九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

Chemische Untersuchungen Ueber Das Glukomannan Aus "Konjak"

Nishida, Kitsuji
Forestry Laboratory, Department of Agriculture, Kyusyu Imperial University

Hashima, Hideo
Forestry Laboratory, Department of Agriculture, Kyusyu Imperial University

https://doi.org/10.5109/22557

出版情報：九州大学大学院農学研究院紀要. 2 (10), pp.277-360, 1930-05. Kyushu Imperial University
バージョン：
権利関係：

KYUSHU UNIVERSITY

Journal of the Department of Agriculture, Kyushu Imperial University, Vol. 2, No. 10.
May 20, 1930.

CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN UEBER DAS GLUKOMANNAN AUS "KONJAK"

Kitsuji NISHIDA und Hideo HASHIMA

INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung

I. KAPITEL

Darstellung von Glukomannan
Experimentelles
Darstellung des Glukomannans
Verfahren - A
Verfahren - B

II. KAPITEL

Hydrolyse des Glukomannans
Experimentelles
Hydrolyse des Glukomannans mit hochkonz. Salzsäure
(I) Hydrolyse mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,21
(II) Hydrolyse mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,21
(III) Hydrolyse mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,223
(IV) Hydrolyse mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,23
Hydrolyse des Glukomannans mit verdünnter Salz- und Schwefelsäure
(V) Hydrolyse mit 10 % iger Salzsäure
(VI) Hydrolyse mit 5 % iger Salzsäure
(VII) Hydrolyse mit 2 % iger Salzsäure
(VIII) Hydrolyse mit 10 % iger Schwefelsäure
(IX) Hydrolyse mit 5 % iger Schwefelsäure
(X) Hydrolyse mit 2 % iger Schwefelsäure
(XI) Hydrolyse mit 2 % iger Salzsäure
(XII) Hydrolyse mit 1 % iger Salzsäure

(XIII) Hydrolyse mit 5 % iger Schwefelsäure
(XIV) Hydrolyse mit 2 % iger Schwefelsäure
(XV) Hydrolyse mit 2 % iger Salzsäure

III. KAPITEL

Acetylierung des Glukomannans
Experimentelles
(I) Acetylierung mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Pyridin
(II) Acetylierung mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Zinnchlorid
(III) Acetylierung mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Zinkchlorid
(IV) Acetylierung mit Essigsäureanhydrid durch die Verwendung von Sulfurylchlorid als Katalysator

IV. KAPITEL

Acetolyse des Glukomannans
Experimentelles.
Acetolyse des Glukomannans
Verseifung des Acetates
(I) Mit Barytlauge
(II) Mit methylalkoholischem Ammoniak
Hydrolyse der Glukomannotriose
Hydrolyse des Disaccharids (A)
Hydrolyse des Disaccharids (B)

V. KAPITEL

Methylierung des Glukomannans
Experimentelles
Methylierung des Glukomannans
Spaltung des Methylglukomannans
Verseifung und Oxydation der Fraktionen

VI. KAPITEL

Konstitution des Glukomannans
Experimentelles
Spaltung der Hendekaacetylglukomannotriose
Methylierung der Hexoseacetate
Verseifung des Sirups

EINLEITUNG

Mannan findet sich sehr zahlreich in den Pflanzen und zwar meist in gewissen Zellwandungen als Gerüstmannan und in den Samen, Blättern, Knollen und Wurzeln als Reservemannan. TOLLENS[1] und seine Mitarbeiter wiesen Mannan in *Picea excelsa Lk.*, BERTRAND[2] in 12 Koniferen

[1] Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. *23*. 2990 (1890); Ztschr. f. angew. Chem. *5*. 155 (1892); Ann. d. Chem. *267*. 349 (1892).

[2] Comp. Rend. *129*. 1027 (1899).

nach. Wie diese Forscher so fand auch SCHORGER[3] das Gerüstmannan im Holz von 22 verschiedenen Gymnospermen, aber in keiner von sechs untersuchten Angiospermen. Aehnliche Angaben liegen auch von DORE[4] und anderen Forschern[5], gegenteilige Befunde aber von KOENIG und BECKER[6] vor. Es findet sich im Johannisbrotsamen[7], in der Steinnuss aus Phytelephas[8], im Mehl und in der Kleie von Weizen und Gerste[9], in der Hefe[10], im Salepschleim[11], in den Blättern und Knollen des *Amorphophallus Konjac C. Koch*[12] (*Syn. Conophallus Konjak Schott.*), *Cetraria islandica*[13], Mutterkorn[14], *Penicillium glaucum*[15], im Samen von *Diospyros Kaki*[16], in Orchideenknollen[17], und zahlreichen anderen Wurzelarten[18] mehr.

---

3 Ind. Eng. Chem. *9.* 748 (1917)

4 Ebenda, *12.* 473, 477 u. 984 (1920).

5 LENZE, PLEUS und MUELLEL, Journ. f. pr. Chem. *101.* 213 (1922); E. HEUSER und W. DAMMEL, Cell. *5.* 45 (1924).

6 Ztschr. f. angew. Chem. *32.* 155 (1919).

7 VAN ECKENSTEIN, Comp. Rend. *125.* 719 (1897); EFFRONT, ebenda, *125.* 38 u. 110 (1897).

8 REISS, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. *22.* 609 (1889); SCHULZE, ebenda *22.* 1192 (1889) und *24.* 2277 (1891); Ztschr. f. phisio. Chem. *14.* 227 (1890); BERTRAND, Chem. Ztg. *16.* 1156 (1892); LIÉNARD, Comp. Rend. *135.* 593 (1902); HORTON, Ind. Eng. Chem. *13.* 1040 (1921); SCHMIDT und GRAUMANN, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. *54.* 1860 (1921); PATTERSON, Journ. Chem. Soc. *123.* 1139 (1923).

9 RITTHAUSEN, Journ. f. pr. Chem. *102.* 321 (1870); Chem. Ztg. *21.* 717 (1897); EFFRONT, Comp. Rend. *125.* 38 u. 110 (1897).

10 HESSENLAND, Ztschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. *42.* 671 (1892); KOELLE, Ztschr. f. phisio. Chem. *29.* 429 (1900); WROBLEWSKI, Journ. f. pr. Chem. (II) *64.* 1 (1901).

11 GANS und TOLLENS, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. *21.* 2150 (1888); Ann. d. Chem. *249.* 251 (1888); FISCHER und HIRSCHBERGER, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. *22.* 365 u. 368 (1889); HILGER, ebenda *36.* 3198 (1903); M. SWARTZ & Mitarbeiter Journ. Biol. *42.* 159 (1920).

12 TSUJI, Journ. Coll. Agr. Tokyo Imp. Univ. *2.* 104 (1894-1897); KINOSHITA, ebenda 205 (1894-1897); TSUKAMOTO, ebenda *2.* 406 (1894-1897); M. SAWAMURA, ebenda *5.* 155 u. 453 (1902); MME. & M. GATIN, Bull. d. Sci. Pharmacol. *14.* 447 (1905); MAYEDA, Mit. d. med. Ges. z. Tokyo *25.* 12 u. 46 (1911): *28.* 6 (1914): *29.* 57 (1915): *34.* 14 u. 20 (1920): Phisio. Untersuch. von Konjak-Mannan, Diss. Tokyo (1922); GOTO, Journ. Biochem. (Japan) *2.* 201 (1922); S. MIYAKE, Journ. Coll. Agr. Hokkaido Imp. Univ. Sapporo *17.* 163 (1927).

13 HESSE, Journ. f. pr. Chem. (II) *94.* 227 (1916); KARRER und JOOS, Ztschr. phisio. Chem. *141.* 311 (1924).

14 VOSWINKEL, Ber d. Deutsch. Chem. Ges. *24.* 906 (1891); Chem. Zentralbl. 650 (1894); KRUSKAL, ebenda, *1.* 371 (1892).

15 ZANOTTI, Chem. Zentralbl. *1.* 1210 (1899).

16 LOEW und ISHII, Land. Versuchsstation *45.* 435 (1899).

17 HERISSEY, Comp. Rend. *134.* 721 (1902).

18 Chem. Zentralbl. (2) 1049 (1894); 1155 (1902): Chem. Ztg. *27.* 241 (1903).

Mannane sind als Anhydride oder anhydrige Polymerisationsprodukte der Mannose verbreitet und enthalten häufig auch noch analoge Anhydride anderer Zuckerarten (Glukose, Galaktose, Pentose und Methylpentose?) beigemengt oder chemisch gebunden.

Mannan. Diese uns bereits etwas bekannten Stoffe liefern bei der Hydrolyse nur Mannose. PATTERSON[19] stellte für sein mittels 20 %iger Lauge extrahiertes Mannan von Tagua-Palm fest, dass es nur aus Mannose zusammengesetzt ist. $[C_6H_{10}O_5]_x$, weisse, amorphe Masse, in schwach alkalischer Lösung starke Rechtsdrehung $[\alpha]_D = (+)\ 283{,}7°$ bis $(+)\ 287{,}6°$, in Wasser unter Aufquellen etwas löslich, in starkem Alkohol unlöslich, leicht in Alkalien löslich, nicht reduzierend, verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, und gibt bei der Oxydation d-Mannozuckersäure. Beim Kochen mit Fehlingscher Lösung entsteht ähnlich wie bei Dextran ein Niederschlag, eine in trockenem Zustande grüne Kupferverbindung darstellend $[(C_6H_{10}O_5)_2\ CuO + H_2O]_x$ (?). Bleiessig fällt aus der alkalischen Lösung die Verbindung $[(C_6H_{10}O_5)_2\ PbO + H_2O]_x$ (?), zersetzliche wasserlösliche Masse, aus. Das Trinitrat $[C_6H_7(NO_2)_3O_5]_x$ ist weiss, wasserunlöslich, durch Kali leicht und unzersetzt verseifbar.

Es liess sich, wenn auch schwierig, in ein Triacetat $[C_6H_7O_5(COCH_3)_3]_x$ überführen. Durch Methylierung des Mannans mit Dimethylsulfat und Alkali entstand ein Produkt, dessen Methoxylgehalt annähernd dem eines Trimethylmannans entsprach (42,6 % OCH_3). Damit vorgenommene Molekulargewichtsbestimmungen lehrten, dass die Verbindung eine recht hochmolekulare oder hoch assozierte sein muss. Derselbe Schluss dürfte daher auch für das freie Mannan selbst gezogen werden.

Galakto-Mannan[20]. Wenig bekannte Stoffe, die durch Hydrolyse in Galaktose und Mannose zerfallen.

Frukto-Mannan[21]. Noch selten dargestellte Hexosane, die durch Hydrolyse Fruktose und Mannose liefern.

---

[19] Journ. Chem. Soc. *123*. 1139 (1923).

[20] SCHULZE, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. *23*. 2579 (1890); SCHULZE, STEIGER und MAXWELL, Ztschr. f. phisio. Chem. *14*. 227 (1890); BOURQUELOT und HERISSEY, Comp. Rend. *129*. 228 (1899): *133*. 302 (1901); HERISSEY, Comp. Rend. *130*. 731 u. 1719 (1900); GORET, ebenda *131*. 60 (1900); BAKER und POPE, Chem. Zentralbl. 847 (1900); CHAMPENOIS, Chem. Ztg. *25*. 1115 (1901); BOUQUELOT, Comp. Rend. *130*. 1411 (1900); TOLLENS, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges *39*. 2190 (1906) HESSE, Journ. f. pr. Chem. *94*. 227 (1916); P. KARRER und B. JOOS, Ztschr. f. phisio. Chem. *141*. 311 (1924).

[21] Journ Chem. Soc. *77*. 676 (1900); MIYAKE, Journ. Coll. Agr. Hokkaido Imp. Univ. Sapporo *17*. 163 (1927).

Gluko-Mannan[22]. Es findet hauptsächlich in den Knollen der japanischen Pflanze, *Amorphophallus Kanjac C. Koch* (*Syn. Conophallus Konjak Schott.*) und in den Samen von *Ruscus aculeatus* u. a. m.

Das Konjak-Mannan ist neuerdings durch M. MAYEDA[23] etwas eingehender untersucht worden. Unter zahlreichen Bakterien liessen sich einige Mesentericusarten (z. B. *Bacillus mesentericus vulgatus*) finden, die das Mannan verflüssigen. Dabei hat MAYEDA die Bildung eines Trisaccharids "Lävidlin," festgestellt, das er aber bisher nur amorph erhalten konnte und von dem es ihm nicht gelang die kristallisierten Derivate darzustellen. MAYEDA führte weiter die Hydrolyse des Mannans durch und fand Mannose und Glukose im Verhältnis von 2:1. GOTO[24] stellte für Konjak-Mannan fest, dass es aus fünf Molekülen Mannose und zwei Molekülen Glukose zusammengesetzt ist. Ueber die Verflüssigung des Konjak-Mannans (z. B. durch Malzdiastase, Kashiwagidiastase, Takadiastase, Digestin, Exoenzym und Endoenzym von *Aspergillus niger* und durch den *Bacillus mesentericus vulgatus*) wie sie MAYEDA gelang, liegt auch noch eine andere Arbeit von S. MIYAKE[25] vor. Er wies also Mannose, Glukose und Fruktose in der mit 1 % iger Salzsäure 25 Stunden lang hydrolysierten Mannanlösung nach und behauptete, dass das Konjak-Mannan aus diesen Hexosen im Verhältnis von 3:2:1 besteht.

I. KAPITEL

DARSTELLUNG VON GLUKOMANNAN

Nach den oben wiedergegebenen Mitteilungen liefert also das Konjak-Mannan nach seinen verschiedenen Untersuchungen bei der Hydrolyse drei Zuckerarten, Glukose, Mannose und Fruktose in verschiedenen Verhaltnissen, nämlich von 1:2:0, 2:5:0 und 2:3:1. Diese Ergebnisse wurden zur Ursache der Annahme für eine Uneinheitlichkeit in der Zusammensetzung des Mannans. Keiner der verschiedenen Autoren hat bisher reines Mannan in den Händen gehabt. Dabei ist Mannan, wie wir wissen, von ihnen durch nachfolgendes Verfahren isoliert worden.

---

22 DUBAT, Comp. Rend. *133*. 942 (1901); und (12) l. cit.

23 Mit. d. med. Ges. z. Tokyo *25*. 12 u. 46 (1911); *28*. 6 (1914); *29*. 57 (1915); *34*. 14 u. 20 (1920); Physio. Untersuch. von Konjak-Mannan, Diss. Tokyo (1922).

24 Journ. Biochem. (Japan) *2*. 201 (1922).

25 Journ. Coll. Agr. Hokkaido Imp. Univ. Sapporo *17*. 163 (1927).

a) Das MAYEDA'sche Verfahren[23]. MAYEDA wiederholte die Extraktion von Konjakpulver mit warmem Alkohol und zwar so lange bis er das Vorhandensein von Reduktionsprodukten im Extrakt nicht mehr nachweisen konnte. Dann löste er das Pulver in Wasser zu kolloidaler Lösung und filtrierte. Dabei kann man ein klares Filtrat gewinnen. Darauf fügte er das gleiche Volumen 95 % igen Alkohols hinzu, liess das Konjak-Mannan niederschlagen und sog ab, dann spülte er den Niederschlag mit 50 % igem Alkohol aus. Das durch dieses dreimal wiederholte Verfahren gewonnene Mannan wurde mit Alkohol und Aether getrocknet und ergab ein weisses Pulver.

b) Das GOTO[24]-MIYAKE'sche[25] Verfahren. Konjakpulver wurde mit Wasser gekocht, hierzu Pankreatinlösung und Toluol hinzugefügt und die Lösung auf 35°C. gehalten. Nach der Verzuckerung wurde die Lösung öfters durch ein Filtrierpapier abfiltriert und zwar so lange, bis eine klare Lösung gewonnen wurde, worauf 1/3 des Volumens an 95 % igem Alkohol hinzugefügt wurde. Das Mannan wurde nochmals in heissem Wasser aufgelöst und wieder mit Alkohol zum Gerinnen gebracht. Das gewonnene Mannan wurde durch ein Linnenfilter abgesogen und nachher mit 50 % igem, 95 % igem und absolutem Alkohol und Aether gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure ergab sich ein weisses, amorphes Pulver.

Betrachtet man diese verschiedenen Verfahren, so sind sie doch offensichtlich unbefriedigend: Mannan kann durch kochendes Wasser oder durch Enzyme verflüssigt und durch Alkohol als Aufschlämmung ausgefällt werden, aber es enthält dann noch als Verunreinigungen, z. B. Inulin, Pektinstoffe, Galaktan, Fruktan, Xylan und Araban u. a. m. So hergestelltes Mannan ist durchaus kein reines Produkt, es müsste daher von diesen Begleitstoffen isoliert werden.

Die Zusammensetzung des Konjakpulvers ist die folgende[25]:

Wasser	17,76 %	Stickstofffreie Extraktstoffe	74,36 %
Rohes Eiweiss	2,56 %	Stärke	1,49 %
Rohes Fett	0,13 %	Mannan	64,78 %
Roher Zellstoff	1,43 %	Reduzierender Zucker	1,61 %
Rohe Asche	3,76 %		

23 l. cit.
24 l. cit.
25 l. cit.

Es ist demnach also vor allen Dingen wichtig, zur Gewinnung grösserer Mengen von Mannan in reinem Zustande ein Verfahren zu seiner Reinigung auszuarbeiten, insbesondere ein Verfahren des Abbaus durchzuführen und auch in der Frage des Verhältnisses der hydrolysierten Zuckermenge ordnungsgemäss vorzugehen.

SALKOWSKI[26] hat diese Ansicht für Xylan durch eine Reihe von Versuchen zu verbessern gesucht: seine Methode besteht darin, dass man das Stroh mit 6 % iger Natronlauge zum Sieden erhitzt und den Auszug mit Fehlingscher Lösung versetzt, wodurch das Xylan als Kupferxylan abgeschieden wird. Diese Adsorptionsverbindung zerlegt man mit Salzsäure, filtriert das Xylan ab, wäscht es mit Alkohol und Aether aus und trocknet es vorsichtig auf dem Wasserbade. Hierbei zeigte sich nun, dass nach dieser Methode aus Weizenstroh dargestelltes Produkt im besten Falle nur so viel Furfurol ergab, als 80 % des Ausgangsmaterials an Xylan entspricht, bei einem Aschenwert von 2,5 - 4,0 %.

