

Der schließlich nach der Wasserdampfdestillation, Verseifung und Bleitetraacetatbehandlung verbliebene laugeunlösliche Rückstand bestand, wenigstens zum Teil, aus dimolekularen Anetholglykoläthern, die bei der Druckhydrierung mit neutralem Nickelkatalysator bei 200° zur Hälfte in Dihydroanethol gespalten wurden. Ausbeutezahlen der Versuche s. die Tafel (S. 380).

### 69. Georg Jayme und Spyros Maris: Über die Oxydation der Cellulose mit gepufferten Perjodsäure und die Gewinnung von Abbauprodukten der oxydierten Cellulose.

[Aus d. Institut für Cellulosechemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 12. April 1944.)

In einer vorläufigen Mitteilung<sup>1)</sup> wurde von uns schon im Jahre 1941 darauf hingewiesen, daß gepufferte Perjodsäure bei der Oxydation von Polysacchariden, wie Cellulose und Xylan, wesentlich höhere Ausbeuten an Oxydationsprodukten und deren Spaltstücken liefert als die ursprünglich von E. L. Jackson und C. S. Hudson<sup>2)</sup> für die Oxydation von Cellulose und Stärke verwandte nicht gepufferte Perjodsäure. Über den Verlauf der Oxydation des Xylans mit der gepufferten Säure und die Gewinnung von Spaltprodukten, wie Glyoxal, Methylglyoxal, *d*-Glycerinsäure, Glycerin und Glykol, aus dem oxydierten Pentosan ist dann von G. Jayme und M. Sätre<sup>3)</sup> ausführlich berichtet worden. In der Zwischenzeit hat die Perjodsäure weitgehende Anwendung gefunden, so zur Bestimmung der Konstitution von Zuckern und ihren Derivaten<sup>4)5)6)7)8)</sup>, zur quantitativen Bestimmung von Glycerin<sup>9)</sup>, von Methylpentosen<sup>10)</sup>, zur Unterscheidung von Aldosen und Ketosen<sup>11)</sup>, zur Konstitutionsermittlung von Disacchariden und Dextrinen<sup>12)</sup>, zur Unterscheidung von 1.3-, 1.4- und 1.6- Bindungen in Polysacchariden<sup>13)14)15)</sup>, zur Oxydation

1) G. Jayme, M. Sätre u. S. Maris, Naturwiss. 29, 768 [1941].

2) Journ. Amer. chem. Soc. 59, 2049 [1937]; 60, 989 [1938].

3) I. Mitteil. B. 75, 1840 [1942]; II. Mitteil. B. 77, 242 [1944]; III. Mitteil. B. 77, 248 [1944].

4) E. L. Jackson u. C. S. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. 62, 958 [1940].

5) E. L. Jackson u. C. S. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. 63, 1229 [1941].

6) A. E. Knauf, R. M. Hann u. C. S. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. 63, 1447 [1941].

7) P. Fleury u. J. Courtois, Compt. rend. Acad. Sciences 214, 366 [1942].

8) R. E. Reeves, Journ. Amer. chem. Soc. 63, 1476 [1941].

9) P. Bratford, W. D. Pohle, J. K. Günther u. V. C. Mehlenbacher, Oil and Soap 19, 189 [1942].

10) B. H. Nicolet u. L. A. Shinn, Journ. Amer. chem. Soc. 63, 1456 [1941].

11) Y. Khouvine u. G. Arragon, Bull. Soc. chim. France [5] 8, 676 [1941].

12) K. Ahlborg, Svensk kem. Tidskr. 54, 205 [1942].

13) V. C. Barry, Nature 152, 537 [1943].

14) V. C. Barry, T. Dillon u. W. Mc Gottrick, Journ. chem. Soc. London 1942, 183.

15) V. C. Barry, Journ. chem. Soc. London 1942, 578.

von Stärke<sup>16)</sup><sup>17)</sup><sup>18)</sup><sup>19)</sup> und zur Bestimmung der Verteilung der freien OH-Gruppen in Celluloseäthern<sup>20)</sup>.

In manchen Arbeiten ist die Anwendung von Metaperjodaten<sup>4)</sup><sup>5)</sup><sup>21)</sup><sup>22)</sup>, in einigen neueren auch die von gepufferter Perjodsäure<sup>12)</sup><sup>16)</sup><sup>17)</sup><sup>18)</sup><sup>19)</sup> beschrieben.

Wir hatten uns die Aufgabe gestellt, die am Xylan geübte Oxydations- und Abbaumethodik auf Cellulose zu übertragen, um auf diese Weise zu neuen Abbauprodukten der Cellulose in möglichst hoher Ausbeute zu gelangen.

