

die Affinitätskonstante der genannten Verbindungen in *o*-Stellung zu der dissoziationsfähigen Gruppe in der Regel besonders stark vergrößert, die CH<sub>3</sub>-Gruppe in weit geringerem Maße, die NH<sub>2</sub>-Gruppe dagegen vorwiegend in *m*-Stellung. (Von den isomeren Dinitro-phenolen z. B. besitzt das 1,2,6-Derivat weitaus die größte Affinitätskonstante.)

Soweit nun ein Analogieschluß überhaupt zulässig ist, könnte somit die verschiedene Einwirkung des Substituenten auf die Kjeldahlisierbarkeit der Nitrogruppe auch durch eine ähnliche Vermehrung oder Verminderung der Reaktionsfähigkeit der Nitrogruppe durch eben diese Substituenten gedeutet werden.

Eine in diesem Sinne geleitete weitere Untersuchung von Nitroverbindungen, in denen der Wasserstoff noch durch eine Sulfogruppe oder ein Halogen substituiert ist, wird vielleicht eine Ausgestaltung der Analogie ermöglichen.

**322. K. W. Rosenmund, K. Luxat, W. Tiedemann: Über den Einfluß ultravioletter Strahlung auf die Reaktionsfähigkeit des am Ringkohlenstoff gebundenen Halogens bei An- und Abwesenheit von Katalysatoren.**

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Univ. Berlin.]

(Eingegangen am 12. Juni 1923.)

Das aromatisch gebundene Halogen zeigt im Gegensatz zu dem aliphatisch gebundenen in den meisten Fällen eine große Reaktionsträgheit. Diese kann in bestimmten Fällen durch Katalysatoren, insbesondere Kupfer und Kupferverbindungen, überwunden werden. So gelang bekanntlich Ullmann<sup>1)</sup> als erstem die glatte Umsetzung vieler aromatischer Halogenverbindungen mit Aminen und Phenolen, und Rosenmund<sup>2)</sup> und Mitarbeiter brachten solche Halogenverbindungen mit Cyaniden, Rhodaniden, Sulfiten und Arseniten zur Reaktion. Hierbei ist jedoch die Anwendung höherer Temperaturen — 180—220° — erforderlich, so daß bei Verwendung wässriger Lösungen ungefähr die Grenze erreicht ist, die die normale Apparatur — Bombenrohr und Autoklav — uns setzt.

In der Absicht, die Reaktion in den Bereich niederer Temperaturen zu zwingen, haben wir Versuche nach den verschiedensten Richtungen angestellt. Hier sei über den Einfluß ultravioletter Strahlen auf den Verlauf solcher Umsetzungen berichtet.

Um festzustellen, ob eine Strahlenwirkung überhaupt in der erhofften Richtung eintrat, ermittelten wir, zu welchem Betrage das Halogen der *p*-Chlor-benzoësäure beim Kochen mit 35-proz. Kalilauge bei Gegenwart von Kupfer abgespalten wurde, wobei mit und ohne Bestrahlung gearbeitet wurde, und fanden nach 6-stündigem Erhitzen am Rückflußkühler

mit Kupfer ohne Bestrahlung . . . . .	6 % Chlorabspaltung,
mit Kupfer mit Bestrahlung im Glaskolben .	38 % » ,
mit Kupfer mit Bestrahlung im Bergkrystall- kolben . . . . .	100 % » .

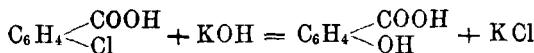
Kolben aus undurchsichtigem Quarz — Milchquarz — zeigten geringere Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen als Bergkrystall und entsprechend schwächere Wirkung.

<sup>1)</sup> B. 34, 2174 [1901], 36, 238 [1903], 37, 853 [1904].

<sup>2)</sup> B. 52, 1749 [1919], 53, 2226 [1920], 54, 438 [1921].