HEUSER[27] hat die Strohzellstoffablauge als Ausgangsmaterial mit Alkohol extrahiert und untersuchte weiter auch durch Ausfällen des in Natronlauge wiedergelösten Produktes mit Fehlingscher Lösung und dann durch Behandeln mit Alkohol und Salzsäure den Reinheitsgrad des Xylans wesentlich zu erhöhen. Die Asche konnte er auf dem langwierigen Wege der Dialyse von 2-3 % auf 0,7 % vermindern. Dabei verwendete aber auch er an Stelle der wässerigen Salzsäure gasförmigen Chlorwasserstoff zum Zersetzen des Kupferxylans, demgemäss das Produkt nur noch wenig Asche, nämlich im Mittel 0,35 % enthielt. Sein Xylangehalt betrug 96 %, bezogen auf absolut trockne und aschefreie Substanz. Er versuchte dann die Fehlingsche Lösung durch eine andere Metallsalzlösung zu ersetzen, nämlich durch die Anwendung von Ferrosulfat als Fällungsmittel zu arbeiten, doch erhielt er ein Rohprodukt, dessen Wert für Xylan hinter dem des ersten Produktes um einige Prozente zurückblieb.

KARRER[28] und seine Mitarbeiter fanden, dass das Galaktomannan sich in heissem Wasser, leichter noch in verdünnter Lauge auflöst und durch Fehlinglösung daraus als Kupferverbindung gefällt werden kann.

Als günstiges Ausgangsmaterial für Glukomannan haben sich die

---

26 Ztschr. phisio. Chem. *34*. 35 u. 240 (1901).

27 Journ. f. pr. Chem. *103*. 83 (1921-1922).

28 P. KARRER und B. JOOS, unveröffentlich: P. KARRER, Polymere Kohlenhydrate, S. 268 (1925), Leipzig.

Konjakknollen erwiesen, besonders in Form des Pulvers, wie sie in grossem Massstabe auf dem Markt verkauft werden. Setzt man dem pulverisierten Konjakmannan genügend viel Wasser unter Umrühren zu, so erhält man das Produkt in kolloidaler Form. Durch Erhitzen mit Wasser unter Druck (1-1,5 Atm.) im Autoklaven wird das Konjakmannan verflüssigt und man gewinnt dann durch Absaugen ein klares, hellgelbes Filtrat, aus dem durch Fehlingsche Lösung das schön blau gefärbte, voluminöse Kupfermannan ausgefällt wird. Mit alkoholischer Salzsäure zerlegt man diese Aufschlämmung, filtriert das erzeugte Glukomannan ab, wäscht es mit Alkohol und Aether und trocknet es im Vakuum auf Phosphorsäureanhydrid. Das Produkt ist eine feinpulverige, reinweisse Masse, die mit Jod nicht mehr blau färbt und Fehlingsche Lösung nicht mehr reduziert.

Die Ausbeute an Glukomannan und dessen Aschengehalt sind sehr schwankend :

Nr.	Ausbeute	Aschengehalt
1	47,41 %	0,40 %
2	43,62 %	0,28 %
3	67,72 %	0,10 %
4	65,59 %	0,19 %
5	64,88 %	0,45 %
6	62,65 %	0,32 %
7	57,66 %	0,32 %

Die von verschiedenen Forschern hergestellten Produkte enthielten nachfolgenden Aschengehalt.

Forscher	Arten des Produktes	Aschengehalt
SALKOWSKI	Xylan	2,20 — 3,93 %
„	„ (Nach der Dyalyse)	0,68 — 1,44 %
E. HEUSER	„	0,25 — 0,34 %
S. MIYAKE	Konjakmannan (Fruktoglukomannan)	0,54 %
K. GOTO	Konjakmannan (Glukomannan)	0,12 %
K. NISHIDA	Konjakmannan (Glukomannan)	0,11 — 0,47 %

Das durch oben geschriebene Verfahren gewonnene Glukomannan besteht aus Mannose und Glukose, während die Reaktion auf Fruktose negativ ausfiel. Besonders interessant ist hier, dass das Glukomannan

aus Konjakpulver durch das Auskochen mit Wasser unter Druck im Autoklaven nicht in seiner ursprünglichen, sondern in einer bereits chemisch veränderten Form erhalten wird, was äusserlich daran zu erkennen ist, dass die Bestandteile des ursprünglichen Konjakmannans Mannose, Glukose und dazu Fruktose oder nur Mannose und Glukose sind. Es war also eine Verflüssigung durch Enzyme und Bakterien erfolderlich, um Ausblicke auf dieses Ziel zu erreichen.

Hierzu verwendet man 10 % ige Pankreatin-Lösung mit Toluol, welche dem Konjakpulver zugefügt werden und mit welchen es im Thermostaten auf 35°C. erwärmt und in zwei Wochen verflüssigt wird. Die kolloidale Flüssigkeit wurde wie vorher behandelt. Nach dem Trocknen ergab sich ebenfalls ein weisses, lockeres Pulver. Die Ausbeute beträgt 57 %, der Aschengehalt 0,47 %. Darin sehen wir eine weitere, vollkommene Analogie zwischen diesen durch beide Verfahren gewonnene Glukomannanarten.

Experimentelles

Darstellung des Glukomannans

Verfahren-A. 20-40 gr pulverisierte Konjakknollen wurden mit 2-4 Litern Wasser übergossen, in denen sie sich nach guter Mischung durch die Turbine kolloidal lösten. Darauf wurden sie im Autoklaven erhitzt und 3 Stunden bei 120°-125°C. 1-1,5 Atm. gehalten. Nach dem Erkalten wurden 2-3 Liter Wasser zusetzt und von dem Rückstand über weissem Hanfgewebe abgenutscht. Das durchgelaufene Filtrat wurde nochmals durch ein Seidentuch sorgfältig abfiltriert. So wurde ein klares, hellgelbes Filtrat erhalten. Zu den etwa 2 Litern Filtrat wurde nun unter Umrühren ein Liter Fehlingsche Lösung hinzugefügt. Die schön blau gefärbte, voluminöse Fällung wurde auf weissem Hanfgewebe abfiltriert und dann je dreimal mit 500 ccm 50 % igem Alkohol und nachher nochmals mit 85 % igem Alkohol gewaschen. Darauf wurde die Kupfermannanverbindung in einen Erlenmeyerkolben mit 300 ccm 95 % igem Alkohol gebracht, darin mit 300 ccm kalter 2 % iger alkoholischer Salzsäure übergossen. Dieses Verfahren wurde so oft wiederholt, bis die Farbe der Aufschlämmung über Grün und Gelb in Reinweiss überging. Hierzu waren 5-6 Stunden, 3-4 Mal Auswaschung mit 2 % iger alkoholischer Salzsäure erforderlich.

Der von Kupfer befreite Niederschlag wurde nunmehr abgenutscht und die Salzsäure mit 50 % igem und mit 85 % igem Alkohol aus-

gewaschen, bis der Waschalkohol mit Silbernitrat nicht mehr reagierte. Das scharf abgenutschte Material wurde über Nacht unter 96 % igem Alkohol, den wir mehrmals erneuerten, gestellt und dann in Aether aufbewahrt. Nach Abgiessen des Aethers und Trocknen im Vakuum auf Phosphorsäureanhydrid ergab sich ein weisses, lockeres Pulver, das mit Jod keine Blaufärbung mehr zeigte und Fehlingsche Lösung nicht mehr reduzierte.

Verfahren-B. 20 gr Konjakpulver wurden mit 2 Litern Wasser unter Umrühren übergossen und eine halbe Stunde über einer freien Flamme gekocht, dann auf 35°C. abgekühlt, bei dieser Temperatur im Thermostaten gehalten und darauf 20 ccm 10 % ige Pankreatin-Lösung und 40 ccm Toluol zugesetzt. Die Lösung wurde öfter umgerührt, bis auf Jodzusatz keine Spur von Blaufärbung festzustellen war und die Menge reduzierenden Zuckers nicht mehr zunahm. Dann wurde die kolloidale Lösung über weissem Hanfgewebe von Rückstand abfiltriert, bis eine klare Lösung gewonnen wurde, darauf mit Fehlingscher Lösung umgefällt und weiter wie oben beschrieben verfahren. Ausbeute und Aschengehalt waren die folgenden:

Nr.	Material gr	Verfahren	Wassergehalt %	Ausbeute			Aschengehalt		
				gr	Wassergehalt %	%	I %	II %	Im Mittel %
1	20 (I)	A	18,63	8,280	6,82	47,41	0,40	0,40	0,40
2	20 (I)	A	18,63	7,6498	7,20	43,62	0,27	0,29	0,28
3	20 (II)	A	16,03	12,3798	8,13	67,72	0,10	0,10	0,10
4	40 (II)	A	16,03	23,8378	7,58	65,59	0,16	0,23	0,19
5	40 (II)	A	16,03	23,1826	6,00	64,88	0,49	0,42	0,45
6	40 (II)	A	16,03	22,7057	7,32	62,65	0,32	0,32	0,32
7	20 (I)	B	18,63	10,4166	9,92	57,66	0,43	0,41	0,42

II. KAPITEL

HYDROLYSE DES GLUKOMANNANS

Wesentlich grösseres Interesse kommt nun der Zusammensetzung des durch das A-bezw. B-Verfahren hergestellten Mannans zu, dem

Glukomannan oder Fruktoglukomannan, und weiter der Frage, ob sich darin Mannose, Glukose und auch noch Fruktose und in welchem Verhältnisse vorfinden. Ein geeigneter Weg zur Aufklärung dieser Fragen schien uns nun die quantitativ durchgeführte Hydrolyse zu sein. Zum Verzuckern der höheren Kohlenhydrate sind von verschiedenen Forschern verschiedene Reagentien gesucht worden und als geeignetes Mittel dienen hochkonzentrierte Salzsäure und verdünnte Salz- und Schwefelsäure. Die Hydrolyse durch konz. Salzsäure verläuft in der *Kälte vollständig und verdient* wohl ausgedehntere Anwendung zur Untersuchung der polymeren Kohlenhydrate. WILSTAETTER und ZECHMEISTER[29] haben auf reine Baumwolle bei 1-2 tagelange Einwirkung von Salzsäure vom sp Gew. 1,21 in der Kälte eine Ausbeute an Glukose erreicht, die von 106-107 % des Gewichts der Baumwolle, also 95-96 % der theoretisch an Glukose zu erwartenden beträgt.

Zur Hydrolyse des Glukomannans verwendeten wir Salzsäure in 3 verschiedenen hohen Konzentrationen, nämlich vom spez. Gew. 1,21, 1,223 und 1,23. Die Verzuckerung wurde so ausgeführt, dass eine abgewogene Menge Glukomannan mit der auf 0°C. abgekühlten Säure in einen Messkolben versetzt und unter häufigen Umschütteln die Temperatur während 15 Minuten auf 0°C erhalten wurde. Das Glukomannan ging alsdann in einer Minute oder einigen wenigen Minuten ganz klar in Lösung. Zunächst wurde es gelatiniert, dann entstand eine von Gasblasen etwas getrübte viskose Lösung, die in einer Viertelstunde dünnflüssig wurde, wobei mit der Säure vom spez. Gew. 1,23 die Lösung am raschesten erfolgte. Die Kolben liessen wir bei 15°C. in Schrank stehen. Nach zwei Tagen war die Lösung schon durch die abgeschiedenen Huminstoffe braun gefärbt. Die Zuckerbestimmung wurde durch die Methode von BERTRAND als Glukose ausgeführt. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten:

	Probeentnahme	Entstehende Zuckermenge als Glukose	Hydrolysiertes Glukomannan	Sp. Gew. der Salzsäure
		%	%	
I. Hydrolyse von Substanz (A)	Nach 8 St.	79,93	71,94	1,21
„	„ 24 „	102,02	91,82	„
„	„ 30 „	102,27	92,05	„
„	„ 48 „	99,62	89,66	„

II. Hydrolyse von Substanz-(A)	Nach 6 St.	79,56	71,61	1,21
„	„ 24 „	98,59	88,74	„
„	„ 30 „	99,30	89,38	„
III. Hydrolyse von Substanz-(A)	Nach 24 St.	108,60	97,75	1,223
IV. Hydrolyse von Substanz-(B)	Nach 24 St.	106,60	95,95	1,23
IV. Hydrolyse von Substanz (B)	Nach 24 St.	104,48	93,97	1,23

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dass die Verzuckerung des Glukomannans in 24 Stunden ihrer Ende erreicht und schwankende Zuckermengen, nämlich zwischen 102-108 % vom Gewicht des Glukomannans (theoretisch 111,1 %) ergibt. Die Frage der quantitativen Hydrolyse des Glukomannans ist dadurch gelöst und wir halten damit die vollkommene Analogie zwischen Cellulose[29], Xylan[30] und Glukomannans als erwiesen.

Um die Verzuckerung mittels hochkonzentrierter Salzsäure durch die Hydrolyse mit verdünnter Salz- und Schwefelsäure vergleichen zu können, haben wir das Glukomannan durch Erhitzen mit 10 % igen, 5 % igen und 2 % igen Lösungen beider Säuren aufgespalten. Zu jedem Versuche wurden 0,5 gr absolut trockenen und aschefreien Glukomannans mit drei verschiedenen Säure-Konzentrationen in 1 % iger Lösung hydrolysiert und, wie im experimentellen Teil beschrieben, nacheinander bestimmte Zeit im kochende Wasserbade gehalten. Die Bestimmung des Zuckers in der Lösung geschah nach BERTRAND durch Doppelproben wie in den bisherigen Versuchen. Die folgenden Ergebnisse und Kurven wurden erhalten:

Bei Hydrolyse (V) mit 10 % iger Salzsäure wurde nach 40 Minuten der maximale Reduktionswert erhalten, d. h. es wurden 92 % Glukomannan in Zucker verwandelt. Bereits nach 1 Stunde wurde die ganze Substanz hydrolysiert und nach $1\frac{1}{2}$ Stunden trat teilweise Verkohlung ein, die nach 4 Stunden so weit vorgeschritten war, dass sich dunkelbraune Huminstoffe abschieden.

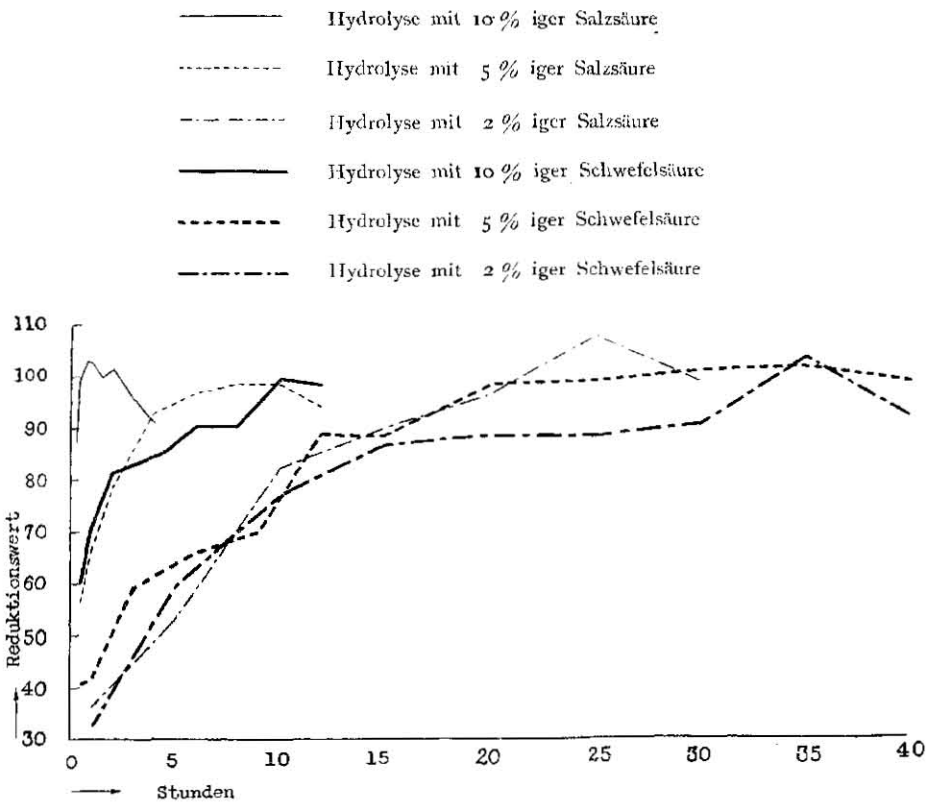
Nach 10 Stunden der Hydrolyse (VI) mit 5 % iger Salzsäure wurde der Höchstzuckerwert, der 98 % vom Gewicht des Glukomannans, also 88 % der theoretisch an Zucker zu erwartenden Menge betrug,

[29] Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 46. 2401 (1913).

[30] E. HEUSER und E. KÜRSCHNER, Journ. f. pr. Chem. *103*. 75 (1921 1922).