Perjodsäure mit einem Gehalt von etwa 10%  $\text{HJO}_4$  besitzt ein  $\text{p}_\text{H}$  von rund 1.1. Durch Zugabe von Natriumacetat läßt sich der  $\text{p}_\text{H}$ -Wert auf 4.0 erhöhen; 1 Mol. Natriumacetat, auf 1 Mol.  $\text{HJO}_4$  berechnet, ergibt bei gleichbleibender Konzentration der  $\text{HJO}_4$  von etwa 10% ein  $\text{p}_\text{H}$  1.70; 1.25 Mole 3.72; 1.40 Mole 3.97; 1.50 Mole 4.00. Höher kann das  $\text{p}_\text{H}$  auf diese Weise nicht gesteigert werden, da dann sofort oder bei längerem Stehenlassen Ausfällungen von Natriumperjodat (vermutlich  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ ) eintreten, wodurch die Perjodatkonzentration unter die gewünschte Grenze gesenkt wird.

Bei einem Verhältnis 1 Mol.  $\text{HJO}_4$ :1.25 Mol. Natriumacetat + 3  $\text{H}_2\text{O}$  traten niemals Niederschläge auf, und deshalb wurden alle Oxydationen mit derart gepufferten Lösungen ausgeführt ( $\text{p}_\text{H}$  3.72).

Der Verlauf der Oxydation von Baumwoll-Linters mit gepuffert und nicht gepuffert Säure bei Zimmertemperatur wurde quantitativ verfolgt und ergab dasselbe Bild, wie es G. Jayme und M. Sätre<sup>23)</sup> für Xylan gefunden hatten. Bei ersterer führte die Pufferung zu einer ausgeprägten Beschleunigung des Oxydationsvorganges während der ersten Tage, gemessen an der verbrauchten Menge  $\text{HJO}_4$ ; dann verlangsamte sich die Reaktion sehr, besonders, nachdem der theoretische Verbrauch überschritten war.

Bei der ungepufferten Säure sank der  $\text{HJO}_4$ -Gehalt langsamer und mehr stetig ab und kam zu keinem Stillstand, selbst nachdem der theoretische Betrag verbraucht war. Tafel 1 zeigt Verlauf und Ergebnis einiger Oxydationsversuche.

Die gepufferte Säure liefert die wesentlich höheren Ausbeuten an Oxydationsprodukt, das überdies zu größerem Anteil bei 12-stdg. Kochen mit Wasser in Lösung geht. Offenbar reagiert die Cellulose im ersteren Falle mehr permutoid durch, während bei der nicht gepufferten Säure die Reaktion nur langsam von Schicht zu Schicht vorwärtsschreitet. Hierfür spricht auch die Beobachtung, daß die Linters in der

<sup>16)</sup> D. H. Grangaard, E. K. Gladding u. C. B. Purves, Paper Trade Journ. 115, 41 [1942].

<sup>17)</sup> D. H. Grangaard, J. H. Michell u. C. B. Purves, Journ. Amer. chem. Soc. 61, 1290 [1939].

<sup>18)</sup> J. H. Michell u. C. B. Purves, Journ. Amer. chem. Soc. 64, 585 [1942].

<sup>19)</sup> J. H. Michell u. C. B. Purves, Journ. Amer. chem. Soc. 64, 589 [1942].

<sup>20)</sup> J. F. Mahoney u. C. B. Purves, Journ. Amer. chem. Soc. 64, 15 [1942].

<sup>21)</sup> G. F. Davidson, Journ. Textile Inst. 32, T 109, Nr. 7 [1941].

<sup>22)</sup> A. Neuberger, Journ. chem. Soc. London 1941, 47.

<sup>23)</sup> B. 75, 1840 [1942], vergl. Abbild. S. 1846.

Tafel 1.

Oxydation von Baumwoll-Linters mit  $\text{HJO}_4$  unter verschiedenen Bedingungen.

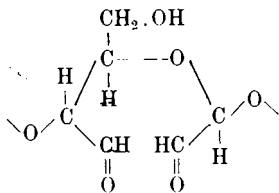
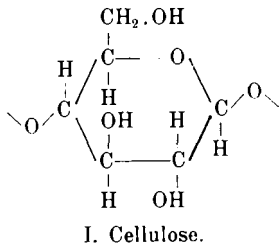
Versuch Nr.	HJO <sub>4</sub> - Gehalt	Pufferung	Oxydat.- Dauer in Tagen	HJO <sub>4</sub> - Verbr. d. Theorie	Ausbeute an Oxydat.- Produkt auf atro Linters	Ausbeute an Oxydat.-Prod. löslich in heißem Wasser auf atro Linters
	%			%	%	%
1	9.55	gepuff.	11	114.56	94.7	94.0
3	8.50	gepuff.	9	102.60	97.5	91.5
5	9.55	gepuff.	6	99.62	98.8	94.0
4	8.50	nicht gepuff.	17	106.05	86.0	58.0
2	9.65	nicht gepuff.	8	114.36	89.5	71.0

gepufferten Säure schon innerhalb des ersten Tages stark schrumpften, was bei der nicht gepufferten Säure wesentlich langsamer vor sich geht. Bei den Versuchen 1, 3 und 5 blieb die Lösung farblos, bei 4 und 2 dagegen nahm sie bald eine blaßgelbe Farbe an, die sich zu Orange vertiefte; zuletzt schied sich sogar etwas Jod ab.

