

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 Methylglyoxalosazon = 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 SO_2 mit Wasserdampf destilliert. Insgesamt wurden 690 ccm überdestilliert.

a) $\frac{1}{4}$ des Destillates wurde zur Fällung von Methylglyoxalosazon benutzt. Ausb. 0.5854 g Methylglyoxalosazon = 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.

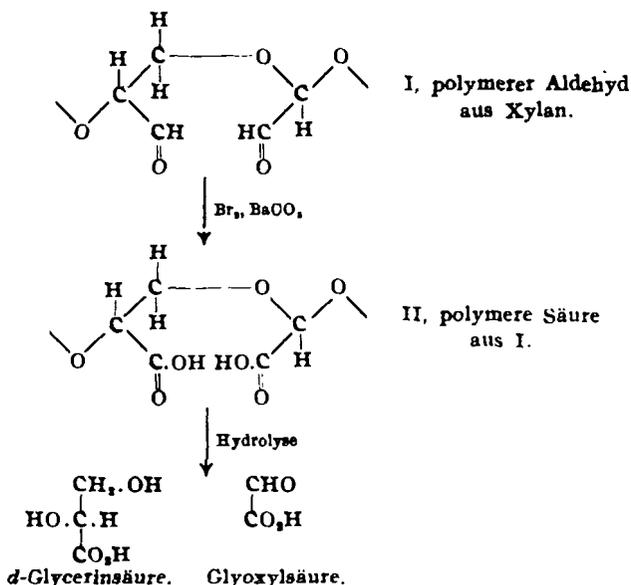
[Aus d. Institut für Cellulosechemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]
(Eingegangen am 10. Januar 1944.)

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 Methylglyoxalosazon 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].



Sofort bei Zusatz des Broms trat Oxydation ein, wie die lebhaftere Kohlendioxydentwicklung anzeigte. Nach kurzer Zeit schied sich das Bariumsalz der polymeren Säure ab, das unmittelbar weiterhydrolysiert wurde. Wegen der außerordentlich kleinen Änderung des Drehwertes während der Hydrolyse (von etwa $+0.1^\circ$ bis etwa -0.05°) war der Endpunkt der Hydrolyse schwer zu bestimmen. Die Änderung der Versuchsbedingungen wie Konzentration der Säure und Dauer der Hydrolyse führten nicht zu eindeutigen Ergebnissen. Um die entstandene Glyoxylsäure zu zerstören, wurde schließlich eine Schwefelsäure von ziemlich hoher Konzentration (5-proz.) gewählt, mit der andererseits keine nennenswerte Zerstörung der *d*-Glycerinsäure stattfand.

Die nach dem Neutralisieren des Hydrolysatansatzes mit Bariumcarbonat und Einengen des Filtrats erhaltenen Bariumsalze waren fest und nahezu weiß.

Die aus dem Bariumsalz gewonnene Glycerinsäure stellte einen blaßgelben Sirup dar.

Die *d*-Glycerinsäure wird im allgemeinen als Calcium- oder als Brucinsalz gefällt. Unsere Versuche zur Herstellung des Calciumsalzes verliefen nicht günstig. Mit Brucin dagegen gelang es leicht, ein schön krystallisierendes Salz herzustellen, das in allen seinen Eigenschaften dem Brucinsalz der Glycerinsäure entsprach.

Hierzu ist noch zu bemerken, daß das Brucinsalz der *d*-Erythronsäure, die von den im Xylan als Verunreinigung enthaltenen Hexosanen herrühren könnte, fast dieselben Eigenschaften wie Brucin-*d*-glycerinat besitzt. Die Höhe der erhaltenen Ausbeute schloß jedoch diese Möglichkeit aus.

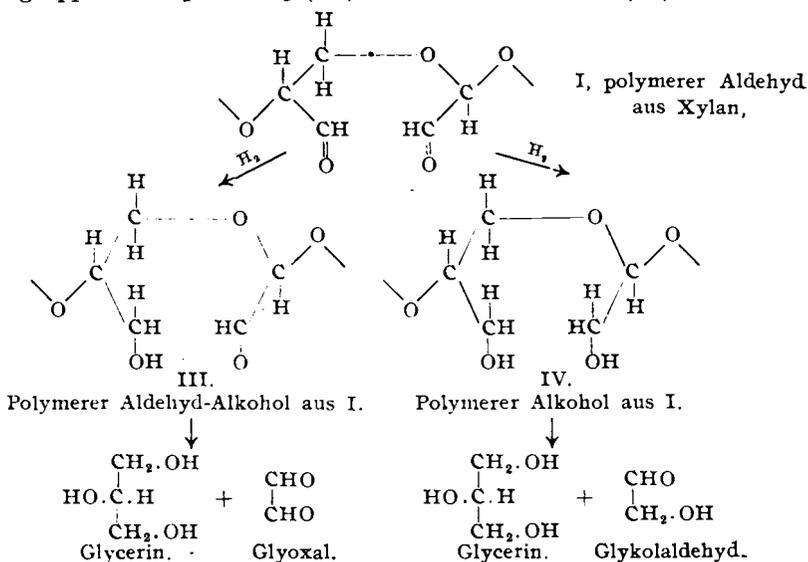
Durch fraktionierte Krystallisation und einmalige Umkrystallisation aus Alkohol, enthaltend 10% Dioxan, entstand ein reines Salz, dessen spezifische Drehung und Schmelzpunkt mit den in der Literatur angegebenen Werten übereinstimmten.

