

Körper leicht durch Erhitzen von Benzylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfocyanat; er bildet schöne farblose Prismen, die bei  $41^{\circ}$  schmelzen. In Wasser ist es fast unlöslich; von Alkohohl 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  $243^{\circ}$  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 loslöst, 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  $36^{\circ}$  siedet, dürfte hierzu nicht zu zählen sein: für diesen Körper und für eine grosse Anzahl anderer könnte man andere

Tafeln aufstellen, die analog der Tafel I. sind; alle diese Tafeln würden unter sich durch ein einfaches Gesetz verbunden sein, jedoch der Mangel an Raum gestattet nicht auf die näheren Details hierüber einzugehen; deshalb gehe ich auch sogleich zu den Körpern über, die Chlor enthalten.

V. Die folgende Tafel enthält zehn Chlorsubstitutionsprodukte vom Körper  $C_p H_q O_r$ , der in Tafel I. sich befindet; in Wahrheit sind sie nicht alle wahre Substitutionsprodukte; mehrere unter ihnen haben einen anderen Ursprung, jedoch genügt es, dass ihre empirische Formel der ähnlicher Substitutionsprodukte ähnelt — man weiss, dass man in dem Studium der physikalischen Eigenschaften der Körper sich oft nur mit empirischen Formeln beschäftigt, und dass der chemische Character ohne Einfluss ist.

VI. Die Tafel II. unterscheidet sich von Tafel I. dadurch, dass die Dichte  $d$  für jedes Chloratom sich um die Zahl 4 vermehrt; die Dichte  $d$  für einen Körper  $C_p H_q O_r Cl_s$  ist demnach durch die Formel:

$$d = p + q + r + 4s$$

ausgedrückt.

Tafel II.  
Chlorsubstitutionsprodukte.  
(Propionsäure-Aether  $C_5 H_{10} O_2$ .)

No.	Formel.	Siedepunkt.	Dampfdichte $d$ .	
			Beobachtete.	Berechnete.
1	$C_5 H_9 Cl O_2$	150° Wurtz	20,06	20
2	$C_5 H_8 Cl_2 O_2$ Bichloracetin	194°,5 L. Henry	22,74	23
Butyl- und Butylenchlorür = Substitutionsprodukte des Aethyls $C_4 H_{10}$ :				
3	$C_4 H_9 Cl$	66° Pelouze	16,96	17
4	$C_4 H_8 Cl_2$	122°,3 H. Kopp	19,97	20
Aethylallyloxyd $C_5 H_{10} O$ :				
5	$C_5 H_9 Cl O$ Valerylchlorür	117°,5 Berthelot und Hofmann	19,18	19
Butyral = Butylaldehyd $C_4 H_8 O_2$ :				
6	$C_4 H_7 Cl O$	141° Chancel	15,99	16
7	$C_4 H_7 Cl$	100° Chancel	15,08	15
Toluol:				
8	$C_7 H_6 Cl_2$	206° Wicke	20,80	21
9	$C_7 H_5 Cl_3$	236°,5 Cahours	23,85	24
10	$C_7 H_4 Cl_4$	260° Kolbe	26,82	27

VII. Das Chlor kann daher als ein zusammengesetzter Körper von 4 Atomen einfacher unbekannter Körper aufgefasst werden.

VIII. Die Tafel III. weist 14 Körper auf, die Brom enthalten; wenn die empirische Formel  $C_p H_q O_r Cl_s Br_t$  ist, wird die Dichte  $d$  durch die Formel:

$$d = p + q + r + 4s + 9t$$

ausgedrückt.

### Tafel III.

#### Brom enthaltende Körper.

a) Substitutionsprodukte von Körpern der Tafel I. (oder in Formeln von  $C_4 H_{10}$ ;  $C_7 H_8$ ;  $C_7 H_8 O$ ).

No.	Formel.	Siedepunkt.	Dampfdichte $d$ .	
			Beobachtete.	Berechnete.
1	$C_4 H_8 Br_2$	166° Wurtz	30,60	30
2	$C_4 H_7 Br_3$	208—215° Caventou	37,85	38
3	$C_4 H_6 Br_4$	235—240° Caventou	45,55	46
4	$C_7 H_7 Br$	185°,3 Kekulé	23,20	23
5	$C_7 H_7 Br O$	223° Kekulé	23,44	24

b) Formeln, die den Substitutionsprodukten von Körpern, die analog den der Tafel I. sind, ähneln,  $C_4 H_8 O_2$ ;  $C_6 H_{10} O_2$ ;  $C_4 H_6 O_2$ . Zwei von diesen Körpern würden auch in die Tafel I. zu setzen sein, der Metaldehyd  $C_4 H_8 O_2$  und die Crotonsäure  $C_4 H_6 O_2$ .

