

Eisenchlorid-Reaktion.

Diese interessiert vor allem bei den Acyl-bis-alkylsulfonylemethanen. Es wurden je 0.2 g Subst. durch kurzes Erwärmen¹⁷⁾ in 1 ccm absol. Alkohol gelöst. Nach einigen Min. wurde die nicht völlig abgekühlte Lösung mit 0.5 ccm einer Eisenchloridlösung versetzt, die durch Verdünnen von 1 ccm einer frisch bereiteten, 50-proz. wäbr. Lösung von $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit 9 ccm absol. Alkohol gewonnen war. Die Beobachtung erfolgte in der Aufsicht in Reagensgläsern von 7 mm Durchmesser durch Vergleich mit einer Blindprobe.

48. Georg Jayme und Martin Sätre: Über die Oxydation des Xylans mit Perjodsäure, II. Mittel.: Hydrolyse des oxydierten Xylans.

[Aus d. Institut für Cellulosechemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]
(Eingegangen am 10. Januar 1944.)

In der vorangegangenen I. Mitteilung¹⁾ berichteten wir über die günstige Wirkung gepuffertter Perjodsäure bei der Oxydation des Xylans, die zu wesentlich höheren Ausbeuten an als Methylglyoxal bestimmtem Glycerinaldehyd aus den Oxydationsprodukten führt als die nicht gepufferte Säure. Die Erklärung hierfür ist die, daß in der gepufferten Lösung die Hydrolyse des Xylans zurückgedrängt wird und somit unerwünschte Nebenreaktionen, die an den neu gebildeten Endgruppen einsetzen, zu einem wesentlich geringeren Grade statthaben. Anschließend soll jetzt über die Ergebnisse der Hydrolyse des auf diese Weise oxydierten Xylans berichtet werden, die zu *d*-Glycerinaldehyd und Glyoxal führen muß (vergl. Formel IV der I. Mittel.).

Zunächst wurde versucht, über den durch die Reaktion bewirkten Oxydationsgrad des Xylans Aufschluß zu erlangen. Wir verstehen hierunter den Anteil der Xyloseanhydridreste, in denen die Glykospaltung eingetreten ist, bezogen auf die ursprünglich vorhandene Zahl. Über die Höhe des Oxydationsgrades gibt schon der Verbrauch an Überjodsäure einen guten Anhaltspunkt. Da aber stets eine gewisse Anzahl von Endgruppen vorhanden ist und diese mehr Oxydationsmittel verbrauchen als die anderen innerhalb der Kette liegenden Xyloseanhydridreste, läßt sich aus dem Verbrauch an Überjodsäure der Oxydationsgrad nicht mit Sicherheit berechnen. Dies wäre nur möglich, wenn sich die Kettenlänge des Xylans sehr genau bestimmen ließe und während der Oxydation die Hydrolyse quantitativ ausgeschlossen werden könnte. Die Versuche ergaben im allgemeinen, daß der Verbrauch an Perjodsäure immer die Theorie etwas überstieg, was zwangsläufig auf einen hohen Oxydationsgrad hindeutet.

¹⁷⁾ Das Erwärmen ist wegen der geringen Löslichkeit der Verbindungen in Alkohol nicht zu vermeiden. Man kann somit streng genommen aus diesen Versuchen keinen Schluß auf die Struktur der festen Stoffe ziehen, wohl aber darin einen Hinweis darauf sehen, daß die Verbindung in der durch Erwärmen hergestellten, alkohol. Lösung z. Tl. enolisiert ist. Dies steht aber mit den Regeln von Arndt und Martius nicht in Übereinstimmung.

¹⁾ G. Jayme u. M. Sätre, B. **75**, 1840 [1942].

