sich leicht zerdrücken, gab beim Uebergiessen mit Natronlauge reichlich Ammoniakgas, seine Lösung in Salpetersäure schied nach Zusatz von Ammoniummolybdat sogleich, und mehr beim Sieden der Mischung, gelbes Ammoniumphosphormolybdat aus.

Von den in den aufgefundenen 55 ccm Harn bei einem Durchschnittsgehalt von 0.23 pCt. Phosphorsäure vorkommenden 12.65 cg Phosphorsäure waren 2.63 cg zur Bildung der 9 cg wiegenden Ammoniummagnesiumphosphatkrystalle verbraucht worden, noch etwa 1 dg Phosphorsäure war als Phosphat in Lösung geblieben.

Greifswald, den 3. Januar 1882.

9. Werner Kelbe: Ueber die Verdrängung der Sulfogruppe durch Brom.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 7. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Baumann.)

Vor Kurzem¹⁾ habe ich auf eine Methode aufmerksam gemacht, durch die wir in den Stand gesetzt sind, die Sulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe mehr oder weniger leicht in Bromide überzuführen.

Diese Reaktion verläuft so, wie die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure durch Brom und Wasser. Wie hier aus der schwefligen Säure Bromwasserstoff und Schwefelsäure, so entstehen bei Einwirkung von Brom und Wasser bei geeigneter Temperatur auf Sulfosäuren, die man ja als substituirte schweflige Säure auffassen kann, ebenfalls Schwefelsäure, Bromwasserstoff und ein substituierter Bromwasserstoff, d. h. ein Bromid des betreffenden Kohlenwasserstoffs:

Um die Brauchbarkeit dieser Reaktion zu erproben, habe ich sie zunächst zur Umwandlung der α -Metaisocymolsulfosäure in Bromcymol angewandt, und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

Wenn man eine wässrige Lösung der α -Metaisocymolsulfosäure, wie man sie durch Zersetzung ihres Baryumsalzes mit Schwefelsäure,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. „Ueber das Metaisocymol“ Bd. 210, 48.

oder ihres Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhält, bei 40° mit Brom (in Bromwasserstoff gelöst) versetzt, so verschwindet das Brom bald, und gleichzeitig scheidet sich ein in der Flüssigkeit untersinkendes Oel ab. Führt man nun mit dem Zusatz von Brom fort, so wird die Reaktion allmählich langsamer, bis endlich das Brom nicht mehr verschwindet. Neben etwas freiem Brom und dem abgeschiedenen Oel befindet sich jetzt in der Flüssigkeit viel Schwefelsäure und eine Bromcymolsulfosäure.

Durch Zusatz von ein wenig schwefliger Säure wird das freie Brom entfernt und das Oel von der überstehenden wässrigen Flüssigkeit (beide sind farblos) mit Hilfe eines Scheidetrichters getrennt.

Die Menge des aus 175 g cymolsulfosaurem Baryum entstandenen Oels betrug 62 g. Durch mehrfach wiederholte Destillation wurde aus diesem Oel eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit erhalten, die ziemlich constant bei 233—235° siedete und deren Geruch an den von Rosen erinnert.

0.4110 lieferten 0.3720 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
	für $C_{10}H_{13}Br$	
Br	37.56	38.386 pCt.

Danach ist diese Flüssigkeit ein noch nicht ganz reines Bromcymol, welches ich nach seiner Abstammung einstweilen als α -Brommetaisocymol bezeichnen will.

Dieses α -Bromcymol löst sich in gewöhnlicher, concentrirter Schwefelsäure erst bei starkem Erhitzen unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Dabei findet eine ziemlich bedeutende Verkohlung statt, so dass sich die Schwefelsäure fast schwarz färbt.

In rauchender Schwefelsäure dagegen löst es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter schwacher Erwärmung zu einer dunkelgelben Flüssigkeit. In beiden Fällen bildet sich eine Bromcymolsulfosäure, die aus concentrirter Salzsäure in langen, feinen Nadeln krystallisirt. Mit Hilfe dieser Sulfosäure oder eines ihrer Salze wird sich voraussichtlich das α -Bromcymol völlig rein darstellen lassen.

In rauchender Salpetersäure löst sich das α -Bromcymol ebenfalls leicht unter schwacher Erwärmung. Durch Wasser wird aus dieser Lösung ein dunkelgelbes Oel gefällt, in welchem sich nach einiger Zeit eine grosse Menge von Krystallen bildet. Werden diese von dem anhängenden Oel durch Pressen mit Fliesspapier befreit, so krystallisiren sie nachher aus siedendem Petroleumäther in dicken, fast centimeterlangen, rothgefärbten Nadeln, die bei 121° schmelzen.

