

schwarz 250 ccm Wasserstoff (18°, 756 mm) auf. Umrechnung ergibt 227.4 ccm (0°, 760 mm), eine Menge, die 1 Äthylenbindung in der Molekel  $C_{20}H_{30}O_2$  entspricht (theor. 224 ccm bei 0°, 760 mm). Bekannt ist, daß sich die zweite Äthylenbindung der Laevopimarsäure viel schwerer hydrieren läßt<sup>12)</sup>.

Nach dem von W. Sandermann<sup>13)</sup> ausgearbeiteten Verfahren der Titration mit Chinon, Kaliumjodid und Thiosulfat ergab sich, daß 2 g Harzsäure 0.079 g Chinon anlagerten. Danach ist der Gehalt der Harzsäuren an Laevopimarsäure 11.5%, also erheblich geringer als in den Kiefernharzsäuren. Infolgedessen krystallisiert das Chinon-Addukt nicht ohne weiteres aus wie in den früher beschriebenen Fällen<sup>14)</sup>.

Die Anlagerung von Maleinsäureanhydrid geht aber auch hier unter merklicher freiwilliger Erwärmung vor sich. Beim Mischen von 5 g ( $\frac{1}{60}$  Mol) Harzsäure in 8 g Benzol mit 1.6 g ( $\frac{1}{60}$  Mol) Maleinsäureanhydrid in 6.66 g Benzol in einem Weinhold-Becher stieg die Temperatur von 20° auf maximal 22.8° nach 15 Minuten. Bei einem zweiten Versuch mit 30.2 g ursprünglichem Edeltannen-Terpentin mit 9.8 g Maleinsäureanhydrid und 20 g Benzol fiel die Temperatur anfangs von 20 auf 18.5°, um dann nach 15 Min. für weitere 15 Min. den höchsten Stand von 22.3° zu erreichen<sup>15)</sup>. Auch hieraus geht hervor, daß Laevopimarsäure vorhanden ist, aber zu einem weit geringeren Prozentsatz als in Fichten- und Kiefernharzen.

Als Bestandteile des Edeltannen-Terpentins sind demnach nachgewiesen: *d*- $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, wenig Camphen, Dipenten (Limonen), Sobrerol, ein tertiärer tricyclischer Alkohol, Abienol  $C_{17}H_{28}O$ , der in der Kälte ein krystallisiertes Hydrat bildet, ferner *n*-Pentadecadienal und Laevopimarsäure neben anderen Harzsäuren  $C_{20}H_{30}O_2$ .

## 252. Georg Jayme und Martin Sätre: Über die Oxydation des Xylans mit Perjodsäure, I. Mittel.: Anwendung gepufferter Perjodsäure.

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

(Eingegangen am 14. November 1942.)

Das in den Zellwänden der meisten Pflanzen vorhandene Xylan spielt bei der Herstellung von Papier- und Kunstseidezellstoffen eine bedeutende Rolle. In ersteren ist ihre Anwesenheit als Bestandteil von Begleitstoffen der Cellulose, den Hemicellulosen<sup>1)</sup> oder Polyosen<sup>2)</sup> zu einem gewissen Grade erwünscht<sup>3)</sup>. In letzteren legt man auf ihre Abwesenheit großen Wert. Bis vor kurzem beschränkte sich die technische Verwendung von Xylan auf die Gewinnung von Furfurol, das aus xylanreichen Pflanzenstoffen durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren entsteht<sup>4)</sup>. Sein Spaltprodukt, die Xylose, hat als solche bis jetzt keine große Anwendung finden können. Sie wird von Hefe nicht vergoren und ist deshalb bei der Alkoholgewinnung aus den

<sup>12)</sup> III. Mittel.: B. **71**, 1094 [1938].      <sup>13)</sup> Dissertat. Leipzig 1936, S. 70 (D 15).

<sup>14)</sup> II. Mittel., B. **69**, 2202 [1936].

<sup>15)</sup> Es sei auf die Zahlenreihen in der Dissertat. K. Mucke, Leipzig 1937, S. 42, 43, verwiesen.

<sup>1)</sup> E. Schulze, B. **24**, 2277 [1891].

<sup>2)</sup> H. Staudinger, Holz **2**, 321 [1939].

<sup>3)</sup> G. Jayme u. E. Lochmüller, Holz **5**, 10 [1942].

<sup>4)</sup> Vergl. A. v. Wacek, Angew. Chem. **54**, 453 [1941].

Zuckern der Sulfitablaugen von Nadelhölzern, in denen vorwiegend Hexosen vorhanden sind, nicht miterfaßt worden. Schließt man dagegen xylanreiche Hölzer, wie Buchenholz, nach dem Sulfitverfahren auf, so bildet die Xylose den Hauptanteil der in den Ablaugen befindlichen Zucker, wodurch ihre Verwertung akut wurde. Bekanntlich ist es G. Fink und E. Lechner<sup>5)</sup> gelungen, in der *Torula utilis* u. a. Hefearten zu finden, die Xylose zum Aufbau ihrer Zellsubstanz verwerten, so daß die Xylose auf diese Weise zur Gewinnung von Futterhefe nutzbar gemacht werden kann. Auch die Hydrolysate, die bei der Vorhydrolyse<sup>6)</sup> xylanreicher Pflanzenstoffe, die dem alkalischen Aufschluß vorgeschaltet wird, können zur Herstellung von Futterhefe dienen.

Wir hatten uns die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob sich durch oxydativen Abbau des Xylans verwertbare Spaltstücke erhalten lassen.