Auch die Bestimmung des Oxydationsgrades über das Methylglyoxal ist nicht sehr sicher, da selbst die nicht für mitgerissenes Glyoxal korrigierten Werte wahrscheinlich noch etwas zu niedrig liegen. Einen besseren Weg zur Bestimmung des Oxydationsgrades bietet die Umsetzung des polymeren wasserlöslichen Aldehyds mit Phenylhydrazin, mit dem er zu einem unlöslichen Hydrazone reagiert. Die Ausbeute an Phenylhydrazon betrug im besten Falle 184% auf Xylan bezogen, was einem Oxydationsgrad von 62% entspräche. Da aber die Fällung vermutlich infolge der Anwesenheit kurzkettiger Anteile nicht quantitativ verläuft, ist es vorzuziehen, die Elementaranalyse des polymeren Hydrazons der Berechnung des Oxydationsgrades zugrunde zu legen. Der daran gefundene C-Gehalt betrug 63.68%, der N-Gehalt 17.40%, während das Phenylhydrazon des reinen polymeren Aldehyds von unendlicher Kettenlänge einen C-Gehalt von 65.81% und einen N-Gehalt von 18.06% besitzen müßte. Berechnet man die theoretischen C- und N-Gehalte für Hydrazone des oxydierten Xylans von steigendem Oxydationsgrad, so erhält man Kurven, aus denen man mit Hilfe der tatsächlich gefundenen C- und N-Gehalte den Oxydationsgrad mit genügender Genauigkeit abschätzen kann. Auf diese Weise wurden gefunden: für den C-Gehalt ein Oxydationsgrad von etwa 79% und für den N-Gehalt von etwa 92%. Es ist also durchschnittlich das Xylan zu etwa 85% zum polymeren Aldehyd oxydiert worden.

E. L. Jackson und C. S. Hudson²⁾ hydrolysierten oxydierte Cellulose durch Erhitzen mit n_{10} -HCl, nachdem sie zuerst mehrere Stunden mit Wasser erhitzt und so größtenteils in Lösung gebracht worden war. Beim Xylan liegen die Verhältnisse anders, da es schon während der Oxydation in Lösung geht. Um das Oxydationsprodukt von der gebildeten Jodsäure und der überschüssigen Perjodsäure zu trennen, wurden letztere mit Bariumcarbonat als Bariumsalze gefällt. Das Filtrat enthielt das oxydierte Xylan neben Natriumacetat und etwas Bariumjodat und war immer farblos. Der Fortgang der Hydrolyse wurde polarimetrisch verfolgt. Erstaunlich ist die hohe spezifische Drehung des oxydierten Xylans. Während das Xylan selbst eine spezifische Drehung von -107.3° in 2-n. NaOH hatte, betrug sie für das oxydierte Produkt etwa $+100^{\circ}$, was also einer Änderung der spezifischen Drehung von 207° entspricht. Da die spezifische Drehung des *d*-Glycerinaldehyds nur $+14^{\circ}$ beträgt und Glyoxal optisch inaktiv ist, mußte sich der Drehwert während der Hydrolyse sehr stark ändern und damit ein ausgezeichnetes Maß für ihren Verlauf darstellen. Bei der Wahl der Säure für die Hydrolyse wurde auf die Salzsäure verzichtet, um die für ihre Entfernung notwendige große Menge Silbersalz zu umgehen.

Da verdünnte Salpetersäure sehr geeignet für die Hydrolyse des Xylans selbst ist, wurde diese in einer Konzentration von n_{10} zuerst angewandt. Hierbei färbte sich die Lösung jedoch dunkelbraun und die Hydrolyse war, nach dem Drehwert zu urteilen, nach 5 Stdn. beendet. Die Glycerinaldehyd-Bestimmung ergab denn auch, daß nahezu sämtlicher Aldehyd zersetzt worden war. Es wurde nur eine Ausbeute an Methylglyoxalosazon, entsprechend 7.3% d. Th. an Glycerinaldehyd, gefunden. Wir gingen deshalb dazu über, die Hydrolyse mit n_{10} -Schwefelsäure durchzuführen. Dabei trat ebenfalls sofort beim Erhitzen Bräunung ein. Der Drehwert sank stark ab und

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 59, 2049 [1937].