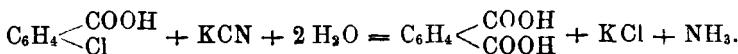
Nachdem so nachgewiesen war, daß die Strahlenwirkung sich prinzipiell in der erhofften Richtung äußerte, richteten wir unser Augenmerk zunächst darauf, an einigen Beispielen die praktische Anwendungsmöglichkeit unserer Versuchsanordnung zu prüfen.

Die Reaktion zwischen Halogenverbindungen und Alkalien führt hierbei nicht glatt zu den erwarteten Oxyverbindungen. Bei der Umsetzung von *p*-Halogen-benzoesäuren mit wäßriger Kalilauge z.B. finden im Anschluß an die primäre Reaktion



andere Reaktionen statt, die zu hochmolekularen Verbindungen saurer Natur — Kondensation —, aber auch zu Phenol — Entcarboxylierung — führten.

Bessere Resultate ergab die Umsetzung zwischen Halogenverbindungen mit Alkoholaten (a), wobei Äther entstehen:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{NaOC}_3\text{H}_7 = \text{C}_6\text{H}_5\text{O.C}_3\text{H}_7 + \text{NaBr}$ , und mit Cyaniden (b), wobei Carbonsäuren gebildet wurden:



Die Versuche unter a) zeigten besonders deutlich, wie hervorragend die Reaktion bei gleichzeitiger Verwendung von Strahlung und Katalysator beschleunigt wird. Z. B. Brom-benzol mit Natriumisoamylat in Isoamylalkohol gelöst:

- |  |                          |
|--|--------------------------|
| 1. 12 Stdn. erhitzt, nur mit Kupferzusatz,<br>ohne Bestrahlung . . . . . | 5.2 % Halogenabspaltung, |
| 2. 12 Stdn. erhitzt, ohne Kupfer, aber be-<br>strahlt . . . . .          | 34.8 % » ,               |
| 3. 12 Stdn. erhitzt, mit Kupfer und mit<br>Bestrahlung . . . . .         | 76.9 % »                 |

Brom-benzol ohne Kupfer spaltet beim Erhitzen auf 170° im Bombenrohr unter gleichen Bedingungen 7.8 % Halogen ab.

Die Form, in welcher das Kupfer zugesetzt wird, ist nicht ganz ohne Einfluß, denn der Katalysator, der sich aus zugesetzten Kupfersalzen bildet, ist dem Ullmann'schen Naturkupfer C und dem Piccard-Kupfer<sup>3)</sup> weit überlegen.

Anomal verläuft die Reaktion beim Brom-naphthalin. Ullmann<sup>4)</sup> hatte bei der Umsetzung dieses Körpers mit Natriumphenolat merkliche Mengen Naphthalin isoliert. Dieses bildet das Hauptreaktionsprodukt bei der Einwirkung von Natriumisoamylat unter Bestrahlung.

Recht glatt verliefen die von uns untersuchten Fälle (b) der Umsetzung aromatischer halogenierter Carbon- und Sulfonsäuren mit Cyankalium. Letzteres muß möglichst frei von Alkali sein, weil dieses Anlaß zur Phenolbildung und Nebenreaktionen (s. o.) gibt.

Aus *p*-Chlor- und *p*-Brom-benzoesäure wurde auf diese Weise Terephthalsäure in einer Ausbeute von 70 % gewonnen. Da die Bildung der Carbonsäuren auf diesem Wege ohne Bestrahlung nur mit Hilfe der Kupferkatalyse erst bei 180—200° im Bombenrohr erfolgt, während hier im offenen Gefäß bei Wasserbad-Temperatur gearbeitet wird, so kann die Kombination von katalytischer und Strahlenwirkung in geeigneten Fällen

<sup>3)</sup> Helv. 5, 147 [1922].

<sup>4)</sup> A. 350, 41.

von praktischer Bedeutung werden. Auch bei der Umsetzung aliphatischer Halogenverbindungen mit Cyankalium bei Gegenwart von Kupfer und durch Bestrahlung werden die Ausbeuten nicht unwe sentlich erhöht.

