

loses SeO_2 zu erhalten. Es scheint, daß die Selen-Oxydation stark durch Katalysatoren beeinflußt wird, und zwar beschleunigen saure Medien, wozu wir auch die Stickoxyde zählen müssen, die vollständige Verbrennung, während sie durch alkalische Stoffe, und dazu dürften auch die Wandungen der Glasröhren usw. zu zählen sein, einen entgegengesetzten Einfluß ausüben, durch den also die Oxydation erschwert und unvollständig gemacht wird.

An der Ausarbeitung und Prüfung des Verfahrens waren die HHrn. Assistenten Dr. Moldenhauer und Dr. Stateczny, sowie die HHrn. Wagner und Dirska beteiligt. Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Breslau, Anorgan. Abt. d. Chem. Institutes d. Universität.

235. Emil Heuser und Wilhelm Ruppel: Über Methyläther des Xylans.

(Eingegangen am 15. April 1922.)

Xylan kommt u. a. in größeren Mengen im Stroh vor. Ein ligninfreies Ausgangsprodukt für die Darstellung des Xylans ist, wie der eine von uns gezeigt hat, gebleichter Stroh-Zellstoff. Über eine zweckmäßige Methode der Darstellung und über einige Eigenschaften, sowie über die Hydrolyse des Xylans zu Xylose mit hochkonzentrierter Salzsäure nach der Methode von Willstätter und Zechmeister ist ebenfalls schon berichtet worden¹⁾.

Die Anwesenheit von Hydroxylgruppen im Xylan steht seit langer Zeit außer Zweifel, jedoch ist bisher noch nicht versucht worden, diese auch durch Methylierung nachzuweisen. Überdies kann das methylierte Xylan, wie später gezeigt werden wird, gute Dienste als Ausgangsprodukt für weitere Umsetzungen leisten, die eine Ermittlung der Konstitution der Xylans bezwecken.

Nach der von Tollens aufgestellten Formel $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ und der Bildung eines Diacetats und eines Dibenzoates waren im Xylan zwei freie Hydroxylgruppen, entsprechend $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$, zu erwarten.

Das Ergebnis unserer Versuche, die Darstellung eines Dimethyl-xylans bestätigt diese Annahme. Da Xylan schon in verd. Alkali sehr leicht löslich ist, wurde die Methylierung zunächst mit Dimethylsulfat und Natronlauge versucht. Es gelang jedoch nicht — auch nicht bei tagelanger Methylierung

¹⁾ Heuser, Braden und Kürschner, J. pr. [2] 103, 69 [1921].

unter intensivstem Rühren — mit diesem Alkylierungsmittel zu Produkten zu kommen, die mehr als $1\text{--}1\frac{1}{2}$ Methoxylgruppen auf den Komplex $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ besitzen. Die so erhaltenen Substanzen sind wie die Methylierungsprodukte der Stärke¹⁾ und des Inulins²⁾ in kaltem Wasser leicht und klar löslich. Beim Erwärmen jedoch trübt sich die Lösung unter Abscheidung des Methyloxylans, das sich beim Abkühlen aber wieder klar löst. Diese merkwürdige Erscheinung ist möglicherweise auf die in der Kälte vorsichgehende Bildung eines wasserlöslichen Hydrates, das beim Erwärmen wieder zerfällt, zurückzuführen. Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln war merklich erhöht. Chloroform löste die Produkte schon in der Kälte, Alkohol beim Erwärmen. In Äther und Jodmethyl sind diese Produkte sehr wenig löslich. Aus der Chloroform-Lösung der Reaktionsprodukte konnte in allen Fällen durch Äther eine Substanz gefällt werden, die einen konstanten Methoxylgehalt von 28.5—29% aufwies, entsprechend $1\frac{1}{2}$ Methoxylgruppen auf $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$.

Durch Verdunsten des hierbei erhaltenen Filtrates wurden nur noch kleine Mengen höher methylierter Produkte gewonnen, mit einem maximalen OCH_3 -Gehalt von 31.48%.

Das Ergebnis der Elementaranalyse des Produktes mit 28—29% OCH_3 stand mit dem der Methoxyl-Bestimmung in guter Übereinstimmung.

Ein besseres Ergebnis hatten die Versuche mit Silberoxyd und Jodmethyl. Zunächst erhitzen wir das mit Dimethylsulfat und Natronlauge vormethylierte Xylan mit überschüssigem Silberoxyd und Jodmethyl im Kolben am Rückflußkühler unter dem Druck einer Quecksilbersäule von maximal 25 cm. Hierbei erhielten wir ein in Jodmethyl lösliches Produkt mit 36.62% OCH_3 . Aber auch hier war durch Ausdehnung der Einwirkungszeit auf eine Woche keine Erhöhung des Methoxylgehaltes zu erzielen.