nahm nach nur $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen einen sogar negativen Wert an. Die Glycerinaldehyd-Bestimmung zeigte, daß auch in diesem Falle eine weitgehende Zersetzung des Aldehyds stattgefunden hatte. Als Ursache für diesen unerwünschten Verlauf der Hydrolyse wurde die Anwesenheit von nicht entfernter Jodsäure erkannt, die deshalb bei einem weiteren Versuch (10) durch Einleiten von Schwefeldioxyd entfernt wurde. Dabei fiel ein Niederschlag aus, der neben etwas Bariumsulfat wahrscheinlich eine Bisulfitverbindung des polymeren Aldehyds darstellte. Diese Verbindung ließ sich mit Schwefelsäure gut hydrolysieren, und die Lösung färbte sich nur blaßgelb. Nach der Hydrolyse wurde eine Ausbeute von Glycerinaldehyd (als Methylglyoxal-osazon) von 39.3% d. Th. erhalten.

Schließlich wurde die Jodsäure erst nach Zusatz von Schwefelsäure durch Einleiten von Schwefeldioxyd entfernt. Da von der Oxydation her noch Natriumacetat vorhanden war, ließ sich mit n_{10} -H₂SO₄ die Hydrolyse nicht durchführen. Erst nach Erhöhung der Konzentration auf etwa n_{2} -H₂SO₄ änderte sich der Drehwert des Hydrolysats, um von etwa 6 Std. an konstant zu werden. In den meisten anderen Versuchen wurde dieses Verfahren der Hydrolyse angewandt.

Bei der Hydrolyse des polymeren Aldehyds entsteht eine Lösung von Glyoxal und *d*-Glycerinaldehyd, die gegebenenfalls noch etwas Xylose, aus nicht oxydiertem Xylan stammend, enthält. Glyoxal wird im allgemeinen als Phenylsazon und *d*-Glycerinaldehyd als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon nachgewiesen. Über die Trennung dieser beiden Verbindungen konnten in der Literatur keine Angaben gefunden werden. Es wurden deshalb verschiedene Modellversuche mit Glyoxal und *d*, *l*-Glycerinaldehyd ausgeführt, um eine Trennungsmöglichkeit zu finden.

Aus einer 20-proz. alkoholischen Lösung wird mit Phenylhydrazin nur das Glyoxal gefällt, während Glycerinaldehyd in Lösung bleibt. Im Filtrat konnte nach Vertreiben des Alkohols der Glycerinaldehyd in salzsaurer Lösung mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin nicht mehr gefällt werden. Arbeitete man in wäßriger Lösung und mit einem Überschuß von Phenylhydrazin, so färbten sich Niederschlag und Lösung stark braun, was auf eine Zersetzung des Glycerinaldehyds hindeutete. Mit einem Überschuß von Phenylhydrazin, d. h. unter Bildung von Glycerinaldehyd-phenylhydrazon, trat diese Braunfärbung nicht ein. Auch in stark essigsaurer Lösung konnte selbst bei Anwendung eines Unterschusses von Phenylhydrazin keine Zersetzung beobachtet werden. In keinem Fall gelang es jedoch, den Glycerinaldehyd im Filtrat mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin zu fällen.

Glycerinaldehyd-dinitrophenylhydrazon ist in heißem 50-proz. Alkohol löslich, während Glyoxal-dinitrophenylsazon darin unlöslich ist. Es wäre also denkbar, die beiden Aldehyde mit Dinitrophenylhydrazin zu fällen und den Niederschlag mit 50-proz. Alkohol zu extrahieren. Dieser Weg führte jedoch ebenfalls nicht zum Ziel.

Das Dioxim des Glyoxals (Glyoxim) ist in Äther löslich, während das Oxim des Glycerinaldehyds darin nicht in Lösung geht. Aus der wäßrigen Lösung der Oxime kann deshalb Glyoxim mit Äther ausgeschüttelt und das Glycerinaldioxim nach Verdampfen des Wassers mit Alkohol extrahiert werden. Nach Verdampfen des Alkohols kann schließlich das Oxim mit verdünnter Salzsäure zersetzt und der Glycerinaldehyd mit Dinitrophenylhydrazin gefällt werden. Auf diese Weise gelang es, den *d*, *l*-Glycerinaldehyd

nachzuweisen. Die nicht genau bestimmte Ausbeute war jedoch gering. Nach einmaliger Umkrystallisation aus 50-proz. Alkohol konnte das Hydrazon (Schmp. 164°) rein erhalten werden.