Bei der Herstellung des Brucinsalzes fiel zuerst eine sehr gut in Tafeln krystallisierende jodhaltige Fraktion aus, die sowohl in Alkohol als auch

in Wasser schwer löslich war. Es lag nahe anzunehmen, daß es sich um das schwer lösliche Brucinjodid handelte. Eine Jod-Bestimmung ergab jedoch nur 9.5% J, während reines Brucinjodid 24.3% Jod enthält. Auch bei fraktionierter Krystallisation dieses Anteiles blieb der Jodgehalt konstant. Es war demnach wahrscheinlich, daß es sich um eine einheitliche Verbindung handelte, und zwar um ein Doppelsalz von Brucinhydrojodid und Brucin-*d*-glycerinat. Hierfür sprach auch die ziemlich leichte Löslichkeit des Brucin-*d*-glycerinats in Alkohol. Um diese Frage zu klären, wurde aus den Komponenten das Doppelsalz hergestellt, das dem gefundenen Jodgehalt entsprechend, Brucin-*d*-glycerinat und Brucinhydrojodid im Verhältnis von 3 : 2 enthält.

Unter den zur Gewinnung der *d*-Glycerinsäure angewandten Hydrolysebedingungen wird die Glyoxylsäure zum größten Teil zerstört, wie sich leicht daran erkennen ließ, daß im neutralisierten Hydrolysat mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung nur wenig hellbrauner Niederschlag erhalten wurde. Versuche, die Hydrolysebedingungen so abzuändern, daß auch die Glyoxylsäure gewonnen werden konnte, wurden vorläufig nicht unternommen. Auf dem von uns beschrittenen Wege ist es gelungen, die Ausbeute an Brucin-*d*-glycerinat (Rohprodukt) auf 247%, auf Xylan ber., entsprechend 65.2% d. Th., zu steigern, während Jackson u. Hudson²⁾ aus Hexosanen nur 15—22% Brucinerythronat erhielten. An reiner *d*-Glycerinsäure, als solche berechnet, aber in Form des umkrystallisierten Brucinsalzes gewonnen, erhielten wir 11.9%, ber. auf Xylan, entsprechend 14.8% d. Theorie.

Die günstigen Ergebnisse bei der Hydrolyse der polymeren Säure regten dazu an, den aus Xylan erhaltenen polymeren Aldehyd auch zuerst zu reduzieren und dann zu hydrolysieren. Auch hier waren bessere Ergebnisse zu erwarten als bei etwaiger Reduktion nach der Hydrolyse, da Alkohole bei der Hydrolyse weniger leicht zersetzt werden als die entsprechenden Aldehyde. Die Reduktion des polymeren Aldehyds (I) kann zu drei verschiedenen Typen von Reduktionsprodukten führen, je nachdem, ob die Aldehydgruppen an C₂ oder C₃ (III) oder beide reduziert (IV) werden:



Der polymere Aldehyd I liefert bei der Reduktion am C₃-Atom einen polymeren Aldehyd-Alkohol III, der bei der Hydrolyse Glycerin und Glyoxal liefern muß. Bei vollständiger Reduktion geht I in den polymeren Alkohol IV über, der sich seinerseits bei der Hydrolyse in Glycerin und Glykolaldehyd spaltet. Es wäre also bei der Hydrolyse des reduzierten Aldehyds neben hauptsächlich Glycerin noch Glyoxal oder Glykolaldehyd zu erwarten.

Da sich Zucker mit Raney-Katalysatoren leicht bei gewöhnlicher Temperatur reduzieren lassen, wurde dieser Weg zur Reduktion des polymeren Aldehyds beschritten und erwies sich als gangbar.