V. Hydrolyse mit 10 % iger Salzsäure			VI. Hydrolyse mit 5 % iger Salzsäure			VII. Hydrolyse mit 2 % iger Salzsäure		
Zeit	Gefundener gesamter Zucker als Glukose	Hydolysiertes Glukomannan	Zeit	Gefundener gesamter Zucker als Glukose	Hydrolysiertes Glukomannan	Zeit	Gefundener gesamter Zucker als Glukose	Hydrolysiertes Glukomannan
	%	%		%	%		%	%
10 Minuten	87,30	78,58	½ Stunde	57,06	51,36	1 Stunde	36,36	32,73
20 Minuten	99,38	89,45	1 Stunde	65,96	59,37	5 Stunden	63,00	56,71
40 Minuten	102,50	92,26	2 Stunden	78,70	70,84	10 Stunden	82,58	74,33
1 Stunde	102,28	92,06	4 Stunden	92,90	83,62	15 Stunden	95,08	85,58
1½ Stunden	99,84	89,86	6 Stunden	96,92	87,24	20 Stunden	97,76	87,99
2 Stunden	100,94	90,86	8 Stunden	98,52	88,68	25 Stunden	108,80	97,93
3 Stunden	95,60	86,05	10 Stunden	98,52	88,68	30 Stunden	99,98	89,99
4 Stunden	91,78	82,61	12 Stunden	93,68	84,32			

VIII. Hydrolyse mit 10 % iger Schwefelsäure			IX. Hydrolyse mit 5 % iger Schwefelsäure			X. Hydrolyse mit 2 % iger Schwefelsäure		
Zeit	Gefundener gesamter Zucker als Glukose	Hydrolysiertes Glukomannan	Zeit	Gefundener gesamter Zucker als Glukose	Hydrolysiertes Glukomannan	Zeit	Gefundener gesamter Zucker als Glukose	Hydrolysiertes Glukomannan
	%	%		%	%		%	
½ Stunde	60,22	54,20	½ Stunde	40,91	36,82	1 Stunde	31,93	28,55
1 Stunde	71,36	64,23	1 Stunde	41,54	37,39	5 Stunden	59,52	53,57
2 Stunden	81,26	73,14	3 Stunden	58,94	53,05	10 Stunden	76,32	68,69
4 Stunden	85,14	76,63	6 Stunden	66,02	59,42	15 Stunden	86,49	77,85
6 Stunden	90,50	81,46	9 Stunden	79,78	71,81	20 Stunden	89,54	80,59
8 Stunden	95,06	85,56	12 Stunden	88,52	79,68	25 Stunden	89,54	80,59
10 Stunden	99,72	89,76	15 Stunden	89,16	80,25	30 Stunden	90,84	81,76
12 Stunden	98,64	88,78	20 Stunden	99,18	89,27	35 Stunden	96,98	87,29
			25 Stunden	99,54	89,60	40 Stunden	93,96	84,57
			30 Stunden	102,00	91,81			
			35 Stunden	103,44	93,11			



erreicht. Nach 12 Stunden trat ganz schwache Verkohlung ein, daher auch das niedrige Reduktionsvermögen. Die Lösung war dunkelbraun gefärbt.

Die Hydrolyse (VII) bei 2 % iger Salzsäure dauerte wesentlich länger. Nach 25 Stunden wurde der Höchstwert der Verzuckerung erreicht und zwar ergab sich eine Ausbeute von 108,8 % Zucker als Glukose (entsprechend 97,9 % Glukomannan). Hier war die Flüssigkeit noch vollständig klar, gelbbraun und 20 Stunden erst trat eine geringe Abscheidung von Huminsubstanzen ein, die beim V. Versuche mit 10 % iger Salzsäure schon nach $1\frac{1}{2}$ Stunden und beim VI. Versuche mit 5 % iger Salzsäure nach 4 Stunden begonnen hatte.

Die Verzuckerung (VIII) mit 10 % iger Schwefelsäure ging bekanntlich weniger energisch vor sich als mit Salzsäure. Erst nach 10 Stunden waren bei diesem Versuche 99,7 % Zucker (entsprechend 89,7 % Glukomannan) zersetzt worden, während mit Salzsäure schon

nach 40 Minuten das maximale Reduktionsvermögen entwickelt wurden und nach $1\frac{1}{2}$ Stunden meist schon beträchtliche Verkohlung eintrat. Aus diesem Versuche (VIII) erhellt die Einwirkung mit 10 % iger Schwefelsäure im Vergleich zu der 5 % igen Salzsäure.

Nach 35 Stunden der Hydrolyse (IX) mit 5 % iger Schwefelsäure war der höchste Reduktionswert erreicht, und nach dieser Zeit fast die gesamte Substanz in Zucker (103,44 % d. h. 93 % des Glukomannans) übergeführt worden.

Die viel schwächere hydrolysierende Wirkung (X) der 2 % igen Schwefelsäure nimmt längere Zeit in Anspruch und es konnte im günstigsten Falle erst nach 35 Stunden eine Zuckerausbeute von 97 % erreicht werden. In den letzten zwei Fallen hat die Schwefelsäure nur wenig Verkohlung verursacht und zu Ende des Versuches blieb ein braungefärbter unhydrolysierter Rückstand zurück. In einer Reihe von Versuchen zeigte es sich, dass der Aufschluss von Glukomannan durch verdünnte Schwefelsäure sehr langsam verläuft und es erhellt, dass man durch Hydrolyse mit 2 % iger Salzsäure während 25 Stunden im Wasserbade die beste Zuckerausbeute erzielt.

Da der Abbauprocess des Glukomannans am eingehendsten studiert worden ist, so seien hier zunächst nähere Mitteilungen über das Verhältnis der Hexosen gebracht. Ueber den genauen Sitz der Fruktose wurde früher von MIYAKE berichtet, doch lässt sich über dieses Glukomannan nichts sicheres aussagen. Der Nachweis der Fruktose fiel in den hier ausgeführten Versuchen nach SELIWANOFF[31] mittels der Resorcinprobe negativ aus, dagegen wurde nach PINOFF[32] mit Ammoniummolybdatlösung eine geringe Blaufärbung beobachtet. Wahrscheinlich aber handelte es sich im letzteren Falle nun Glukose, da die Intensität der Färbung genau so stark war, als wenn die Lösung nur 0,03 gr Fruktose enthalten hätte.

Am besten hat sich bei Abwesenheit von Fruktose die Bestimmung von Aldose nach KOLTHOFF[33] bewährt. Die zu der Probe verwendete Lösung war frei von Bleichlorid oder Bariumchlorid, und enthielt natürlich keinen Alkohol. Zu 10 ccm der 0,5-0,7 % Zucker enthaltenden Flüssigkeit fügten wir 25 ccm 0,1 N-Jodlösung und darauf unter Umschütteln 30 ccm 0,1 N-Natronlauge hinzu. Nachdem das Gemisch

[31] Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. *20*. 181 (1887): verbessert von H. ROSIN, Ztschr. f. phisio. Chem. *38*. 555 (1903).

[32] Chem. Ztg. *38*. 625 (1914).

[33] Ztschr. f. Untersuch. d. Nahr. u. Genussmittel *45*. 131 (1923).

5 Minuten lang gestanden hatte, wurde mit 0,2 N-Schwefelsäure angesäuert und mit 0,1 N-Thiosulfatlösung zurücktitriert. So erhielten wir die nachstehenden, als gut zu bezeichnenden Ergebnisse.

	Hydrolysemittel	Gefundener Zucker als Glukose nach BERTRAND	Gefundene Aldose nach KOLTHOFF	Abweichung in %
		mg	mg	
I. Hydrolyse	Salzsäure vom sp. Gew. 1,21	68,5	66,1	−3,50
III. „	Salzsäure vom sp. Gew. 1,223	73,91	72,4	−2,04
IV. „	Salzsäure vom sp. Gew. 1,23	99,36	95,58	−3,80
XI. „	2 % Salzsäure	80,28	76,23	−4,89
XII. „	1 % Salzsäure	70,88	69,57	−1,85
XIII. „	5 % Schwefelsäure	75,34	75,15	−0,25
XIV. „	2 % Schwefelsäure	73,16	74,02	+1,18

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass man den gesamten hydrolysierten Zucker als Aldose ausgezeichnet jodmetrisch bestimmen kann und dass die Lösung keine Fruktose enthält. Was die Bestandteile des durch das A- bezw. B-Verfahren hergestellten Glukomannans angeht, so sehen wir, dass das Glukomannan bei der Darstellung durch kochendes Wasser unter Druck, gleich wie das durch Enzyme verflüssigte Glukomannan, so gut wie keine Fruktose enthält. Da bei der Verzuckerung mit Salzsäure, besonders mit hochkonzentrierter Säure, die Fruktose zersetzbar ist, verwendeten wir ausser der hochkonz. Salzsäure, verdünnte Salzsäure in Konzentrationen von 1 % bezw. 2 %, und Schwefelsäure in Konzentrationenen von 2 % bezw 5 %. Dabei ergab die Lösung die oben beschriebene Aldose und enthielt keine Fruktose. Wie vorher beschrieben, wurde das Glukommann mit hochkonz. Salzsäure fast vollständig hydrolysiert, (d. h 108-102 %, entsprechend 97,7-91,8 % Glukomannan) und bei verdünntem Säureabbau blieb noch unhydrolysierter Rückstand, in dem auch keine Fruktose vorhanden war. Die Fruktose (wie von MIYAKE angegeben) kommt wahrscheinlich als assozierter und chemisch nicht gebundener Begleiter des Konjakmannans in den Konjakknollen vor. Diese Versuchreihe berechtigt zu dem Schlusse, dass die Fruktose kein Bestandteil des Konjakmannans ist.

Da bei der Verzuckerung als Abbauprodukt Mannose und Glukose zu erwarten sind, war es von Wichtigkeit, deren Verhalten in Lösung

zu beobachten. Zu diesem Zwecke war Mannosebestimmung mit Phenylhydrazin erforderlich. Wir fügten zu 10 ccm Zuckerlösung 15 ccm Wasser und eine mit Eisessig angesäuerte Mischung von 1,2 Mol. Phenylhydrazinlösung, dann 2 ccm Eisessig hinzu, liessen nach häufigen Umschütteln 12 Stunden in Eisschrank stehen, filtrierten, wuschen mit kaltem Wasser, mit Alkohol und mit Aether aus, trockneten unter Vakuum, dann bei 100°C. und wogen.

Eine andere geeignete Methode zur Bestimmung der Glukose und Mannose schien uns die Feststellung des Drehungsvermögens zu sein, dabei als annähernde Polarisationszahlen die folgenden angenommen werden können:

Bei 20°C. und bei Anwendung des 220 mm Rohres ist

$$+ 1^\circ \text{ Kreisdrehung} = \frac{100}{52{,}5 \times 2{,}2} = 0{,}866 \text{ gr Glukose in 100 ccm Lösung.}$$

$$+ 1^\circ \text{ Kreisdrehung} = \frac{100}{14{,}25 \times 2{,}2} = 3{,}190 \text{ gr Mannose in 100 ccm Lösung.}$$

Nehmen wir an, dass durch Bestimmung der Reduktion in einer Lösung a Gramme Glukosen in 100 ccm und b Grade Rechtsdrehung finden, und sei x die Menge der Glukose und a − x die Menge der Mannose, so erhalten wir:

$$b = \frac{x}{0{,}886} + \frac{a - x}{3{,}190}$$

In dieser Gleichung ist:

$$x = \frac{(2{,}76254 \times b) - (0{,}866 \times a)}{2{,}324}$$

Beide Werte beziehen sich auf Gramme in 100 ccm

Bei 20°C. und bei Anwendung des 100 mm Rohres ist

$$+ 1^\circ \text{ Kreisdrehung} = \frac{100}{52{,}5 \times 1{,}0} = 1{,}9047 \text{ gr Glukose in 100 ccm Lösung.}$$

$$+ 1^\circ \text{ Kreisdrehung} = \frac{100}{14{,}25 \times 1{,}0} = 7{,}0175 \text{ gr Mannose in 100 ccm Lösung}$$

Man erhält:

$$b = \frac{x}{1{,}9047} + \frac{a - x}{7{,}0175}$$

$$x = \frac{(13{,}3662 \times b) - (0{,}904 \times a)}{5{,}1128}$$

Ergebnisse der Mannosebestimmung nach zwei Methoden.

(gr in 10 ccm der Lösung)

Nr.	Hydrolysemittel	Zuckermenge als Glukose (a)	Durch Mannosephenylhydrazon			Durch Drehungsvermögen		
			Mannosemenge (b)	Glukosemenge (a)−(b)=(c)	Verhältnis (b):(c)	Mannosemenge (d)	Glukosemenge (a)−(d)=(e)	Verhältnis (d):(e)
I	Salzsäure vom sp. Gew. 1,21	0,685	0,3237	0,3613	1:1	0,340	0,345	1:1
II	Salzsäure vom sp. Gew. 1,21	0,537	0,2586	0,2784	1:1	0,354	0,183	2:1
III	Salzsäure vom sp. Gew. 1,223	0,7391	0,3922	0,3469	1:1	0,4524	0,2867	2:1
IV	Salzsäure vom sp. Gew. 1,23	0,4968	0,2476	0,2492	1:1	0,2838	0,2130	3:2
XI	2 % Salzsäure	0,6914	0,321	0,370	1:1	0,4340	0,2574	2:1
XII	1 % Salzsäure	0,6977	0,368	0,330	1:1	0,4375	0,2603	2:1
XIII	5 % Schwefelsäure	0,7446	0,3585	0,3861	1:1	0,5051	0,2395	2:1
XIV	2 % Schwefelsäure	0,4505	0,217	0,234	1:1	0,2791	0,1714	2:1

Die durch Feststellung des Drehungsvermögens bei konz. Säurehydrolyse gewonnenen Ergebnisse stimmten nicht so genau überein, dass wir die Behauptung, das Glukomannan sei aus 2-Mol Mannose und 1-Mol Glukose aufgebaut, aufrecht erhalten könnten. Hier seien die Fälle, bei den Vergleichsproben in denen Glukomannan mit verdünnter Säure verzuckert wurden, berücksichtigt; bei solchen Proben entspricht die Genauigkeit der polarisierenden Kraft etwa der Genauigkeit der Bestimmung der Zuckerverhältniszahlen. Aus diesen Zahlen ist nun zunächst in Uebereinstimmung mit der Angabe MAYEDA's zu folgern, dass das Glukomannan aus 2-Mol Mannose and 1-Mol Glukose aufgebaut ist.

Nach mannigfaltigen Versuchen mit hochkonzentriertem und verdünntem Säureabbau die Zuckerverhältnisse in bezug auf die Menge durch Mannosephenylhydrazonbestimmung wurde befriedigenden Ergebnisse angeführt. Aus dieser Reihe von Vorversuchen ergibt sich, dass das Konjakmannan bei der Hydrolyse 1-Mol Glukose und 1-Mol Mannose lieferte, danach es also als ein Glukomannan aufzufassen wäre. Diese Verhältniszahlen sind, da 1,2-Mol Phenylhydrazin theoretisch genügen, *praktisch aber viel weniger hinzugesetzt wurde, nicht brauchbar, wie

Zuckerverhältnisbestimmung durch Mannosephenylhydrazon. (gr)

Hydrolysemittel	Verbrauchte Phenylhydrazinmenge	Gefundene Zuckermenge als Glukose (a)	Gefundene Mannosemenge (b)	Glukosemenge (a)−(b)=(c)	Verhältnis (b):(c)
** 2 % Salzsäure	1,2-Mol	0,2833	0,1337	0,1496	1 : 1
„	1,2 Mol	0,2833	0,1729	0,1104	3 : 2
„	3-Mol	0,2833	0,1834	0,999	2 : 1
„	3-Mol	0,2833	0,1849	0,984	2 : 1
„	5-Mol	0,2833	0,1889	0,944	2 : 1
„	5-Mol	0,2833	0,1899	0,934	2 : 1

* Bei diesen Fällen wurden 1,2-Mol Phenylhydrazin im Becher abgewogen und darauf die 3 fache Menge Eisessig hinzugefügt. Dieses Gemisch wurde wieder im Erlenmeyerkolben auf die Lösung übergegossen und die Reaktion abgewartet. Hierbei wurde das Phenylhydrazin nicht so gut gemischt und nach dem Abgiessen blieben geringe Mengen (relativ wahrscheinlich ziemlich grosse) in dem Becher zurück.

** wie vorher (Nr. I-IV und Nr. XI-XIV) behandelt.

im folgenden näher dargelegt werden soll. In Hydrolyse (XV) soll versucht werden, eine zahlmässige Schlussfolgerung dieser Angabe herzuleiten, wobei die Ermittelung mit 1,5-Mol, 3-Mol und 5-Mol Phenylhydrazinzusatz aufgeführt wurde.

Bei der Betrachtung der Analyseergebnisse fällt zunächst auf, dass die Fehlerquellen und die Ausarbeitung genügend fehlerfreie Bestimmungsverfahren gelöst, und ein deutliches Bild der Verhältniszahlen erhalten werden kann. Das Polarisationsverfahren bei verdünnter Säurehydrolyse zeigt fast völlige Uebereinstimmung mit dem Phenylhydrazonsverfahren. Danach ist das Glukomannan von Konjak ein polymeres Kohlenhydrat, das aus 2-Mol Mannose und 1-Mol Glukose besteht, d. h. es ist Glukomannan.

Experimentelles

Hydrolyse des Glukomannans mit hochkonz. Salzsäure.

(I) *Hydrolyse mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,21*

6,9392 gr Glukomannan = 6,4091 gr wasser- und aschefreie Substanz wurden mit etwa 50 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,21 bei 0°C. versetzt und gut geschüttelt. Darauf wurden wieder etwa 180 ccm analoge Salzsäure hinzugefügt und 15 Minuten unter öfterem Umschütteln bei 0°C. gehalten, dann auf 15°C. erwärmt, auf 250 ccm aufgefüllt und der Messkolben dicht verschlossen. Nach gewissen Zeitabständen wurden dann Proben entnommen, in denen die Zuckermenge nach Bertrand bestimmt wurde. Die Probe wurde mit Natriumkarbonat neutralisiert und mit Wasser auf genau 50 ccm gebracht. Diese 15 ccm wurden mit 20 ccm Kupfersulfatlösung und 20 ccm Seignettesalzlösung versetzt, genau 3 Minuten siedend gehalten, das gewonnene Kupferoxydul dann durch ein Asbestfilter unter Waschen mit Wasser abfiltriert und in schwefelsaurer Ferrisulfatlösung gelöst. In dieser Lösung wurde das Kupfer mit Kaliumpermanganatlösung titriert.