Durch Übertragung dieser Verfahren auf das Hydrolysat des oxydierten Xylans ließ sich Glyoxal als Phenylsazon leicht nachweisen. Es war in einer Ausbeute, entsprechend 62.4% Glyoxal d. Th. entstanden. Auch die Überführung in das Glyoxim bot keine Schwierigkeiten. Der Nachweis von *d*-Glycerinaldehyd dagegen gelang selbst nach der Trennungsmethode über die Oxime nicht. Als Grund hierfür kommt wohl die Anwesenheit der großen Menge Natriumacetat und anderer unbekannter Nebenprodukte von der Oxydation her in Frage. Wahrscheinlich ist es deshalb notwendig, das Oxydationsprodukt vor der Hydrolyse zu isolieren und zu reinigen. Vorläufig wurde der bei der Hydrolyse entstandene Glycerinaldehyd deshalb nur in Form des aus ihm beim Erhitzen mit 16.7-proz. Schwefelsäure entstehenden Methylglyoxals nachgewiesen. Dieser Aldehyd ist mit Wasserdampf flüchtig und befindet sich nach beendeter Destillation im Destillat, aus dem er mit Phenylhydrazin als Osazon flockig abgeschieden wird, das seinerseits durch Umkrystallisation aus Alkohol leicht rein erhalten wird. Auch das Dioxim des Methylglyoxals ist leicht darstellbar. In einigen Versuchen wurde sowohl das Phenylsazon als auch das Dioxim des Methylglyoxals hergestellt.

Bei den Versuchen 16 und 17 betrug die Ausbeute an Glycerinaldehyd gefällt als Methylglyoxalosazon, 42.7% und 41.4% d. Th., über das Methylglyoxaldioxim bestimmt 36.2% und 34.9% d. Theorie. Die Bestimmung über das Dioxim ergibt also eine um 6.5% niedrigere Ausbeute. In einem Versuch (18) wurde angestrebt, die Ausbeute an Methylglyoxal zu erhöhen. Bei der Destillation mit 16.7-proz. Schwefelsäure wird nach Übertreiben von 5 ccm Destillat periodisch Wasser nachgefüllt. Dabei muß sich vor dem Nachfüllen eine höhere Konzentration der Schwefelsäure einstellen, was sich wahrscheinlich ungünstig auswirkt. Um dies zu vermeiden, wurde fortwährend Wasserdampf durch die 20-proz. Schwefelsäure geleitet, also eine Wasserdampfdestillation durchgeführt. Durch diese Maßnahme wurde eine Erhöhung der Ausbeute an Glycerinaldehyd (bestimmt als Methylglyoxalosazon) auf 48.1% d. Th. erreicht.

Es wurde auch versucht, das Phenylhydrazon und das Oxim des polymeren Aldehyds unmittelbar zu hydrolysieren, was jedoch nicht gelang, da die Verbindungen sich hierbei zersetzten.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß bei der Hydrolyse des mit gepufferten Perjodsäure aus Xylan erhaltenen polymeren Aldehyds sich Glyoxal in einer Ausbeute von 62.4% und Glycerinaldehyd in einer Ausbeute von 48.1% d. Th. nachweisen ließen, wobei der Glycerinaldehyd als solcher nicht erfaßt, sondern als Methylglyoxalosazon bestimmt wurde. Da die so erhaltene Ausbeute an Glycerinaldehyd unter derjenigen liegt, die sich auf dieselbe Weise unmittelbar aus dem Oxydationsprodukt erhalten läßt (67% d. Th.)^{*)}, so kann für die Darstellung von Methylglyoxal auf eine vorübergehende Hydrolyse des Oxydationsproduktes verzichtet werden. Der Nachweis, daß die Oxydation des Xylans in dem theoretisch zu erwartenden Sinne (Glykolspaltung zwischen C₂ und C₃) verläuft, ist noch auf andere Weise geführt worden, worüber in der III. Mitteilung berichtet wird.