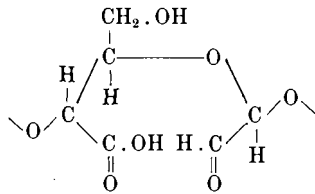
E. L. Jackson und C. S. Hudson oxydierten Filtrierpapier mit 5,2-proz. Perjodsäure in Stufen, ohne allerdings eine quantitative Ausbeute erreichen zu können. Die von uns bei einstufiger Oxydation mit gepuffertter Perjodsäure erhaltenen oxydierten Cellulosen besaßen durchschnittlich ein nach Bertrand bestimmtes Reduktionsvermögen von 54,5% (g Cu/100 g Substanz). Reihenversuche ergaben, daß sich durch Unterteilung der Oxydation in zwei Stufen das Reduktionsvermögen bei praktisch gleichbleibender Ausbeute auf 61 bis 64% erhöhen ließ. Das günstigste Gesamtergebnis stellte sich dann ein, wenn die erste Stufe mit etwa 10-proz. gepuffertter Perjodsäure bei Zimmertemperatur 6 Tage dauerte und die zweite Stufe mit etwa 6-proz. Säure 3 Tage. Auf diese Weise wurden Ausbeuten bis zu 97,5% erzielt (Theorie 98,76%); die Oxydationsprodukte besaßen neben dem erwähnten hohen Reduktionsvermögen die Eigenschaft, sich in kochendem Wasser in 12 Stdn. praktisch vollkommen zu lösen; in verd. Natronlauge gingen sie rasch schon bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung; beim Erwärmen trat jedoch Koagulation und Bräunung ein. Die Naphthoresorcinreaktion war negativ.

Die oxydierte Cellulose wurde einer Reihe von Abbau- und Umwandlungsreaktionen unterworfen, deren Verlauf aus den Formeln auf S. 386 hervorgeht.

1) Hydrolyse der oxydierten Cellulose (II): Cellulose (I) geht bei der Oxydation mit Perjodsäure in den polymeren Dialdehyd II über, der bei der Hydrolyse *d*-Erythrose und Glyoxal liefern muß. E. L. Jackson und C. S. Hudson<sup>2)</sup> wiesen letztere Verbindung als Glyoxal-benzylphenylosazon und als Glyoxal-phenylosazon nach und erreichten dabei die bescheidenen Ausbeuten von 20 bzw. 18% auf Cellulose berechnet. Wie aus Tafel 2 hervorgeht, blieben die von uns erzielten Ausbeuten noch hinter denen der amerikanischen Forscher

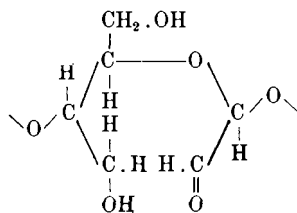
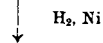


II. Polymerer Dialdehyd aus Cellulose.



III. Polymere Aldehydsäure aus Cellulose.

II.

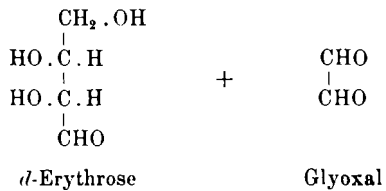


IV. Polymerer Aldehydalkohol aus Cellulose.

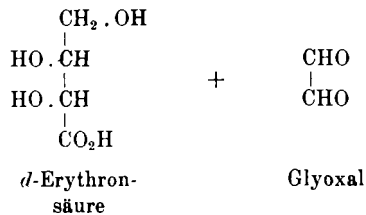
zurück, wenn wir von mit ungepufferter  $\text{HJO}_4$  oxydierter Cellulose ausgingen, übertrafen sie aber bei weitem, falls die mit gepufferter Säure erhaltene Verbindung hydrolysiert wurde. Die höchste Ausbeute betrug 53,5% Glyoxal-phenylosazon auf atro Linters bezogen, die zweistufig mit gepufferter  $\text{HJO}_4$  oxydiert waren.

Im Hydrolysat konnte Glyoxal auch noch durch Oxydation mit Brom zu Oxal-

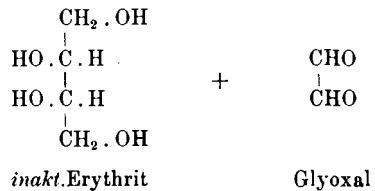
Hydrolyse



Hydrolyse



Hydrolyse



säure nachgewiesen werden. Auf den Nachweis der *d*-Erythrose im Hydrolysat wurde verzichtet und hierfür das im folgenden beschriebene Verfahren gewählt.

Tafel 2.  
Ausbeute an Glyoxal aus oxydierter Cellulose.