Die quantitative Bestimmung des Xylans erfolgt ausschließlich durch ihre Umwandlung mittels heißer verdünnter Mineralsäure zu Furfurol, das dann titrimetrisch oder durch Fällung bestimmt wird. Die Unsicherheiten, die dieser von Tollens stammenden Methode und ihren Varianten anhaften, sind durch bessere Ausgestaltung der Apparatur, der Nachprüfung der titrimetrischen und Fällungsmethoden sowie der Verwendung von Bromwasserstoffsäure an Stelle von Salzsäure von Jayme und Sarten weitgehend behoben worden<sup>7)</sup>. Im Gegensatz zur Verwendung von Salzsäure entsteht dabei aus Hexosen kein Oxymethylfurfurol<sup>8)</sup>. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß in den Pflanzenstoffen meistens gewisse Mengen von Polyuroniden vorhanden sind, die beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren ebenfalls Furfurol liefern, so daß bei genauen Untersuchungen dieser Furfurolanteil vom Gesamtfurfurol in Abzug zu bringen ist. Mit obiger Methode (ohne Korrektur für Uronsäure-Furfurol) wurden in verschiedenen Pflanzenstoffen mit Sarten<sup>9)</sup> folgende Xylanmengen gefunden, die als Maximalwerte anzusehen sind: Lignit 0.61%, Duraflox-Zellwolle 1.60%, Fichtenholz 6.97%, Kiefernholz (Kern) 9.57%, Kartoffelkraut 16.34%, Eichenholz 20.46%, Roggenstroh 22.2%, Gerstenstroh 22.5%, Weizenstroh 23.69%, Buchenholz 24.95%, Hafer-schalen 32.45%. Xylan findet sich also in besonders großen Mengen in Laubhölzern und Gramineen, weshalb auch diese oder aus diesen hergestellte Zellstoffe als Ausgangsmaterialien für seine Darstellung beliebt sind. Tollens und Mitarbeiter<sup>10)</sup> sowie Th. Thomson<sup>11)</sup> sind einige der ersten, die in dem sogenannten Holzgummi die Anwesenheit von Xylan nachgewiesen haben. Etwas später konnte E. Salkowski<sup>12)</sup> das Polysaccharid aus Weizenstroh durch Extraktion mit Natronlauge in einigermaßen reiner Form isolieren.

<sup>5)</sup> Ztschr. Spiritusind. **62**, 251 [1939].

<sup>6)</sup> Vergl. G. Jayme, Die Chemie **55**, 323 [1942].

<sup>7)</sup> G. Jayme u. P. Sarten, Biochem. Ztschr. **308**, 109 [1941].

<sup>8)</sup> In der von G. Jayme u. P. Sarten entwickelten Apparatur und unter den von ihnen gewählten Destillationsbedingungen ergibt auch 13-proz. kochsalzhaltige Salzsäure hohe Furfurolausbeuten aus Xylose.

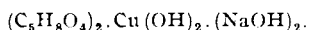
<sup>9)</sup> Untersuchungen mit P. Sarten im Institut für Zellstoff- und Papierchemie an der Technischen Hochschule Darmstadt.

<sup>10)</sup> B. Tollens u. H. J. Wheeler, B. **22**, 1046 [1889].

<sup>11)</sup> Journ. prakt. Chem. **19**, 146 [1879]; B. **12**, 1012 [1879].

<sup>12)</sup> Ztschr. physik. Chem. **34**, 162 [1900].

Aus dem alkalischen Filtrat fällt das Xylan mit Fehlingscher Lösung als Xylankupfer-Alkalikomplex aus, für dessen Zusammensetzung E. Heuser<sup>13)</sup> folgende Formel angab:



Diesen Xylankomplex zerlegte Salkowski mit wäßriger Salzsäure und erhielt auf diese Weise ein nicht ganz ligninfreies Produkt.

Dieses Darstellungs-Verfahren ist von E. Heuser und M. Braden<sup>14)</sup> etwas modifiziert worden. Sie benutzten als Ausgangsmaterial gebleichten Strohzellstoff an Stelle von Stroh, und außerdem zerlegten sie den Komplex nicht mit wäßriger Salzsäure, sondern — in Alkohol aufgeschlämmt — durch Einleiten von HCl-Gas. Das Xylan fiel dann als weißes Pulver in leicht filtrierbarer Form aus.

Neuerdings sind einfachere Darstellungen herangezogen worden. W. N. Haworth u. Mitarbeiter<sup>15)</sup> extrahierten Espartozellstoff mit 12-proz. Natronlauge bei 100° und fällten dann das Xylan durch Eingießen des Filtrats in Methanol. Ein ähnliches Verfahren zur Ausfällung des Xylans benutzten auch E. Husemann<sup>16)</sup>, E. Schmidt und Mitarbeiter<sup>17)</sup> und W. Voss und Mitarbeiter<sup>18)</sup>. K. Hess und M. Lüdtkke<sup>19)</sup> haben auch Xylan aus Fichtensulfitzellstoff durch Extraktion des Stoffes mit 8-proz. Natronlauge und Trennung der darin in Lösung gegangenen Polysaccharide hergestellt.