^{*)} Vergl. I. Mitteil., Tafel 2, S. 1847.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Phenylhydrazons des polymeren Aldehyds (Vers. 12).

Einwaage: Xylan, entsprechend 2 g atro aschefrei. Oxydationsbedingungen s. I. Mitteilung. Nach dem Neutralisieren und Filtrieren betrug das Volumen der Lösung 167 ccm. 83.5 ccm dieser Lösung, entsprechend 1 g Xylan, wurden mit 2.5 g Phenylhydrazin, 2.5 g 50-proz. Essigsäure und 5 g krystallisiertem Natriumacetat versetzt. Es entstand ein hellgelber Niederschlag, der sich beim Auswaschen braun färbte. Ausb. 1.84 g Phenylhydrazon.

$(C_{17}H_{18}O_2N_4)_x$. Ber. C 65.81, H 5.81, N 18.06.

Gef. „ 63.68, „ 5.74, „ 17.40 (Mikro-Dumas).

Es wurde versucht, dieses polymere Hydrazon mit alkohol. Salzsäure zu hydrolysieren, um es in Glycerinaldehyd-phenylhydrazon und Glyoxal-phenylhydrazon zu spalten. Beim Auflösen des Hydrazons in 1-proz. alkohol. Salzsäure färbte sich die Lösung braun und nach schwachem Erwärmen nahezu schwarz, was auf eingetretene Zersetzung hindeutet.

Trennung von Glyoxal und *d,l*-Glycerinaldehyd über die Oxime (Vers. 14).

a) Modellversuch: 0.5 g *d,l*-Glycerinaldehyd und 0.5 g Glyoxal wurden in 20 ccm Wasser gelöst, mit 2 g Hydroxylaminsulfat versetzt und mit Soda neutralisiert. Nach 20 Stdn. wurde schwach angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdampfen des Äthers wurde das Glyoxim als weißes Pulver erhalten. Schnmp. 178°. Die wäbr. Lösung wurde im Vak. bei 40° eingedampft, der Rückstand mit absol. Alkohol extrahiert, das Unlösliche abfiltriert und der Alkohol verdampft. Zurück blieb *d,l*-Glycerinaldoxim, ein hellbrauner Sirup.

0.2 g *d,l*-Glycerinaldoxim wurden in 2 ccm 2-n. HCl gelöst und zwecks Zersetzung des Oxims kurze Zeit bei 60—70° erwärmt. 0.4 g Dinitrophenylhydrazin in 20 ccm 2-n. HCl gelöst, wurden in der Kälte zugegeben; der entstandene Niederschlag aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt (164°) war der des *d,l*-Glycerinaldehyd-dinitrophenylhydrazons.

b) Anwendung derselben Trennungsmethode auf das Hydrolysat: Einwaage: Xylan, entsprechend 5 g atro aschefreie Substanz. Oxydationsbedingungen s. I. Mitteilung.

90 ccm der neutralisierten und filtrierten Lösung des oxydierten Xylans wurden mit 5 ccm 2-n. H_2SO_4 versetzt. Das ausgefallene Bariumsulfat wurde abfiltriert und in das Filtrat Schwefeldioxyd eingeleitet. Das Vol. betrug nun 100 ccm. Die Lösung wurde 6 Stdn. bei 99° gehalten. Das Hydrolysat wurde mit Soda neutralisiert und mit Hydroxylaminsulfat versetzt, dessen Menge, auf 5 g aschefreies Xylan bezogen, 9 g entsprach. Dann wurde nochmals mit Soda neutralisiert und stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde die Lösung schwach angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb reines Glyoxim vom Schnmp. 178° zurück.

$C_2H_4O_2N_2$. Ber. C 27.27, H 4.55, N 31.82.

