Nitronaphtalin durch Behandlung mit Schwefelsäure erhaltenen Säure mit der aus Naphtalinsulfosäure durch Nitriren gewonnenen durchzuführen. Während wir mit diesen Arbeiten beschäftigt sind, erscheint im letzten Heft des *Bulletin de la Société chimique de Paris* eine Abhandlung des Hrn. Clève²⁾, welche in erschöpfender Weise die Nitronaphtalinsulfosäure und ihre Derivate behandelt. Wir brauchen nun natürlich die Ermittlung der Eigenschaften und Structurverhältnisse dieser Säuren nicht weiter zu erforschen, möchten uns aber vorbehalten — und dass ist der Zweck dieser Zeilen — das Studium des Nitronaphtalinsulfosäurechlorids, welches von der aus Nitronaphtalin und rauchender Schwefelsäure gebildeten Säure gewonnen ist, und dessen Eigenschaften in allen Punkten mit der von Hrn. Clève beschriebenen α -Verbindung übereinstimmen, in der oben angedeuteten Richtung weiter fortzusetzen.

485. Rud. Biedermann: Notiz über Gaultherylen.

(Eingegangen am 21. December.)

Bei Gelegenheit der Verarbeitung eines besonders dunkel gefärbten Gaultheriaöls erhielt ich eine verhältnissmässig nicht unbedeutliche Menge Gaultherylen, wodurch ich veranlasst war, dieses Terpen einer Prüfung zu unterziehen.

Es liegt über das Gaultherylen nur eine kurze Angabe von Hrn. Cahours³⁾ vor, der ihm die Formel $C^{10}H^{16}$ gegeben hat.

Ich trennte das Gaultherylen vom Wasser durch Abheben des leichtern Kohlenwasserstoffs, trocknete es mit Chlorcalcium und unterwarf es der fractionirten Destillation, zuletzt über metallischem Natrium. Während ein beträchtlicher theerartiger Rückstand blieb, zeigte das Destillat bald einen constanten Siedepunkt von 160° . Es ist, in Uebereinstimmung mit der Beschreibung des Hrn. Cahours, ein farbloses, leicht bewegliches Oel von nicht unangenehmem Geruch, der durchaus verschieden von dem des Terpentinsöls ist. Die Analyse ergab

¹⁾ E. Schmidt und Schaal, diese Ber. 1874, 1367.

²⁾ P. T. Clève, Bull. soc. chim. T. XXIV, p. 506.

³⁾ Cahours, Ann. de Chim. et Phys. 3. sér. t. X, 327.