Xylan ist ein hauptsächlich aus Xylose aufgebautes Polysaccharid, aus dem sich der monomere Zucker durch Hydrolyse in hoher Ausbeute gewinnen läßt. Für die Hydrolyse des Xylans hat sich am besten das Verfahren von E. Heuser und G. Jayme<sup>20)</sup> mit 3-proz. Salpetersäure bewährt. Der Konstitutionsbeweis für Espartoxylan ist von W. N. Haworth und Mitarbeitern<sup>21)</sup> geführt worden. Das Espartoxylan besaß eine spezifische Drehung von 109.5° und lieferte bei der Hydrolyse nach E. Heuser und G. Jayme Xylose in einer Ausbeute von 93%. Durch Methylierung, Hydrolyse des Methylxylans und Abwandlung der Spaltprodukte gelangten W. N. Haworth und Mitarbeiter zu den Feststellungen, daß am Aufbau des Espartoxylans nicht nur *d*-Xylose, sondern auch *l*-Arabinose beteiligt ist, wobei die *l*-Arabinose in der Furanoseform vorliegt und endständig ist. Auf je ein Arabinoseanhydrid kommen 18—20 Xyloseanhydridreste. Da sich unter den Hydrolyseprodukten auch 2-Monomethyl-xylose nachweisen läßt, muß die Xylankette verzweigt sein. Die *d*-Xylopyranosereste sind in  $\beta$ -Stellung an den C<sub>1</sub> und C<sub>4</sub>-Atomen miteinander verknüpft, so daß die Hauptmenge des Xylans der Formulierung I entspricht:

<sup>13)</sup> Papierfabrikant **25**, Techn. wiss. Tl., 238 [1927].

<sup>14)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **103**, 69 [1921].

<sup>15)</sup> H. A. Hampton, W. N. Haworth u. E. L. Hirst, Journ. chem. Soc. London **1929**, 1744.

<sup>16)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **155**, 13 [1940].

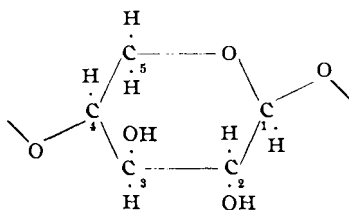
<sup>17)</sup> E. Schmidt, M. Atterer u. H. Schnegg, Cellulosechem. **10**, 132 [1929].

<sup>18)</sup> W. Voß, R. Bauer u. J. Pfirschke, A. **534**, 150 [1938].

<sup>19)</sup> K. Heß u. M. Lüdtkke, A. **466**, 18 [1928].

<sup>20)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **105**, 232 [1923].

<sup>21)</sup> H. A. Hampton, W. N. Haworth u. E. L. Hirst, Journ. chem. Soc. London **1929**, 1739.



I. Ausschnitt aus der Formel des Xylans.

Da auch Voß, Bauer und Pfirschke<sup>22)</sup> in dem Xylan aus Pflaumenkernen, Kirschkernen, Walnüssen und Buchenholz etwa 10—11% Arabinose gefunden haben, scheint in der nativen Zellwand im Xylan stets *l*-Arabinose vorzukommen, so daß es richtiger als Araboxyxylan oder schlechthin als Pentosan zu bezeichnen ist. Im Buchenholzxyylan sind von E. Schmidt und Mitarbeitern<sup>23)</sup> außerdem noch Acetyl-, Carboxyl- und Methoxylgruppen nachgewiesen worden. Während W. N. Haworth und Mitarbeiter die Kettenlänge des Espartoxylans mit 18—19 angeben, fand Husemann<sup>16)</sup> 24) an Strohxyylan Polymerisationsgrade zwischen 119 und 123, an Buchenxyylan D. P. von 105—153.

Die Angaben über die spezifische Drehung verschiedener Xylanpräparate weichen stark voneinander ab. In der Literatur finden sich Werte zwischen  $-71^{025)}$  und  $-109.5^{026)}$ . Nach den Angaben von W. Voß, R. Bauer und J. Pfirschke ist das Drehvermögen von der Herstellung des Xylans sehr stark abhängig. Die Messungen werden in alkalischer Lösung ausgeführt, und auch die Alkalikonzentration scheint einen gewissen Einfluß auf die spezifische Drehung zu haben. Die schwankenden Werte können jedoch, wie wir vermuten, auch von verschiedenem Arabinosegehalt herrühren. Nach W. N. Haworth und Mitarbeiter beträgt die spezifische Drehung von Espartoxylan mit 6% Arabinose  $[\alpha]_D: -109.5^0$ . Nach Entfernung von etwa  $\frac{2}{3}$  der Arabinose steigt die spezifische Drehung auf  $-111^0$ . W. Voß, R. Bauer und J. Pfirschke fanden in einem Xylan mit 10.7% Arabinose eine spezifische Drehung von etwa  $-86^0$ . Demnach scheint also die negative spezifische Drehung mit steigendem Arabinosegehalt abzunehmen.

Oxydationsversuche an Xylan sind bisher nur von E. Heuser und G. Jayme<sup>27)</sup> vorgenommen worden. Sie benutzten Salpetersäure (d 1.2) und erhielten das krystallisierte Calcium-Salz der Xylotrioxylglutarsäure in einer Ausbeute von 21.71% der Theorie. Für weitere Oxydationsversuche erschien ein anderes Mittel besonders geeignet, das von E. L. Jackson und C. S. Hudson<sup>28)</sup> mit Erfolg zur Oxydation von Cellulose und Stärke benutzt worden

<sup>22)</sup> W. Voß, R. Bauer u. J. Pfirschke, A. 534, 95 [1938].

<sup>23)</sup> E. Schmidt, K. Meinel, W. Jandebaur u. W. Simson, Cellulosechem. 13, 129 [1932].

<sup>24)</sup> Vergl. auch E. Husemann, Über Holz-Polyosen, in W. Röhrs, H. Staudinger, u. R. Vieweg, Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, Bd. II, J. F. Lehmanns Verlag, München, Berlin 1942, S. 75.