Im Anschluß an unsere präparativen Versuche haben wir uns weiter die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, welches der Mechanismus der Reaktion ist, bzw. welchen Anteil der Katalysator und welchen die Strahlung an dem Verlauf der Reaktion hat.

Vergleichende Messungen der Geschwindigkeitskonstanten 1. bei der nur durch Kupfer katalysierten, 2. bei der nur durch Strahlung angeregten und 3. bei der durch beide Faktoren, Kupfer und Strahlen, beeinflußten Reaktion zwischen *p*-Brom-benzol-sulfonsäure und Kalilauge zeigten, daß unter den gewählten Bedingungen der möglichst erniedrigten Temperatur die erste sehr langsam, die zweite um vieles schneller verläuft, und daß die Geschwindigkeit der dritten gegen die zweite ungefähr um das Doppelte größer ist, als einer Additionswirkung entspricht. Die Erklärung für die beschleunigende Wirkung der Strahlen bei 2 ergibt sich zwanglos aus der Annahme, daß das Molekül infolge Absorption von Strahlen in einen angeregten Zustand übergeht, der vornehmlich das Halogen betrifft, so daß dieses weniger fest gebunden und reaktionsfähiger wird. Dagegen läßt die erhöhte Geschwindigkeit bei kombinierter Katalysator-Strahlenwirkung mehrere Erklärungsmöglichkeiten zu.

1. Die Strahlen aktivieren den Katalysator.
2. Das durch die Strahlung angeregte Molekül bietet dem Katalysator bessere Wirkungsmöglichkeiten. Diese Annahme entspricht unseren früheren Beobachtungen bei der Kupferkatalyse der Halogenverbindungen, bei welchen eine Kupferwirkung dann besonders beobachtet wird, wenn das Maß der Haftfestigkeit des Halogens im Molekül auf einen gewissen Betrag herabgesetzt ist.

Unsere Versuche verneinen die erste und stützen die zweite Annahme.

Wir untersuchten eine Anzahl von Verbindungen, bei denen die Haftfestigkeit des Halogens in steigendem Maße zunahm, bis wir in der *p*-Chlor-benzoesäure eine Substanz fanden, deren Halogen gerade so fest haftete, daß Kupfer unter den gewählten Bedingungen,  $t = 104^\circ$ , noch eben unwirksam war. Eine Aktivierung desselben mußte dann in einer entsprechenden Vergrößerung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zu erkennen sein. Da letztere unbeeinflußt bleibt, müssen wir annehmen, daß eine Aktivierung des Katalysators durch die Strahlung nicht stattfindet, oder daß sie so geringfügig ist, daß sie sich unseren Beobachtungen entzog.

Während Schwarz<sup>5)</sup> eine Aktivierung von Kontakt-Platin und Beeinflussung der Platin-Katalyse des Wasserstoffsperoxyds durch Röntgenstrahlen fand, geben unsere Versuche, welche unabhängig von den Schwarzschen Mitteilungen ausgeführt wurden, keine bejahende Antwort auf die Frage: Kann ein Katalysator durch Bestrahlung aktiviert werden? Sie zeigen aber, daß eine solche Aktivierung vorgetäuscht werden kann, wenn durch die Strahlen im Molekül Bedingungen geschaffen werden, die für den Katalysator günstig sind.

Für diese Arbeit sind seitens der van't Hoff-Stiftung-Amsterdam Mittel zur Verfügung gestellt worden. Hierfür sei auch an dieser Stelle unser Dank ausgesprochen.

<sup>5)</sup> B. 55, 1040 [1922]; Ch. Z. 1922, S. 920.

### Beschreibung der Versuche.

**Apparatur.** Für die Bestrahlung wurde eine kleine Quarzquecksilberlampe älterer Konstruktion von Heraeus mit 60 Volt Betriebsspannung benutzt. Die Reaktionsgefäße waren dünnwandige Stehkolben aus reinem Bergkristall. Eine behelfsmäßige Einrichtung gestattete, die Kolben mit einiger Genauigkeit in den gleichen Abstand und die gleiche Lage zur Lampe zu bringen. Als Heizquelle diente ein kleiner Bunsen-Brenner.