0.3335 g lieferten 0.2425 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
für $C_{10}H_{12}$	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \diagup \diagdown \\ \text{---} \end{array}$ NO ₂	

Br 31.007 30.942 pCt.

Die Krystalle sind demnach α -Nitrobromcymol.

Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das α -Bromcymol allmählich in eine Säure verwandelt, die aus Alkohol in kurzen, dicken, zu Warzen gruppirten Nadeln krystallisirt, die bei 210.5° schmelzen. Diese Säure hat die Zusammensetzung einer Bromtoluylsäure.

0.2250 g lieferten 0.1970 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
Br	37.209	37.257 pCt.

Nach ihrem Schmelzpunkt und ihren sonstigen Eigenschaften zu urtheilen, ist diese Bromtoluylsäure identisch mit der kürzlich von Jacobsen¹⁾ durch directe Bromirung der Metatoluylsäure dargestellten Brommetatoluylsäure, für welche derselbe dadurch, dass er das Brom

durch die Hydroxylgruppe ersetzte, die Constitution $C_6H_3 \begin{array}{c} \text{Br} \quad 1 \\ \diagup \diagdown \\ \text{---CH}_3 \quad 2 \\ \diagdown \diagup \\ \text{---COOH} \quad 4 \end{array}$ nachwies.

Da nun diese Säure durch Oxydation eines Bromcymols entsteht, welches seinerseits wieder aus der α -Metaisocymolsulfosäure dadurch gebildet wird, dass die Sulfogruppe durch Brom verdrängt wird, so müssen diese Verbindungen die analoge Constitution haben:

Ferner muss auch das schon früher von mir aus der α -Metaisocymolsulfosäure dargestellte Phenol die Formel $C_6H_3 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \diagdown \\ \text{---CH}_3 \\ \diagdown \diagup \\ \text{---C}_3H_7 \end{array}$ haben.

Man sieht, dass es mit Hülfe der oben angegebenen Reaktion in der That gelungen ist, verhältnissmässig leicht und bequem die Constitution dieser Verbindungen nachzuweisen.

Die Darstellung und Eigenschaften der durch Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der α -Metaisocymolsulfosäure gleichzeitig entstehenden Bromcymolsulfosäure habe ich in meiner oben citirten Abhandlung bereits beschrieben.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure lässt sich aus dieser Bromcymolsulfosäure ein zweites Bromcymol darstellen, welches von dem eben beschriebenen verschieden sein muss, und auch ist. Vorläufig bezeichne ich dasselbe als: β -Brommetaisocymol. Dasselbe

¹⁾ Ueber die Metatoluylsäure und ihre Derivate, diese Berichte 1881, 2347.

ist ebenfalls eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die den Geruch des Bromtoluols zeigt und bei 224—225° siedet.

0.3530 g lieferten 0.310 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
Br	37.56	37.507 pCt.

Es unterscheidet sich von dem α -Bromcymol schon durch seinen etwa 10° tiefer liegenden Siedepunkt. Noch auffallender tritt aber dieser Unterschied zu Tage durch sein Verhalten gegen concentrirte und verdünnte Salpetersäure.

Das β -Bromcymol löst sich ebenfalls leicht unter schwacher Erwärmung in rauchender Salpetersäure. Wenn man aber diese Lösung nach kurzem Stehen mit Wasser versetzt, so bildet sich in dem abgeschiedenen Oel keine Spur von Krystallen. Wartet man dagegen mit dem Wasserzusatz mindestens 24 Stunden, oder besser noch länger, so entstehen auch hier Krystalle, die sich von dem anhängenden Oel durch Pressen zwischen Fliesspapier befreien lassen. Diese Krystalle lösen sich in siedendem Petroleumäther, und scheiden sich in Form von kurzen, dicken, zu Warzen vereinigten Nadeln wieder ab. Sie schmelzen bei 55°.

0.2865 g lieferten 0.1760 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_5Br \cdot (NO_2)_2 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7$		
Br	26.402	26.14 pCt.

Danach sind diese Krystalle Dinitrobromcymol.

Von verdünnter Salpetersäure wird das β -Bromcymol viel schwieriger angegriffen als das α -Bromcymol; es entsteht aber schliesslich eine Säure, die bei 155° schmilzt.

Die eingehendere Untersuchung dieser Verbindungen beschäftigt mich noch, und sollen die Resultate derselben später an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Karlsruhe, Januar 1882.

10. A. Sarauw: Einwirkung von Phosgen auf Diazamidokörper.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Baumann.)

Durch Behandeln von Diazobenzolparatoluidid mit Phosgen¹⁾ war es mir gelungen, die Stellung des freien Imidwasserstoffes in dieser Verbindung als dem Tolyrest benachbart genau festzustellen. Ich habe

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2445.