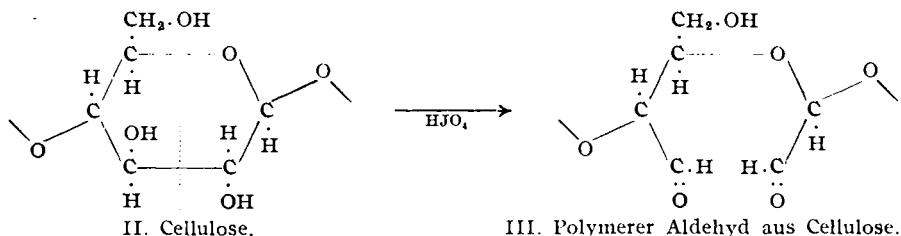
<sup>25)</sup> Xylan aus Haferschalen, Ch. D. Hurd u. N. R. Currie, Journ. Amer. chem. Soc. 1933, 1521.

<sup>26)</sup> Xylan aus Espartozellstoff, W. N. Haworth u. Mitarbeiter, Journ. chem. Soc. London 1929, 1739.

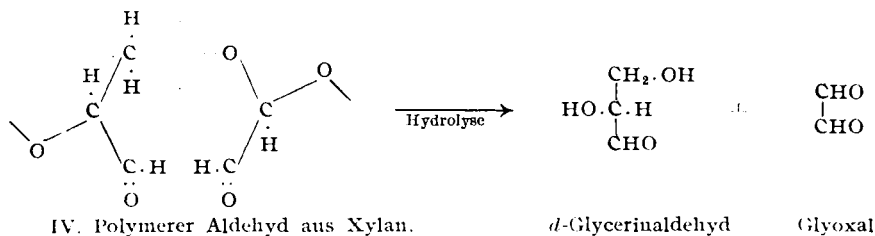
<sup>27)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 105, 283 [1922].

<sup>28)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 59, 2049 [1937].

ist, die Perjodsäure. Genau wie Bleitetraacetat<sup>29)</sup> besitzt Perjodsäure die spezifische Eigenschaft, zwischen zwei benachbarten C-Atomen, die je eine OH-Gruppe tragen, eine Spaltung, die sogenannte Glykolspaltung hervorzurufen, wobei 2 Aldehydgruppen entstehen. Während bei der Oxydation von Pyranosiden mit Perjodsäure das C<sub>3</sub>-Atom unter Ameisensäurebildung austritt und am C<sub>2</sub>- und C<sub>4</sub>-Atom Aldehydgruppen entstehen, tritt bei der Behandlung von Furanosiden eine echte Glykolspaltung zwischen C<sub>2</sub> und C<sub>3</sub> ein. Genau so verhalten sich Polysaccharide, wie Stärke und Cellulose, bei denen die Glucopyranosereste in 1:4-Stellung miteinander verknüpft sind:



Man sollte erwarten, daß das Xylan, das, wenn man von allen oben geschilderten Komplikationen der Formel absieht, vorwiegend nach I gebaut ist, sich bei der Oxydation wie folgt verhält:



Liefert der aus Cellulose (und Stärke) entstandene polymere Aldehyd III bei der Hydrolyse *d*-Erythrose und Glyoxal, so sollte aus IV dementsprechend *d*-Glycerinaldehyd und Glyoxal entstehen. Die folgenden Untersuchungen liegen in dieser Richtung.

Zur Darstellung des Xylans diente ein gebleichter technischer Strohzellstoff mit folgenden Analysendaten:  $\alpha$ -Cellulose 69.79%, Lignin 0.39%, Methanol-Benzol-Auszug 0.78%, Asche 3.16%, Furfurol (HBr) 17.50%, Holzgummizahl (FaK) 23.58%. Der Stoff wurde mit 5-proz. Natronlauge bei Zimmertemperatur ausgezogen und aus dem Filtrat in Anlehnung an das Verfahren von E. Heuser und M. Braden das Xylan gewonnen. Es besaß einen Methoxylgehalt von 0.34%, einen Aschgehalt von 0.34% und einen CO<sub>2</sub>-Gehalt von 0.42%. Um die Reinheit zu prüfen, wurde eine Hydrolyse mit 3-proz. Salpetersäure nach E. Heuser und G. Jayme vorgenommen und das Hydrolysat neben Xylose auf die Anwesenheit von Arabinose und Glucose geprüft. Bei der Hydrolyse wurde eine Ausbeute an krystallisierter Xylose von 73.5%, auf Xylan berechnet, gefunden, was darauf hindeutet

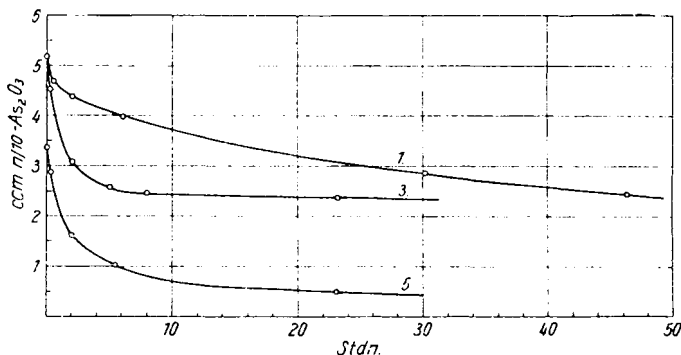
<sup>29)</sup> R. Criegee, Angew. Chem. **53**, 321 [1940].