Das Glukomannan löst sich ½ Stunde nach dem Ansetzen vollständig klar auf. Die hydrolysierte Lösung war hellgelb und nahm im Verlauf der ersten 3-6 Stunden eine gelblichbraune Färbung an. Bei der ersten Probeentnahme, die nach 8 Stunden erfolgte, war die Lösung braun gefärbt, und noch vollständig durchsichtig. Nach 24 Stunden nahm die Lösung eine etwas braune Färbung an, war aber noch durch-

sichtig; ebenso war dies bei der dritten Entnahme der Fall, nach 48 Stunden war die Probe bereits dunkelbraun und undurchsichtig.

Stunden	Entstehende Zuckermenge als Glukose	Hydrolysiertes Glukomannan
	%	%
8	79,93	71,94
24	102,02	91,82
30	102,27	92,05
48	99,62	89,66

Aus der Hydrolyselösung, die nach 48 Stunden entnommen wurde, wurde durch Luftblasen ein möglichst grosser Teil der Salzsäure verjagt. Dann wurde sie mit Bleikarbonat neutralisiert, vom Bleichlorid abfiltriert und im Vakuum bei 35-45°C. eingedampft. Das in Lösung befindliche Bleichlorid wurde durch Alkohol abgeschieden und mit Tierkohle entfärbt. Dieses Verfahren wurde so oft wiederholt, bis kein Chlor mehr nachweisbar war. Der Zucker-Sirup wurde zwecks Entfernung des Alkohols mit Wasser verdünnt und erneut im Vakuum eingeengt; eventuell wurde die Operation wiederholt. Schliesslich wurde der Sirup mit Wasser auf 50 ccm aufgefüllt. Aus dieser Lösung wurde 5 ccm entnommen und mit Wasser auf 50 ccm aufgefüllt. Für jede Zuckerbestimmung wurden 10 ccm = 1 ccm der ursprünglichen Lösung verwendet.

Verbrauch an Kaliumpermanganat 12,82 ccm = 127,25 mg Cu = 68,50 mg Glukose, nach der von BERTRAND gegebenen Tabelle berechnet.

Mannosebestimmung durch Drehungsvermögen

Bei 20°C. und bei Anwendung eines 220 mm Rohres betrug die polarisierende Kraft (+) 5,05 Grad. Es ergibt sich die Gleichung:

$$x = \frac{(2{,}76254 \times b) - (0{,}866 \times a)}{2{,}324}$$ Gibt a = 6,85, b = 5,05, so hat man

$$x = \frac{(2{,}76254 \times 5{,}05) - (0{,}866 \times 6{,}85)}{2{,}324} = 3{,}45 \text{ gr Glukose und } 6{,}85 - 3{,}45$$

= 3,40 gr Mannose.

Mannosebestimmung durch Mannosephenylhydrazon

Will man den Mannosegehalt dieser Lösung nach anderer Methode bestimmen, so mischt man 10 ccm der ursprünglichen Lösung (entsprechend 0,685 gr Zucker) in einem Erlenmeyerkolben von 100 ccm Inhalt mit 15 ccm Wasser und fügt eine mit Eisessig angesäuerte Phenylhydrazinlösung (*1,2-Mol) hinzu, lässt unter öfterem Umschütteln 12 Stunden im Eisschrank stehen, filtriert den Niederschlag durch ein gewogenes Filtrierpapier, wäscht mit 100 ccm kaltem Wasser, dann mit 50 ccm Alkohol und 30 ccm Aether aus, trocknet im Vakuum über Schwefelsäure, dann auf 100°C. und wiegt.

Es wurden gefunden: 0,4766 und 0,4945 gr Mannosephenylhydrazon =0,3177 und 0,3297 gr Mannose, im Mittel 0,3237 gr.

Der Schmelzpunkt des so gewonnenen Mannosephenylhydrazons wurde auf 197°C. bestimmt.

7,21 mg Substanz gaben 0,530 ccm auf 17°C. unter 775 mm Atm. =9,86 % Stickstoff (theoretisch 10,37 % N-haltig).

Nachweis der Fruktose mittels der Resorcinprobe nach Seliwanoff

Eine Spur der mit Salzsäure hydrolysierten Zuckerlösung wurde mit dem gleichen Volumen Wasser erhitzt und einige Kristalle Resorcin hinzugefügt. Beim Erwärmen färbte sich die Flüssigkeit braunrot aber nicht tiefrot und liess keinen Farbstoff, der sich in Alkohol wieder mit tiefroter Farbe löst, ausfallen. Dieser erwärmten Lösung wurde so viel Natriumkarbonat hinzugefügt, bis kein Aufbrausen mehr eintrat. Dann wurde mit Amylalkohol kräftig ausgeschüttelt, danach sich kein Stich ins Gelbliche zeigte und die Lösung auch nicht schwach grün fluoreszierte.

Nachweis der Fruktose mit Ammoniummolybdatlösung

6 gr feingepulvertes Ammoniummolybdat wurden mit 5 ccm Wasser in der Siedenhitze gelöst, auf 40°C. abgekühlt und zu 5 ccm der ursprünglichen Zuckerlösung gefügt. Es wurde nun bei 40°C. 15 Minuten lang im Wasserbade erhitzt, worauf eine geringe Blaufärbung eintrat, falls Glukose und keine Fruktose vorhanden war.

Aldosebestimmung

5 ccm der ursprünglichen Lösung wurden mit Wasser auf 50 ccm

* Sieh S. 296.

aufgefüllt; davon dienten je 10 ccm, entsprechend 0,685 gr Zucker, für eine Bestimmung. Zu diesen Proben fügten wir 25 ccm 0,1 N-Jodlösung hinzu und darauf unter Umschütteln 30 ccm 0,1 N-Lauge. Nach 4 Minuten lang Stehen im verschlossenen Gefäss wurde das Gemisch mit 0,2 N-Schwefelsäure angesäuert und der Jodüberschluss mit 0,1 N-Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Verbrauch an 0,1 N-Jod, 7,33, 7,33 und 7,36 ccm, im Mittel 7,34 ccm = 0,0661 gr Aldose.

(II) *Hydrolyse mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,21*

5,4006 gr = 4,9745 gr absolut trockenes und aschefreies Glukomannan wurden mit 250 ccm Salzsäure, wie bei (I) beschrieben, hydrolysiert. Die Lösung zeigte dasselbe Aussehen, wie es schon w.o beschrieben wurde. Die Zuckermenge wurde nach BERTRAND bestimmt und betrug danach:

Stunden	Entstehende Zuckermenge als Glukose	Hydrolysiertes Glukomannan
	%	%
8	79,56	71,93
24	98,59	88,74
30	99,30	89,33

Das so gewonnene Abbauprodukt wurde mit Bleikarbonat neutralisiert, im Vakuum bei niedriger Temperatur eingedickt, das gelöste Bleikarbonat mit Alkohol verjagt, wie oben unter Vakuum eingedampft, bis kein Alkohol mehr vorhanden war und dann mit Wasser auf 50 ccm aufgefüllt. Die Zuckerbestimmung aus dieser Lösung wurde wie bei (I) ausgeführt. 1,5 ccm der entsprechenden Lösung reduzierten 14,72 ccm Kaliumpermanganat = 146,90 mg Cu = 80,5 mg Zucker als Glukose, daher entsprechen 5,37 gr Zucker in 100 ccm Lösung.

Mannosebestimmung durch Feststellung des Drehungsvermögens

Die polarisierende Kraft in 220 mm Rohr bei 20°C. war (+) 3,22 Grad. Es ergibt sich die Gleichung:

$$x = \frac{(2{,}76254 \times b) - (0{,}866 \times a)}{2{,}324}$$ Gibt a = 5,37, b = 3,22, so hat man

$$x = \frac{(2{,}76254 \times 3{,}22) - (0{,}866 \times 5{,}37)}{2{,}324} = 1{,}83$$ gr Glukose und 5,37 − 1,83 = 3,54 gr Mannose.

Mannosebestimmung durch Mannosephenylhydrazon

10 ccm Zuckerlösung wurden wie vorher behandelt und gaben 0,3899 und 0,3860 gr Mannosephenylhydrazon = 0,2509 und 0,2573 gr Mannose, im Mittel also 0,2586 gr.

Nachweis der Fruktose

Der Nachweis der Fruktose mittels der Resorcin-Probe nach SELIWANOFF und der Ammoniummolybdatlösung fiel, wie w. o. auch schon, negativ aus.

(III) *Hydrolyse mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,223*

5,4224 gr = 5,1366 gr wasser- und aschefreies Glukomannan wurden, ebenso wie bei (I) und (II) beschrieben, mit 250 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,223 behandelt. Nach 24 Stunden war die Lösung dunkelbraun gefärbt und undurchsichtig. Es ergab sich eine Zuckermenge von 108,60 % als Glukose, d. h. es wurden 97,75 % Glukomannan verzuckert. Diese Flüssigkeit wurde mit Bleikarbonat neutralisiert und wie vorher geengt nachher mit Wasser auf 50 ccm aufgefüllt. 1 ccm Lösung verbrauchte 13,56 ccm Kaliumpermanganatlösung = 136,16 mg Cu = 0,07391 gr Zucker als Glukose.

Mannosebestimmung durch Feststellung des Drehungsvermögens.

Bei 20° C. und bei Anwendung eines 100 mm Rohres betrug die polarisierende Kraft (+) 2,15 Grad. Es ergibt sich die Gleichung:

$$x = \frac{(13{,}3662 \times b) - (1{,}9047 \times a)}{5{,}1128}$$ Gibt a = 7,391, b = 2,15, so hat man

$$x = \frac{(13{,}3662 \times 2{,}15) - (1{,}9047 \times 7{,}391)}{5{,}1128} = 2{,}867$$ gr Glukose und 7,391 − 2,867 = 4,524 gr Mannose.

Mannosebestimmung durch Mannosephenylhydrazon

10 ccm Zuckerlösung wurden wie oben bestimmt und gaben 0,5782 und 0,5983 gr Mannosephenylhydrazon = 0,3855 und 0,3989 gr Mannose, im Mittel also 0,3922 gr.

Nachweis der Fruktose

In den Abbauprodukten liess sich, wie bei (I) beschrieben, Fruktose nicht nachweisen.

Aldosebestimmung

10 ccm, entsprechend 1 ccm der ursprünglichen Lösung, wurden nach KOLTHOFF wie w. o. die Aldosemenge bestimmt; und dazu wurden 8,00 und 8,08 ccm, im Mittel also 8,04 ccm 0,1 N-Jodlösung verwendet = 0,0724 gr Aldose.

(IV) *Hydrolyse mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,23*

0,5577 gr = 0,5000 gr absolut trockene und aschefreie Substanz aus durch das Darstellungsverfahren-B gewonnenem Glukomannan wurden mit 100 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,23 auf Zimmertemperatur (ca. 8°C.), wie w.o. beschrieben, hydrolysiert. Nach 24 Stunden war die Lösung braun gefärbt und durchsichtig. 5 ccm wurden mit Soda neutralisiert und dann auf 50 ccm aufgefüllt; davon dienten je 10 ccm für eine Zuckerbestimmung und zwar in der folgenden Weise: 10,02 ccm Kaliumpermanganatlösung = 100,65 mg Cu = 53,3 mg Zucker als Glukose. Das Abbauprodukt enthielt insgesamt 106,60 % Zucker, d.h. es wurden 95,95 % Glukomannan hydrolysiert.

5,5766 gr = 5,000 gr derselben (B) wasser- und aschefreie Substanz wurden mit 250 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,23 wie oben hydrolysiert. Die Lösung zeigte dasselbe Aussehen wie vorher. 5 ccm Lösung reduzierten 9,85 ccm Kaliumpermanganatlösung = 98,94 mg Cu = 52,24 mg Zucker als Glukose, d.h. es wurden 104,48 % Zucker gewonnen und 93,97 % Glukomannan verzuckert.

Diese zwei Hydrolyselösungen wurden dann zusammen mit Bleikarbonat neutralisiert und wie bei (I) beschrieben behandelt, dann auf 50 ccm aufgefüllt; davon wurde 1 ccm der entsprechenden Lösung für jede Bestimmung entnommen.

Verbrauch an Kaliumpermanganat 4,91 ccm = 40,27 mg Cu = 24,84 mg Zucker.

Mannosebestimmung durch Feststellung des Drehungsvermögens

Bei 20°C. in 220 mm Rohr betrug die polarisierende Kraft (+) 3,35 Grad. Es ergibt sich die Gleichung:

$$x = \frac{(2{,}76254 \times b) - (0{,}866 \times b)}{2{,}324}$$ Gibt a = 4,968, b = 3,35, so hat man

$$x = \frac{(2{,}76254 \times 3{,}35) - (0{,}866 \times 4{,}968)}{2{,}324} = 2{,}130$$ gr Glukose und 4,968 − 2,130 = 2,838 gr Mannose.

Mannosebestimmung durch Mannosephenylhydrazon

20 ccm und 15 ccm Zuckerlösung gaben 0,6562 und 0,6220 gr Mannosephenylhydrazon = 0,218 und 0,2764 gr Mannose, im Mittel also 0,2476 gr.

Nachweis der Fruktose

In der Flüssigkeit war, wie bei (I), Fruktose nicht nachzuweisen.

Aldosebestimmung

20 ccm, entsprechend 2 ccm der ursprünglichen Lösung, wurden nach KOLTHOFF wie vorher die Aldosemenge bestimmt; und dazu wurden 10,64, 10,52 und 10,70 ccm, im Mittel also 10,62 ccm 0,1 N-Jodlösung verwendet = 0,09558 gr Aldose, daher betrugen 4,779 gr in 100 ccm.

HYDROLYSE DES GLUKOMANNANS MIT VERDÜNNTER SALZ- UND SCHWEFELSÄURE

(V) *Hydrolyse mit 10 % iger Salzsäure*

Je 0,5345 gr = 0,5000 gr absolut trockenes und aschefreies Glukomannan wurden mit 50 ccm 10 % iger Salzsäure übergossen, nacheinander 10, 20 und 40 Minuten, 1, 1½, 2, 3 und 4 Stunden im Wasserbade im Sieden gehalten, wozu ein Rückflusskühler gebraucht wurde. Nach dem Abkühlen wurde eine gewissen Menge der Probe das Reduktionsvermögen nach BERTRAND bestimmt. Es wurde dann die nichthydrolysierte Substanz oder die Abscheidung von Huminsubstanz abfiltriert und zum Neutralisieren wurde Natriumkarbonat entnommen.

Zeit	Gefundener gesamter Zucker als Glukose	Hydrolysiertes Glukomannan	Bemerkungen
	%	%	
10 Minuten	87,30	78,58	Es blieb ein weisser unhydrolysierter Rückstand. Die Lösung war hellgelb gefärbt.
20 Minuten	99,38	89,45	Dito.
40 Minuten	102,50	92,26	Dito.
1 Stunde	102,28	92,06	Es blieb ein weisser unhydrolysierter Rückstand. Die Lösung war gelb gefärbt.
1½ Stunden	99,84	89,86	Es wurde ein hellbrauner Huminstoff abgeschieden. Die Lösung war braun gefärbt.
2 Stunden	100,94	90,86	Dito.
3 Stunden	95,60	86,05	Es wurde ein dunkelbrauner Huminstoff abgeschieden. Die Lösung war braun gefärbt.
4 Stunden	91,78	82,61	Es wurde ein dunkelbrauner Huminstoff abgeschieden. Die Lösung war dunkelbraun gefärbt.

(VI) *Hydrolyse mit 5 % iger Salzsäure*

Zu jedem Versuche wurden wieder 0,5345 gr = 0,5000 gr wasser- und aschefreies Glukomannan angewandt. Die Hydrolysierzeiten betrugen in dieser Versuchreihe ½, 1, 2, 4, 6, 8, 10 und 12 Stunden. Behandlung und Bestimmung geschahen in derselben Weise wie im vorhergehenden Versuche. Gefunden wurden:

Zeit	Gefundener gesamter Zucker als Glukose	Hydrolysiertes Glukomannan	Bemerkungen
	%	%	
½ Stunde	57,06	51,36	Es blieb ein weisser unhydrolysierter Rückstand. Die Lösung war hellgelb gefärbt.
1 Stunde	65,96	59,37	Dito.
2 Stunden	78,70	70,84	Es blieb ein weisser unhydrolysierter Rückstand. Die Lösung war gelb gefärbt.
4 Stunden	92,90	83,62	Es wurde ein brauner Huminstoff abgeschieden. Die Lösung war hellbraun gefärbt.
6 Stunden	96,92	87,24	Es wurde ein dunkelbrauner Huminstoff abgeschieden. Die Lösung war hellbraun gefärbt.
8 Stunden	98,52	88,68	Dito.
10 Stunden	98,52	88,68	Dito.
12 Stunden	93,68	84,32	Es wurde ein dunkelbrauner Huminstoff abgeschieden. Die Lösung war braun gefärbt.

(VII) *Hydrolyse mit 2 % iger Salzsäure*

Zu jeder Hydrolyse wurden ebenfalls, 0,5345 gr = 0,5000 gr absolut trockener und aschefreier Substanz verwendet. Die Hydrolyse war die gleiche wie vorher und die Zeit betrug 1, 5, 10, 15, 20, 25 und 30 Stunden. Der Zuckerwert wurde in der gleichen Weise wie vorher bestimmt.

Zeit	Gefundener gesamter Zucker als Glukose	Hydrolysiertes Glukomannan	Bemerkungen
	%	%	
1 Stunde	36,36	32,73	Es blieb ein weisser unhydrolysierter Rückstand. Die Lösung war farblos.
5 Stunden	63,00	56,71	Es blieb ein weisser unhydrolysierter Rückstand. Die Lösung war hellgelb gefärbt.
10 Stunden	82,58	74,33	Dito.
15 Stunden	95,08	85,58	Dito.
20 Stunden	97,76	87,99	Es wurde ein hellbrauner Huminstoff abgeschieden. Die Lösung war hellbraun gefärbt.
25 Stunden	108,80	97,93	Dito.
30 Stunden	99,98	89,99	Es wurde ein brauner Huminstoff abgeschieden. Die Lösung war braun gefärbt.