Dieser Typ von Katalysatoren wird nach Raney durch Zusammenschmelzen des eigentlichen Katalysatormetalls, meistens Nickel, mit einem anderen Metall, z. B. Aluminium, hergestellt. Aus der pulverisierten Legierung wird das Aluminium mit Natronlauge herausgelöst. Um die Aktivität des zurückbleibenden, fein verteilten Nickels noch zu erhöhen, wird oft Platin oder Palladium darauf niedergeschlagen. Über günstige Ergebnisse mit derartig noch weiter aktivierten Katalysatoren haben M. Delépine und A. Horeau³⁾ und E. Lieber und G. B. L. Smith⁴⁾ berichtet. Delépine und Horeau haben diesen Katalysator mit gutem Erfolg zur Reduktion von Zuckern verwandt. Sie setzten außerdem während der Hydrierung geringe Mengen Natronlauge zu, wodurch die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme gesteigert wurde.

Wir benutzten ein derartiges Raney-Nickel, aktiviert durch Zugabe von 2,6% Platin in Form von $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O}$. Die von dem in wäßriger Lösung befindlichen Aldehyd aufgenommene Menge Wasserstoff betrug etwa 63% der Theorie. In einem späteren Versuch (25) stieg die Wasserstoffaufnahme auf über 70% der Theorie. Bei diesem Versuch ergab die Lösung nach der Reduktion keinen Niederschlag mehr mit Phenylhydrazin.

Während Delépine und Horeau bei der Reduktion der Glucose eine Anfangsgeschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme von 13 ccm/Min. feststellten, die sich durch Zugabe von etwas Natronlauge auf 40 ccm/Min. erhöhen ließ, betrug die Anfangsgeschwindigkeit in unserem Falle 16 ccm/Min., war also etwas höher, als sie Delépine und Horeau für Glucose beobachteten, aber die Wirkung der zugesetzten Natronlauge war geringer.

Genau wie bei der Oxydation mit Brom sank auch durch die Hydrierung der Drehwert auf beinahe 0 ab. Es wurde abwechselnd hydrolysiert und reduziert, bis keine oder fast keine Aufnahme von Wasserstoff mehr festzustellen war.

Bei der Hydrolyse des durch die Reduktion des polymeren Aldehyds entstandenen Alkohols sollen Glycerin und Glykolaldehyd entstehen. Es wurde auch versucht (Vers. 22 und 26), den Glykolaldehyd als Oxim und als *p*-Nitro-phenylhydrazon direkt nachzuweisen. Es konnte jedoch nur Glyoxim in geringer Menge isoliert werden. Dies deutet darauf hin, daß bei der Reduktion nicht die reine Verbindung IV entstand, sondern die Reduktion teilweise nur bis zu III fortgeschritten war. Offenbar ist die Aldehydgruppe am C₂-Atom schwieriger zu reduzieren als die am C₃-Atom.

Außerdem konnte bewiesen werden, daß während der Hydrolyse eine Zersetzung des Glykolaldehyds eintritt (Versuche 22, 23 und 25), da bei Anwendung milderer Bedingungen die H₂-Aufnahme von 40% auf 67%, auf

³⁾ Bull. Soc. chim. France [5] 4, 31 [1937].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 58, 1417 [1936].

entstandenen Glykolaldehyd ber., anstieg. Wurde die Hydrierung oft (bis zu 8-mal) wiederholt und durch Hydrolysen unterbrochen, dann gelangten wir schließlich zu einem Gemisch von Glycerin und Glykol (blaßgelb gefärbter Sirup). Bei der Vakuumdestillation dieses Sirups ging zwischen 110° und 160° ein weniger viscoser Anteil über, der zum größten Teil aus Glykol bestand. Die größte Fraktion des Sirups ging dagegen zwischen 160° und 175° über und bildete eine hochviscose, blaßgelbe Flüssigkeit, die dem Siedepunkt entsprechend praktisch aus reinem Glycerin bestand. Ein daraus mit Hilfe von *p*-Nitro-benzoylchlorid in guter Ausbeute gewonnenes Benzoat zeigte alle Eigenschaften des Glycerin-tri-*p*-nitrobenzoats. Glykol wurde in ähnlicher Weise als Di-*p*-nitrobenzoat nachgewiesen. In Versuch 25 wurde ein Gemisch von Glycerin und Glykol in einer Gesamtausbeute von 51.5%, auf Xylan berechnet, erhalten, das, geschätzt aus Mikroviscositätsmessungen und Brechungsindex, zu etwa 76.5% aus Glycerin und 23.5% aus Glykol bestand. Die Ausbeute an Glycerin betrug mithin 56.6% der Theorie oder 39.4% auf Xylan bezogen, und an Glykol 25.8% der Theorie oder 12.1%, bezogen auf Xylan.

