

305. C. Loring Jackson und J. Fleming White: Ueber einige Parachlorbenzylverbindungen.

[Der Amerikanischen Akademie vorgelegt am 12. März 1879.]

(Eingegangen am 17. Juni.)

In einer früheren Mittheilung zeigte der Eine von uns zusammen mit A. W. Field die Nothwendigkeit einer nochmaligen Revision der Parachlorbenzylverbindungen, indem bewiesen wurde, dass das sogenannte Parachlorbenzylchlorid, welches früher als Ausgangspunkt für diese Verbindungen diente, eine Mischung von zwei oder mehr Isomeren war. In dieser Mittheilung haben wir die damals begonnene Revision durch Wiederholung der Arbeiten von Böhler¹⁾ und Vogt und Henninger²⁾ über die Sulfosäure, der von Pauly³⁾ über das Sulfid, von Beilstein⁴⁾ und Neuhof⁵⁾ über das Mercaptan, sowie von Naquet⁶⁾ und Neuhof⁷⁾ über den Aethyläther vervollständigt.

Die aus Parachlorbenzylbromid (Schmelzpunkt 48.5°) mit Natriumsulfit hergestellte Sulfosäure krystallisirt in viereckigen Blättchen, welche so wenig haltbar sind, dass der bei 108° gefundene Schmelzpunkt nur als annähernd betrachtet werden muss. Ihr Chlorid, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz erhalten, schmilzt bei 85.5°. Einige ihrer Salze wurden studirt, und ihre Zusammensetzung wird in untenstehender Tabelle mit denen vorher von Böhler und Vogt und Henninger angegebenen sowohl, als mit den entsprechenden Salzen der Benzylsulfosäure verglichen.

Name des Salzes	Chlorbenzylsulfosäure			Benzylsulfosäure
	Para	Böhler	Vogt u. Henninger	
Natrium . .	Kein Wasser	—	—	—
Kalium . .	Kein Wasser	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
Barium . .	2 H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	2 H ₂ O
Calcium . .	7 H ₂ O u. 2 H ₂ O	—	—	2 H ₂ O
Kupfer . .	2 H ₂ O	—	—	Keine guten Krystalle
Blei . . .	H ₂ O	—	—	Kein Wasser
Basisches Blei	PbO ₂ H ₂ 2 H ₂ O	PbO ₂ H ₂	—	PbO ₂ H ₂
- -	2 PbO	—	—	—

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 154, 56.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 165, 372.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 187.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 116, 336.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 339.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm., Suppl. 2, 249.

⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 339.

Als Nachtrag zu der Revision der früher bekannten Verbindungen wurden das Parachlorbenzylmercaptid, $(C_6H_4ClCH_2S)_2Hg$, das Parachlorbenzyldisulfid, $(C_6H_4ClCH_2)_2S_2$ und das Parachlorbenzyldisulfiddioxyd, $(C_6H_4ClCH_2)_2S_2O_2$ der Vollständigkeit wegen dargestellt. Die Schmelzpunkte aller in dieser Untersuchung bereiteten Substanzen sind in tabellarischer Form angegeben, mit Ausnahme jenes des Mercaptids, welches sich bei 160° zu zersetzen schien, und des Disulfiddioxyds, welches eine wachsartige, bei ungefähr 120° schmelzende Masse war; hier folgt die

Vergleichung der Schmelzpunkte.

Formel der Substanz	Richtiger Schmelzpunkt	Früherer Schmelzpunkt	Beobachter des früheren Schmelzpunktes
$C_6H_4ClCH_2SO_2Cl$	85.5°		
$(C_6H_4ClCH_2)_2S$	42°	Oel	Pauly
$(C_6H_4ClCH_2)_2SO_2$	165°	167°	Vogt u. Henninger
$C_6H_4ClCH_2SH$	$19^\circ ?$	$\left. \begin{array}{l} 77-78^\circ \\ 84-85^\circ \\ 84-85^\circ \end{array} \right\}$	Beilstein
			Neuhof
$(C_6H_4ClCH_2)_2S_2$	59°		
$C_6H_4ClCH_2OC_2H_5$	Oel	$\left. \begin{array}{l} \text{Oel} \\ \text{Oel} \end{array} \right\}$	Naquet
			Neuhof

Harward-Universität, Cambridge, V. S. Amerika,
1. Juni 1880.

306. C. Loring Jackson und J. Fleming White: Ueber einige Orthobrombenzylverbindungen.

[Der amerikanischen Akademie vorgelegt am 12. November 1879.]

(Eingegangen am 17. Juni.)

Orthobrombenzylbromid, $C_6H_4BrCH_2Br$, durch Einwirkung von Brom auf kochendes Orthobromtoluol dargestellt, und durch Destillation mit Bromwasserstoffsäuredampf gereinigt, krystallisirt bei ungefähr 0° in rhombischen, häufig centimeterbreiten Tafeln, die bei 30° schmelzen.

Folgende Abkömmlinge wurden durch die gewöhnlichen Reaktionen gewonnen.

Orthobrombenzylalkohol, $C_6H_4BrCH_2OH$, abgeplattete, weisse Nadeln, Schmelzpunkt 80° .