In glatter Weise wurde jedoch das Dimethyl-xylan erhalten beim Erhitzen des Methyloxylans mit überschüssigem Silberoxyd und Jodmethyl im Bombenrohr auf 100° während dreier Tage. Das so erhaltene Produkt war zuerst sirupös, wurde aber nach mehrtägigem Erhitzen im Vakuum auf etwa 80° fest und pulverisierbar. Sein Methoxylgehalt betrug 38.55% (berechnet für Dimethyl-xylan, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2(\text{OCH}_3)_2$, 38.75%). Auch die Zahlen der Elementaranalyse entsprechen den für Dimethyl-xylan berechneten.

¹⁾ P. Karrer, Helv. chim. acta 4, 185 [1921].

²⁾ P. Karrer, Helv. chim. acta 4, 249 [1921].

Dieses Produkt zeigte ebenfalls noch das oben beschriebene Verhalten gegenüber kaltem und heißem Wasser. Es ist leicht löslich in Chloroform, Jodmethyl, Aceton, Eisessig, schwer in Äther und erweicht zwischen 65° und 70° zu einem zähen, gelblichen Sirup, ohne verändert zu werden.

Versuche, mit Jodmethyl und Natronlauge zu methylieren, führten nur zu schwer zu reinigenden Produkten von geringem Methoxylgehalt; dieser erreichte nicht einmal den des Monomethyl-xylans.

Beschreibung der Versuche.

Methylierung mit Dimethylsulfat und Natronlauge.

1. 13.2 g (= 1 Mol) Xylan wurden in 200 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst und nach Hinzufügen von 38 g Dimethylsulfat bei Zimmertemperatur 4 Stdn. stark geschüttelt. Weder Temperaturerhöhung noch andere Anzeichen einer Reaktion waren zu bemerken.

2. 13.2 g Xylan wurden in 200 ccm 30-proz. Natronlauge gelöst und in einem Kolben mit Steigrohr auf dem Wasserbad auf 60° erwärmt. Darauf wurde Dimethylsulfat in kleinen Portionen unter Schütteln eingetragen, wobei eine lebhafte Reaktion unter Erwärmung eintrat. Nach Beendigung der Reaktion wurde eine weitere Menge Dimethylsulfat tropfenweise zugefügt. So kamen insgesamt 130 g Dimethylsulfat zur Verwendung.

Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und in kaltem Wasser gelöst. Die Lösung wurde filtriert und dann erhitzt. Hierbei schied sich das Methylo-xylan in zusammenhängender, zäher Masse aus; es wurde heiß abfiltriert. Zur Reinigung wurde es in Chloroform gelöst, mit Äther gefällt und dann getrocknet. Dies geschah durch Erhitzen beim Siedepunkt des Äthylalkohols im Vakuum bis zum konstanten Gewicht. Das Produkt hinterließ 0.88% Asche.

0.2115 g Sbst. ¹⁾: 0.4506 g AgJ. — 0.2155 g Sbst.: 0.4647 g AgJ.

Gef. 28.15 u. 28.49, im Mittel 28.32% OCH₃.

3. 13.2 g Xylan wurden in 200 ccm 30-proz. Natronlauge gelöst, auf 70—75° erhitzt und unter intensivstem Rühren (im Wittschen Rührer) portionsweise mit Dimethylsulfat versetzt. Nach jedesmaligem Zusatz trat unter Temperaturerhöhung und starker Schaumbildung heftige Reaktion ein. Der Schaum wurde durch Zugabe von wenigen Tropfen Alkohol zum Verschwinden gebracht. Nach Zusatz von 130 g Dimethylsulfat schien die Reaktion

¹⁾ Die Zahlen beziehen sich hier und später auf aschefreie Substanz.

beendet. Das gesamte Reaktionsprodukt ließ sich leicht in kaltem Wasser lösen. Durch heißes Filtrieren verblieben 3 g Methyl-xylan auf dem Filter, die, wie oben angegeben, gereinigt und analysiert wurden (Asche 0.17%).

0.2008 g Sbst.: 0.4352 g AgJ. — 0.2471 g Sbst.: 0.5408 g AgJ.

Gef. 28.63 u. 28.91, im Mittel 28.77% OCH_3 .

Die Substanz war leicht löslich in Chloroform und in Eisessig; schwerer in Aceton, unlöslich in Äther und heiß löslich in Alkohol.

0.1427 g Sbst.: 0.2696 g CO_2 , 0.0970 g H_2O . — 0.1746 g Sbst.: 0.3319 g CO_2 , 0.1152 g H_2O .

Monomethyl-xylan. Ber. C 49.29, H 6.90,

Dimethyl-xylan. » » 52.46, » 7.56,

Gef. » 51.52, 51.84, » 7.61, 7.38.

Durch Verdunsten der bei der Reinigung des Rohproduktes erhaltenen Chloroform-Äther-Mischung wurde eine weitere Menge Methyl-xylan erhalten, die ebenfalls analysiert wurde (Asche 0.77%).