**Geschwindigkeitsmessungen.** Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen den betreffenden Halogenverbindungen und Kalilauge wurde durch Titration des abgespaltenen Halogens gemessen; für die zu vergleichenden Reaktionen a) Einfluß des Kupfers allein, b) Einfluß der Bestrahlung allein, c) Einfluß der kombinierten Kupfer- und Strahlenwirkung, wurden stets die gleichen Bedingungen eingehalten.

Die Verwendung eines Überschusses von Kalilauge gestattete die Anwendung der Formeln für eine monomolekulare Reaktion  $\frac{dx}{dt} = k \cdot (a-x)$  integriert  $k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x}$ .  $a$  = Anfangskonzentration des reagierenden Stoffes,  $x$  die jeweils beobachtete Umsetzung, beides ausgedrückt in ccm  $1/10\text{-}n$ . Silbernitrat-Lösung,  $t$  ist die Zeit in Stunden.

Die Arbeitsweise, die für die verschiedenen Versuche stets die gleiche war, ist in dem ersten Beispiel kurz beschrieben.

### Versuche mit *p*-Brom-benzol-sulfonsäure.

Zur Verwendung kam eine Lösung von 30 g des Kaliumsalzes der *p*-Brom-benzol-sulfonsäure — letztere über das Bariumsalz gereinigt —, in 250 ccm Wasser.

a) 25 ccm obiger Lösung wurden mit 25 ccm 20-proz. Kalilauge nach Zusatz von 5 Tropfen 5-proz. Kupfersulfat-Lösung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die oftmals abgelesene Temperatur des siedenden Gemisches betrug  $107^\circ$ . Nach 1 Stde. und dann weiterhin stündlich wurden 10 ccm der heißen Lösung herauspipettiert. Hierin wurde das abgespaltene Brom nach Volhard bestimmt.

b) Der gleiche Versuch im Bergkristallkolben an der Quarzquecksilberlampe.  $t = 107^\circ$ . Kein Kupferzusatz.

c) Versuch wie unter b) mit 5 Tropfen 5-proz. Kupfersulfat-Lösung. Alle Versuche wurden doppelt ausgeführt, wobei sehr gute Übereinstimmung erzielt wurde. Die Ergebnisse sind aus nachstehender Aufstellung zu ersehen. Bei der Rechnung wurden die dekadischen Logarithmen benutzt.

### Reaktionskonstante der *p*-Brom-benzol-sulfonsäure bei $107^\circ$ .

$$a = 21.82.$$

t	ohne Lampe mit Kupfer		mit Lampe ohne Kupfer		mit Lampe mit Kupfer	
	x	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	x	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	x	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
1 <sup>h</sup>	0.17	0.00339	1.79	0.03717	3.12	0.06701
2 <sup>h</sup>	0.31	0.00311	3.41	0.03690	5.78	0.06683
3 <sup>h</sup>	0.59	0.00396	4.86	0.03647	8.10	0.06717
4 <sup>h</sup>	0.86	0.00436	—	—	10.16	0.0803

Aus den Ergebnissen ersieht man, daß der Versuch mit Kupfer allein eine sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit hat. Durch Bestrahlung wird die Geschwindigkeit ungefähr verzehnfacht. Bei der kombinierten Strahlen-Kupfer-Wirkung beträgt sie ungefähr das 20-fache.

### Versuche mit *p*-Brom-benzoësäure.

In der *p*-Brom-benzoësäure ist das Halogen wesentlich fester gebunden als in der *p*-Brom-benzol-sulfonsäure. Die Kupferwirkung tritt, wie folgende Versuchszahlen zeigen, stark zurück, die Strahlenwirkung ist be-

deutend. Infolge der geringeren Löslichkeitsverhältnisse sind die Versuche mit geringeren Konzentrationen als im ersten Versuch ausgeführt worden.