Bei den in den bisherigen drei Mitteilungen beschriebenen Reaktionen wurden aus Strohxytan folgende Verbindungen in größerer Ausbeute erhalten: Methylglyoxal, unmittelbar aus dem mit gepufferter Perjodsäure aus Xylan entstandenen polymeren Aldehyd durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure: 67% der Theorie; Glyoxal durch Hydrolyse des polymeren Aldehyds: 62.4% der Theorie; Brucin-*d*-glycerinat (unrein) durch Hydrolyse der polymeren Säure: 65.2% der Theorie; *d*-Glycerinsäure, rein, kristallisiert, als Brucinsalz: 14.8% der Theorie; durch Hydrolyse des polymeren Alkohols und Reduktion des Hydrolysats: Glycerin 56.6% der Theorie; Glykol 25.8% der Theorie.

Beschreibung der Versuche.

Oxydation des aus Xylan entstandenen polymeren Aldehyds mit Bromwasser (Versuch 19).

Einwaage: Xylan, entsprechend 2.5 g atro aschefreier Substanz. Oxydationsbedingungen vergl. I. Mitteil., S. 1847. Nach dem Neutralisieren, Filtrieren und Auswaschen betrug das Vol. der Lösung 175 ccm. Zu dieser Lösung wurden 7.5 g Brom (125% d. Th.) und 13 g Bariumcarbonat gegeben. Es trat sofort eine Reaktion ein, begleitet vom Ausfallen eines flockigen Niederschlages. Die Oxydation wurde unter fortwährendem Rühren 24 Stdn. ausgedehnt. Danach wurde der entstandene Niederschlag zusammen mit dem überschüssigen Bariumcarbonat abfiltriert. Ausb. 8.43 g.

Barium-Bestimmung. Einwaage: 0.1725 g Bariumsalz. Auswaage: 0.1366 g Bariumcarbonat (durch Glühen d. Sbst. bestimmt) = 55.1% Ba.

Aus 2.5 g Xylan sollten theoret. 5.6 g Bariumsalz der polymeren Säure entstehen, der Rest — 2.83 g — bestand demnach aus Bariumcarbonat. Für ein derartiges Gemisch ber. 54% Ba.

Das Bariumsalz wurde mit 100 ccm 2-*n*. H₂SO₄ zum Sieden erhitzt. Der Fortgang der Hydrolyse wurde an der Drehung verfolgt, die von +0.09° nach 9 Stdn. auf —0.04° fiel.

Das Hydrolysat wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert und das Filtrat im Vak. trocken gedampft. Ausb. 3.1 g Bariumsalz (blaßgelbes Pulver).

Barium-Bestimmung. Einwaage: 0.2448 g Bariumsalz. Auswaage: 0.1204 g Bariumcarbonat = 34.2% Ba.

2.06 g Bariumsalz wurden in Wasser gelöst und vom unlöslichen Anteil befreit. Im Filtrat wurde durch Zusatz von 10.05 ccm 1-n. H_2SO_4 das Barium ausgefällt. Das vom Bariumsulfat befreite Filtrat wurde im Vak. eingeeengt. Ausb. 1.1 g hellgelber Sirup (*d*-Glycerinsäure).

Herstellung von Calciumglycerinat: 0.94 g des Sirups wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit Calciumcarbonat im Überschuß versetzt. Zum heißen Filtrat wurden 60 ccm heißer Alkohol gegeben. Beim Abkühlen fielen 0.32 g Calciumsalz flockig aus. $[\alpha]_D^{20}$: +5.05° (H_2O , c = 2.08).

Im Filtrat ließen sich durch Zusatz von weiteren 100 ccm Alkohol nochmals 0.44 g Calciumsalz gewinnen. $[\alpha]_D^{20}$: +7.84° (H_2O , c = 2.23). Da Calciumglycerinat eine spezifische Drehung von etwa +13° besitzt, war das Calciumsalz stark verunreinigt.

Herstellung von Brucin-*d*-glycerinat (Versuch 21). Einwaage: Xylan, entsprechend 5.4 g atro aschefreier Substanz. Oxydationsbedingungen s. I. Mitteil., S. 1847. Die Oxydation mit Brom wurde wie in Vers. 19 ausgeführt und die Hydrolyse nach 6 Stdn. bei 100° abgebrochen. Ausb. 7.39 g Bariumsalz.

Barium-Bestimmung. Einwaage: 0.109 g Bariumsalz. Auswaage: 0.0429 g Bariumcarbonat = 27.4% Ba.

