

es leicht löslich. Der Siedepunkt lag bei 294—295° unter dem auf 0° reducirten Druck von 754 Mm. (Thermometer ganz im Dampf.) Die Analyse ergab folgende Zahlen: 0.4494 Grm. lieferten 1.5072 Grm. CO₂ und 0.331 Grm. H₂O, 0.2603 Grm. lieferten 0.878 Grm. CO₂ und 0.1947 Grm. H₂O.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I	II
C	91.84	91.47	91.99
H	8.16	8.19	8.3.

Ich habe zunächst meine Aufmerksamkeit auf die Oxydationsprodukte des Kohlenwasserstoffs gerichtet. Die Resultate, welche Zincke bei der Oxydation des Benzyltoluols erhielt, liessen es als möglich erscheinen, dass zuerst ein Keton von der Formel $C_6H_5 \text{---} CO \text{---} C_6H_4 \text{---} C_2H_5$ gebildet werde, welches dann bei weiterer Oxydation in eine Säure $C_6H_5 \text{---} CO \text{---} C_6H_4 \text{---} COOH$ übergehen konnte. Dass diese Säure mit der von Zincke erhaltenen Benzoylbenzoësäure identisch sein werde, war anzunehmen, denn das Vorhandensein der Aethylgruppe an Stelle des Methyls konnte nicht wohl von Einfluss auf die Vertretbarkeit der Wasserstoffatome sein. In der That haben die Versuche ergeben, dass bei der Oxydation mit Leichtigkeit und in grosser Menge Benzoylbenzoësäure gebildet wird. Die erhaltene Säure war völlig identisch mit der aus Benzyltoluol dargestellten, sie hatte denselben Schmelzpunkt und sublimirte in ganz gleicher Weise. Im Toluol und Aethylbenzol werden also beim Erhitzen mit Benzylchlorid und Zink correspondirende Wasserstoffatome durch Benzyl ersetzt. Neben der Säure, welche auch hier mit Chromoxyd verbunden erhalten wurde, entsteht ein Keton, welches man am einfachsten aus den Oxydationsprodukten durch Destillation mit Wasserdampf abscheidet, doch ist es mir noch nicht gelungen, dasselbe in reinem Zustande zu erhalten, und ich werde erst später darüber berichten können. Aehnlich wirkt verdünnte Salpetersäure, die entstehenden Produkte sind jedoch weniger rein und schwieriger zu reinigen, da zugleich Nitrokörper gebildet werden.

190. G. A. Barbaglia: Ueber die Benzylsulfosäure.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 29. Juli.)

In einer früheren Mittheilung habe ich die Resultate besprochen, die ich bei Behandlung des nach Böhler's Methode dargestellten Benzylsulfosäurekalis mit Phosphorsuperchlorid erhalten hatte. Aus den damals beobachteten Thatsachen, und besonders aus dem Umstand, dass als Hauptprodukte dieser Reaction Phosphoroxychlorid,

Thionylchlorid und Benzylchlorid gebildet werden, hatte ich geschlossen, dass in der Benzylsulfosäure die Gruppe SO_3H nicht durch Vermittlung von Schwefel, sondern vielmehr durch Sauerstoff mit dem Kohlenstoff in Bindung steht. Ich war zu der Ansicht geführt worden: der Schwefel steht irgendwo im Innern dieser Gruppe. — Die Annahme, der Schwefel schliesse in Verbindung mit Wasserstoff diese Säuregruppen ab, schien mir unzulässig, weil kein Phosphorsulfochlorid gebildet worden war. Sie erschien auch deshalb unzulässig, weil die benzylsulfosauren Salze kein Jod aufzunehmen im Stande sind, was sie nach allen Analogien thun müssten, wenn die Säure den Schwefelwasserstoffrest SH enthielte.

Ich habe jetzt für geeignet gehalten die Benzylsulfosäure noch auf anderem Wege, nämlich durch Oxydation der Schwefelverbindungen des Benzyls darzustellen. Es scheint mir wichtig zu entscheiden, ob so dieselbe Benzylsulfosäure oder ein mit ihr isomerer Körper erhalten wird.

Ich habe also zunächst nach der bekannten Methode Benzylsulhydrat dargestellt, dieses durch Einwirkung von Brom auf die ätberische Lösung in das krystallisirbare Benzylbisulfid umgewandelt, und letzteres dann mit Salpetersäure oxydirt. Dabei habe ich bisweilen verdünnte, bisweilen concentrirte Salpetersäure in Anwendung gebracht. Ich habe bisweilen die Reaction in der Kälte verlaufen lassen, in anderen Fällen aber durch Erhitzen unterstützt; stets entstand neben etwas Benzoëssäure viel Benzaldehyd, der mit Wasserdampf abdestillirt wurde. Der Rückstand wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt, zur Trockne verdampft, und mit Alkohol ausgezogen. Aus diesem Auszug erhielt ich gelbliche Blättchen, welche, abgesehen von der Farbe, in allen Eigenschaften mit dem nach Böhler's Methode dargestellten benzylsulfosaurem Kali übereinstimmten.