**Reaktionskonstanten der *p*-Brom-benzoesäure bei 108—105°.  
a = 9.96**

t	ohne Lampe mit Kupfer		mit Lampe ohne Kupfer		mit Lampe mit Kupfer	
	x	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	x	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	x	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
1h	0.00	—	1.61	0.07639	1.99	0.09662
2h	0.06	0.00122	2.94	0.07587	3.70	0.10025
3h	0.12	0.00169	4.39	0.08407	5.21	0.10713

**Versuch e an der *p*-Chlor-benzoesäure.**

Die *p*-Chlor-benzoesäure hält das Halogen so fest, daß Kupfer bei der Versuchstemperatur 104° die Halogen-Abspaltung nicht hervorrufen kann. Dies geschieht erst etwas über 110°. Eine Aktivierung des Kupfers durch Strahlen müßte sich dadurch zu erkennen geben, daß neben der Strahleneinwirkung auf das Molekül auch die Kupferwirkung durch vermehrte Halogen-Abspaltung meßbar würde. Wie folgende Tabelle zeigt, sind die Resultate beider Versuche jedoch innerhalb der Versuchsfehler identisch.

**Reaktionskonstante der *p*-Chlor-benzoesäure bei 104—105°.  
a = 25.95.**

t	ohne Lampe mit Kupfer		mit Lampe ohne Kupfer		mit Lampe mit Kupfer	
	x	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	x	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	x	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
1h	—	—	1.06	0.01811	1.05	0.01793
2h	—	—	2.08	0.01814	2.16	0.01887
3h	—	—	3.00	0.01778	2.97	0.01759
5h	—	—	4.71	0.01739	4.97	0.01846

**Isoamyl-phenyl-äther aus Brom-benzol und Natrium-isoamylat.**

20 g Brom-benzol wurden mit einer Auflösung von Natrium in 80 g reinem Isoamylalkohol (Sdp. 128°) unter Zusatz von 0.2 g Kupferacetat bei Siedetemperatur bestrahlt. Da sich die Kolbenwand allmählich mit einer festen Kruste von Natriumbromid bedeckte, die den Strahlen den Zutritt zu der Flüssigkeit verwehrte, wurde nach 6 Stdn. von dem abgeschiedenen Salz abgegossen und die Lösung in einem zweiten Kolben weitere 6 Stdn. erhitzt. Nach dieser Zeit war eine Halogen-Abspaltung von 76.4% erfolgt. Durch Fraktionieren wurde der Isoamyl-phenyl-äther als schwere ölige Flüssigkeit vom Sdp. 210—215° gewonnen. Die Ausbeute an reinem Produkt war wesentlich niedriger, als der ermittelten Umsetzung entsprach.

0.1982 g Sbst.: 0.5831 g CO<sub>2</sub>, 0.1772 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 80.43, H 9.82. Gef. C 80.26, H 10.00.

**n-Propyl-phenyl-äther aus Natrium-n-propylat und Brom-benzol.**

Aus 20 g Brom-benzol, Natrium-n-propylat in *n*-propylalkoholischer Lösung, unter Zusatz von 0.2 g Kupferacetat, in genau der gleichen Versuchsanordnung wie bei dem vorstehenden Versuch. Infolge des niedrigen

Siedepunktes des Propylalkohols — 97° — betrug die Halogen-Abspaltung nur 47.5 %. Da der isolierte Äther nicht frei von Brom-benzol zu erhalten war, wurde die Hauptfraktion von 185—192° nochmals mit Natrium-*n*-propylat wie oben erhitzt, bis er halogenfrei war.

0.1690 g Sbst.: 0.4905 g CO<sub>2</sub>, 0.1371 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 79.36, H 8.89. Gef. C 79.19, H 9.08.