Das Bariumsalz wurde in Wasser gelöst, das Barium durch 29.1 ccm 1-n. H_2SO_4 gefällt und die vom Sulfat befreite Lösung eingedampft. Ausb. 5.44 g eines zähen gelben Sirups, von dem 0.2011 g 14.2 ccm n_{10} -NaOH verbrauchten (Phenolphthalein).

5.24 g Sirup wurden in 60 ccm Alkohol mit 14.6 g Brucin (aus dem Verbr. an n_{10} -NaOH ber.) versetzt, erhitzt und heiß filtriert. Beim Abkühlen schieden sich zunächst schöne Krystalle in Blättchen aus.

I. Fraktion: Ausb. 2.8 g. Schmp. etwa 165° (Gasentwicklung). $[\alpha]_D^{20}$: -24.65° (H_2O , c = 2.35). Die eingeengte Mutterlauge erstarrte im Eisschrank krystallinisch. Nach Verdünnen mit kaltem Alkohol wurde abfiltriert.

II. Fraktion: Ausb. 6.94 g. Schmp. 110—115° (Gasentwicklung). $[\alpha]_D^{20}$: -22.65° (H_2O , c = 2.34). Aus der Mutterlauge wurde durch Zusatz von Äther der Rest des Salzes gefällt.

III. Fraktion: Ausb. 5.4 g. $[\alpha]_D^{20}$: -22.7° (H_2O , c = 2.51).

In dem Salz der I. Fraktion wurde mit Silbernitrat sowie durch Versetzen mit Chlorwasser und Ausschütteln mit Chloroform Jod nachgewiesen.

Zur quantitativen Bestimmung des Jods⁴⁾ wurde in Wasser gelöst und mit 2-n. Schwefelsäure und Ferriummoniumsulfat versetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde überdestilliert und bestimmt. Bei einer Kontrollbestimmung mit Jodwasserstoffsäurelösung mit und ohne Zusatz von Brucin wurde festgestellt, daß in Anwesenheit von Brucin etwa um 7% zu niedrige Werte gefunden werden.

Jodbestimmung in Fraktion I. Einwaage: 0.1935 g. Verbr. 1.29 ccm n_{10} -Natriumthiosulfat = 8.47% Jod.

Wurden die Krystalle in Wasser gelöst, mit Natriumhydroxyd versetzt, vom ausgefallenen Brucin abfiltriert und dann das Jod mit Silbernitrat bestimmt, so wurden erhalten aus 0.5024 g Fraktion I 0.0671 g Silberjodid = 9.02% Jod.

⁴⁾ F. P. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie 1923, Bd. II, S. 559.

Die Fraktion wurde mittels heißen Alkohols in weitere Fraktionen zerlegt und bei der Fraktion I₁ 9.55% und bei der Fraktion I₂ 9.41% Jod erhalten, was ihre Einheitlichkeit beweist.

Aus Jodwasserstoffsäure und Brucin wurde Brucinhydrojodid mit einem Jodgehalt von 21.3% hergestellt (Th. 24.33% J). Der zu niedrige Wert ist durch das Brucin verursacht. 0.3 g Brucinglycerinat und 0.16 g Brucinhydrojodid wurden in 5 ccm Alkohol durch Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen schieden sich weiße Krystalle aus. Ausb. 0.28 g. Schmp. 160—170°.

Jodbestimmung in den Mischkrystallen. Einwaage: 0.1550 g. Verbr. 1.17 ccm n_{10} -Natriumthiosulfat = 9.55% Jod.

Ber. für ein Doppelsalz aus 2 Mol. Brucinhydrojodid $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot HJ$ + 3 Mol. Brucinglycerinat $C_{26}H_{32}O_8N_2$ 9.98% Jod.

Herstellung des reinen Brucinglycerinats: Als sehr geeignetes Lösungsmittel zum Umkrystallisieren von Brucin-*d*-glycerinat erwies sich Dioxan, enthaltend 10% Alkohol. 2.5 g von Fraktion II und III wurden auf diese Weise umkrystallisiert. Ausb. 1.2 g. Schmp. 221°. $[\alpha]_D^{20}$: 22.55° (H_2O , $c = 2.35$) Der Rest von Fraktion II und III, etwa 3 g, wurde in der Mutterlauge gelöst und zur Krystallisation gestellt. Ausb. 1.6 g. Schmp. 221°.

Elementaranalyse nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Dioxan-Alkohol:

$C_{26}H_{32}O_8N_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 61.30, H 6.48, N 5.50.

(Brucinglycerinat)

$C_{27}H_{34}O_8N_2$. Ber. C 61.13, H 6.42, N 5.28.

(Brucinerythronat) Gef. „ 61.17, „ 6.50, „ 5.58 (Mikro-D.).