daß das Xylan weniger rein als das früher von E. Heuser und G. Jayme benutzte war. In der Mutterlauge wurde mit  $\alpha$ -Benzyl-phenylhydrazin die Arabinose nachgewiesen<sup>30)</sup>. Die quantitative Bestimmung der Arabinose wurde so durchgeführt, daß in Parallelversuchen in Gemischen aus reiner Arabinose und Xylose die Ausbeute an Arabinose- $\alpha$ -benzyl-phenylhydrazon festgestellt und diese auf die Menge des aus dem Strohxytan erhaltenen Hydrazons bezogen wurde. Das Ergebnis war der Nachweis von etwa 2.7% Arabinose, auf Xylan berechnet. Das ist wesentlich weniger als die meisten Forscher für natives Strohxytan angeben. Der Grund liegt wohl darin, daß die Arabinose beim technischen Aufschluß des Strohs und durch die Bleiche schon teilweise abgespalten wurde. Im Hydrolysat war auch etwas Glucose vorhanden, da das daraus ausgefällte Phenylsazon in Aceton nicht ganz klar löslich war. Dieses Xylan war in 2-n. Natronlauge nur trübe löslich. Deshalb gingen wir dazu über, die durch Extraktion des Strohzellstoffs mit 5-proz. Natronlauge bei Zimmertemperatur erhaltene alkalische Lösung mit Essigsäure und Alkohol zu fällen. Auf diese Weise wurde ein rein weißes Pulver mit einem Aschegehalt von 2.91% erhalten, das in 2-n. Natronlauge glatt löslich war. Die Reinheit wurde durch Furfuralbestimmung mittels HBr nach G. Jayme und P. Sarten ermittelt. Bei 400 ccm Destillat ergab sich ein Pentosengehalt von 86.90%, bei 800 ccm Destillat von 88.34% durch Fällung mit Barbitursäure, durch Titration 91.4 bzw. 92.23%. Es besaß eine spezifische Drehung von  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-107.3^\circ$ . Dieser Wert bestätigt unsere Vermutung, daß die spezifische Drehung von Xylanpräparaten von ihrem Arabinosegehalt abhängig ist. Bei dem niedrigen Arabinosegehalt dieses Xylans war eine hohe spezifische Drehung zu erwarten. Da aber Haworth für Espartoxytan mit 6% Arabinose einen noch höheren Wert ( $109.5^\circ$ ) fand, ist zu schließen, daß in dem von uns hergestellten Xylan wahrscheinlich noch andere die Drehung herabsetzende Stoffe vorhanden waren.

Bei der Oxydation des Xylans mit Perjodsäure sollte der polymere Aldehyd IV entstehen, wobei eine hohe Ausbeute an das Vorliegen einer möglichst langen Kette gebunden ist, da an den Endgruppen die Oxydation anders verläuft. Es ist deshalb anzustreben, von einer möglichst langen Kette auszugehen und diese auch während der Oxydation zu erhalten. Durch eine Reihe von Versuchen wurde festgestellt, daß die Oxydation des Xylans mit Perjodsäure sehr glatt und wesentlich schneller als die der Cellulose verläuft, wobei das Xylan vollkommen in Lösung geht. Der Verlauf der Oxydation wurde durch Titration der noch vorhandenen Perjodsäure verfolgt. Da eine hochkonzentrierte 10-proz. Perjodsäure angewandt wird und das Xylan bekanntlich leicht hydrolysisierbar ist, war anzunehmen, daß während der Oxydation des Xylans auch ein hydrolytischer Abbau stattfand. Um diesen unerwünschten Vorgang zurückzudrängen, wurden Versuche unter Zusatz von Natriumacetat, also mit gepufferter Perjodsäure, ausgeführt. Es zeigte sich, daß dieser Zusatz eine sehr günstige Wirkung auf den Verlauf der Oxydation hatte. Wie aus der Abbild. (ccm  $n/_{10}$ -As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigen den Verbrauch an Perjodsäure an) zu ersehen ist, verläuft die Oxydation ohne Zusatz von Natriumacetat (Kurve 1) langsam, während mit Natriumacetat (Kurve 3) die Oxydation wesentlich rascher vor sich geht. Im letzteren Falle verlangsamt sich die Oxydations-

<sup>30)</sup> A. W. van der Haar, Anleitung zum Nachweis usw. der Monosaccharide und Aldehydsäuren, Berlin 1920, S. 242.

geschwindigkeit, nachdem die theoretische Menge Perjodsäure verbraucht ist, sehr, während bei der Anwendung nicht gepufferter Perjodsäure, auf Grund der erwähnten Nebenreaktionen die Oxydation nicht zum Stillstand kommt. Eine Änderung der Konzentration der Perjodsäure



Abbild. Oxydation von Xylan mit Perjodsäure.

- 1) ungepuffert: 200 %  $\text{HIO}_4$  d. Th. 3) gepuffert: 200 %  $\text{HIO}_4$  d. Th.  
5) gepuffert: 100 %  $\text{HIO}_4$  d. Th. Vergl. Tafel 2.

zwischen 7.5% und 10% und des Xylans innerhalb von 2.5% und 5% hatte wenig Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei der Anwendung von nur der theoretischen Menge Perjodsäure wurde diese nicht ganz verbraucht. Es empfiehlt sich also, mit einem Überschuß zu arbeiten. Das Oxydationsprodukt, der polymere Aldehyd IV, muß bei der Hydrolyse *d*-Glycerinaldehyd liefern, der durch Destillation mit 16.7-proz. Schwefelsäure<sup>31)</sup> und Fällung des entstehenden Methylglyoxals mit Phenylhydrazin bestimmt wurde, nachdem Jodsäure und die überschüssige Perjodsäure mit Bariumcarbonat gefällt und das noch gelöste Bariumjodat mit Schwefeldioxyd zerstört waren. Diese Bestimmung verläuft für reinen Glycerinaldehyd wahrscheinlich quantitativ. Zum Vergleich stand ein Präparat von R. Schering, Berlin, zur Verfügung, das eine Ausbeute von 93.3% lieferte.

Tafel 1.

Bestimmung von Glycerinaldehyd bei Anwesenheit von Glyoxal.