Auf gleiche Weise wurde hergestellt:

1.4-Kresyl-isoamyl-äther aus *p*-Brom-toluol und Natrium-isoamylat. Sdp. 232—235°. — 0.1724 g Sbst.: 0.5112 g CO<sub>2</sub>, 0.1577 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 80.84, H 10.18. Gef. C 80.89, H 10.24.

1.2.-Kresyl-isoamyl-äther aus *o*-Brom-toluol und Natrium-isoamylat. Sdp. 213°. — 0.1168 g Sbst.: 0.3456 g CO<sub>2</sub>, 0.1064 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 80.84, H 10.18. Gef. C 80.72, H 10.19.

Methyl-isoamyl-äther des 1.4-Dioxy-benzols aus *p*-Brom-anisol und Natrium-isoamylat. Sdp. 234—237°.

Naphthalin aus  $\alpha$ -Brom-naphthalin und Natrium-isoamylat: Beim Erhitzen der Komponenten in Isoamylalkohol mit Kupfer an der Quecksilberlampe wurde statt des erwarteten Äthers Naphthalin in reinster Form und fast theoretischer Ausbeute erhalten.

Terephthalsäure aus *p*-Chlor-benzoësäure: 1 g *p*-Chlor-benzoësäure in Form des Kaliumsalzes und 8 g Cyankalium wurden in 30 ccm Wasser gelöst, eine Messerspitze voll Kupfercyanür zugegeben und 8—10 Stdn. in einem Quarzkolben am Rückflußkühler in 2 cm Abstand von einer Quarzquecksilberlampe in einer Wasserstoffatmosphäre mit freier Flamme zum Sieden erhitzt. Nach 4 Stdn. wurden weitere 3 g Cyankalium zugegeben, da es sich zeigte, daß dieses unter den obwaltenden Bedingungen ziemlich schnell zersetzt wurde. Der Inhalt des Kolbens blieb schwach hellgelb gefärbt. Aus dem Reaktionsgemisch wurde die gebildete Terephthalsäure durch Schwefelsäure abgeschieden und gereinigt. Ausbeute 0.72 g entsprechend 70 % der Theorie. Sie wurde identifiziert durch Überführung in den Methylester vom Schmp. 140° und den Phenylester vom Schmp. 191°.

Aus *p*-Brom-benzoësäure entsteht Terephthalsäure in gleicher Ausbeute bereits nach 4-stündigem Erhitzen.

*p*-Sulfo-benzoësäure: 2.5 g des Kaliumsalzes der *p*-Brom-benzol-sulfonsäure, dargestellt durch Sulfurieren von reinem Brom-benzol mit rauchender Schwefelsäure<sup>6)</sup>, Neutralisieren mit Kalkmilch und Reinigen über das Bariumsalz, wurden mit 8 g Cyankalium, etwas Kupfercyanür und 30 ccm Wasser im Quarzkolben am Rückflußkühler bei gleichzeitiger Bestrahlung 10 Stdn. erhitzt. Nach 6 Stdn. wurden weitere 5 g Cyankalium zur Ergänzung zugegeben. Nach dem Erkalten wird vom auskristallisierten unveränderten Kaliumsalz abfiltriert, mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Die mit Salzsäure angesäuerte wäßrige Lösung wurde im Vakuum bei 50° zur Trockne verdampft, bis keine Salzsäure-Dämpfe mehr bemerkbar waren. Wenn das Eindampfen nicht im Vakuum, sondern auf dem Wasserbad erfolgt, tritt teilweise Zersetzung der Sulfonsäure ein (SO<sub>2</sub>-Entwicklung). Der trockne Rückstand wurde mit wenig Wasser behandelt, von ungelösten anorganischen Salzen abfiltriert, mit 2 Tropfen Phenolphthalein-Lösung versetzt und zu der grünlich gefärbten Lösung solange Baryt-

<sup>6)</sup> A. 180, 95.