Gef. „ 27.34, „ 4.65, „ 31.35 (Mikro-D.).

Die wäbr. Lösung wurde eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausbezogen und der Alkohol wieder verdampft. Zurück blieb ein brauner Sirup.

0.2 g Sirup wurden in 2 ccm 2-n. HCl gelöst und 5—10 Min. auf 60—70° erwärmt. In der Kälte wurden 0.4 g Dinitrophenylhydrazin in 23 ccm 2-n. HCl zugesetzt. Der ausgefallene orangefarbene Niederschlag wurde abfiltriert. Nur ein Teil war in heißem 50-proz. Alkohol löslich. Beim Abkühlen schied sich dieser Teil als eine Schmiere aus, die nicht weiter untersucht wurde.

Quantitative Bestimmung des Glyoxals (Vers. 15): Einwaage: Xylan, entsprechend 3.5 g atro aschefreier Substanz. Oxydationsbedingungen s. I. Mitteilung. Die Hydrolyse wurde wie oben beschrieben mit 2-proz. Schwefelsäure durchgeführt und dauerte 13 Stdn. Das Vol. des Hydrolysats betrug 350 ccm.

Glycerinaldehyd-Bestimmung im Hydrolysat: Angew. 20 ccm Hydrolysat. Auswaage: 0.1317 g Methylglyoxalosazon = 0.0504 g Glycerinaldehyd = 37.0% der Theorie.

Bestimmung des Glyoxals als Osazon: 20 ccm Hydrolysat wurden mit 0.22 g Phenylhydrazin in 2.5 g 50-proz. Essigsäure versetzt. Auswaage: 0.2250 g Glyoxalosazon = 0.0548 g Glyoxal = 62.4% der Theorie.

Das Glyoxalosazon hatte, 2-mal aus Methylalkohol unkrystallisiert, den richtigen Schmp. 169°.

$C_{12}H_{16}N_4$. Ber. C 70.59, H 5.88, N 23.53.
Gef. „ 70.34, „ 5.97, „ 23.04 (Mikro-D.).

Bestimmung der Ausbeute an *d*-Glycerinaldehyd und Methylglyoxal (Vers. 16).

Einwaage: Xylan, entspr. 3.0 g atro aschefreie Substanz. Das Flüssigkeitsvol. nach der Fällung der Jodsäure und Abfiltrieren des Bariumjodats betrug 147 ccm. Nach Zugabe von 30 g konz. Schwefelsäure und dem Einleiten von SO_2 wurde die Lösung zum Sieden erhitzt. Zuerst wurden 65 ccm überdestilliert, dann 50 ccm Wasser zugesetzt, wieder 50 ccm überdestilliert usw. Das Gesamtdestillat betrug 262 ccm.

a) Fällung mit Phenylhydrazin: 131 ccm des Destillates wurden mit 3 g Phenylhydrazin und 3 g 50-proz. Essigsäure versetzt. Ausb. 1.1426 g Methylglyoxalosazon = 0.3264 g Methylglyoxal = 39.9% der Theorie = 0.4373 g Glycerinaldehyd = 42.7% der Theorie⁴⁾.

Das Methylglyoxalosazon wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert, Schmp. 148°.

$C_{12}H_{16}N_4$. Ber. C 71.43, H 6.35, N 22.22.
Gef. „ 71.75, „ 6.47, „ 21.97 (Mikro-D.).

b) Herstellung von Methylglyoxaldioxim: 131 ccm des Destillates wurden mit 2 g Hydroxylaminsulfat versetzt und mit Soda neutralisiert. Nach 12 Stdn. wurde die Lösung angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdampfen des Äthers wurde ein schwach rötliches Pulver erhalten.

Ausb. 0.42 g Methylglyoxaldioxim = 36.2% d. Theorie. Aus Wasser umkrystallisiert Schmp. 156°.

$C_4H_8O_2N_2$. Ber. C 35.29, H 5.88, N 27.45.
Gef. „ 35.58, „ 5.87, „ 27.06 (Mikro-D.).