	Ausb. auf atro	Linters bezogen
	mit gepuff. HJO <sub>4</sub> oxydiert %	mit nicht gepuff. HJO <sub>4</sub> oxydiert %
Bei einstufiger Oxydation:		
Glyoxal-benzylphenylosazon . . . . .	51.5	8.1
Glyoxal-phenylosazon . . . . .	47.0	15.6
Bei zweistufiger Oxydation:		
Glyoxal-phenylosazon . . . . .	53.5	—

2) Darstellung und Hydrolyse der polymeren Aldehyd-Säure III: E. L. Jackson und C. S. Hudson gewannen aus dem Hydrolysat der oxydierten Cellulose durch Oxydation der darin befindlichen *d*-Erythrose mit Bromwasser die *d*-Erythronsäure als Brucin-*d*-erythronat in einer Ausbeute dieses Salzes von 15% auf Cellulose gerechnet. Wir schlugen demgegenüber zur Gewinnung der *d*-Erythronsäure unter Benutzung der von G. Jayme und M. Sätre<sup>3)</sup> beim Xylan gewonnenen Erfahrungen den Weg ein, den polymeren Dialdehyd II zuerst mit Bromwasser weiter zu oxydieren und erst dann die Hydrolyse vorzunehmen.

Die Oxydation mit Bromwasser setzt vorwiegend am C<sup>3</sup>-Atom ein, so daß eine polymere Aldehydsäure III entsteht, deren COH-Gruppe am C<sup>2</sup>-Atom praktisch intakt geblieben ist. Dies konnte wie folgt bewiesen werden. Bei der Hydrolyse lieferte die weiter oxydierte Verbindung, entstanden aus einstufig oxydierter Cellulose 39% Glyoxal-phenylosazon (vorher 47.0 %), die aus zweistufig mit HJO<sub>4</sub> oxydierter Cellulose entstandene 48% (vorher 53.5%). Sie ließ sich in ein Bariumsalz überführen, dessen Bariumgehalt von 28 bis 31.6% dem Vorhandensein einer Carboxylgruppe auf eine C<sub>6</sub>-Einheit entsprach (28.1% Ba d. Th.), während der Ba-Gehalt 44.1% hätte betragen müssen, falls sich zwei Carboxylgruppen in der Einheit befunden hätten. Das NaOH-Bindevermögen betrug 26.4 bis 31.4% (für 1 COOH-Gruppe 22.72% d. Th.); zudem zeigte die Verbindung noch ein erhebliches Reduktionsvermögen (18.9 bis 20.9% Cu), das in der nicht angegriffenen CHO-Gruppe seine Ursache haben mußte.

Die aus dem Ba-Salz in Freiheit gesetzte Verbindung war äußerst leicht in Wasser löslich und stellte getrocknet ein hellbraunes Harz dar.

Die *d*-Erythronsäure wurde nach der Hydrolyse der polymeren Aldehydsäure mit *n*/<sub>10</sub>-HCl aus dem Hydrolysat über ihr Bariumsalz in Form des Brucinsalzes gewonnen. Wurde vorher das ebenfalls vorhandene Glyoxal mit Phenylhydrazin gefällt und der Überschuß an Phenylhydrazin durch Benzaldehyd entfernt, dann betrug die Ausbeute an Brucinsalzen 102.7% auf atro Linters berechnet; daraus konnten durch fraktionierte Krystallisation 68.0% schmelzpunktreines Brucin-*d*-erythronat, auf atro Linters ber., isoliert werden. Verzichtete man

auf die Entfernung des Glyoxals, dann betrug die Ausbeute an reinem Brucin-*d*-erythronat 52%.

Damit war die Konstitution der polymeren Aldehydsäure III endgültig bewiesen und zudem die *d*-Erythronsäure in wesentlich (3.5 bis 4.5 mal) höherer Ausbeute aus Cellulose gewonnen worden als sie von E. L. Jackson und C. S. Hudson<sup>2)</sup> erreicht worden war.

3) Darstellung und Hydrolyse des polymeren Aldehydalkohols (IV): Der aus Cellulose durch Oxydation mit  $\text{HJO}_4$  erhaltene polymere Aldehyd II wurde mit Raney-Nickel als Katalysator in alkalischem Medium bei gewöhnl. Temperatur hydriert. Der Zusatz verd. Natronlauge erwies sich hierbei als ungünstig, da Bräunung der Lösung eintrat: diese blieb aus, wenn man  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  zusetzte. Um die stets wieder abfallende  $\text{H}_2$ -Aufnahme zu beschleunigen, war es notwendig, die Hydrierung oft zu unterbrechen und weitere Mengen Katalysator und Alkali zuzugeben. Selbst bei erschöpfender, sehr lange ausgedehnter Hydrierung gelang es nicht, ein Produkt zu erhalten, das nicht mehr reduzierte und mit Phenylhydrazin keinen Niederschlag mehr ergab. Da im Hydrolysat Glyoxal nachgewiesen werden konnte, muß es sich hierbei um die CHO-Gruppe am C<sup>2</sup>-Atom handeln, das sich also ebenso schwer hydrieren wie oxydieren läßt. Deshalb bestand das Reduktionsprodukt des polymeren Dialdehyds aus Cellulose (II) vorwiegend aus dem polymeren Aldehydalkohol IV, während der entsprechende Dialkohol wahrscheinlich, wenn überhaupt, nur in geringerer Menge vorhanden sein konnte. Weitere Angaben sind der Tafel 3 zu entnehmen. (Einzelheiten s. Beschr. d. Versuche, 7. Hydrierung, S. 391.)