wasser zugegeben, bis eine schmutzig blauviolette Färbung auftrat. Ein Überschuß an Baryt ist zu vermeiden. Dann wurde etwas konz. Chlorbarium-Lösung zugegeben, von einem geringen schmutzig gefärbten Niederschlag abfiltriert, mit 38-proz. Salzsäure angesäuert und in Eis gestellt. Der fein krystallinische Niederschlag (1.65 g = 75 %) wurde aus Wasser umkristallisiert. Ein zu starkes Ansäuern mit 38-proz. Salzsäure bewirkt, daß Chlorbarium mit ausfällt. Die gewonnenen Krystalle hatten alle Eigenschaften des erwarteten sauren Bariumsalzes der *p*-Sulfo-benzoesäure. Es war völlig halogenfrei, stark Schwefel und Barium enthaltend und in Wasser schwer löslich.

0.3421 g Sbst.: 0.1477 g Ba SO<sub>4</sub>. Ber. 0.1480 g Ba SO<sub>4</sub>.

Zur genaueren Identifizierung wurde über das Dichlorid das Diamid hergestellt. Es zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 230°.

*2-Sulfo-p-toluylsäure*: 3 g Kaliumsalz der 4-Brom-1-methylbenzol-2-sulfonsäure wurden mit 8 g Cyankalium, etwas Kupfercyanür und 45 ccm Wasser 10—12 Stdn. im Quarzkolben an der Lampe zum Sieden erhitzt. Nach 5 Stdn. wurden nochmals 4 g Cyankalium zugegeben. Die Lösung färbte sich gelb bis hellbraun. Nach dem Erkalten wurde mit Essigsäure angesäuert und im Vakuum bei 50° zur Trockne verdampft. Der trockne Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, von einem schleimigen, unlöslichen, schwer zu filtrierenden Niederschlag (SiO<sub>2</sub> aus der Gefäßwand) abfiltriert, mit Bleicarbonat in der Hitze neutralisiert und einige Zeit auf Eis stehen gelassen. Das ausgeschiedene Bleisalz der *p*-Toluyl-2-sulfonsäure, das in heißem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich ist, wurde noch einmal umkristallisiert.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>SO<sub>5</sub>Pb + 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 13.01, Pb 49.19. Gef. H<sub>2</sub>O 13.17, Pb 49.10.

Das zur weiteren Identifizierung hergestellte Diamid zeigte den Schmp. 217°.

#### Über die Beeinflussung der Nitrilbildung bei aliphatischen Halogenverbindungen.

Um den Einfluß des Kupfers und der ultravioletten Strahlen auch bei den aliphatischen Halogeniden, die bekanntlich schon bei Wasserbad-Temperatur ziemlich leicht reagieren, kennen zu lernen, wurden Vergleichsversuche über die Nitrilbildung bei Propylbromid, Isobutylbromid und Benzylchlorid angestellt. Diese Halogenverbindungen wurden mit Cyankalium und 85-proz. Alkohol 6 Stdn. am Rückflußküller einmal bei Anwesenheit von Kupfer, das zweite Mal bei Belichtung mit ultravioletten Strahlen und das dritte Mal ohne beide Faktoren zum Sieden erhitzt. Da eine quantitative Trennung des Nitrils vom Alkohol und Ausgangsmaterial durch fraktionierte Destillation wegen der nahe aneinander liegenden Siedepunkte und der geringen Mengen nicht gut vonstatten ging, wurde der Nitril-Stickstoff im Reaktionsgemisch nach Kjeldahl bestimmt.