Ver- such Nr.	g Glycerin- aldehyd (Schering)	g Glyoxal (Schuchardt)	g Phenyl- osazon	Ausb. % auf Einwaage	Ausb. der Theorie %
1	0.0983	—	0.2569	261.3	93.3
2	0.0490	0.0501	0.1328	271.0	96.8
3	—	0.1062	0.0228	(auf Glycerin- aldehyd) 21.5	(auf Glycerin- aldehyd) 5.24

Wie die Tafel 1 zeigt, geht bei der Anwesenheit von Glyoxal eine geringe Menge davon über und wird als Osazon mitgefällt. Im Oxydationsprodukt des

<sup>31)</sup> G. Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. II, S. 275.

Xylans mit Perjodsäure muß der Glycerinaldehyd während der Bestimmung erst durch Hydrolyse freigemacht werden, und es ist wohl anzunehmen, daß hierbei ein Teil zerstört wird, so daß die erhaltenen Ausbeuten an Methylglyoxal auf Glycerinaldehyd umgerechnet Mindestwerte darstellen. Mit Hilfe dieser Methode wurde der Oxydationsverlauf mit ungepuffelter und gepuffelter Perjodsäure unter verschiedenen Bedingungen verfolgt (Tafel 2).

Tafel 2.

Oxydation von Xylan mit verschiedenen Mengen Perjodsäure und bei verschiedenen Konzentrationen.

Vers.- Nr.	Menge HJO <sub>4</sub> Theorie = 100 %	Konzentration		Zugabe von Na-Acetat g 100 ccm	Ausb. an Glycerin- aldehyd % der Theorie	Dauer bis zur Lösung Stdn.	Be- merkungen
		g HJO <sub>4</sub> 100 ccm	g Xylan 100 ccm				
1	200	10	3.3	0.0	41	40	getr. Xylan
2	200	10	3.3	0.0	37	20	feucht. Xylan
3	200	10	3.3	6.5	67	15	getr. Xylan
4	200	7.5	2.5	15.0	—	—	getr. Xylan
5	100	7.5	5.0	10.0	—	20	getr. Xylan
6	150	9.0	4.0	6.0	62	15	getr. Xylan
7	150	3.75	1.9	2.5	49	40	getr. Xylan

Hieraus geht hervor, daß sich der Zusatz von Natriumacetat entsprechend dem glatten Verlauf des oxydativen Vorgangs selbst auch auf die Ausbeute an Glycerinaldehyd (Methylglyoxal) sehr günstig auswirkt. Während die Ausbeute an gebildetem Glycerinaldehyd mit reiner Perjodsäure nur etwa 40% der Theorie beträgt, steigt sie durch den Zusatz von Natriumacetat während der Oxydation auf 67%. Dies bestätigt im vollen Umfange die oben ausgesprochene Vermutung, daß in der stark sauren, nicht gepufferten Lösung eine Kettenverkürzung unter Bildung von neuen Endgruppen stattfindet, was eine Erniedrigung der Ausbeute an polymerem Aldehyd und damit auch von Glycerinaldehyd zur Folge hat. Aus der Tafel 2 ergibt sich noch, daß Versuch 3 die höchste Ausbeute ergab. Eine Erniedrigung der verwendeten Menge Perjodsäure bis zu 150% der Theorie hat keinen großen Einfluß (Versuch 6), während eine zu große Verdünnung der Säure ungünstig ist (Versuch 7). Bei allen weiteren Oxydationen kamen deshalb folgende Bedingungen zur Anwendung: in 100 ccm Lösung waren vorhanden: 10 g Perjodsäure, 4.5 g Xylan, 4.5 g Natriumacetat + 3H<sub>2</sub>O, Zimmertemperatur, Dauer 20—40 Stdn. bis zur eintretenden Lösung. Die erzielte sehr hohe Ausbeute an Glycerinaldehyd von 67% der Theorie liegt weit über den Ausbeuten an entsprechenden Spaltprodukten, die Jackson und Hudson aus Cellulose erhielten und die 15% Brucin-*d*-erythronat, gerechnet auf Cellulose, nicht überschritten. Die Überlegenheit der Anwendung gepuffelter Perjodsäure ist offenbar<sup>32)</sup>.

In der II. Mitteilung wird über die Erfahrungen berichtet werden, die bei der Hydrolyse des Oxydationsprodukts und anderen Umwandlungen des polymeren Aldehyds gemacht wurden.

<sup>32)</sup> Vergl. auch G. Jayme, M. Sätre u. S. Maris, Naturwiss. 29, 768 [1941].



## Beschreibung der Versuche.

## Darstellung des Strohxyllans.

a) In Anlehnung an E. Heuser und M. Braden<sup>14)</sup>: Gebleichter Strohzeilstoff, entsprechend einer Menge von 100 g atro Stoff, wird in Wasser mit dem Blitzmischer aufgeschlagen, abgesaugt und mit so viel Natronlauge versetzt, daß die Konzentration des Stoffes und die der Natronlauge 5 Gew.-% beträgt. Nach 1-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur unter zeitweiligem Schütteln wird abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Zu dem blaßgelben Filtrat werden unter Rühren 1 l Fehling-Lösung (500 ccm Fehling I und 500 ccm Fehling II) hinzugefügt. Die entstandene blaue, voluminöse Fällung wird auf einem Drahtnetz abfiltriert, in einer Porzellanschale 2-mal mit je 250 ccm Alkohol durchgeknetet und nach jedesmaligem Behandeln durch dasselbe Drahtnetz filtriert. Schließlich wird mit 1 l Alkohol durchgeknetet und in diese alkohol. Suspension unter Rühren so lange Chlorwasserstoff eingeleitet, bis der Niederschlag weiß wird. Er wird dann abfiltriert, mit Alkohol und schließlich Äther gewaschen. Ausb. 19.5 g Xylan.

Asche: 0.5612 g Sbst.: 0.0019 g Asche = 0.34 %.

Methoxyl: 0.0629 g Sbst.: 0.82 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.34 % OCH<sub>3</sub>.

