

nischer Lösung im Rohr bei 100° erfährt die Reaktion keine wesentliche Beschleunigung. Das Jodmethylat krystallisiert aus Methylalkohol in schwach gelblichen, derben Prismen vom Schmp. 261—262° (unt. Zers.).

0.1060 g Sbst.: 2.6 ccm n_{10}^2 -AgNO₃.

C₁₅H₂₄N₂O, CH₃J + H₂O. Ber. J 31.12. Gef. J 31.15.

Versuch eines Hofmannschen Abbaues: 1.5 g Jodmethylat wurden mit 25-proz. methylalkohol. Kali 10 Stdn. gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand mit Äther ausgezogen; dieser hinterließ 1 g eines krystallinisch erstarrenden Öles, das aus Petroläther (bei —5°) lange Nadeln von Tetrahydro-thermopsin (Schmp. 75—76°) ergab.

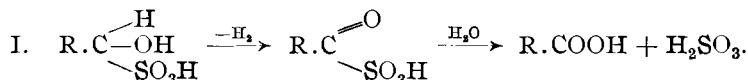
161. Georg Menzinsky: Über den Einfluß von Bisulfit-Lösungen auf Xylose¹⁾.

[Aus d. Institut für Cellulose-Technik u. Holz-Chemie d. Königl. Techn. Hochschule, Stockholm.]

(Eingegangen am 26. März 1935.)

In einer Reihe von Arbeiten haben Hägglund und Mitarbeiter das Verhalten von Zuckerarten gegen Sulfit- und Bisulfit-Lösungen bei höheren Temperaturen untersucht²⁾. Es wurde dadurch erstmalig nachgewiesen, daß Bisulfit-Lösungen auf organische Verbindungen oxydierend einwirken können. Gleichzeitig wurde auch verständlich, warum bisulfitstarke Kochsäuren bei dem Sulfit-Zellstoff-Kochprozeß so geringe Zucker-Mengen ergeben. Unter Umständen geht mehr als die Hälfte der in Lösung gegangenen Zucker durch Oxydation in Aldonsäuren über.

Hägglund hat versucht, den Reaktions-Mechanismus dieses Oxydations-Prozesses klarzulegen. Nach seiner Ansicht ist es wahrscheinlich, daß die Zucker-Bisulfit-Verbindung (I) unter den hier vorliegenden Bedingungen als Wasserstoff-Donator wirkt. Nach Abgabe von Wasserstoff entsteht eine unbeständige Keto-sulfonsäure (II), die leicht zu Sulfit und Aldonsäure (III) hydrolysiert wird:



Als Acceptor des Wasserstoffes fungiert das Bisulfit, wodurch Thiosulfat und Polythionsäuren gebildet werden.

In der Fortsetzung früherer Untersuchungen wurde das Verhalten der Xylose beim Erhitzen mit Bisulfit-Lösungen untersucht. Analog wie dabei aus Glucose und Mannose die entsprechenden Aldonsäuren hervorgingen, war in diesem Falle Xylonsäure zu erwarten. Dies haben wir dann auch bestätigen können.

Wir verfahren folgendermaßen: Eine Lösung, die in 100 ccm 1 g Xylose, 4 g SO₂ und 1 g Na₂O enthielt, wurde 24 Stdn. auf 135° in Druck-Röhren

¹⁾ IV. Mittel. über den Einfluß von Sulfit- und Bisulfit-Lösungen auf Zuckerarten bei höherer Temperatur von E. Hägglund u. Mitarbeitern.

²⁾ Erik Hägglund, B. **62**, 84 [1929]; I. Mittel.: Erik Hägglund, B. **62**, 437 [1929], II. Mittel.: Erik Hägglund u. Helmut Urban, B. **62**, 2046 [1929], III. Mittel.: Erik Hägglund, Torsten Johnson u. Helmut Urban, B. **63**, 1387 [1930].

in Glycerin-Bade erhitzt. Nach verschiedenen Zeiten (8, 11, 14 und 24 Stdn.) wurden Proben entnommen und analysiert. Die Ergebnisse gehen aus Tabelle I und Figur I hervor.

Tabelle I.

Zeit in Stdn.	Direkt-Jodtiter als SO ₂ ber. g/100 ccm	„Lose gebund.“ SO ₂ g/100 ccm	H ₂ SO ₄ g/100 ccm	Redukt.-Fähigk. in g Xylose 100 ccm
0	4.30	—	—	1.00
8	3.25	0.20	0.50	0.55
11	0.61	0.51	2.63	0.44
14	0.37	0.21	3.40	0.26
17	0.29	0.12	3.73	0.21
24	0.20	0.06	3.77	0.16

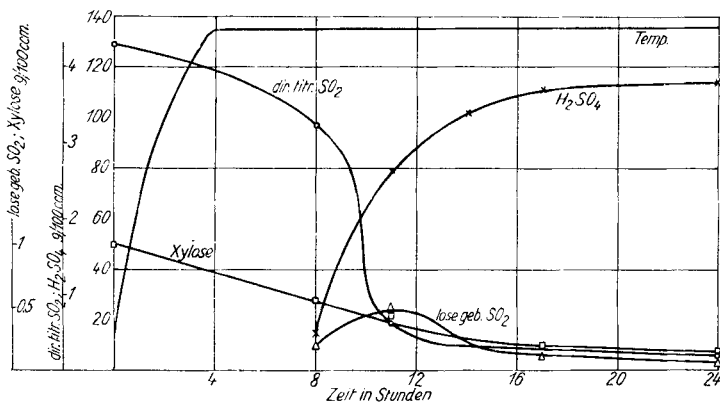


Fig. 1.