6	$C_4 H_7 Br O_2$	205° Lourenco	22,05	22
7	$C_6 H_9 Br O_2$	192°,5 Kekulé	25,78	26
8	$C_4 H_5 Br O_2$	228—230° Kekulé	20,44	20

c) Formeln, die den Substitutionsprodukten des Glycerins  $C_3 H_8 O_3$  ähneln.

9	$C_3 H_4 Cl Br_3$	238° Reboul	38,38	38
10	$C_3 H_4 Br_4$	251° Cahours	42,71	43
11	$C_3 H_3 Br_5$	255° Cahours	51,69	51
12	$C_3 H_5 Br_3$	217—218° Wurtz	35,62	35
13	$C_3 H_6 Cl Br O$	197° Reboul	22,85	23
14	$C_3 H_6 Br_2 O$	219° Berthelot	27,64	28

IX. Das Brom ist demnach aus 9 Atomen einfacher unbekannter Körper zusammengesetzt.

X. Ich habe vorläufig die Atomzahlen, 4 für das Chlor und 9 für das Brom, die Siedepunktsäquivalente dieser beiden Körper genannt; es ist im Allgemeinen leicht, das Siedepunktsäquivalent jedes Körpers, der in eine Verbindung eintreten kann, von dem man die Siedepunkts-Temperatur messen kann, zu bestimmen; nach

Beobachtungen, analog den vorherigen Tafeln, habe ich folgende Siedepunktsäquivalente bestimmt:

$$I = 14 \quad S = 2 \quad N = 3.$$

Röterdam, den 29. Juli 1872.

### 192. Julius Strakosch: Ueber einige Derivate des Benzylamins.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CXII; vorgelegt vom Verf.)

Das Benzylamin, ein Isomeres der drei Toluidine, das Methylamin der aromatischen Reihe, halb fett, halb aromatisch, ist jedenfalls eines der interessantesten primären Monamine.

Wenn die Derivate dieser Base bis jetzt nur wenig bearbeitet worden sind, so ist der Grund wohl nur in der Schwierigkeit ihrer Darstellung zu suchen. Die Ueberführung des Benzonnitrils in Benzylamin nach Hrn. Mendius, selbst wenn man ersteren Körper nach dem Vorschlage des Hrn. Prof. Hofmann zunächst in Thiobenzamid verwandelt, ist zeitraubend und liefert nur eine geringe Ausbeute. Auch die Methode, nach welcher Hr. Cannizzaro diese Base zuerst gewonnen hat, nämlich durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylchlorid, ist keineswegs ergiebig, insofern, gerade wie man dies auch bei dem Zusammentreffen von Jodmethyl mit Ammoniak beobachtet hat, die Substitution leicht über das primäre Monamin hinausgeht. Das Hauptprodukt der Einwirkung des Ammoniaks auf Benzylchlorid ist der Menge nach jedenfalls Di- und Tribenzylamin.

Diesem Uebelstande zu begegnen, schien es zweckmässig, in diesem Fall die Wurtz'sche Methode, primäre Amine aus Cyansäure- und Cyanursäureaethern darzustellen, anzuwenden. Hr. E. Letts\*) hat vor kurzer Zeit das Cyanat und das Cyanurat des Benzyls dargestellt; diese leicht zu gewinnenden Körper eignen sich ganz besonders gut für den vorliegenden Zweck; man braucht dieselben nur mit Kaliumhydrat zu behandeln, um reichliche Mengen von Benzylamin zu erhalten.

Um diese Methode im Grossen auszuführen, verfährt man am besten in folgender Weise: Das Benzylchlorid wird mit mehr als der molekularen Menge Silbercyanat in einer Retorte mit aufgesetztem Kühler im Paraffinbade bis zum Eintreten der Umbildung erwärmt; die anfangs sehr heftige Reaction ist schnell vorüber und es braucht nunmehr das gebildete Benzylcyanat und -cyanurat nur noch über freiem Feuer von dem Chlorsilber abdestillirt zu werden. Es bedarf einer sehr hohen Temperatur, um das Cyanurat überzutreiben. Das so gewon-

\*) Letts, diese Berichte 1872, 90.