CO<sub>2</sub>-Bestimmung: 0.6243 g Sbst.: 1.2 ccm  $n_{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub> = 0.42 % CO<sub>2</sub>.

b) Durch Ausfällen mit angesäuertem Alkohol: Die Extraktion mit Natronlauge geschieht wie unter a) angegeben. Das alkalische Filtrat wird in 2 l Alkohol, der 200 ccm Eisessig enthält, unter Rühren eingegossen. Das Ganze steht über Nacht, dann wird die überstehende klare Lösung abgegossen. Das Xylan wird von der übrigen Flüssigkeit durch Zentrifugieren abgetrennt, in 500 ccm Alkohol aufgeschlagen,  $\frac{1}{2}$  Stde. stehen gelassen und wieder zentrifugiert. Diese Operation wird 3-mal wiederholt. Zum Schluß wird das Xylan in 500 ccm Äther aufgeschlämmt, abfiltriert und getrocknet. Auf diese Weise erhält man ein vollkommen weißes, lockres Pulver. Ausb. 20.2 g Xylan.

Spezif. Drehung:  $c$  (in 2-n. Natronlauge) = 0.932 %,  $\alpha$ :  $-2.00^\circ$  (2-dm-Rohr).  
 $[\alpha]_D^{20}$ :  $-2.00^\circ \times 100/0.932 \times 2 = -107.3^\circ$ .

HBr-Destillation: 0.2, 0.2 g Sbst.: 400, 800 ccm Destillat: 0.1264, 0.1285 g Furfurol (Barbitursäure-Fällung) = 63.2, 64.25 % = 86.9, 88.34 % Pentosan.

Bei der Titration wurden etwas höhere Werte erhalten: 91.4 % Pentosan (400 ccm Destillat) und 92.23 % Pentosan (800 ccm Destillat).

## Hydrolyse des Xylans.

Das nach b erhaltene Xylan wurde nach E. Heuser und G. Jayme<sup>20)</sup> mit 3-proz. Salpetersäure hydrolysiert. 10.5 g Xylan, entsprechend 9.8 g atro Substanz, werden in 75 ccm Wasser 20 Stdn. gequollen. Dann werden 445 ccm 3.5-proz. Salpetersäure zugegeben, so daß insgesamt 520 ccm 3-proz. Salpetersäure entstehen. Nach 90 Min. Kochen wird mit Bariumcarbonat neutralisiert, vom überschüssigen Bariumcarbonat abfiltriert und im Vak. eingengt. Der trockne Rückstand wird mit 200 ccm absol. Alkohol ausgekocht, vom Unlöslichen abfiltriert und die alkohol. Lösung stark eingengt. Beim Abkühlen scheidet sich die Xylose in weißen Krystallen aus. Ausb. 7.0 g Xylose = 71.4% (bez. auf die Einwaage), umkrystallisiert aus Alkohol, Schmp.  $143^\circ$  bis  $144^\circ$ .

Nachweis von *l*-Arabinose im Strohzellstoffxylan.

Die Hydrolyse wird wie oben ausgeführt. 10 ccm Hydrolysat werden mit 1 ccm 50-proz. Essigsäure und 0.6 ccm Phenylhydrazin versetzt. Das entstandene Osazon wird abfiltriert und getrocknet. Es ist nicht ganz klar in Aceton löslich, was auf das Vorhandensein von Glucose hindeutet. Die alkohol. Mutterlauge nach Abtrennung der Xylose wie oben wird mit Wasser auf 100 ccm verdünnt.

In 2 ccm Lösung wird der Zucker nach Bertrand<sup>33)</sup> bestimmt. Verbr. 12.7 ccm  $n_{10}^{20}$ -KMnO<sub>4</sub>, entspr. 42 mg Zucker, d. h. für die ganze Lösung 2.1 g.

50 ccm dieser Lösung werden auf dem Wasserbad bis 3.5 ccm eingengt und 10.5 ccm absol. Alkohol zugegeben. Zur Hälfte dieser Lösung (7 ccm) werden 0.6 g  $\alpha$ -Benzyl-phenylhydrazin gegeben und über Nacht stehen gelassen. Es scheiden sich weiße Krystalle aus. Aus 75-proz. Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 171—172°.

5.204 mg Sbst.: 12.540 mg CO<sub>2</sub>, 3.140 mg H<sub>2</sub>O. — 2.039 mg Sbst.: 0.101 ccm N (23°, 758 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 65.45, H 6.66, N 8.48. Gef. C 65.74, H 6.75, N 8.52.

Die andere Hälfte der Lösung wird mit 50 mg *l*-Arabinose und 0.65 g  $\alpha$ -Benzyl-phenylhydrazin versetzt. Es scheiden sich wieder nach einiger Zeit weiße Krystalle aus. Umkrystallisiert aus 75-proz. Alkohol: Schmp. 171—172°.

Quantitative Bestimmung der *l*-Arabinose.