⁴⁾ Erklärung für die verschiedenen Ausbeuten der Theorie für Methylglyoxal und Glycerinaldehyd s. I. Mitteil., B. 75. 1850 [1942].

Wiederholung von Versuch 16 (Vers. 17): Einwaage: Xylan, entsprechend 2.0 g atro aschefreier Substanz. Für jede Fällung wurde die Hälfte des Destillates benutzt. Ausb. 0.7365 g Methylglyoxalozon = 0.2819 g Glycerinaldehyd = 41.4% d. Theorie. Ausb. 0.27 g Methylglyoxaldioxim = 34.9% d. Theorie.

Ausbeuteerhöhung des Methylglyoxals durch Wasserdampfdestillation (Vers. 18): Einwaage: Xylan, entspr. 2.73 g atro aschefreier Substanz. Das Vol. des Filtrates nach der Fällung der Jodsäure betrug 260 ccm. 53 g konz. Schwefelsäure wurden zugegeben und nach dem Einleiten von SO₂ mit Wasserdampf destilliert. Insgesamt wurden 690 ccm überdestilliert.

a) $\frac{1}{4}$ des Destillates wurde zur Fällung von Methylglyoxalozon benutzt. Ausb. 0.5854 g Methylglyoxalozon = 0.2240 g Glycerinaldehyd = 48.1% d. Theorie = 0.1672 g Methylglyoxal = 44.9% d. Theorie.

b) $\frac{3}{4}$ des Destillates wurden mit Hydroxylamin umgesetzt. Ausb. 0.57 g Methylglyoxaldioxim = 36.4% d. Theorie.

49. Georg Jayme und Martin Sätre: Über die Oxydation des Xylans mit Perjodsäure, III. Mitteil.: Darstellung und Hydrolyse der aus oxydiertem Xylan durch Oxydation und Reduktion entstehenden polymeren Verbindungen.

[Aus d. Institut für Cellulosechemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]
(Eingegangen am 10. Januar 1944.)

In unserer II. Mitteilung¹⁾ über die Hydrolyse des mit gepufferter Perjodsäure aus Xylan entstehenden polymeren Aldehyds wurde berichtet, daß sich dabei Glyoxal in einer Ausbeute bis zu 62.4% d. Th. erfassen ließ. Daneben entstand Glycerinaldehyd, der als Methylglyoxalozon in einer Ausbeute von bis zu 48.1% d. Th. nachgewiesen werden konnte. E. L. Jackson und C. S. Hudson²⁾ haben bei der Oxydation von Cellulose und Stärke mit nicht gepufferter Perjodsäure die bei der Hydrolyse des entstehenden polymeren Aldehyds sich bildende *d*-Erythrose ebenfalls nicht als solche nachgewiesen, sondern sie zu *d*-Erythronsäure oxydiert und diese dann in Brucin-*d*-erythronat oder in ihr Lacton übergeführt. Die Ausbeuten betragen bei Stärke nur 22%, bei Cellulose sogar nur 15%, Brucin-*d*-erythronat als solches auf Polysaccharid berechnet. Analog hätten wir von Xylan ausgehend zur *d*-Glycerinsäure gelangen können.

Da jedoch, wie wir feststellten, bei der Hydrolyse des oxydierten Xylans der entstehende *d*-Glycerinaldehyd zum Teil zerstört wird, beschritten wir einen anderen Weg zur Gewinnung der Glycerinsäure. Wir oxydierten den polymeren Aldehyd unmittelbar mit Bromwasser in Anwesenheit von Bariumcarbonat zur entsprechenden polymeren Säure und unterwarfen diese der Hydrolyse, was zu sehr hohen Ausbeuten führte (Brucin-*d*-glycerinat (Rohprodukt) 247%, auf Xylan ber.). Der Verlauf der Reaktion wird durch die folgenden Formeln wiedergegeben:

¹⁾ G. Jayme u. M. Sätre., s. vorangehende Mitteil.; I. Mitteil. B. 75, 1840 [1942].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 59, 2049 [1937].