

weiter oxydirt. so resultirte bei der Fällung durch Salzsäure als einziges schwer lösliches Produkt das saure Kaliumsalz der  $\alpha$ -Sulfaminisoptalsäure, welche Remsen allem Anschein nach in reinem Zustande gewonnen hat, — aber nicht, wie er glaubt, aus dem  $\beta$ -Sulfamid sondern aus dem  $\alpha$ -Sulfamid (Schmelzpunkt  $137^{\circ}$ ), womit jenes verunreinigt war.

Die Angaben Remsens<sup>1)</sup> über die Oxydation eines bei  $132^{\circ}$  (resp.  $137^{\circ}$ ) schmelzenden Xylolsulfamids durch Chromsäure muss ich auf alle Fälle unerklärt lassen, so sehr mir auch an der völligen Klarstellung aller Arbeiten liegt, die sich auf Verbindungen beziehen, aus deren Constitution ich diejenige anderer Verbindungen abzuleiten beschäftigt bin.

## 228. C. Loring Jackson und Alfred W. Field: Ueber Parachlorbenzylchlorid und seine Derivate.

(Eingegangen am 13. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Parachlorbenzylchlorid ist schon vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Nachdem es von Beilstein und Geibner<sup>2)</sup> dargestellt und von Neubof und Beilstein und Kuhlberg<sup>3)</sup> näher charakterisirt wurde, diente es als Ausgangspunkt für die Bereitung vieler Derivate, und war deshalb als das Wichtigste der substituirten Benzylverbindungen zu betrachten. Diesen Körper haben alle Chemiker, die sich bis jetzt damit beschäftigt haben, als eine Flüssigkeit beschrieben, und aus dem Produkt der Chlorirung des Toluols in der Kälte bereitet; weil nun dieses Produkt, wie Hübner und Majert<sup>4)</sup> und später O. Emmerling<sup>5)</sup> bewiesen haben, ein Gemisch von Ortho- und Parachlortoluol ist, schien es uns wünschenswerth, diese Substanz aus reinem Parachlortoluol darzustellen. Zu diesem Zwecke wandelten wir Paratoluidin durch Behandeln mit Salzsäure und Kaliumnitrit nach einer Modification der Methode von Hübner<sup>6)</sup> und Majert in Parachlortoluol um, das in reinem Zustand constant bei  $160$ — $161^{\circ}$  siedete, bei  $4$ — $5^{\circ}$  erstarrte, und bei  $7$ — $7\frac{1}{2}^{\circ}$  schmolz, diese Zahlen stimmen wesentlich mit den von Hübner und Majert angegebenen überein. Als wir dieses Parachlortoluol bei ungefähr  $160^{\circ}$  chlorirten, und das Produkt mit Eis und Kochsalz abkühlten, schieden sich weisse Krystalle aus, die, durch Umkrystalli-

1) Diese Berichte X, 1044.

2) Zeitschr. d. Chem. 66, S. 307.

3) Ann. Chem. Pharm. 147, S. 339 und Zeitschr. d. Chemie 66, S. 653.

4) Diese Berichte VI, 790.

5) Ebendaselbst VIII, 880.

6) Ebendaselbst VI, 794.

sation aus Alkohol gereinigt, bei der Analyse  $Cl = 44.40$  anstatt  $44.11$  lieferten und also aus der erwarteten Substanz bestanden.

Das Parachlorbenzylchlorid  $C_6H_4ClCH_2Cl$  ist demnach keine Flüssigkeit, sondern bildet weisse, glänzende Nadeln oder Prismen, oft drei Cm. lang, mit einem angenehmen aromatischen Geruch, und einer äussert heftigen Einwirkung auf die Schleimhaut. Schmelzpunkt  $29^{\circ}$ , sehr flüchtig, sublimirt schon bei gewöhnlichen Temperaturen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem, weniger in kaltem Alkohol, sehr löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Mit Wasser gekocht, liefert es Parachlorbenzylalkohol und Salzsäure.

Das Parachlorbenzylbromid  $C_6H_4ClCH_2Br$ , in ähnlicher Weise dargestellt, schmilzt bei  $48\frac{1}{2}^{\circ}$ , und besitzt fast dieselben Eigenschaften wie das Chlorid. Aus dieser Verbindung haben wir eine Reihe von theils schon beschriebenen, theils neuen Derivaten bereitet; es wird genügend sein, hier unsere Beobachtungen über die Schmelzpunkte neben den früheren tabellarisch zusammenzustellen; die Einzelbeschreibung der Substanzen wird für die ausführliche Abhandlung in den Proceedings of the American Academy behalten.

Namen der Substanz	richtiger Schmpkt.	alter Schmpkt.	Beobachter des alten Schmelzpunkts
Parachlorbenzylchlorid . . .	$29^{\circ}$	flüssig	Beilstein und Andere
Parachlorbenzylbromid . . .	$48\frac{1}{2}^{\circ}$		
Parachlorbenzylalkohol . . .	$70\frac{1}{2}^{\circ}$	$66^{\circ}$	Beilstein u. Kuhlberg
Parachlorbenzylcyanid . . .	$29.9^{\circ} ?$	flüssig	Neuhof
Parachloralphaltolylsäure	$103\frac{1}{2} - 104^{\circ}$	$60^{\circ}$ $68^{\circ}$	- Radziszewski
Parachlorbenzylsulfocyanat	$17^{\circ}$		
Monoparachlorbenzylamin . .	flüssig	flüssig	Berlin
- carbonat . . .	$114 - 115^{\circ}$		
- chlorid . . .	$239 - 241^{\circ}$	$197^{\circ}$	Berlin
- bromid . . .	$225 - 230^{\circ}$		
Diparachlorbenzylamin . . .	$29^{\circ}$	flüssig	Berlin
- chlorid . . .	$288^{\circ}$	$288 - 289^{\circ}$	Berlin $\alpha$ -Modification
- bromid . . .	$280 - 290^{\circ}$	$283 - 290^{\circ}$	-
Triparachlorbenzylamin . .	$78\frac{1}{2}^{\circ}$	$88 - 89^{\circ}$	-
- chlorid . . .	$196^{\circ}$	$170 - 175^{\circ}$	-

Die anderen schon dargestellten Parachlorverbindungen werden auch im hiesigen Laboratorium einer neuen Untersuchung unterworfen.

Cambridge, V. St. Amerika, Harvard-Universität, 7. März.