Über die Arbeitsweise gibt folgender Versuch Aufschluß:

*Propylbromid*: a) Versuch ohne Belichtung, ohne Kupfer. 6 g Propylbromid, 4.5 g Cyankalium und 30 ccm 85-proz. Alkohol wurden 6 Stdn. am Rückflußküller in einem Rundkolben zum Sieden erhitzt. (Nach 3 Stdn. nochmals 3 g Cyankalium zugegeben.) Um den Stickstoff des gelösten Nitrils nach Kjeldahl zu bestimmen, wurde die Lösung erst von Blausäure und Ammoniak befreit. Ein gemessener Teil der alkoholischen Nitril-Lösung wurde nun in einem 200 ccm-Kjeldahl-Kolben mit 50 ccm konz. Schwefelsäure vorsichtig gemischt, etwas Kupferoxyd hinzugegeben und am Rückfluß-

küller  $1\frac{1}{2}$  Stdn. zuerst mit kleiner, dann mit stärkerer Flamme ohne Rückflußkübler erhitzt, bis der Kolbeninhalt klar geworden war. Die Bestimmung des Ammoniaks geschah dann in üblicher Weise.

Prozentuale Ausbeute an Nitril.

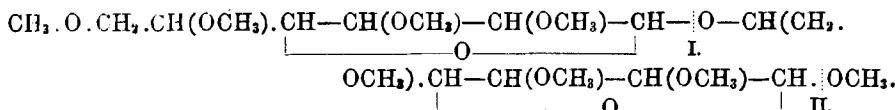
	gewöhnl. Versuch	mit CuCN	mit Belichtung
Propylbromid . . {	80.76	86.12	88.66
	81.33	86.50	89.10
Isobutylbromid . . {	42.27	45.82	55.25
	42.56	45.77	54.87
Benzylchlorid . . {	70.40	72.54	75.76
	70.15	73.01	76.12

323. Hans Heinrich Schlubach und Karl Moog:  
Über die Spaltung des methylierten Milchzuckers.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akademie d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 21. Juli 1923.)

Die Spaltung des vollständig methylierten Milchzuckers, des Heptamethyl- $\beta$ -methylactosids, ist von W. N. Haworth und G. C. Leitch<sup>1)</sup> beschrieben worden. Durch Hydrolyse des methylierten Milchzuckers mit 5-proz. wäßriger Salzsäure erhielten sie als Spaltstücke die 2.3.5.6-Tetramethyl-galaktose und die 2.3.6-Trimethyl-glucose. Sie erwähnen, daß wahrscheinlich die Spaltung in zwei Stufen verläuft, und daß zuerst die Disaccharid- (I), dann die Methylglucosid-Bindung (II) gespalten wird, haben jedoch nicht den Versuch gemacht, den Prozeß bei dieser ersten Stufe festzuhalten.



Durch vorsichtige Leitung der Hydrolyse gelang es uns, das Zwischenprodukt, das nach alleiniger Lösung der Disaccharid-Bindung (I) zu erwarten war, das 2.3.6-Trimethyl- $\beta$ -methylglucosid, in schön kry stallisierter Form zu fassen. Die quantitative Verfolgung der Spaltungs geschwindigkeiten des Heptamethyl- $\beta$ -methylactosids und des 2.3.6-Tri methyl- $\beta$ -methylglucosids ermöglichte es uns, die günstigsten Bedingungen für die Gewinnung des neuen Methylglucosids festzustellen. Hierbei bedienten wir uns der von R. Willstätter und G. Schudel<sup>2)</sup> ausgearbeiteten Methode der Zucker-Bestimmung, nachdem durch eine Reihe von Vorversuchen ihre Anwendbarkeit auf den vorliegenden Fall festgestellt war. Wenn trotzdem die Ausbeuten schwankende und nicht immer befriedigende waren, so ist dies auf die gleichen unbekannten Umstände zurückzuführen, wie sie auch von J. C. Irvine und E. L. Hirst<sup>3)</sup> bemerkten worden sind.

Wir haben deshalb ein anderes Verfahren zur Darstellung des 2.3.6 Trimethyl- $\beta$ -methylglucosids ausgearbeitet, das uns schließlich bis zu 52% Ausbeute lieferte. Wir führten die Spaltung und gleichzeitige

<sup>1)</sup> Soc. 113, 188 [1918].

<sup>2)</sup> B. 51, 780 [1918].

<sup>3)</sup> Soc. 121, 1215 [1922].