Auf die Zwischenisolierung des Reduktionsproduktes wurde verzichtet: unter geeigneten Bedingungen hydrolysiert, lieferte es, wenn erschöpfend hydriert, maximal 47.0% eines Sirups, der auf Grund der Elementaranalyse zum größten Teil aus *inakt.* Erythrit bestehen mußte und auch die für diesen Alkohol charakteristischen Farbreaktionen zeigte. Es ließen sich daraus im günstigsten Fall jedoch nur 39% des Dibenzaläthers des *inakt.* Erythrits in reiner Form gewinnen, entspr. einer Ausbeute von 18.33% auf oxydierte Cellulose berechnet. Immerhin ist auf diese Weise diese Verbindung, von Cellulose ausgehend, zugänglich geworden.

Im Verlaufe dieser Arbeit wurden, auf atro Linters ber., folgende maximale Ausbeuten erzielt: 53.5% Glyoxal-phenylosazon, 68% Brucin-*d*-Erythronat, 17.9% Dibenzaläther des *inakt.* Erythrits.

### Beschreibung der Versuche.

Ausgangsmaterial: Gebeuchte und gebleichte Baumwoll-Linters zur Herstellung von Kupfer-Kunstseide; Alphacellulose: 99.48%; Asche: 0.24%; Kupferzahl: 0.7; Methanol-Benzol-Auszug: 0.22%. D. P. (Cuoxam extrapoliert für  $c = 0$ ): 775; Trockengeh.: 94.29%.

Zweistufige Oxydation von Linters mit gepufferter Perjodsäure: 6 g lufttr. Linters, entspr. 5.65 g atro Cellulose, wurden mit 93 ccm einer 9.6-proz.  $\text{HJO}_4$ -Lösung, enthaltend 7.91 g kryst. Natriumacetat, 6 Tage bei Zimmertemp. in einer Flasche aus braunem Glas stehen gelassen. Die Cellulose zeigte schon am ersten Tage eine deutliche Schrumpfung. Die Lösung blieb farblos. Der  $\text{HJO}_4$ -Verbrauch entsprach dem von 70 ccm ursprünglicher Lösung. Die oxydierte Cellulose wurde auf einem Glasfilter mit 4 l dest. Wasser gut ausgewaschen und an der

Tafel 3.  
Hydrierung von II zu IV und Hydrolyse von IV.

Hydrierung Nr.	Alkali	Katalysator	Zahl der Unterbrechungen mit erneuter Zugabe von		Gesamtdauer der Hydrier. Stdn.	Aufgenommene Menge H <sub>2</sub> d. Th. %	Redukt.-Vermög. nach d. Hydrier. Cu %	Dauer der Hydrolyse Stdn.	Ausb. an Redukt.-Prod. nach d. Hydrol. auf oxydierte Cellulose bez. %	Bemerkungen
			Alkali	Katalys.						
1	NaOH	Raney-Ni	—	—	4	—	—	—	—	Braunfärbung
2	Ba(OH) <sub>2</sub>	Raney-Ni	1	1	4	—	—	—	—	farblos
3	Ba(OH) <sub>2</sub>	Raney-Ni	8	9	34 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	87.0	22.5	18	50.5	Glyoxalphenylosazon nachgewiesen. Elementar-Analyse.
4	Ba(OH) <sub>2</sub>	Raney-Ni Pt-haltig	13	13	25 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	65.5	40.0	18	67.2	
5	Ba(OH) <sub>2</sub>	Raney-Ni Pt-haltig	15	15	36 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	93.0	18.0	18	37.0	Phenylhydrazinreaktion vor der Hydrolyse positiv. Elementar-Analyse. Farbreaktionen auf Erythrit. Elementar-Analyse.
6	Ba(OH) <sub>2</sub>	Raney-Ni	12	12	24	79.0	—	36	36.0	Dibenzal-erythrit 30% auf Redukt.-Prod. 10.80% auf oxydierte Cellulose nach 100-stdg. Hydrolyse nur noch 5.7%.
7	Ba(OH) <sub>2</sub>	Raney-Ni	7	18	174 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	95.0	—	15	47.0	Dibenzal-erythrit 39% auf Redukt.-Prod. = 18.33% auf oxydierte Cellulose.