(VIII) *Hydrolyse mit 10 % iger Schwefelsäure*

Zu jedem Versuche wurden 0,5499 gr = 0,5000 gr wasser- und aschefreies Glukomannan angewandt und nacheinander ½, 1, 2, 4, 6, 8, 10 und 12 Stunden lang im Wasserbade im Sieden gehalten, wozu ein Rückflusskühler gebraucht wurde. Behandlung und Bestimmung geschahen in derselben Weise wie im vorhergehenden Versuche. Gefunden wurden:

Zeit	Gefundener gesamter Zucker als Glukose	Hydrolysiertes Glukomannan	Bemerkungen
	%	%	
½ Stunde	60,22	54,20	Es blieb ein weisser unhydrolysierter Rückstand. Die Lösung war nicht gefärbt.
1 Stunde	71,35	64,26	Dito.

2 Stunden	81,26	73,14	Sehr wenig gefärbtes Glukomannan im Rückstand, die Lösung war hellbraun gefärbt.
4 Stunden	85,14	76,63	Dito.
6 Stunden	90,50	81,46	Dito.
8 Stunden	95,06	85,56	Es wurde ein hellbrauner Huminstoff abgeschieden. Die Lösung war gelblich braun gefärbt.
10 Stunden	99,72	89,76	Es wurde ein brauner Huminstoff abgeschieden. Die Lösung war braun gefärbt.
12 Stunden	98,64	88,78	Dito.

(IX) *Hydrolyse mit 5 % iger Schwefelsäure*

Zu jeder Hydrolyse wurden ebenfalls 0,5449 gr = 0,5000 gr absolut trockener und aschefreier Substanz verwendet. Die Hydrolyse war die gleiche wie vorher und die Zeit betrug ½, 1, 3, 6, 9, 12, 15, 20, 25, 30 und 35 Stunden. Der Zuckerwert wurde, wie w.o. beschrieben, bestimmt.

Zeit	Gefundener gesamter Zucker als Glukose	Hydrolysiertes Glukomannan	Bemerkungen
	%	%	
½ Stunde	40,91	36,82	Es blieb ein weisser unhydrolysierter Rückstand. Die Lösung war farblos.
1 Stunde	41,54	37,39	Dito.
3 Stunden	58,94	53,05	Dito.
6 Stunden	66,02	59,42	Es blieb ein weisser unhydrolysierter Rückstand. Die Lösung war gelb gefärbt.
9 Stunden	79,78	71,81	Es blieb ein weisser unhydrolysierter Rückstand. Die Lösung war hellbraun gefärbt.
12 Stunden	88,52	79,68	Dito.
15 Stunden	89,16	80,25	Es wurde ein hellbrauner Huminstoff abgeschieden. Die Lösung war hellbraun gefärbt.
20 Stunden	99,18	89,27	Es wurde ein hellbrauner Huminstoff abgeschieden. Die Lösung war braun gefärbt.
25 Stunden	99,54	89,60	Es wurde ein brauner Huminstoff abgeschieden. Die Lösung war braun gefärbt.
30 Stunden	102,00	91,81	Es wurde ein dunkelbrauner Huminstoff abgeschieden. Die Lösung war braun gefärbt.
35 Stunden	103,44	93,11	Es wurde ein dunkelbrauner Huminstoff abgeschieden. Die Lösung war dunkelbraun gefärbt.

(X) *Hydrolyse mit 2 % iger Schwefelsäure*

Zu jedem Versuche wurden wieder 0,5449 gr = 0,5000 gr wasser- und aschefreies Glukomannan angewandt. Die Hydrolysierzeiten betrugen in dieser Versuchreihe 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 und 40 Stunden. Bestimmung und Behandlung waren dieselbe wie im vorhergehenden Versuche. Gefunden wurden:

Zeit	Gefundener gesamter Zucker als Glukose	Hydrolysiertes Glukomannan	Bermerkungen
	%	%	
1 Stunde	31,93	28,55	Es blieb ein weisser unhydrolysierter Rückstand. Die Lösung war farblos.
5 Stunden	59,52	53,57	Dito.
10 Stunden	76,32	68,69	Dito.
15 Stunden	86,49	77,85	Es blieb ein weisser unhydrolysierter Rückstand. Die Lösung war hellgelb gefärbt.
20 Stunden	89,54	80,59	Es wurde ein hellgelber Huminstoff abgeschieden. Die Lösung war gelb gefärbt.
25 Stunden	89,54	80,59	Es wurde ein gelber Huminstoff abgeschieden. Die Lösung war hellbraun gefärbt.
30 Stunden	90,84	81,76	Es wurde ein brauner Huminstoff abgeschieden. Die Lösung war hellbraun gefärbt.
35 Stunden	96,98	87,29	Es wurde ein brauner Huminstoff abgeschieden. Die Lösung war braun gefärbt
40 Stunden	93,96	84,57	Dito.

(XI) *Hydrolyse mit 2 % iger Salzsäure*

2,138 gr = 2,0000 gr absolut trockenes und aschefreies Glukomannan wurden mit 200 ccm 2 % iger Salzsäure übergossen und 35 Stunden im Wasserbade im Sieden gehalten, wozu ein Rückflusskühler gebraucht wurde. Nach Abkühlen wurde die verzuckerte Lösung mit Wasser auf 250 ccm aufgefüllt. 5 ccm dienten für eine Zuckerbestimmung.

7,73 ccm Kaliumpermanganatlösung = 77,75 mg Cu = 40,14 mg Zucker als Glukose = 2,007 gr Zucker in 250 ccm = 100,35 % Zucker wurden gewonnen, d.h. es wurden 90,32 % Glukomannan verzuckert.

Aldosebestimmung

10 ccm der Lösung wurden nach KOLTHOFF wie oben bei Bestimmung der Aldosemenge bestimmt und zwar wurden 8,45 und 8,49 ccm, im Mittel also 8,47 ccm 0,1 N-Jodlösung angewendet = 0,07623 gr Aldose gegen 0,08028 gr gesamten Zucker.

Mannosebestimmung durch Feststellung des Drehungsvermögens

Die Lösung wurde mit Bleikarbonat neutralisiert und im Vakuum auf 35-45°C. eingedampft, mit Tierkohle entfärbt, Wasser hinzugefügt, dann nochmals im Vakuum, bis sämtlicher Alkohol beseitigt worden war, auf ca. 20 ccm eingeengt. Aus dieser Lösung wurden 5 ccm entnommen und mit Wasser auf 50 ccm aufgefüllt. Für jede Zuckerbestimmung wurden 5 ccm verwendet.

Verbrauch an Kaliumpermanganat 6,70 ccm = 67,39 mg Cu = 34,57 mg Zucker als Glukose = 6,9144 gr Zucker in 100 ccm Lösung.

Bei 20°C. in 100 mm Rohr betrug die polarisierende Kraft (+) 1,97 Grad. Es ergibt sich die Gleichung:

$$x = \frac{(13{,}3662 \times b) - (1{,}9047 \times a)}{5{,}1128}$$ Gibt a = 6,9144, b = 1,97, so hat man

$$x = \frac{(13{,}3662 \times 1{,}97) - (1{,}9047 \times 6{,}9144)}{5{,}1128} = 2{,}574$$ gr Glukose und 6,9144 − 2,574 = 4,3402 gr Mannose.

Mannosebestimmung durch Mannosephenylhydrazon

5 ccm Zuckerlösung wurden wie vorher behandelt und gaben 0,2407 gr Mannosephenylhydrazon = 0,1605 gr Mannose, entsprechend 3,21 gr in 100 ccm Lösung.

(XII) *Hydrolyse mit 1 % iger Salzsäure*

2,138 gr = 2,000 gr wasser- und aschefreier Substanz wurden, wie w.o. beschrieben, mit 200 ccm 1 % iger Salzsäure behandelt. Nach 33 Stunden war die Lösung gelb gefärbt und durchsichtig. Es waren auch noch nicht hydrolysierte, dunkelbraun gefärbte Huminstoffe vorhanden. Nach Abkühlen wurde mit Wasser auf 250 ccm aufgefüllt. Für jede Zuckerbestimmung wurden 5 ccm verwendet.

6,87 ccm Kaliumpermanganatlösung = 69,10 mg Cu = 35,44 mg Zucker als Glukose = 1,7723 gr in 250 ccm = 88,35 % Zucker.

Aldosebestimmung

In 10 ccm Lösung, die 0,07088 gr Zucker enthielt, wurde die Aldosemenge nach KOLTHOFF bestimmt. Verbrauch 7,70 und 7,76 ccm, im Mittel also 7,74 ccm 0,1 N-Jodlösung = 0,06957 gr Aldose.

Mannosebestimmung durch Feststellung des Drehungsvermögens

Diese Flüssigkeit wurde mit Bleikarbonat neutralisiert und wie vorher behandelt. 0,5 ccm der entsprechenden Lösung verbrauchten 6,77 ccm Kaliumpermanganatlösung = 68,09 mg Cu = 34,89 mg Zucker als Glukose = 6,9777 gr Zucker in 100 ccm.

Bei 20°C. und bei Anwendung eines 100 mm Rohres betrug die polarisierende Kraft (+) 1,99 Grad. Nach der bereits gegebenen Gleichung ergibt sich: a = 6,9777, b = 1,99, so hat man

$$x = \frac{(13,3662 \times 1,99) - (1,9047 \times 6,9777)}{5,1128} = 2,6029 \text{ gr Glukose und } 6,9777$$

$- 2,6029 = 4,3748$ gr Mannose.

Mannosebestimmung durch Mannosephenylhydrazon

5 ccm dieser Lösung gaben 0,2768 und 0,2760 gr Mannosephenylhydrazon = 0,1845 und 0,1840 gr Mannose, entsprechend 3,69 und 3,68 gr Mannose in 100 ccm Lösung.

(XIII) *Hydrolyse mit 5 % iger Schwefelsäure*

2,138 gr = 2,000 gr absolut trockenes und aschefreies Glukomannan wurden mit 200 ccm 5 % iger Schwefelsäure übergegossen und 33 Stunden lang im kochenden Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach Abkühlen wurde die hydrolysierte Flüssigkeit mit Wasser auf 250 ccm aufgefüllt. Für jede Zuckerbestimmung wurden 5 ccm verwendet.

7,26 ccm Kaliumpermanganatlösung = 73,12 mg Cu = 37,62 mg Zucker als Glukose = 1,881 gr Zucker in 250 ccm Lösung = 93,05 % Zucker wurden gewonnen, d.h. es wurden 84,65 % Glukomannan abgebaut.

Aldosebestimmung

10 ccm wurden mit N-Natronlauge genau neutralisiert und nach KOLTHOFF wie oben die Aldosemenge bestimmt. 8,36 und 8,34 ccm,

im Mittel also 8,35 ccm 0,1 N-Jodlösung wurden verwendet = 0,07515 gr Aldose gegen 0,07534 gr Zucker.

Mannosebestimmung durch Feststellung des Drehungsvermögens

Diese Lösung wurde mit Bariumkarbonat neutralisiert und im Vakuum auf 35-45°C. eingedickt, mit dem 3 fachen Volumen starken Alkohols versetzt, darauf filtriert und dann wieder mit Alkohol gewaschen. Das Filtrat wurde eingedampft, mit Tierkohle entfärbt, dann im Vakuum völlig vom Alkohol befreit, was durch wiederholten Wasserzusatz und erneutes Eindampfen erreicht wurde. 5 ccm dieser ca. 20 ccm Lösung wurden mit Wasser auf 50 ccm aufgefüllt und davon dienten 5 ccm für eine Zuckerbestimmung.

Verbrauch an Kaliumpermanganat 7,20 ccm = 72,42 mg Cu = 37,23 mg Zucker als Glukose = 0,7446 gr in den ursprünglichen 10 ccm Lösung.

Bei 20°C. in 100 mm Rohr betrug das Drehungsvermögen (+) 1,98 Grad. Aus der oben gegebenen Gleichung ergibt sich: a = 7,466, b = 1,98, so hat man

$$x = \frac{(13,3662 \times 1,98) - (1,9047 \times 7,466)}{5,1128} = 2,395 \text{ gr Glukose und } 7,446 - 2,395 = 5,051 \text{ gr Mannose.}$$

Mannosebestimmung durch Mannosephenylhydrazon

5 ccm dieser Lösung gaben 0,2702 und 0,2676 gr Mannosephenylhydrazon = 0,1801 und 0,1784 gr Mannose, im Mittel also 0,1793 gr, entsprechend 0,3586 gr Mannose in 10 ccm Lösung.

(XIV) *Hydrolyse mit 2 % iger Schwefelsäure*

2,138 gr = 2,000 gr wasser- und aschefreies Glukomannan wurden mit 200 ccm 2 % iger Schwefelsäure wie bei (XIII) beschrieben zersetzt. Nach 40 Stunden war das Produkt gefärbt und es wurde ein hellbrauner Huminstoff abgeschieden. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser auf 250 ccm aufgefüllt. 5 ccm dienten für eine Zuckerbestimmung.

Verbrauch an Kaliumpermanganat 7,08 ccm = 71,21 mg Cu = 36,58 mg Zucker als Glukose = 1,329 gr in 250 ccm = 91,45 % Zucker wurden gewonnen, d. h. es wurden 82,31 % Glukomannan abgebaut.

Aldosebestimmung

Für 10 ccm wurden 8,20 und 8,25 ccm, im Mittel also 8,23 ccm

0,1 N-Jodlösung verbraucht = 0,07402 gr Aldose gegen 0,0736 gr Gesamtzucker.

Mannosebestimmung durch Feststellung des Drehungsvermögens

Dieses Abbauprodukt wurde mit Bariumkarbonat neutralisiert und wie oben behandelt. 1 ccm dieser eingedampften Lösung verbrauchte 8,60 ccm Kaliumpermanganat = 84,49 mg Cu = 45,05 mg Zucker = 4,505 gr in 100 ccm Lösung.

Bei 20°C. und bei Anwendung eines 220 mm Rohres betrug die polarisierende Kraft (+) 2,57 Grad. Nach der obigen Gleichung betragen a = 4,505, b = 2,57, so hat man

$$x = \frac{(2{,}76254 \times 2{,}57) - (0{,}866 \times 4{,}505)}{2{,}324} = 1{,}714 \text{ gr Glukose und } 4{,}505 - 1{,}714 = 2{,}791 \text{ gr Mannose.}$$

Mannosebestimmung durch Mannosephenylhydrazon

10 ccm dieser Lösung gaben 0,3209 und 0,3307 gr Mannosephenylhydrazon = 0,214 und 0,220 gr Mannose, im Mittel also 0,217 gr.

(XV) *Hydrolyse mit 2 % iger Salzsäure*

2,000 gr = 1,776 gr absolut trockenes und aschefreies Glukomannan wurden mit 300 ccm 2 % iger Salzsäure im Glyzerinbade bei 115°C. hydrolysiert. Nach 15 Stunden war die Lösung gelbbraun und es wurde Huminstoff abgeschieden.

Verbrauch an Kaliumpermanganat 8,65 ccm = 86,51 mg Cu = 45,06 mg Zucker = 1,8025 gr in 200 ccm = 100,55 % Zucker wurden gewonnen, danach wurden also 90,50 % Glukomannan verzuckert.

Diese Flüssigkeit wurde mit Bleikarbonat neutralisiert und wie vorher behandelt. 1 ccm der entsprechenden Lösung verbrauchte 5,60 ccm Kaliumpermanganatlösung = 28,33 mg Cu = 56,66 mg Zucker als Glukose = 5,666 gr Zucker in 100 ccm.

Mannosebestimmung durch Feststellung des Drehungsvermögens

Bei 20°C. in 100 mm Rohr betrug das Drehungsvermögen (+) 1,55 Grad. Aus der w. o. gegebenen Gleichung ergeben sich für a = 5,666, b = 1,55, so hat man

$$x = \frac{(13{,}3662 \times 1{,}55) - (1{,}9046 \times 5{,}666)}{5{,}1128} = 1{,}941 \text{ gr Glukose und } 5{,}666 - 1{,}941 = 3{,}725 \text{ gr Mannose.}$$

Mannosebestimmung durch Mannosephenylhydrazon

5 ccm dieser Lösung ergaben:

Gebrauchtes Phenylhydrazin	Gefundenes Mannosephenylhydrazon	Entsprechende Mannose
	gr	gr
* 1,2-Mol	0,2006	0,1337
1,2-Mol	0,2592	0,1729
3-Mol	0,2751	0,1834
3-Mol	0,2774	0,1849
5-Mol	0,2833	0,1889
5-Mol	0,2848	0,1899

Der Schmelzpunkt dieses Mannosephenylhydrazons betrug in allen Fällen 197°C.

III. KAPITEL

ACETYLIERUNG DES GLUKOMANNANS

Da in dem Glukomannan auf 6 C-Atome drei freie, alkoholische Hydroxylgruppen vorkommen,—ähnlich wie bei Cellulose, Lichenin[34], Stärke und Xylan[35],—auch die Triester, also die "Glukomannotriacetate" die höchsten Veresterungsstufen darstellen können.

$$[C_6H_7O_2\ (OCOCH_3)_3]_x$$

Zu erfolgreicher Acetylierung der Kohlenhydrate verwendet man Essigsäurederivate, besonders Essigsäureanhydrid bei Gegenwart verschiedener Katalysatoren, z. B. Zinkchlorid, Schwefelsäure u. a. m.

PATTERSON[19] stellte durch Erhitzung von Tagua-Palm-Mannan nach

* Sieh S. 296.

34 P. KARRER und B. JOOS, Biochem. Ztschr. *136*. 533 (1923).

35 COUNCLER und BADER, Chem. Ztg. *16*. 1720 (1892); BADER, ebenda *19*. 55 u. 78 V (1895); S. KOMATSU und K. KASHIMA, Mem. Coll. Sci. Kioto Imp. Univ. Vol. V No. *5* (1922); E. HEUSER und P. SCHLASSER, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. *56*. 392 (1923)

19 l. cit.