Da die gelbe Farbe vielleicht von anhängenden Nitroverbindungen herrühren konnte, so habe ich das gelbe Salz mit Zinn und Salzsäure oder auch mit Natriumamalgam behandelt, und so vollständig farblos erhalten — wiederholtes Umkrystallisiren führt indessen zu demselben Ziele. — In reinem Zustande hat das so dargestellte Salz das Aussehen des aus Benzylchlorid bereiteten, und die Analyse zeigt, dass ihm auch dieselbe Zusammensetzung zukommt. Bei der Behandlung mit Phosphorsuperchlorid liefert es ebenfalls Phosphoroxchlorid, Thionylchlorid und Benzylchlorid. An der Identität des aus Benzylsulhydrat entstehenden mit dem aus Benzylchlorid und schwefligsaurem Kali dargestellten benzylsulfosauren Kali kann also nicht gezweifelt werden.

Da ich aus Benzylbisulfid stets nur sehr wenig Benzylsulfat erhalten hatte, so habe ich, in der Absicht es der Oxydation zu unterwerfen, auch Benzylsulfoeyanat dargestellt. — Man erhält diesen

Körper leicht durch Erhitzen von Benzylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfocyanat; er bildet schöne farblose Prismen, die bei 41° schmelzen. In Wasser ist es fast unlöslich; von Alkohol und von Aether wird es leicht gelöst, es siedet unter geringer Zersetzung bei $230 - 235^{\circ}$ C. Die Analyse führte zu Zahlen, welche genau mit der Formel $C_8H_7NS = C_6H_5 \cdot CH_2SCN$ übereinstimmen. Dieser Körper ist also isomer mit dem von Hofmann dargestellten flüssigen und bei ungefähr 243° siedenden Benzylsenföhl.

Durch Oxydation des Benzylsulfocyanats mit Salpetersäure habe ich, obgleich die Versuchsbedingungen mehrfach geändert wurden; nur Benzoëssäure und Benzaldehyd, aber keine Benzylsulfosäure erhalten.

Aus den im Vorhergehenden mitgetheilten Versuchen ergibt sich also, dass durch Oxydation von Benzylsulfhydrat resp. Benzylbisulfid dieselbe Benzylsulfosäure gebildet wird, wie bei Einwirkung von Benzylchlorid auf Sulfit; und ferner, dass die Benzylsulfosäure von Phosphorsuperchlorid so zerlegt wird, dass der Schwefelsäurerest sich in Form von Thionylchlorid löst, während Chlor an seine Stelle tritt. Aus dieser Zersetzung könnte, wie ich dies in meiner früheren Mittheilung that, der Schluss gezogen werden: der Schwefel steht nicht in directer Verbindung mit Kohlenstoff; dann aber wäre man zu der Annahme genöthigt: die Oxydation der Schwefelverbindungen zu Sulfosäuren sei eine complicirte und mit Umlagerung der Atome verbundene Reaction. — Will man andererseits aus der Umwandlung der Schwefelverbindungen in Sulfosäuren den Schluss ziehen: auch in den Sulfosäuren stehe der Schwefel direct mit Kohlenstoff in Bindung, so muss die Zersetzung der Benzylsulfosäure durch Phosphorsuperchlorid anders gedeutet werden, als ich es in meiner vorigen Mittheilung that. —

Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Prof. Kekulé unternommen habe, und über welche wir demnächst berichten wollen, werden über die Art der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Sulfosäuren weiteres Licht verbreiten.

191. J. A. Groshans: Ueber die Natur der Elemente (nicht zerlegter chemischer Körper).

(Zweiter Auszug aus einer Abhandlung in den „archives neerlandaises“ B. VI, 1871, nebst einigen neuen Bemerkungen.)

(Eingegangen am 31. Juli.)

IV. Die Tafel I. enthält unter anderen Körpern die Propionsäure $C_3H_6O_2$, welche bei $141,6^{\circ}$ siedet; der isomere Körper, der Aether $C_3H_6O_2$, der bei 36° siedet, dürfte hierzu nicht zu zählen sein: für diesen Körper und für eine grosse Anzahl anderer könnte man andere