Luft getrocknet. Ausb.: 99.0% (atro). Reduktionsvermögen nach Bertrand: 54.5% Cu.

Ein Teil der oxydierten Cellulose, entspr. 4.9 g atro Substanz, wurde mit 83.5 ccm einer 5.3-proz.  $\text{HJO}_4$ -Lösung, enthaltend 3.92 g kryst. Natriumacetat 3 Tage unter sonst gleichen Bedingungen wie bei der ersten Stufe weiter oxydiert. Der  $\text{HJO}_4$ -Verbrauch entsprach dem von 28.8 ccm urspr. Lösung. Nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft lag ein rein weißer Stoff vor. Ausb. 98.5%; Gesamtausb. aus Ausgangsmaterial ber. 97.5% (atro). Reduktionsvermögen nach Bertrand: 62.0% Cu.

Hydrolyse der oxydierten Cellulose: 3 g der oxydierten Cellulose wurden mit 120 ccm dest. Wasser versetzt und am Rückflußkühler im Dampfbad 12 Stdn. gekocht; vom geringen Rückstand wurde abfiltriert und soviel ccm 1-n.HCl oder 1-n. $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugegeben, daß 150 ccm  $n/10$ -HCl oder  $n/10$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstanden. Die Lösung wurde 17 Stdn. unter denselben Bedingungen weiter erhitzt und färbte sich dabei braun. Der Fortgang der Hydrolyse wurde polarimetrisch verfolgt. Der Drehwert der Lösung sank innerhalb 9 bis 12 Stdn. von  $-0.56^\circ$  auf  $-0.18^\circ$  und blieb dann praktisch unverändert. Das Hydrolysat wurde mit akt. Kohle entfärbt und mit Silbercarbonat (Hydrolyse mit HCl) oder mit Bariumcarbonat (Hydrolyse mit  $\text{BaSO}_4$ ) neutralisiert. Das überschüss. Silber wurde mit  $\text{H}_2\text{S}$  oder das überschüss. Barium mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entfernt.

In einem aliquoten Teil der Lösung wurde Glyoxal mit  $\alpha$ -Benzyl-phenylhydrazinhydrochlorid gefällt, wobei auf 1.05 atro oxydierte Cellulose ber. 4.6 g des Hydrazins und 2.6 g kryst. Natriumacetat zur Anwendung gelangten. Nach 24 Stdn. wurde der gummiartige Niederschlag von der wäßr. Schicht getrennt und aus Benzol zu hellgelben Nadeln umkrystallisiert (Glyoxal-benzylphenylosazon). Schmp.  $197^\circ$ .

$\text{C}_{28}\text{N}_{26}\text{N}_4$ . Ber. C 80.34, H 6.27, N 13.40.  
Gef. C 80.21, H 6.35, N 13.32 (Mikro-Dumas).

Ein aliquoter Teil der Lösung, entspr. 1.05 g atro oxydierte Cellulose, wurde mit 2.98 g Phenylhydrazin und 13 ccm Alkohol versetzt und bei  $50^\circ$  eine Stde. stehen gelassen. — Das ausgefallene Glyoxal-phenylosazon wurde erst aus absol. Alkohol und dann aus Benzol umkrystallisiert. Schmp.  $167^\circ$ .

$\text{C}_{14}\text{N}_{14}\text{N}_4$ . Ber. C 70.46, H 5.92, N 23.44.  
Gef. C 70.07, H 5.92, N 23.11 (Mikro-Dumas).

Ein aliquoter Teil der Lösung, entspr. 0.683 g atro oxydierte Cellulose, wurde mit Natriumacetat auf  $p_{\text{H}}$  6.0 gebracht und mit einer Lösung von 1 ccm Phenylhydrazin und 3 ccm verd. Essigsäure versetzt. Das ausfallende Glyoxal-phenylosazon entstand in einer Ausbeute von 53.5%, auf nichtoxydierte Cellulose berechnet. Aus absol. Alkohol Schmp.  $170^\circ$ .

Weiter-Oxydation der oxydierten Cellulose mit Brom: 11.2 g mit gepuffert Perjodsäure oxydierte Cellulose wurden in 91 ccm dest. Wasser suspendiert und durch intensives Rühren fein verteilt. Zu der in einer braunen Flasche befindlichen Suspension wurden 13.7 ccm Brom unter Rühren zugegeben und bei Zimmertemperatur 4 Tage stehen gelassen. Hierbei nahm die Masse ein gelatineartiges Aussehen an. Sie wurde mit weiteren 100 ccm dest. Wasser versetzt, gut durchgemischt und noch 4 Tage sich selbst überlassen. Das überschüss. Brom wurde im Vak. bei  $30^\circ$  entfernt und die entstandene Lösung von flockigen Anteilen durch Zentrifugieren befreit.