BARNETT's Verfahren das Triacetat dar, das folgende Eigenschaften zeigt:

Schmelzpunkt	128-145°C.
$[\alpha]$	(−) 3° (in Chloroform)

S. MIYAKE[25] hat durch Einwirkung von verschiedenen Acetylierungsmitteln auf Konjakmannan (Fruktoglukomannan) das Reaktionsprodukt mit 62,95−64,11 % Essigsäure, 197-221°C Schmelzpunkt und $[\alpha]_D = -35,°52$ erhalten. Durch Acetylierung des Konjakmannans (mit Alkohol dargestellt) mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid entstand ein Produkt, dessen Essigsäuregehalt 62,08 %, $[\alpha]_D^{10} = -13°,3$[36] in Aceton. Aber nach der Darstellung sind diese Mannane von Konjak sehr wahrscheinlich nicht einheitlich, sondern setzten sich noch aus verschiedenen Mannanen zusammen.

Zur Acetylierung des Glukomannans verwendeten wir Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Pyridin, Zinnchlorid und Zinkchlorid. Die folgende Tabelle enthält die Werte der nach verschiedener Acetylierung erhaltenen Produkte:

Katalysator	Schmelzpunkt	Essigsäure
Pyridin	218−226°C.	31,50 %
Zinnchlorid	210−220°C.	59,79−64,20 %
Zinkchlorid	180−190°C	62,68 %

Wenn Pyridin als Katalysator verwendet wurde, so war das entstehende Produkt hauptsächlich ein Glukomannomonoacetat (Essigsäure 29,41 %). Wenn mit Zinnchlorid und Zinkchlorid acetyliert wurde, so enthielt es im wesentlichen ein Triacetat (Essigsäure 62,50 %). Die Schmelzpunkte der Ester waren sehr unscharf und weit schwankender.

Betr. der Veresterung kann die Frage aufkommen, warum es zur Acetylierung der polymeren Kohlenhydrate immer der Anwesenheit von Katalysatoren bedarf. Die Wirkung dieser Reaktionsbeschleuniger kann man sich verschieden vorstellen: als katalytische (indem sich etwa reaktionsfähige Zwischenprodukte bilden), als eine auf die Cellulose quellungsfördernde, das Micellargefüge lockernde und damit den Dis-

25 l. cit.

36 T. OTSUKI, Journ. Chem. Soc. Japan 49. 321 (1928).

peritätsgrad erhöhende, oder endlich als ein hydrolysierende, spaltende. Eine ausgezeichnete Verbesserung in der Acetylierung wegen dieser eintretenden Zersetzung wird durch die Verwendung von Sulfurylchlorid als Katalysator erzielt. Wenn man ein Gemisch von Chlor und Schwefeldioxyd benutzt, so erhält man Ester, die in ihrer Grundzusammensetzung nur sehr wenig—bei diesen Verfahren ist die Bildung von Abbauprodukten nicht ausgeschlossen—verändert sind.

In einem Falle wurden die Mischung von Eisessig und Essigsäureanhydrid, das 0,84 % Chlor und 6,08 % Schwefeldioxyd enthielt, auf dem Wasserbade erhitzt. Es wurde allmählich gelatinös und nach 5 Minuten langer Erhitzung wurde Alkohol hinzugefügt, dann der Ester mit Chloroform und mit Petroleumäther als ein weisser, feiner Niederschlag abgeschieden. Das Produkt enthielt 60,77 % Essigsäure und hatte einen Schmelzpunkt von 170-187°C. Wenn Essigsäureanhydrid anstatt Eisessig verwendet wurde, der Prozentsatz von Chlor und Schwefeldioxyd verschieden war und bei Zimmertemperatur 1-3 Stunden lang geschüttelt wurde, erhielt man fast die gleichen Produkte:

	Essigsäure	Schmelzpunkt
Verfahren-B	63,65 %	185—194°C.
Verfahren-B	60,33 %	188—195°C.
Verfahren-C	63,30 %	176—187°C.

Je nach dem Mengenverhältnis der zugesetzten Acetylierungsmittel erhielt man eine verschiedenhohe Ausbeute. Es bedarf der Durchführung einer grossen Anzahl von Versuchen, um die besten Bedingungen festzustellen.

Es wurde weiter versucht, die Triester möglichst einheitlich durch Ausscheidung mit Chloroform und Petroleumäther zu trennen. Durch mehrmaliges Umlösen liess sich der Schmelzpunkt auf 187°C. bis 190°C. bringen, dabei 174-180°C. fing es an zu sintern. Es ist wenig niedriger als bei Fruktoglukomannan (197-221°C.). Die Präparate lösen sich leicht in Chloroform mit Alkohol, Aceton, Bromoform, aber nicht in Wasser, Aether, Alkohol, Benzol und Petroleumäther.

Das spezifische optische Drehungsvermögen des Esters (in 1:9 Alkohol-Chloroform) ist $[\alpha]_D^{15} = -21°,5$.

Die von PATTERSON[19], MIYAKE[25] und OTSUKI[36] angegebenen Werte für verschiedenen Mannane liegen zwischen -3° und -35°,52.

Verfasser		Lösungsmittel	
PATTERSON	Triacetylmannan	Chloroform	$[\alpha] = -3°$
MIYAKE	Triacetylfruktoglukomannan	Chloroform	$[\alpha] = -35°,52$
OTSUKI	Triacetylglukomannan	Aceton	$[\alpha]_D^{10} = -13°,3$
NISHIDA	Triacetylglukomannan	Alkohol + Chloroform (1:9)	$[\alpha]_D^{15} = -21°,5$

Triacetylester wurde vakuumtrocknen analysiert und gab folgende Zahlen:

	Gefunden: I	Gefunden: II	Berechnet für: $[C_6H_7O_2\ (OCOCH_3)_3]_x$
C	50,01	50,30	49,98
H	6,32	6,79	5,60

Als Molekulargewicht fanden wir, durch Gefrierpunktserniedrigung der bromoformigen Lösung, die Zahlen 2299 und 2382; aus den Formeln $[C_6H_7O_2\ (OCOCH_3)_3]_9$ und $[C_6H_7O_2\ (OCOCH_3)_3]_6$ berechnen sich die Molekulargewichte 2592 und 1782. Die Wahrscheinlichkeit spricht für die Formel $[C_6H_7O_2\ (OCOCH_3)_3]_9$.

EXPERIMENTELLES

(I) *Acetylierung mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Pyridin*

3,5 gr. Glukomannan wurden mit 70 gr Essigsäureanhydrid in einem Kolben gemischt und dazu 3 gr Pyridin mit 15 ccm Eisessig hinzugefügt. Die Mischung wurde auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler ca. 5 Minuten erhitzt und in absoluten Alkohol gegossen, wobei das alkoholunlösliche Acetat als feiner, weisser flockiger Niederschlag ausfiel. Die Temperaturerhöhung und die Reaktionswärme wurden durch Kühlen mit Eis beseitigt. Nun wurde abgesogen und gründlich mit Alkohol ausgewaschen. Das Produkt wurde mit Chloroform gelöst, abfiltriert

19 l. cit.
25 l. cit.
36 l. cit.

und dann mit Petroleumäther ausgeschieden, filtriert, ausgewaschen und nochmals mit Chloroform gereinigt und getrocknet. Aus 3,5 gr Glukomannan wurden 0,8 gr (Ausbeute 23 %) von folgenden Eigenschaften gewonnen:

Schmelzpunkt 218-226°C. Essigsäure 31,50 %
(Theoretischer Wert 29,41 % als Monoacetat)

Zur Bestimmung der Essigsäure wurden 0,29 gr Acetat mit 75 ccm N/2- Schwefelsäure auf dem Wasserbade 10 Stunden erhitzt und mit normal NaOH - Lösung zurücktitriert.

(II) *Acetylierung mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Zinnchlorid*

Durch Erhitzung mit 30 gr Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von 4 gr Zinnchlorid auf Wasserbade während 5 Minuten wurde das Glukomannan (2 gr) acetyliert. Man gewinnt daraus durch Alkohol ein weisses Rohacetat, das durch Chloroform und Petroleumäther wie vorher vielmals gereinigt wurde. Aus 2 gr und 4 gr lufttrockenem Glukomannan wurden 2,15 gr (I) und 4,7 gr (II) wasserfreies Acetat erhalten (Ausbeute 107,5 % und 117,5 %).

	I	II
Schmelzpunkt	210-220°C	210-217°C.
Essigsäure	59,79 %	64.20 %

(Theoretischer Wert 62,50 % als Triacetat)

Die Essigsäurebestimmung wurde in dem Acetat durch Verseifen mit Aceton und mit Normal-Natronlauge ausgeführt.

(III) *Acetylierung mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Zinkchlorid*

4 gr Glukommannan wurden mit 30 gr Essigsäureanhydrid und 4 gr Zinkchlorid wie vorher behandelt und gereinigt.

Schmelzpunkt 180-190°C. Essigsäure 62,68 %

Die Essigsäure wurde nach der Vorschrift von OST[37] durch Verseifen des Acetats mit 50 % iger Schwefelsäure und Destillation im Wasserdampfstrom bestimmt.

37 Ztscher. f. angew. Chem. 19. 995 (1906)

(IV) *Acetylierung mit Essigsäureanhydrid durch die Verwendung von Sulfurylchlorid als Katalysator*

Verfahren-A. 3 gr Glukomannan wurden mit 20 gr Eisessig über gegossen und dann 40 ccm Essigsäureanhydrid, das 0,84 % Chlor und 10 ccm Essigsäureanhydrid, das 6,08 % Schwefeldioxyd enthielt, hinzugefügt. Die Mischung wurde auf dem Wasserbade 5 Minuten lang erwärmt, so entstand eine klare Lösung, aus der Ester mit Wasser isoliert werden konnte. Das Produkt wurde mit Chloroform getrennt und mit Petroleumäther ausgefällt, dann getrocknet.

Schmelzpunkt 176-187°C. Essigsäure 60,77 %

Die Essigsäurebestimmung wurde hier ebenso wie auch in den folgenden Versuchen wie vorher nach OST ausgeführt.

Verfahren-B. In diesem Falle wurden 3 gr Glukomannan mit 30 ccm Essigsäureanhydrid und 14 ccm Essigsäureanhydrid, das 0,66 % Chlor und das gleiche Volum Anhydrid, das 6,08 % Schwefeldioxyd enthielt, hinzugefügt und die Mischung 30 Minuten lang bei 20°C. durch die Schüttelmaschine gut geschüttelt und isoliert. Nach 2 Mal wiederholter Acetylierung wurde der Ester wie gewöhnlich mit Wasser abgeschieden. Hierdurch erhielten wir dem Ester in Gestalt eines weissen, feinen Niederschlages und Breis; dann wurden die Produkte wie vorher gereinigt und getrocknet.

	Essigsäure	Schmelzpunkt
Acetat aus Brei	63,65 %	185-194°C.
Acetat aus feinen Niederschlage	60,33 %	188-195°C.

Verfahren-C. 5 gr Glukomannan wurden wie vorher mit 32 gr Essigsäureanhydrid, 27 ccm Essigsäureanhydrid, das 2,65 % Chlor und 9 ccm Anhydrid, das 8,4 % Schwefeldioxyd enthielt, 1 Stunde lang geschüttelt, dann wieder das Rohacetat mit den Reagentien in gleichen Volumverhältnis 30 Minuten lang acetyliert. Die Ausbeute betrug 3,7 gr also 74 % und zeigte die folgenden Eigenschaften:

Schmelzpunkt 176-187°C Essigsäure 63,30 %.

Versuche zur Reinigung des Triacetats führten trotz eingehender Untersuchungen zu keinem konstanten Schmelzpunkt:

Bei 174-180°C. fing das Triacetat an zu sintern und ging bei etwa 187-190°C. unter Verfärbung in Zersetzung über.

Reinigung	Schmelzpunkt	Reinigung	Schmelzpunkt
1 Mal	176—187°C.	4 Mal	177—182°C.
2 Mal	174—185°C.	5 Mal	180—187°C.
3 Mal	180—190°C.		

Elementaranalyse

Die Verbrennung des Triacetats ergab die folgenden Wert:

1) 4,781 mg Substanz gaben 8,767 mg CO_2 und 2,721 mg H_2O, entsprechend 50,01 % C und 6,32 % H.
2) 5,579 mg Substanz gaben 10,290 mg CO_2 und 3,380 mg H_2O, entsprechend 50,30 % C und 6,79 % H.

Berechnet für Triacetylglukomannan, C = 49,98 %, H = 5,60 %.

Spezifische Drehung

Das spezifische Drehungsvermögen wurde in Alkoholchloroformlösung (1 : 9) mit dem LANDOL-LIPPICH'schen Polarimeter bestimmt:

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{12,236 \times (-0,25)}{0,5 \times 1,4226 \times 0,2003} = (-)21°,5.$$

Molekulargewicht

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der kryoskopischen Methode von BECKMANN ausgeführt, wobei Bromoform als Lösungsmittel diente.

	I	II
Angewandte Menge Glukomannotriacetat	0,9163 gr	0,8595 gr
Bromoformmenge	32,2582 gr	33,7286 gr
Gefrierpunktserniedrigung Δ . . .	0,178°	0,154°

$$M = \frac{144 \times 100 \times 0,9163}{32,2582 \times 0,178} = 2299$$

$$M = \frac{144 \times 100 \times 0,8595}{33,7286 \times 0,154} = 2383$$

IV. KAPITEL

ACETOLYSE DES GLUKOMANNANS

Aus den Ergebnissen der Hydrolyse mit Salz- und Schwefelsäure

geht also hervor, dass das Glukomannan ein Mannose- und Glukosederivat (2 : 1) ist, darüber hinaus haben wir eine Reihe neuartiger Umsetzungsprodukte durch Acetolyse zu Tage fördern können. Aus dieser Klarstellung kommen wir der Frage der Stellung der Mannose und der Glukose in dem Glukomannan bedeutend näher.

Wir haben die Acetolyse des Glukomannans in der Wärme und in der Kälte mit einem Gemisch aus Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure nach SKRAUP und KOENIG[38] ausgeführt. Dabei fiel kein flockiges Produkt aus, das war wahrscheinlich in der Hitze über das Zwischenprodukt zum Hexoseacetat abgebaut worden. Wir haben uns bemüht diese Umsetzung so zu vermindern und durch geeignete Versuchsbedingungen die Acetolyse so zu leiten, dass eine möglichst gute Ausbeute des Zwischenproduktes gewonnen wurde. Mit Essigsäureanhydrid, Eisessig und konz. Schwefelsäure in der Kälte[39] war die Ausbeute eine bessere und die Reinigung des erhaltenen Produktes leichter durchführbar.

5-10 gr Glukomannan wurden in einer Stöpselflasche mit einem abgekühlten Gemisch von 20-25 gr Essigsäureanhydrid, 18-46 gr Eisessig und 1,6-4 gr konz. Schwefelsäure übergegossen, dabei bei erhöhter Temperatur mit Eis gekühlt wurde. Die Lösung wurde im Zimmer bei 23-26°,5 C. oder im Wärmeschrank bei 22-23°C. während 8-20 Tagen lang unter öfterem Umschütteln aufbewahrt, danach der flockige Niederschlag vollständig säurefrei mit Wasser ausgewaschen. Darauf wurde das Rohacetat mehrere Male mit kaltem Alkohol ausgezogen, wobei das hochmolekulare Acetat unlöslich, aber sich in warmem Alkohol als leicht löslich erwies. Nach Abdampfen wurde das Acetat als schneeweisses Pulver dargestellt. Die Ausbeute ist aus folgender Tabelle ersichtlich.

Nr.	Glukomannan	Essigsäureanhydrid	Eisessig	Schwefelsäure	Temperature	Reaktionsdauer	Rohacetat	Ausbeute	Rohacetat in Proz. d. Th.
	gr	gr	gr	gr		Tage	gr	%	%
1	5	20	18,4	1,6	22—23°C.	10	4,9	98	49
2	5	25	24,0	2,0	22—23°C.	10	3,5+(1,4) 5,9	118	59
3	5	25	23,0	2,0	23°C.	8	5,6 3,6+(2,0)	112	56

[38] Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. *34*. 1115 (1901); Monath. f. Chem. *22*. 1011 (1901).

[39] H. OST und G. KNOTH, Cell. *3*. 25 (1922).

4	5	30 ccm	28 ccm	2 ccm	23°C.	8	5,6	112	56
5	5	25	24,0	2,0	23–26°,5C.	12	5,4	108	54
6	8	40	37,0	3,2	22–23°C.	15	9,1	114	57
7	8	40	37,0	3,2	22–26°,5C.	20	9,4	118	59
8	8	40	37,0	3,2	22–26°,5C.	20	10,6	133	67
9	10	50	46,0	4,0	23°C.	19	10,9	109	55
10	10	50	46,0	4,0	23°C.	19	11,7	117	59
11	12 (Trihexose-acetat)	60	55,2	4,8	23°C.	7	8,2	68	68
12	8,5 (Triacetyl-gluko-mannan)	42,5	39,1	3,4	23°C.	10	5,8	68	61

Aus der obigen Tabelle geht die Ausbeute je nach den Variationen der Versuchsbedingungen hervor, sie betrug von 98 % bis 133 %. Die maximale Ausbeute an Rohacetat geht aus diesen Versuchen mit ca. 67 % d. Theorie, entsprechend ca. 72 % d. Theorie für absolutes trockenes Glukomannan, hervor.

Das folgende Verhältnis der Reagentien wurde als zweckmässig gefunden.

8 gr Glukomannan
40 gr Essigsäureanhydrid
46 gr Eisessig
4 gr konz. Schwefelsäure

Die Reaktionsdauer bei Zimmertemperatur (22-26,°5 C.) oder in dem Schrank (23°C.) wurde mit etwa 15-20 Tagen als die günstigste gefunden.

Das Rohacetat war hauptsächlich in kaltem Alkohol löslich, aber ein Teil von Nr. 1 und Nr. 3 war unlöslich. Versuche zur Trennung und Reinigung des Rohacetates wurden in dieser Hinsicht (Löslichkeit) durchgeführt, alle Bemühungen seiner Isolierung aber blieben erfolglos.