Die Krystalle des Brucinglycerinats enthielten demnach $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, was vielleicht damit zusammenhängt, daß die Trocknung nur bei gewöhnl. Temp. geschah. Zum Vergleich ist auch noch die Analyse des Brucinerythronats angegeben, dessen C- und H-Gehalt nahe bei dem des Brucinglycerinats liegt, jedoch einen deutlich niedrigeren N-Gehalt besitzt.

Reduktion des polymeren Aldehyds (Versuch 22).

a) Herstellung von Raney-Nickel^{*)}: Aus Aluminium und Nickel wurde durch Zusammenschmelzen bei etwa 1100° im Verhältnis 4:3 eine Legierung hergestellt. Die abgekühlte Legierung wurde durch Abdrehen zerkleinert und in einer Reibschale fein gepulvert.

12 g Legierung wurden in kleinen Anteilen in 100 ccm 30-proz. Natronlauge eingetragen, wobei eine lebhaftere Reaktion eintrat. Von Zeit zu Zeit wurde gekühlt und zum Schluß so lange auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, bis kein Wasserstoff mehr entwich. Der zurückgebliebene schwarze Nickelschlamm wurde 3-mal mit je 100 ccm Wasser durch Dekantieren ausgewaschen, das letzte Mal unter Zusatz von 2 Tropfen verd. Essigsäure.

Der Nickelschlamm, entstanden aus 12 g Legierung, wurde nochmals in Wasser aufgeschlämmt, mit einer Lösung von 0.25 g $PtCl_4 \cdot 2HCl + 6H_2O$ versetzt, kräftig geschüttelt, nach 30 Min. mit Wasser und anschließend mit Alkohol ausgewaschen.

Als Hydrierungsgefäß wurde eine 300-ccm-Wulffsche Flasche benutzt. Durch die eine Öffnung wurde Wasserstoff eingeleitet, die andere diente zur Einfüllung von Natronlauge.

b) Reduktion des polymeren Aldehyds: Xylan, entsprechend 5 g atro aschefreier Substanz, wurde wie üblich oxydiert. Das Flüssigkeitsvol. nach der Fällung betrug 190 ccm. $[\alpha]_D^{20}$: +82.6° ($c = 2.63$).

^{*)} R. Schröter, Angew. Chem. 54, 229, 252 [1941].

Für die Hydrierung wurden 175 ccm dieser Lösung, entspr. 4.6 g Xylan, eingesetzt. Anfangs war die Aufnahme 15 ccm/Min. Nach etwa 3 Stdn. waren 980 ccm Wasserstoff verbraucht und die Aufnahmegeschwindigkeit auf beinahe 0 herabgesunken. Die aufgenommene Menge Wasserstoff entsprach 62.8% d. Th., ber. auf den polymeren Aldehyd. Während der Hydrierung wurden insgesamt 3 ccm 10-n. NaOH zugegeben. Die Hydrierung war nicht vollständig (Niederschlag mit Phenylhydrazin). $[\alpha]_D^{20}$ nach der Hydrierung: 5.1° ($c = 2.06\%$).

Zu 10 ccm der Lösung, entspr. 0.2 g Xylan, wurden 2 g konz. Schwefelsäure zugegeben und destilliert. Die Auswaage an im Destillat gefälltem Methylglyoxalozon betrug 0.0115 g. Es waren also praktisch alle Aldehydgruppen, die dem Glycerinaldehyd-Anteil des polymeren Aldehyds entsprachen, reduziert worden.

Hydrolyse des polymeren Alkohols: 200 ccm der hydrierten Lösung wurden mit 7.5 g konz. Schwefelsäure 5 Stdn. gekocht. Die blaßgelb gewordene Lösung ließ sich mit Tierkohle vollkommen entfärben; sie wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert und das Filtrat vom $BaSO_4$ auf 200 ccm eingengt. Im Hydrolysat wurde mit Hydroxylaminsulfat Glyoxal als kryst., schmelzpunktreines Glyoxim nachgewiesen.

Reduktion nach der Hydrolyse: 100 ccm des Hydrolysats, entspr. 2 g Xylan, wurden auf 60 ccm eingedampft und mit aus 6 g Legierung frisch hergestelltem Katalysator hydriert. Wasserstoff-Aufnahme: 193 ccm, entspr. 28.4% d. Th., ber. auf entstandenen Glykolaldehyd.