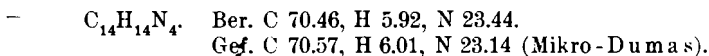
200 ccm der so erhaltenen 400 ccm Lösung + Waschwasser wurden zur Darstellung des Bariumsalzes der entstandenen polymeren Aldehydsäure verwandt, das bei der Neutralisation der Lösung mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ausfiel. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde der weiße Niederschlag abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther nachgewaschen und getrocknet. Ausb.  $10.64 \text{ g} = 190\%$  auf oxydierte Cellulose be-



rechnet. Ba-Geh. 31.6% Ba. (Theorie: Ausb. 152%, Ba-Geh. für 1 COOH auf C<sub>6</sub> 28.2%). Aus dem Ba-Salz ließ sich die in Wasser leicht lösliche Aldehydsäure mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Freiheit setzen und in Form einer noch wasserhaltigen, weichen, klaren, braunen Masse mit einem Trockengehalt von 68% gewinnen. Ausb. (atro) 66% auf atro oxydierte Cellulose bezogen. Ihr NaOH-Bindevermögen betrug 26.4%, ihr Reduktionsvermögen 18.9% Cu. Eine Wiederholung des Versuches, bei dem die Oxydation mit Brom insgesamt nur 5 Tage dauerte, lieferte ein Ba-Salz mit einem Gehalt von 31.4% Ba, aus dem sich 95.1% der polymeren Aldehydsäure, auf atro oxydierte Cellulose bezogen, isolieren ließen, deren NaOH-Bindevermögen 31.4% und deren Redukt.-Vermögen 20.9% Cu betrug.

Hydrolyse der polymeren Aldehydsäure: 200 ccm der oben erhaltenen Lösung, entspr. 5.6 g atro oxydierter Cellulose, wurden mit 28 ccm *n*-HCl versetzt, auf 280 ccm mit Wasser verdünnt und 20 Stdn. am Rückflußkühler im Dampfbad zum Sieden erhitzt. Dabei stieg der Drehwert von  $-0.41^\circ$  auf  $-0.60^\circ$  an. Das Hydrolysat zeigte positive Reaktion mit Indol, Naphthoresorcin und Phenylhydrazin.

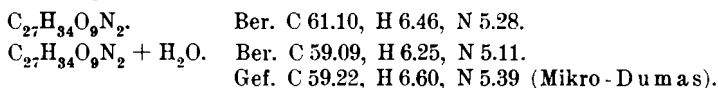
In 140 ccm des mit Aktiv-Kohle entfärbten Hydrolysates wurde mit Phenylhydrazin Glyoxal-phenylosazon ausgefällt. Ausb. 39.8% auf atro Linters berechnet. Aus absol. Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 169—170°.



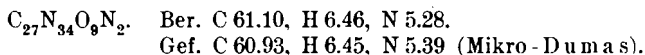
(Aus dem Hydrolysat des durch 5-tägige Oxydation mit Brom erhaltenen Präparats konnten 48% Glyoxal-phenylosazon, auf atro Linters ber., gewonnen werden.)

Im Filtrat wurde das überschüss. Phenylhydrazin mit Benzaldehyd entfernt; nach der Neutralisation mit Ba(OH)<sub>2</sub> wurde vom geringen Niederschlag abfiltriert und im Vak. zu einer festen Masse eingengt, aus der nach dem Aufnehmen in wenig Wasser, ein Bariumsals mit absol. Alkohol ausgefällt wurde. Ausb. 4.307 g Ba-Salz mit einem Ba-Geh. von 47.4%. Da der Ba-Gehalt von Ba-*d*-Erythronat 33.8% beträgt, mußten noch andere Säuren in dem Roh-Salz enthalten sein.

Aus 1.9915 g des Bariumsalses wurde die Säure durch Umsetzung mit der ber. Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Freiheit gesetzt und dann in ihr Brucinsalz übergeführt. Rohausb. 102.7% auf atro Linters berechnet. Durch fraktionierte Krystallisation aus absol. Alkohol wurde als 1. Fraktion das reine Brucinsalz der *d*-Erythronsäure in einer Ausbeute von 68% auf atro Linters ber. gewonnen. Schmp. 210—212°;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-22.5^\circ$  (H<sub>2</sub>O).



130 ccm des Hydrolysates, entspr. 2.64 g hydrolysiertes Substanz, wurden mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei 0° neutralisiert, filtriert, von überschüss. Ag durch H<sub>2</sub>S befreit und die freie Säure in ihr Brucinsalz übergeführt. Ausb. 52% Brucin-*d*-erythronat auf atro Linters bezogen. Schmp. 210—212° (Zers.).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-23.8^\circ$  (H<sub>2</sub>O).



Das ohne vorherige Entfernung des Glyoxals gewonnene Salz war wesentlich reiner.