Um die Xylonsäure in der Reaktions-Mischung nachweisen und isolieren zu können, wurde folgender Versuch durchgeführt: 400 ccm einer Lösung von der Zusammensetzung 2% Xylose, 4% SO₂ und 1% CaO wurden 16 Stdn. bei 130° druck-erhitzt. Die Höchsttemperatur wurde nach 2 Stdn. erreicht und weitere 14 Stdn. beibehalten. Während der Kochung schieden sich bedeutende Mengen Calciummonosulfit aus. Die Konzentrations-Veränderung ist aus Tabelle II ersichtlich.

Tabelle II.

Zeit in Stdn.	Direkt-Jodtiter als SO ₂ ber. g/100 ccm	„Lose-gebund.“ SO ₂ g/100 ccm	Redukt.-Fähigk. in g/Xylose 100 ccm
0	3.84	—	2.00
16	0.93	0.16	1.06

Nach beendeter Kochung hatten sich bedeutende Mengen Calciumsulfat und Schwefel abgeschieden. Von 8 g Xylose waren noch 4.24 g unverändert

vorhanden; 3.76 g Xylose waren also umgewandelt. Die Lösung wurde nun mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt, um alles Sulfit in Sulfat überzuführen, von ausgeschiedenem Calciumsulfat abfiltriert und das Filtrat auf etwa 200 ccm eingengt. Darauf wurde mit CaCO_3 neutralisiert, weiter eingengt und die klare, stark dunkel gefärbte Lösung mit soviel Alkohol versetzt, daß die Mischung 70-proz. wurde. Wir erhielten so 4.8 g eines Calcium-Rohsalzes mit einem Aschen-Gehalt von 31.74% und 13.15% Ca. Aus dem alkohol. Filtrat wurden dann aus 90-proz. Alkohol weitere 0.4 g Calciumsalz erhalten mit 26.7% Asche und 11.7% Ca. Da die so gewonnenen Calciumsalze stark gefärbt waren, wurden sie in Wasser gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Um das Präparat weiter zu reinigen, wurde die berechnete Menge H_2SO_4 zugesetzt, das CaSO_4 durch Alkohol-Fällung entfernt und das Ganze mit BaCO_3 neutralisiert. Das Bariumsalz wurde mit Alkohol ausgefällt, wodurch 4.0 g eines völlig weißen Bariumsalzes erhalten wurden.

0.1624 g Subst.: 0.0805 g BaSO_4 .

$(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_6)_2\text{Ba}$. Ber. Ba 29.34. Gef. Ba 29.17.

Zur näheren Identifizierung der gebildeten Säure versuchten wir, nach Bertrand die für Xylonsäure sehr charakteristischen Krystalle des Bromcadmium-Doppelsalzes darzustellen³⁾. Die mit der berechneten Menge Schwefelsäure freigemachte Säure wurde mit Cadmiumcarbonat in das Cadmiumsalz übergeführt und mit einer entsprechenden Menge Cadmiumbromid versetzt. Nach dem Einengen wurde etwas Alkohol zugesetzt und die Lösung der Krystallisation überlassen. Dabei wurden in sehr guter Ausbeute die wetzstein-förmigen (boot-förmigen) Krystalle des Doppelsalzes Cadmiumxylonat-Cadmiumbromid erhalten.

Neuberg hat gezeigt, daß die *l*-Xylonsäure mit Brucin ein krystallisierendes Salz liefert⁴⁾. Um dieses darzustellen, wurde die mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Säure in wäßriger Lösung bis zur alkalischen Reaktion mit Brucin erwärmt und dann durch Ausschütteln mit Chloroform von gelöstem freien Alkaloid befreit. Beim Einengen schied sich das Salz krystallinisch ab. Aus siedendem Alkohol bildeten sich zu Drusen vereinigte Nadeln. Schmp. 170–172°; Neuberg gibt 172–174° an.

In wäßriger Lösung: $[\alpha]_D^{20} = -37.37^\circ$ (C. Neuberg; -37.65°).

162. M. I. Uschakow und W. O. Tchistow: Über salzartige Eigenschaften der Halogene. Einwirkungsprodukte von Brom auf Silbersalze. (Mitgeteilt von N. D. Zelinsky.)

[Aus d. Zelinsky-Laboratorium für organ. Chemie d. Moskauer Staats-Universität.]

(Eingegangen am 28. Januar 1935.)

In unserer ersten Mitteilung¹⁾ wurde von dem einen von uns gezeigt, daß in absol. Äthanol oder Methanol gelöstes metallisches Jod sich mit Silbernitrat in einer Ionen-Reaktion umsetzt, die durch folgende Gleichung wiedergegeben werden kann: $\text{J}_2 + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgJ} + \text{J} \cdot \text{NO}_3$; $2\text{J} \cdot \text{NO}_3 + \text{AgNO}_3 \rightleftharpoons \text{AgJ} + \text{J}(\text{NO}_3)_3$. Das erhaltene Jodtrinitrat läßt sich durch genügende Jodmengen wieder zum Mononitrat reduzieren: $\text{J}(\text{NO}_3)_3 + \text{J}_2 \rightarrow 3\text{J} \cdot \text{NO}_3$, und als komplexe Verbindung mit Pyridin von der Zusammensetzung

³⁾ Bertrand, Bull. Soc. chim. Paris [3] 5, 556 [1891].

⁴⁾ C. Neuberg, B. 35, 1473 [1902].

¹⁾ M. I. Uschakow, Journ. allgem. Chem. (russ.) 1 (63), 1258 [1931].