Die Lösung, an Vol. nun 115 ccm, wurde mit 5.5 g konz. Schwefelsäure 6 Stdn. gekocht, danach mit Bariumcarbonat neutralisiert und filtriert. Bei erneuter Reduktion unter Verwendung des schon 1-mal benutzten Katalysators wurden 82 ccm, entsprechend 12.1% d. Th., auf Glykolaldehyd ber., aufgenommen. Der nach Entfernung des Katalysators, der Neutralisation und dem Eindampfen bei etwa 50° im Vak. zurückgebliebene Sirup erstarrte nach Zugabe von 20 g entwässertem Natriumsulfat zu einer festen Masse, die mit Aceton extrahiert wurde. Nach Abdunsten des Acetons blieb ein Gemisch von Glycerin und Glykol zurück. Ausb. etwa 1 g.

Gewinnung von Glycerin und Glykol (Versuch 25). Einwaage: Xylan, entspr. 7.0 g atro aschefeier Substanz. Für die Oxydation wurden 150 ccm 10.2-proz. Perjodsäure-Lösung und 7.5 g kryst. Natriumacetat angewandt. Dauer 22 Stdn. bei etwa 26° .

Zur Herstellung des Katalysators wurde von 15 g Legierung, enthaltend 6.5 g Nickel, ausgegangen.

Der polymere Aldehyd wurde unter den in untenstehender Tafel angegebenen Bedingungen mit Wasserstoff hydriert.

Nach der 1. Hydrierung ergab die Lösung mit Phenylhydrazin fast keinen Niederschlag. Nach Entfernen des Katalysators wurden zur Lösung, die etwa 250 ccm betrug, 15 ccm 2-n. H_2SO_4 gegeben und 15 Min. auf 80° erhitzt. Das Hydrolysat wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert, die Lösung etwas eingengt und vom Bariumsulfat befreit. Sie ergab mit Phenylhydrazin einen Niederschlag in der Kälte, was auf das Vorhandensein von Glykolaldehyd hindeutete. Sie wurde gemäß den in der Tafel angegebenen Bedingungen einer 2. Hydrierung unterworfen, wieder hydrolysiert usw. (vergl. die Tafel).

Tafel.

Versuch 25: Verlauf der durch Hydrolysen unterbrochenen Hydrierungen des polymeren Aldehyds.

Hydrierung Nr.	Gesamtdauer Min.	Gesamtaufnahme von H ₂ in ccm (auf Normalbed. umger.)	Geschwindigkeit der H ₂ -Aufnahme ccm/Min.	Zusätze	Bemerkungen
1	571	1671	16 bis 2 12 bis 3 10 bis 3 9 bis 1.5	4-mal je 1/2 ccm 10-n. NaOH, gegen Ende 3 g frischer Katalysator	Die aufgenommene H ₂ -Menge entspricht 70.3% d. Th. auf polym. Aldehyd ber.
2	75	73	3 bis 2	2-mal je 1/2 ccm 10-n. NaOH	Die während der Hydrierungen 2—8 aufgenommene H ₂ -Menge entspricht 66.7% d. Th. auf nach der 1. Hydrierung durch Hydrolyse entstandenen Glykolaldehyd berechnet.
3	78	76	4 bis 2	1-mal 1/2 ccm 10-n. NaOH	
4	187	276	4 bis 2	2-mal 1/2 ccm 10-n. NaOH	
5	128	132	4 bis 3	2-mal 1/2 ccm 10-n. NaOH	
6	142	100	4 bis 2	1-mal 1 ccm 10-n. NaOH	
7	123	78	2 bis 0	1-mal 1 ccm 10-n. NaOH	
8	135	57	3 bis 0	1-mal 1/2 ccm 10-n. NaOH	

Nach acht von Hydrolysen unterbrochenen Hydrierungen, während welcher Wasserstoff, entspr. 66.7% d. Th., auf durch Hydrolyse entstandenen Glykolaldehyd ber., verbraucht wurden, wurde die Lösung im Vak. bei 40° eingeeengt, mit 20 g wasserfreiem Natriumsulfat versetzt und mit Aceton 11 Std. extrahiert. Ausb. 3.61 g Glycerin-Glykol-Gemisch, entspr. 51.6%, bez. auf Xylan.

Untersuchung des Glycerin-Glykol-Gemisches: Die Viscositätsmessungen wurden durch Bestimmung der Ausflußzeit einer 1 ccm-Pipette ausgeführt und zum Vergleich die Ausflußzeiten reinen Glycerins und Glykols und verschiedener Gemische von Glycerin-Glykol herangezogen. Aus der Vergleichskurve ließ sich entspr. der Ausflußzeit für das Gemisch ein Gehalt von 80% Glycerin und 20% Glykol abschätzen. An denselben Gemischen wurde auch der Brechungsindex mit dem Pulfrich-Refraktometer gemessen. Der Brechungsindex des Sirups betrug 1.4613, woraus sich aus der Vergleichskurve ein Glyceringehalt von etwa 73% schätzen ließ. Das Mittel aus beiden Bestimmungen ergab somit eine Schätzung von 76.5% Glycerin und 23.5% Glykol, entsprechend einer Ausbeute an Glycerin von 56.6% d. Th. oder 39.5%, bez. auf Xylan und an Glykol 25.8% d. Th. oder 12.1%, bez. auf Xylan.