Der Schmelzpunkt schwankte also zwischen 88-95°C. und 110-120°C., bei dem unlöslichen Teil erhöhte er sich auf 131-140°C bis 145-149°C. und war etwas schwankend. Das Produkt fing zuerst an zu sintern, bei 3-5° unter dem Endpunkte, ging es hauptsächlich in die Schmelze über und wurde schliesslich unter Verfärbung zersetzt.

Löslich in kaltem Alkohol				Unlöslich in kaltem Alkohol			
Nr.	Wiederholte Reinigung	Schmelzpunkt C.	Essigsäure %	Nr.	Wiederholte Reinigung	Schmelzpunkt C.	Essigsäuse %
1		94–105°	—	1		145–149°	
1	vielmal	107–115°	65,38	1	1-mal	145–149°	
				1	2-mal	145–149°	62,26
2	1-mal	120–125°					
2	2-mal	127–125°					
2	4-mal	108–116°	67,73				
3		109–115°		3		131–140°	
	2-mal	110–115°	67,69	3	2-mal	131–140°	63,61
4		110–118°					
	2-mal	108–115°	65,04				
5	vielmal	110–120°	68,31				
6	„	107–116°	69,27				
7	„	100–110°	70,64				
8	„	88–95°	70,61				
9	„	90–100°	70,23				
10	„	103–115°	69,71				

Der Essigsäuregehalt schwankte zwischen 65,04 % und 70,64 % im löslichen Teil, zwischen 62,26 % und 63,61 % im unlöslichen Teil. Es ist bemerkenswert, dass in dem Alkohol unlöslichen Teil, d.h. in dem durch der Acetolyse bei geringer Reaktionsdauer (8-10 Tagen) gewonnenen Produkte der Essigsäuregehalt ein niedriger ist. Es bedeutet daher diese Schwankung zunächst einen Beweis dafür, dass in diesen Produkten ein hochmolekulares Acetat vorhanden ist. Bei der ersten Einwirkung des Acetolysemittels auf das Glukomannan hat die Veresterung zu Acetylglukomannan stattgefunden, dann wurde es über hochmolekulare Acetate zu Glukose- und Mannosepentaacetat umgewandelt, wie das folgende Schema zeigt:

Glukomannan ⟶ Triacetylglukomannan (Essigsäure 62,50 %) ⟶ Hochmolekulare Acetate des Glukomannans (Zwischenprodukt) ⟶ Hendekaacetylglukomannotrihexose (Essigsäure 68,29 %) ⟶ Octaacetyl-

mannobiose oder Octaacetylglukomannobiose (Essigsäure 70,80 %)⟶ Pentaacetyl-mannose und -glukose (Essigsäure 76,92 %).

Die Acetate aus Nr. 1-A, Nr. 1-B, Nr. 2, Nr. 3-A, Nr. 3-B und Nr. 4 waren Gemische von Triacetylglukomannan, hochmolekularen Acetaten des Glukomannans und Hendekaacetylglukomannotrihexose. Die Acetate aus Nr. 5—Nr. 10 stimmten mit der Hendekaacetylglukomannotrihexose überein, dass darin bereits kleine Mengen Octaacetylbiose und Pentaacetylhexose enthalten waren.

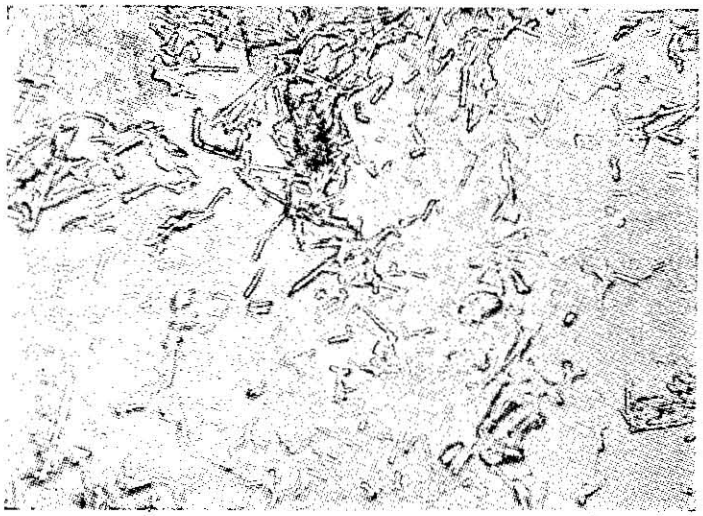
Die Verbrennung der Acetate aus Nr. 1, Nr. 3 und Nr. 4 ergab die folgenden Werte:

Löslich in kaltem Alkohol			Unlöslich in kaltem Alkohol		
Nr.	C %	H %	Nr.	C %	H %
1	48,70	5,50	1	48,70	6,08
1	48,67	5,63	1	48,46	6,11
3	48,04	5,89			
3	48,33	5,74			
4	48,90	5,77			
4	48,56	5,94			

Berechnet für Triacetylglukomannan $[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_x$
C = 49,98 % H = 5,60 %
„ „ Hendekaacetyltrihexose $[C_{18}H_{21}O_5(OCOCH_3)_{11}]$
C = 49,67 % H = 5,63 %
„ „ Octaacetylbiose $[C_{12}H_{14}O_5(OCOCH_3)_8]$
C = 49,56 % H = 5,65 %
„ „ Pentaacetylhexose $[C_6H_7O(OCOCH_3)_5]$
C = 49,23 % H = 5,69 %

Das Acetat aus Nr. 7 löste sich in weniger kaltem Alkohol nach vielmaligem Ausziehen mit heissem Wasser teilweise auf. Der zurückbleibende Sirup gab nach mehrmaligem Umfällen die Kristalle von Hendekaacetylglukomannotrihexose, die 69,78 % Essigsäure enthalten, und bei denen $[\alpha]_D^{20} = +15°,1$ ist. Sie besitzen weisse Wetzsteinform, wie aus Figur I ersichtlich ist, fangen bei 90-93°C. an zu sintern

Fig. I.



und schmelzen bei 108-110°C. unter Bräunung und Zersetzung. Die Elementaranalyse erbrachte den Beweis dafür, dass es sich bei den Kristallen um Hendekaacetylglukomannotrihexose handelt:

	Gefunden:		Berechnet für:
	I	II	$C_{40}H_{54}O_{27}$
C	49,65 %	49,38 %	49,67 %
H	5,72 %	5,77 %	5,63 %

Das Molekulargewicht wurde durch Gefrierpunktserniedrigung der benzoligen Lösung ausgeführt, und die Zahl war 924 und 1014; aus den Formeln $[C_{18}H_{21}O_5\ (OCOCH_3)_{11}]$ und $[C_{12}H_{14}O_3\ (OCOCH_3)_8]$ berechnet sich das Molekulargewicht auf 966 und 678. Da das gefundene Molekulargewicht ein wenig zur Hendekaacetylglukomannotrihexose überstimmte, ist anzunehmen, dass die Kristalle wahrscheinlich noch kleine Mengen nieder- oder hochmolekularen Acetate enthielten.

Wenn auch die Löslichkeit der Acetate nur wenig Unterschiede zeigt, so ist doch die Durchführung der Trennung sehr schwierig. Viel besser kommt man zum Ziel, wenn man mit Aether bis zur Erschöpfung auszieht. Bei ständiger Extrahierung klebte das Acetat als klumpige Masse zusammen, diese wurde herausgenommen, dann pulverisiert, wieder von neuem mit Aether ausgezogen. Es wurde nach mehrmaligem

Ausziehen (14-60 Tagen) mit Alkohol als der Kristall (Figur 1) von folgenden Eigenschaften erhalten:

Das ätherlösliche Acetat

Nr.	Schmelzpunkt C.	Essigsäure %	$[\alpha]_D^{20}$ in Chloroform	$[\alpha]_D^{20}$ in Benzol	Molekulargewicht
9-A	85—100°	70,84	+18°,9	+5°,2	919 941
10-A	100—105°	70,51	+17°,3	+4°,6	947

Das ätherunlösliche Acetat

Nr.	Schmelzpunkt C.	Essigsäure %	$[\alpha]_D^{20}$ in Chroloform	Molekular gewicht
9-B	98—105°	69,82	+15°,5	948
10-B	105—115°	68,69	+10°,8	1134

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dass der ätherlösliche Teil viele Acetylgruppen aufnimmt und zwar rund 70,7 %, darin wahrscheinlich Hexoseacetat vorhanden ist. Der Schmelzpunkt von dem ätherlöslichen Acetate war niedriger als der des ätherunlöslichen Teiles. Das Drehungsvermögen war in Chloroform erhöht und nach der Ausziehung mit Aether zeigte das Produkt ein höheres spezifisches Drehungsvermögen. Das gefundene Molekulargewicht bei Nr. 9-A, Nr. 10-A und Nr. 9-B stimmt an besten mit der Formel $[C_{18}H_{21}O_5(OCOCH_3)_{11}]$ überein.

Aus diesem Wege liess sich die erfolgreiche Isolierung (1-2 Monaten lang) bei Nr. 11 und Nr. 12 wiederholen. Die Konstanten ergaben:

Das ätherlösliche Acetat

Nr.	Schmelzpunkt C.	Essigsäure %	$[\alpha]_D^{20}$ in Chloroform	Molekulargewicht
11-A	98—105°	69,92	17°,9	979
12-A	95—102°	70,77	19°,7	986

Das ätherunlösliche Acetat

Nr.	Schmelzpunkt C.	Essigsäure %	$[\alpha]_D^{20}$ in Benzol	Molekular-gewicht
11-B	102—115°	68,76	12°,3	1413
12-B	123—128°	—	3°,7	1552

Eine Reihe von Versuchen der Trennung wurde weiter fortgeführt, wobei Pentaacetylhexose durch die wiederholte Ausziehung mit heissem Wasser abgetrennt wurde. Schliesslich hat die Abtrennung der Einheiten durch vielmalige fraktionierte Ausscheidung mit 50 % igem Methylalkohol nur ergeben, dass die Hendekaacetylglukomannotrihexose löslich ist, und durch langsames Abkühlen auf 5—0°C isolieren werden kann. Schmelzpunkt: 95 110°C., $[\alpha]_D^{20}$ in Chloroform + 18°, in Benzol + 6°. Es löst sich in Chloroform, Bromoform, Methyl- und Aethylalkohol, ziemlich schwer in Aether und nicht in Wasser und Petroleumäther.

Die Verseifung wurde mit Barytwasser unter fortwährendem Schütteln bei 30°C. ausgeführt. Nach etwa 6 Stunden wurde das Baryt mit Schwefelsäure quantitativ entfernt und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeengt. Nach langem Stehen im Exsiccator stellte sich keine Ausscheidung von Kristallen der Glukomannotrihexose ein, die aber bei Zusatz von Alkohol als weisses Pulver ausfiel, in dem noch ein Spur Barium zurückgeblieben war. Schmelzpunkt: 118-120°C. unter Sintern, etwa 175°C. unter starkem Aufschäumen, 182°C. unter Zersetzung mit Braunverfärbung.

Die Darstellung der reinen Glukomannotrihexose aus Acetat gelang nur mit absolutem methylalkoholischem Ammoniak, in dem das Acetat wurde bei 0°C. ausgelöst. Die Mischung wurde 20 Stunden lang im Eisschrank aufbewahrt, dann im Vakuum eingedampft und mit absolutem Methylalkohol ausgezogen. Der Methylalkoholauszug kristallisierte nach dem Zusatz von Aether am Wande der Schale. Die erhaltene Glukomannotrihexose zeigte unter dem Mikroskope die in nachstehender Figur II-A aufgeführte nadelige Form.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol und Aether zeigte die Glukomannotrihexose den Schmelzpunkt 216,5-217°C., unter Sintern von 206°C., $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser — 16°,4.

Fig. II-A

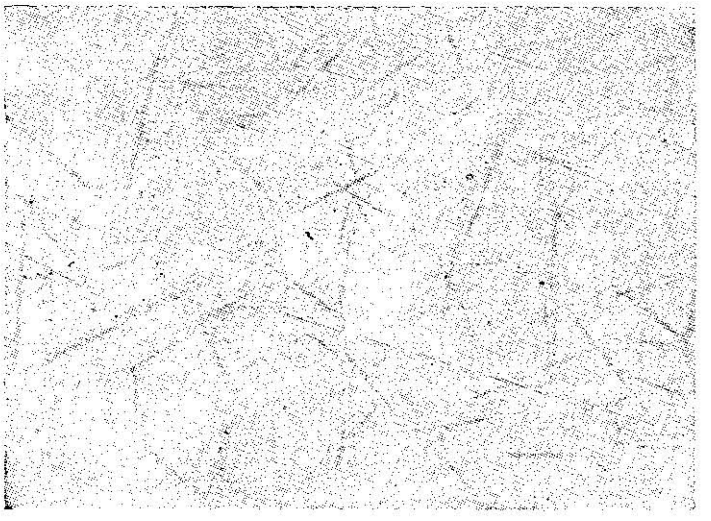
Die Mikroelementaranalyse ergab:

	Gefunden:		Berechnet für: $C_{18}H_{32}O_{16}$
C	42,38 %	42,64 %	42,83 %
H	6,94 %	6,94 %	6,40 %

Das Molekulargewicht fand sich durch Gefrierpunktserniedrigung der wässerigen Lösung, welche Zahl 513 betrug, entsprechend der Formel $C_{18}H_{32}O_{16}=504$. Der Mutterlaugerückstand nach Zusatz von Aether wurde als Glukomannotrihexose abgeschieden, davon ein Anteil als nadelige Kristalle und andere Anteile als weisses Pulver dargestellt wurden. Der Schmelzpunkt der Kristalle war gleich gross wie der der Glukomannotrihexose (Fig. II-B).

Die Spaltung der Glukomannotrihexose mit 2 % iger Schwefelsäure hat ergeben, dass der Bestandteil der Glukomannotrihexose als Mannose- und Glukosederivate (2 : 1) in vollkommen gleicher Menge wie der des Glukomannans vorhanden ist. Dieses Ergebnis ist der Schlüssel zu dem Verhältnis der Glukomannankonstitution geworden.

Fig. II-B



Bestimmungsweise	Gefundene gesamte Zuckermenge als Glukose (a)	Gefundene Mannose-menge (b)	Glukose-menge (a)−(b)=(c)	Verhältnis (b):(c)
	gr	gr	gr	
Durch Drehungsvermögen	2,560	1,684	0,876	2 : 1
Durch Hydrazon	2,560	1,661	0,899	2 : 1
" "	2,560	1,673	0,887	2 : 1

Bei dem Versuche, der dieses Verhältnis klären sollte, hatte MAYEDA[23] auch das Zwischenprodukt durch enzymatische Wirkung einiger Mesentericusbakterien als ein Trisaccharid "Laevidulin" festgestellt. Es wurde nur weiss amorph erhalten und zeigte die spezifische Drehung $[\alpha]_D = -11°,55$ in wässeriger Lösung, aber es waren von ihm keine Kristalle oder kristallisierbare Derivate dargestellt worden. Es wurde neuerdings von T. OTUKI[36] als eine "Laevidulinose," $C_{18}H_{32}O_{16}$ $[\alpha]_D^{20} = +15°$ aufgefasst. Doch konnte bisher eine kristallisierbare Form nicht dargestellt werden. In einer Beziehung besteht zwischen der

[23] l. cit.
[36] l. cit.

spezifischen Drehung des Laevidulins und derjenigen der Laevidulinose und der kristallisierten Glukomannotrihexose eine vollkommene Analogie.

Hier war die Acetolyse schon über dem für Hendekaacetylglukomannotrihexose charakteristischen Zustand hinausgegangen und es waren darüber die zu sehr weit abgebauten Stoffe von kleinerem Molekulargewicht z. B. Bioseacetat, Hexoseacetat, abgespalten. Dabei konnte man zwei Arten Disaccharide gewinnen.

Disaccharid (A) war ein Mikrokristall, Schmelzpunkt 150-160°C., spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = +10°,5$. Das Molekulargewicht fand sich durch Gefrierpunktserniedrigung mit den Zahlen 396 und 375, die der Formel $C_{12}H_{22}O_{11} = 342$ entsprechen. Durch Hydrolyse mit 2 % iger Schwefelsäure lieferte es ein Mol Mannose und ein Mol Glukose wie folgt:

Bestimmungsweise	Gefundene gesamte Zuckermenge als Glukose (a)	Gefundene Mannosemenge (b)	Glukosemenge (a)−(b)=(c)	Verhältnis (b) : (c)
	gr	gr	gr	
Durch Drehungsvermögen	3,983	2,069	1,914	1 : 1
Durch Hydrazon	0,1992	0,1135	0,857	Ca. 1 : 1
„ „	0,1992	0,1117	0,875	Ca. 1 : 1

Disaccharid (B) gab ein warzenförmiges Kristall, das die folgenden Konstanten aufwies: $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser $-7°,9$, Molekulargewicht $= 324$. Der Schmelzpunkt war unscharf und lag 135-140°C. Die Zuckermenge wurde durch Hydrazonsbestimmung in folgendem Verhältnis ausgeführt:

	Gefundene Zuckermenge als Mannose nach BERTRAND (a)	Gefundene Mannosemenge durch Hydrazon (b)	$\frac{(b)}{(a)} \times 100$
	gr	gr	
1	0,0431	0,0369	86
2	0,0431	0,0395	92

Es liess sich in zwei Mol Mannose hydrolysieren, war also eine Mannobiose. Hierdurch waren die Präparate (A) und (B) nicht ein-

heitlich, aber es liess sich erfassen, dass die Acetolyse mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure über Trisaccharid- und 2 Arten Disaccharidacetat bis zu dem Mannose- und Glukoseacetat führt, daraus muss man sich das Glukomannanmolekül aus 2 Mol Mannoseresten und 1 Mol Glukoserest, wie folgende Schema zeigt, aufgebaut denken.