0.2410 g Sbst.: 0.4524 g AgJ. — 0.1855 g Sbst.: 0.4260 g AgJ.

Gef. 29.75 u. 30.34, im Mittel 30.03% OCH_3 .

4. 13.2 g Xylan wurden wie vorher mit 300 ccm 30-proz. Natronlauge und 182 g Dimethylsulfat unter intensivstem Rühren methyliert, wobei die Temperatur auf 80—85° gesteigert wurde. Die Rohausbeute an Methylprodukt betrug 9.00 g. Durch Fällen der Chloroform-Lösung dieses Produktes mit Äther wurden 6 g eines Methylproduktes erhalten (Asche 6.43%).

0.2025 g Sbst.: 0.4277 g AgJ = 27.90% OCH_3 .

Das Filtrat der Äther-Fällung ergab 2.3 g eines reineren Produktes mit höherem Methoxylgehalt (Asche 0.32%).

0.1653 g Sbst.: 0.3939 g AgJ. — 0.2111 g Sbst.: 0.4987 g AgJ.

Gef. 31.48 u. 31.21, im Mittel 31.35% OCH_3 .

Methylierung mit Silberoxyd und Jodmethyl.

1. 1.5 g mit Dimethylsulfat vormethyliertes Xylan wurden mit 27 g Methyljodid und 6 g Silberoxyd am Rückflußkühler unter 25 cm Quecksilber-Säule 40 Stdn. zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde das überschüssige Methyljodid abfiltriert; nach Verdunsten konnte so ein Teil des Reaktionsproduktes gewonnen werden.

Durch Extrahieren des silberoxyd- und -jodidhaltigen Rückstandes mit Methyljodid konnte eine weitere Menge Methyl-xylan erhalten werden: Nach dem Trocknen im Vakuum bei 79° hinterblieb eine bräunliche, feste Substanz (Asche 0.83%).

0.1303 g Sbst.: 0.3325 g AgJ = 33.71% OCH₃.

2. 3 g mit Dimethylsulfat erhaltenes Methylo-xylan wurden mit 40 g Methyljodid und 12 g Silberoxyd 3 Tage im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Hierauf wurde die Reaktionsmasse mit Chloroform verdünnt, von den Silberverbindungen abfiltriert und das Filtrat vom Lösungsmittel durch Abdunsten im Vakuum befreit. Es hinterblieb ein zäher, gelbbrauner Sirup, der erst nach mehrtägigem Erhitzen im Vakuum auf 79° und nach dem Erkalten zu einer spröden, pulverisierbaren Masse erstarrte. Erweichungspunkt 65—70° (Asche 1.20%).

0.2147 g Sbst.: 0.6250 g AgJ. — 0.1756 g Sbst.: 0.4652 g AgJ.

Ber. für Dimethyl-xylan, C₅H₈O₂(OCH₃)₂: 38.55% OCH₃.

Gef. 38.46 u. 38.63, im Mittel 38.54% OCH₃.

0.1798 g Sbst.: 0.3421 g CO₂, 0.1216 g H₂O. — 0.1087 g Sbst.: 0.2094 g CO₂, 0.0739 g H₂O.

C₅H₈O₂(OCH₃)₂. Ber. C 52.46, H 7.56,

Gef. » 51.90, 52.54, » 7.57, 7.61.

Aus d. Institut für Cellulose-Chemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.

236. E. H. Riesenfeld und G. M. Schwab: Über Ozon.

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Vorgetr. in d. Sitzung am 10. April 1922; eingeg. am 27. April 1922.)

Obwohl das Ozon seit nahezu hundert Jahren — Schönbein (1839)¹⁾ — bekannt ist, so liegt über diesem Stoffe noch heute eine gewisse Mystik. Zwar wissen wir seit langem (v. Babor, Weltzien, Engler 1860 ff.), daß die früher Antozon genannte Verbindung Wasserstoffsperoxyd ist und daher in keiner näheren Beziehung zu Ozon steht. Anstelle des Antozons aber hat das Ozon neue geheimnisvolle Begleiter in den Oxoazonen (Ladenburg und Lehmann, Harries) gefunden, die gleich Ozon polymere Modifikationen des Sauerstoffs sein sollen. Zum mindesten wird ein derartiger Stoff angenommen, dem Harries die Formel O₄ oder O₈ zuschreibt. Nun läßt es sich weder durch Bestimmung des aktiven Sauerstoff-Gehaltes noch durch Dampf-

¹⁾ Eine nahezu vollständige Literatur-Zusammenstellung findet sich in den beiden ausgezeichneten Monographien: »Das Ozon« von Dr. Ewald Fonrobert, Stuttgart 1916, und von Dr.-Ing. Max Moeller, Braunschweig 1921, die beide alphabetische Namen-Verzeichnisse enthalten. Auf diese sei hierdurch auch für die im Folgenden genannten Namen verwiesen.