Da die Fällung der *l*-Arabinose mit  $\alpha$ -Phenyl-benzylhydrazin nicht quantitativ verläuft, wird durch Vergleichsversuche mit etwa derselben Konzentration von *l*-Arabinose und Xylose wie in der verd. Mutterlauge die Ausbeute bestimmt. 0.35 g *l*-Arabinose und 1.65 g Xylose werden in 13 ccm 75-proz. Alkohol gelöst und 2.5 g  $\alpha$ -Benzyl-phenylhydrazin zugegeben. Ausb. 0.3333 g Hydrazon. Die Mutterlauge aus 9.8 g hydrolysiertem Xylan wird nach Abtrennung der Hauptmenge der Xylose auf 3 ccm eingedampft, mit 10 ccm absol. Alkohol und 2.5 g  $\alpha$ -Benzyl-phenylhydrazin versetzt. Ausb. 0.2539 g Hydrazon. Daraus berechnet sich die Arabinose auf Xylan bezogen zu

$$\frac{0.35 \times 0.2539 \times 100}{0.3333 \times 9.8} = 2.73 \%$$

## Herstellung der Perjodsäure.

Man trägt 12.7 g Jod in eine 10-proz. Lösung von 60 g Natriumhydroxyd ein. Die Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt, dann wird ein lebhafter Strom von Chlor eingeleitet. Beginnt die Flüssigkeit infolge des gebildeten Niederschlages zu stoßen, so entfernt man die Flamme und leitet weiter Chlor ein, bis keine Vermehrung des ausfallenden weißen Niederschlages von Natriumperjodat mehr stattfindet. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Ausb. 21 g.

21 g Natriumperjodat werden in 500 ccm Wasser + 75 ccm 2-n. HCl gelöst. In der Hitze wird eine heiße Lösung von 31 g Ba(OH)<sub>2</sub> + 8 H<sub>2</sub>O, in 120 ccm 10-proz. Essigsäure gelöst, zugesetzt. Es entsteht sofort ein weißer Niederschlag von Bariumperjodat. Ausb. 28 g.

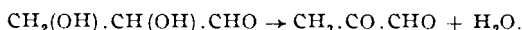
Barium-Bestimmung: Einwaage: 0.1608 g Bariumperjodat, Auswaage: 0.1945 g Bariumsulfat = 38.21 % Barium.

27 g Bariumperjodat werden mit 75 ccm 10-proz. Schwefelsäure versetzt und 2 Std. geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfats erhält man eine Lösung der freien Perjodsäure.

<sup>33)</sup> Tollens-Elsner, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, 4. Aufl., S. 92.

## Bestimmung des Glycerinaldehyds.

Die Bestimmung beruht darauf, daß Glycerinaldehyd beim Destillieren mit 16.7-proz. Schwefelsäure in Methylglyoxal übergeht:



Aus einem 100-ccm-Destillierkolben, der mit einem Tropftrichter versehen ist, wird etwa 0.1 g Glycerinaldehyd mit einer Mischung von 10 g Wasser und 2 g konz. Schwefelsäure bzw. die entsprechende Lösung, enthaltend dieselbe Menge konz. Schwefelsäure in derselben Konzentration, destilliert. Sobald 5 ccm übergetrieben sind, werden durch den Tropftrichter 5 ccm Wasser nachgefüllt und diese Behandlung so lange fortgesetzt, bis einige Tropfen des Destillats mit essigsäurem *p*-Nitro-phenylhydrazin keine Trübung bzw. rote Fällung mehr geben. In der Regel muß man 75 ccm abdestillieren. Im Destillat wird mit einer Lösung von 0.3 ccm Phenylhydrazin in 0.3 ccm 50-proz. Essigsäure das Phenyllosazon gefällt und nach dem Auswaschen und Trocknen durch Wiegen bestimmt. Bei einem Versuch mit reinem Glycerinaldehyd wurde eine Ausbeute von 261.3 % Methylglyoxalosazon = 93.3 % Methylglyoxal der Theorie erhalten. Diese Ausbeute wurde bei allen Bestimmungen für die Umrechnung benutzt.

## Oxydation des Xylans mit Perjodsäure.

Siehe Tafel 2 und S. 1845.

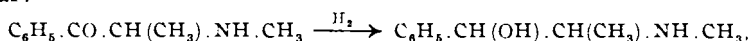
## 253. Karl Wilhelm Rosenmund und Erwin Karg: Über die Darstellung von $\beta$ -Aryl-alkylaminen.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 11. November 1942.)

Lange Zeit hindurch haben allein die zur Gruppe des  $\beta$ -Phenyl-äthylamins (Gruppe 1) gehörigen oder sich von ihm ableitenden Amine, wie z. B. das Oxyphenyl-äthylamin  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , Mezcalin  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , Dioxyphenyl-äthylamin  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$  und Adrenalin  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ , das Interesse des Mediziners und Pharmakologen für sich in Anspruch genommen. Erst in neuerer Zeit haben auch einige der höheren Homologen, die sich vom  $\beta$ -Phenyl-isopropylamin (Benzedrin)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$  (Gruppe 2) ableiten, z. B. Pervitin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ , Veritol  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ , Ephe-tonin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$  stärkere therapeutische Beachtung gefunden.

Während in Gruppe 1 die  $\beta$ -Phenyl-äthylamin-Basen bequemer darzustellen sind als die  $\beta$ -Phenyl-äthanolamin-Basen, liegen die Verhältnisse bei Gruppe 2 umgekehrt. Hier sind die  $\beta$ -Phenyl-propanolamine durch Wasserstoffanlagerung an die leicht zugänglichen Phenylaminopropanone gut darstellbar:



dagegen ist ihre Umwandlung etwa durch weitere Wasserstoffanlagerung nur auf Umwegen durchführbar<sup>1)</sup>. Die meisten Darstellungsmethoden für  $\beta$ -Phenyl-isopropylamine gehen daher von den nicht einfach zugänglichen Benzylmethylketonen aus, deren Oxime zu den gewünschten Aminen reduziert werden<sup>2)</sup>. Andere ebenfalls umständliche Methoden sind von Alles<sup>3)</sup> und

<sup>1)</sup> Dobke u. Keil, C. **1939** II, 3148.

<sup>2)</sup> Robinson u. Lowe, C. **1941** I, 926; Knoll A.-G., C. **1941** I, 799, 1195, C. **1941** II, 638; Magidsson u. Garkuscha, C. **1942** I, 1246.

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 271 [1932].