Hydrierung der oxydierten Cellulose: Darstellung des Katalysators und Hydrierungsapparatur vergl. G. Jayme und M. Sätre, III. Mitteilung<sup>24</sup>). 7. Hydrierung: Wasserfeuchte, mit gepuff. Perjodsäure oxydierte Cellulose, entspr. 9.40 g atro Substanz, wurden mit 214 ccm Wasser und 5 ccm Ba(OH)<sub>2</sub>-Lösung (0.18 g Ba(OH)<sub>2</sub>) und dem Katalysator (Raney-Nickel), hergestellt aus 0.5 g Ni-

<sup>24</sup>) B. 77, 248 [1944].

Al-Legierung, unter Schütteln hydriert. Als sich nach 3 Stdn. die  $H_2$ -Aufnahme verlangsamt, wurden weitere 2 ccm  $Ba(OH)_2$ -Lösung und dieselbe Menge Katalysator zugegeben. Nach 6 Stdn. erfolgte wiederum Zugabe von Katalysator, dann nur nach 7 bis 9 Stdn. usw. Insgesamt dauerte die Hydrierung  $174\frac{1}{2}$  Stdn., und es wurden 17 ccm  $Ba(OH)_2$ -Lösung und Katalysator, entspr. 9.0 g Legierung, zugegeben. Die  $H_2$ -Aufnahme betrug 2498 ccm  $H_2O$  oder 95% d. Th. bez. auf die Hydrierung von 2 CHO-Gruppen auf  $C_6$ -Einheit.

Die Lösung wurde vom Katalysator befreit, mit verd.  $BaSO_4$ -Lösung neutralisiert, das  $BaSO_4$  entfernt. Das Filtrat wurde im Vak. auf 250 ccm eingengt und nach Zugabe von 13 ccm 2-n.HCl 15 Stdn. im Dampfbad hydrolysiert.

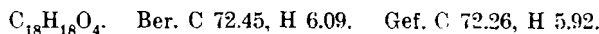
50 ccm des Hydrolysates, entspr. 1.79 g oxydierter Cellulose, wurden mit  $Ag_2CO_3$  bei 0° neutralisiert, von Silber mit  $H_2S$  befreit, im Vak. zu einem Sirup eingengt, der im Vak.-Exsiccator über  $P_2O_5$  getrocknet wurde. Ausb. 47% auf atro oxydierte Cellulose bezogen. (Vergl. auch Tafel 3).

Analyse des Redukt.-Prod. d. 3. Hydrierung: C 38.87%, H 7.68%, der 5. Hydrierung: C 40.65%, H 8.00%.

Das Reduktionsprodukt zeigte die nach G. Denigès<sup>25)</sup> für Erythrit charakteristischen Farbreaktionen (nach der Oxydation mit Brom Erhitzen mit  $H_2SO_4$  und dem in Alkohol gelösten Reagens). Mit  $\beta$ -Naphthol: Rotfärbung, die erst in Braun und dann in Dunkelgrün überging; mit Resorcin: Biutrote Färbung; mit Thymol: Gelbrote Färbung, die sehr schnell braun wurde.

0.4435 g Sirup (I) wurde in Wasser gelöst und von Aldehyden durch Zugabe von alkohol. Phenylhydrazin-Lösung und verd. Essigsäure befreit (0.0374 g Osa-zon). Das überschüss. Phenylhydrazin wurde mit Benzaldehyd entfernt und das Filtrat zur Trockne gebracht: 0.4061 g Sirup (II). 0.6 g konz. Salzsäure (d 1.19) und 0.4 g Benzaldehyd wurden gemischt, zu dem Sirup II gegeben und das Ganze gut durchgerührt. Nach einigen Stdn. schied sich Dibenzalerythrit krystallinisch ab. Nach 2-tägigem Stehenlassen wurde mit Wasser verdünnt, filtriert, der Niederschlag mit Wasser bis zur Entfernung der Säure gewaschen und im Vak.-Exsiccator über  $P_2O_5$  getrocknet.

Ausb. 39% auf Sirup I bezogen. = 18.33% auf oxydierte Cellulose. Aus siedendem Alkohol weiße Nadeln. Schmp. 197°.



### 70. Adolf Butenandt und Lieselotte Poschmann: Über Lumi-oestron, III. Mitteil.\*): Die Bestrahlung von Lumi-oestron mit monochromatischem Ultraviolettlicht.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut f. Biochemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 29. April 1944.)

Aus den Ergebnissen von Versuchen über die Photo-Isomerisierung des Oestrone mit ultraviolettem Licht der Wellenlänge  $313 m\mu$  unter Verwertung quantitativer Energiemessung haben wir in gemeinsamer Arbeit mit W. Friedrich (Institut f. Strahlenforschung d. Universität Berlin) den Schluß gezogen, daß der Übergang von Oestron in Lumi-oestron (13-*epi*-Oestron) ein Einquantenprozeß ist\*). Voraussetzung für die Richtigkeit der durchgeführten Rechnung ist jedoch, daß die photochemische

<sup>25)</sup> Ann. Chim. et Phys. [8] 18, 151 [1909].

\*) II. Mitteil.: B. 75, 1931 [1942].