Qualitativer Nachweis von Glycerin und Glykol: Wie Modellversuche ergaben, lassen sich die *p*-Nitro-benzoate von Glycerin und Glykol dadurch trennen, daß man die Löslichkeit des Glycerin-tri-*p*-nitro-

benzoats in heißem Aceton, die des Glykol-di-*p*-nitro-benzoats in heißem Alkohol zu Hilfe zieht.

0.2 g des aus Xylan erhaltenen Glycerin-Glykol-Gemisches wurden in 2 ccm Wasser gelöst und mit 1.4 g *p*-Nitro-benzoylchlorid und 5 ccm Äther versetzt. Dann wurde unter Schütteln langsam verd. Natronlauge bis zur bleibenden alkal. Reaktion zugegeben. Dabei entstand ein weißer Niederschlag, der, aus Aceton 3-mal umkrystallisiert, den Schmelzpunkt des Glycerin-tri-*p*-nitro-benzoats 192° zeigte. Bei der Extraktion des Benzoat-Gemisches mit heißem Alkohol schied sich beim Abkühlen der filtrierten Lösung zuerst ein Öl ab. Die überstehende Lösung wurde abgossen und eingeeengt. Beim Abkühlen erschienen weiße Krystalle, die, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt des Glykol-di-*p*-nitro-benzoats 142° zeigten. Eine Mischschmelzpunktsbestimmung mit der aus reinem Glykol hergestellten Verbindung ergab keine Erniedrigung.

50. Heinrich Hock und Shon Lang: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, IX. Mittel. *): Über Peroxyde von Benzol-Derivaten.

[Aus d. Institut für Kohlechemie an der Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 23. Februar 1944.)

Die Autoxydation des Isopropylbenzols verläuft bei erhöhter Temperatur und kurzweiliger Belichtung vergleichsweise recht rasch. Wahrscheinlich wird das bewegliche Wasserstoffatom der Isopropyl-Gruppe, außer durch die aromatische Doppelbindung, zusätzlich insofern gelockert, als sich dieser Wasserstoff an tertiär gebundenem Kohlenstoff befindet. Eine auf solche Weise vermehrte Dissoziationsneigung kann damit zusammenhängen, daß die Verbrennungswärmen vom Methyl-Wasserstoff über den Methylen- nach dem Methin-Wasserstoff etwas zunehmen¹⁾, was umgekehrt einer Abnahme der Trennungswärmen entspricht. Ferner ist bekannt, daß z. B. in der Reihe der *n*-Paraffine beim thermischen Zerfall mit zunehmender Verzweigung wachsende Wasserstoffmengen gebildet werden²⁾. Auf derartige energetische Unterschiede dürfte sich wohl, nebenbei bemerkt, auch die größere Wasserstoffbeweglichkeit und damit die schon früher beobachtete³⁾, leichtere Peroxyd-Bildung bei den Cycloolefinen gegenüber den Kettenolefinen zurückführen lassen, da die Cyclisierung eine vergleichsweise geringere Dehydrierungswärme zur Folge hat⁴⁾.

Isopropylbenzol-peroxyd (I) ist eine gegen Wärme verhältnismäßig beständige Flüssigkeit. Daß die Zersetzung erst bei etwa 165—170° eintritt, ist wohl eine Folge der ebenfalls an tertiären Kohlenstoff gebundenen Peroxydgruppe. Denn die sonst an sekundärem Kohlenstoff durch Wärme recht leicht eintretende Keton-Bildung scheidet hier naturgemäß aus. Die Peroxyd-Reduktion liefert in hoher Ausbeute Dimethyl-phenyl-carbinol.

*) VIII. Mittel.: B. 76, 1130 [1943].

¹⁾ Journ. allg. Chem. [russ.] 11 [73], 405 [1941] (C. 1942 I, 1737).

²⁾ W. Jost u. L. v. Müffling, Ztschr. Elektrochem. 47, 766 [1941].

³⁾ H. Hock u. A. Neuwirth, B. 72, 1562 [1939].

⁴⁾ Vergl. W. Hückel, Theoret. Grundlagen der organ. Chemie, 2. Aufl., Leipzig 1934, Bd. I, S. 72.