Glukomannan [2 Mol Mannose + 1 Mol Glukose]$_x$ $\xrightarrow{\text{Acetolyse}}$ Hendekaacetyl-

Smp. 95-110°C.
glukomannotrihexose [2 Mol Mannose + 1 Mol Glukose] $\xrightarrow{\text{Verseifung}}$
$[\alpha]_D^{20} = +18°$

Smp 217°C.
Glukomannotrihexose [2 Mol Mannose + 1 Mol Glukose] (Laevidulin
$[\alpha]_D^{20} = -16°$ oder Laevidulinose)

$\longrightarrow$ Disaccharide $\begin{cases} \text{(A) Smp. 150-160°C. Glukomannobiose } [\alpha]_D^{20} = +10°,5 \\ \text{(B) Smp. 125-140°C. Mannobiose } [\alpha]_D^{20} = -7°,9 \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} \text{Mannose} \\ \text{Glukose} \end{cases}$

Experimentelles

Acetolyse des Glukomannans

(1) 5 gr Glukomannan wurden in einer Stöpselflasche mit 20 gr Essigsäureanhydrid, 18,4 gr Eisessig und 1,6 gr konz. Schwefelsäure gemischt, dabei die Temperaturerhöhung und die Reaktionswärme durch Kühlen mit Eis beseitigt wurden. Nach ausreichender Kühlung das Reaktionsgemisch wurde es in einem Wärmeschrank von 22-23°C. gestellt und des öfteren durchgeschüttelt. Mit dem fortschreitenden Abbau wurde ständige Zunahme der Klarheit des Sirups beobachtet. Die Farbe des Reaktionsgemisches ging dabei von Gelb zu Dunkelbraun über. Nach 10 Tagen wurde die Flüssigkeit mit 1 Liter Wasser übergossen, wobei das wasserunlösliche Acetat als feiner, weisser, flockiger Niederschlag ausfiel. Dieses wurde filtriert, gründlich ausgewaschen, bis auf Kongorotzusatz keine Blaufärbung mehr festzustellen war. Das so erhaltene Rohacetat wurde in kaltem Alkohol gelöst (A), wobei ein geringer Teil unlöslich (B) war. Nach Abdampfen des Alkohols stellte

sich das Rohacetat (A) als ein weisses Pulver dar, dessen Ausbeute 3,5 gr betrug. Der Schmelzpunkt betrug 94-105°C. (bei 94 95°C. fing es an zu sintern, bei 100°C. schmolz der grösste Teil und bei 105-106°C ging er unter Verfärbung in Zersetzung über). Das Acetat wurde wieder in Alkohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt, dann ein weisser Niederschlag erhalten.

Schmelzpunkt 107-115°C. Essigsäure 65,36 %

Die Verbrennung des Acetats ergab folgende Werte:

7,414 mg Substanz gaben 13,236 mg CO_2 und 3,667 mg H_2O, entprechend 48,70 % C und 5,50 % H.

5.293 mg Substanz gaben 9,445 mg CO_2 und 2,680 mg H_2O, entsprechend 48,67 % C und 5,63 % H.

Das Rohacetat (B) wurde mit Alkohol im Sieden gelöst und in Wärme abfiltriert, dann als feiner, weisser Niederschlag ausgefällt, dabei die Ausbeute 1,4 gr betrug.

Schmelzpunkt	145-149°C.
Schmelzpunkt (nach 1-mal Reinigung) .	145-149°C.
Schmelzpunkt (nach 2-mal Reinigung) .	145-149°C.
Essigsäure	62,26 %.

5,647 mg Substanz gaben 10,084 mg CO_2 und 3,090 mg H_2O, entsprechend 48,70 % C und 6,08 % H.

5,027 mg Substanz gaben 8,931 mg CO_2 und 2,763 mg H_2O, entsprechend 48,46 % C und 6,11 % H.

(2) 5 gr Glukomannan wurden mit 25 gr Essigsäureanhydrid, 24 gr Eisessig und 2 gr konz. Schwefelsäure wie oben acetolysiert. Nach 10 Tagen wurden 5,9 gr eines weissen, feinen Pulvers gewonnen, das sich in kaltem Alkohol lösen liess.

Schmelzpunkt	120-125°C.
Schmelzpunkt (nach 1-mal Reinigung) .	117-125°C.
Schmelzpunkt (nach 2-mal Reinigung) .	108-116°C.
Essigsäure	67,73 %.

(3) 5 gr Glukomannan wurden mit 25 gr Essigsäureanhydrid, 23 gr Eisessig und 2 gr konz. Schwefelsäure bei 23°C. 8 Tage lang acetolysiert.

A) Löslich in kaltem Alkohol, Ausbeute = 3,6 gr

Schmelzpunkt	109-115°C.
Schmelzpunkt (nach 2-mal Reinigung) .	110-115°C.
Essigsäure	67,69 %.

5,296 mg Substanz gaben 9,329 mg CO_2 und 2,808 mg H_2O, entsprechend 48,04 % C und 5,89 % H.

5,863 mg Substanz gaben 10.499 mg CO_2 und 3,029 mg H_2O, entsprechend 48,33 % C und 5,74 % H.

B) Löslich in heissem Alkohol

Schmelzpunkt	131-140°C.
Schmelzpunkt (nach 2-mal Reinigung)	131-140°C.
Essigsäure	63,61 %

(4) 5 gr Glukomannan wurden mit 30 ccm Essigsäureanhydrid, 28 ccm Eisessig und 2 ccm konz. Schwefelsäure acetolysiert, dabei 8 Tage lang bei 22-23°C. stehen gelassen. Ausbeute = 5,6 gr. Es war löslich in kaltem Alkohol.

Schmelzpunkt	110-118°C.
Schmelzpunkt (nach 2-mal Reinigung)	108-115°C.
Essigsäure	65,04 %

6,788 mg Substanz gaben 12,199 mg CO_2 und 3,529 mg H_2O, entsprechend 48,90 % C und 5,77 % H.

5,685 mg Substanz gaben 10,330 mg CO_2 und 2,940 mg H_2O, entsprechend 49,56 % C und 5,94 % H.

(5) 5 gr Glukomannan wurden mit 25 gr Essigsäureanhydrid, 24 gr Eisessig und 2 gr konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (23-26°,5C.) 12 Tage lang acetolysiert. Das Rohacetat war löslich in kaltem Alkohol. Ausbeute = 5,4 gr.

Schmelzpunkt	110-120°C.
Essigsäure	68,31 %

(6) 8 gr Glukomannan wurden mit 40 gr Essigsäureanhydrid, 37 gr Eisessig und 3,2 gr konz. Schwefelsäure bei 22-23°C. 15 Tage lang acetolysiert. Das Acetat wurde in kaltem Alkohol gelöst. Ausbeute = 9,1 gr.

Schmelzpunkt	107-116°C.
Essigsäure	69,27 %

(7) 8 gr Glukomannan wurden mit den oben verwandten Reagentien bei Zimmertemperatur (21-26°,5C.) 20 Tage lang acetolysiert. Ausbeute = 9,4 gr, löslich in kaltem Alkohol.

Schmelzpunkt	100-110°C.
Essigsäure	70,64 %

(8) 8 gr Glukomannan wurden wie bei (7) acetolysiert. Ausbeute =10,6 gr, löslich in kaltem Alkochol.

Schmelzpunkt	88-95°C.
Essigsäure	70,61 %

Das Acetat wurde in Alkohol gelöst, dann auf dem Wasserbade eingedampft. Dem Sirup wurde zunächst zu der Abscheidung der Hendekaacetylglukomannotrihexose etwas Wasser zugesetzt. Das ausgefallene Acetat wurde abgesaugt, öfters mit Alkohol behandelt, dabei stellte die Hendekaacetylglukomannotrihexose ein Kristall dar (Figur I).

Schmelzpunkt	90-110°C.
Essigsäure	69,78 %

Spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = \frac{10,008 \times (+0,31)}{0,5 \times 1,406 \times 0,2914} = +15°,1$

0,1104 gr Substanz gaben 0,2010 gr CO_2 und 0,0564 gr H_2O, entsprechend 49,65 % C und 5,72 % H.

0,1447 gr Substanz gaben 0,2621 gr CO_2 und 0,0746 gr H_2O, entsprechend 49,38 % C und 5,77 % H.

Das Molekulargewicht wurde nach kryoskopischer Methode bestimmt, wobei Benzol als Lösungsmittel diente.

$$M = \frac{50,7 \times 100 \times 0,2934}{0,129 \times 11,3726} = 1014$$

$$M = \frac{50,7 \times 100 \times 0,4228}{0,196 \times 11,8412} = 924$$

(9) 10 gr Glukomannan wurden mit 50 gr Essigsäureanhydrid, 46 gr Eisessig und 4 gr konz. Schwefelsäure bei 23°C im Wärmeschrank 19 Tage lang acetolysiert. Man gewann das Acetat wie gewöhnlich. Ausbeute nach vielmaliger Ausscheidung=10,9 gr, löslich in kaltem Alkohol.

Schmelzpunkt	90-100°C.
Essigsäure	70,23 %

Nach vielmaliger Auskristallisierung wurde das Acetat in Soxhletapparat mit Aether ausgezogen. Das Acetat klebte sich dabei stark zusammen, deshalb es wiederholt herausgebracht werden musste. Dann wurde es im Vakuum getrocknet, wieder zerrieben und von neuem behandelt, was sehr mühsam und langwierig (10 Tage) war. Die

Aetherlösung im Extraktionskolben färbte sich wenig hellgelb, und schied sich als dicker Klumpen aus, der sich bald zu Boden setzte. Der Aether wurde abdestilliert, dann den ätherlösliche Anteil mit Alkohol herausgelöst und nach Eindampfen schieden sich schneeweisse Flocken aus. Ausbeute = 2,4 gr. Wir wiederholten dieses Umfällen zur Reindarstellung mit verdünntem Alkohol. Schliesslich wurde das Trihexoseacetat (A) kristallisiert und im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

Schmelzpunkt . . . . . 85-100°C.
Essigsäure . . . . . 70,84 %
Spezifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Chloroform} = \frac{7,5171 \times (+0,70)}{0,5 \times 1,4827 \times 0,3745} = +18°,9$$

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Benzol} = \frac{20,9649 \times (+0,15)}{1,0 \times 0,8950 \times 0,6776} = +5°,2$$

$$\text{Molekulargewicht } M = \frac{50,7 \times 100 \times 0,2964}{0,148 \times 11,0449} = 919$$

$$M = \frac{50,7 \times 100 \times 0,3812}{0,207 \times 9,9200} = 941$$

Das ätherunlösliche Acetat (B) wurde auch wie der ätherlösliche Teil umkristallisiert.

Schmelzpunkt . . . . . 98-105°C.
Essigsäure . . . . . 69,82 %
Spezifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Chloroform} = \frac{7,6481 \times (+0,57)}{0,5 \times 1,4918 \times 0,3810} = +15°,3$$

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Benzol} = \frac{10,0149 \times (+0,07)}{10, \times 0,8925 \times 0,3390} = +2°,3$$

$$\text{Molekulargewicht } M = \frac{50,7 \times 100 \times 0,3390}{0,181 \times 10,0149} = 948$$

(10) 10 gr Glukomannan wurden wie oben acetolysiert. Ausbeute = 11,7 gr, löslich in kaltem Alkohol.

Schmelzpunkt . . . . . 103-115°C.
Essigsäure . . . . . 69,71 %

Das Acetat wurde mit Aether extrahiert und wiederholt umkristallisiert.

Das ätherlösliche Acetat (A).

Schmelzpunkt . . . . . 100-105°C.

Essigsäure . . . . . 70,51 %

Spezifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Chloroform} = \frac{9{,}4359 \times (+0{,}50)}{0{,}5 \times 1{,}4843 \times 0{,}3675} = +17^\circ{,}3$$

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Benzol} = \frac{9{,}8446 \times (+0{,}10)}{1{,}0 \times 0{,}8914 \times 0{,}2391} = +4^\circ{,}6$$

$$\text{Molekulargewicht } M = \frac{50{,}7 \times 100 \times 0{,}2391}{0{,}130 \times 9{,}8446} = 947$$

Das ärtherunlösliche Acetat (B).

Schmelzpunkt . . . . . 105-115°C.

Essigsäure . . . . . 68,69 %

Spezifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Chloroform} = \frac{9{,}3559 \times (+0{,}42)}{0{,}5 \times 1{,}4758 \times 0{,}4934} = +10^\circ{,}8$$

$$\text{Molekulargewicht } M = \frac{50{,}7 \times 100 \times 0{,}4090}{0{,}171 \times 10{,}6942} = 1134$$

(11) 12 gr Acetat aus Nr. 4, Nr. 5, Nr. 6 und Nr. 7 wurden mit 60 gr Essigsäureanhydrid, 55,2 gr Eisessig und 4,8 gr konz. Schwefelsäure wie gewöhnlich bei 23°C. im Wärmeschrank 7 Tage lang acetolysiert. Ausbeute = 8,2 gr.

Das ätherlösliche Acetat (A). Ausbeute = 4,1 gr.

Schmelzpunkt . . . . . 98-105°C.

Essigsäure . . . . . 69,92 %

Spezifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Chloroform} = \frac{9{,}5972 \times (+0{,}57)}{0{,}5 \times 1{,}4834 \times 0{,}4105} = +17^\circ{,}9$$

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Benzol} = \frac{10{,}4924 \times (+0{,}19)}{1{,}0 \times 0{,}8956 \times 0{,}3525} = +6^\circ{,}3$$

$$\text{Molekulargewicht } M = \frac{50{,}7 \times 100 \times 0{,}3525}{0{,}174 \times 10{,}4924} = 979$$

Das ätherunlösliche Acetat (B). Ausbeute = 3,8 gr.

Schmelzpunkt . . . . . 102-115°C.

Essigsäure . . . . . 68,76 %

Spezifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Chloroform} = \frac{9,3536 \times (+0,47)}{0,5 \times 1,4788 \times 0,4853} = +12°,3$$

$$\text{Molekulargewicht } M = \frac{50,7 \times 100 \times 0,2266}{0,069 \times 11,7886} = 1413$$

(12) 8,5 gr Triacetylglukomannan wurden mit 42,5 gr Essigsäureanhydrid, 39,1 gr Eisessig und 3,4 gr konz. Schwefelsäure wie vorher bei 23°C. im Wärmeschrank 10 Tage lang acetolysiert. Ausbeute = 5.8 gr.

Das ätherlösliche Acetat (A). Ausbeute = 3,5 gr.

Schmelzpunkt . . . . . 95-102°C.

Essigsäure . . . . . 70,77 %

Spezifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Chloroform} = \frac{9,7648 \times (+0,56)}{0,5 \times 1,4836 \times 0,3741} = +19°,7$$

$$\text{Molekulargewicht } M = \frac{50,7 \times 100 \times 0,2234}{0,115 \times 9,9863} = 986$$

Das ätherunlösliche Acetat (B). Ausbeute = 1,6 gr.

Schmelzpunkt . . . . . 123-128°C.

Essigsäure . . . . . 68,99 %

Spezifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Chloroform} = \frac{9,5382 \times (+0,17)}{0,5 \times 1,4826 \times 0,4636} = +3°,7$$

$$\text{Molekulargewicht } M = \frac{50,7 \times 100 \times 0,3312}{0,092 \times 11,7576} = 1552$$

Fraktionierte Ausscheidung des Acetates mit heissem Wasser

2,3 gr Acetat aus Nr. 12-B wurden mit heissem Wasser ausgezogen, dabei klebte die Hendekaacetylglukomannotrihexose stark zusammen. Es wurde wiederholt herausgebracht, getrocknet, wieder zerrieben und von neuem extrahiert. Dabei wurde das Acetat mit heissem Wasser nur wenig ausgezogen. Das so erhaltene Acetat hat einen ähnlichen Schmelzpunkt (95-105°C.).

Fraktionierte Ausscheidung des Acetates mit 50 % igem Methylalkohol

6,3 gr Acetat aus Nr. 10 wurden in 200 ccm 50 % igen Methylalkohols bei 50°C. gelöst und durch langsame Abkühlung auf -10°C. in vier Fraktionen zerlegt.

I. Fraktion, die auf 5°-10°C. ausgefällt wurde.

Schmelzpunkt . . . . . 109-115°C.

Molekulargewicht $M = \frac{50,7 \times 100 \times 0,3290}{0,175 \times 10,3294} = 923$

II. Fraktion, die auf 5°- (−10°) C. ausgefällt wurde.

Schmelzpunkt . . . . . 108-114°C.

Molekulargewicht $M = \frac{50,7 \times 100 \times 0,3424}{0,151 \times 11,3155} = 1016$

III. Fraktion, die aus dem Filtrat der I. und II. Fraktion gefällt wurde.

Schmelzpunkt . . . . . 85-88°C.

Essigsäure . . . . . 71,36 %

Molekulargewicht $= \frac{50,7 \times 100 \times 0,3434}{0,188 \times 10,8014} = 857$

IV. Fraktion, die in Methylalkohol unlöslich war.

Schmelzpunkt . . . . . 114-119°C.

VERSEIFUNG DES ACETATES

(I) *Mit Barytlauge*

5 gr Hendekaacetylglukomannotrihexose wurden mit 1,5 facher N/2-Barytlauge in einer Stöpselflasche versetzt und das Gemisch 6 Stunden bei 30°C. in der Schüttelmaschine geschüttelt, dann filtriert. Das Filtrat wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge einer N/2-Schwefelsäure ausgefällt, wobei eine Spur Baryt in Lösung blieb. Zuletzt wurde das letzte Barium mit grosser Sorgfalt mit N/2-Schwefelsäure tropfenweise neutralisiert. Nach dem Filtrieren und Abdampfen des Wassers im Vakuum wurde es in absolutem Methylalkohol aufgelöst und mit Aether ausgefällt. Dann wurde auf noch etwa vorhandenes Barium wiederholt geprüft. Bei weiterer Reinigung wurde die grössere Menge der Glukomannotrihexose verbraucht, aber die Menge war immer geringer geworden und schliesslich erhielten wir ein schneeweisses Pulver, in dem nur noch eine Spur Barium vorhanden war.

(II) *Mit methylalkoholischem Ammoniak.*

10,78 gr und 9,93 gr Hendekaacetylglukomannotrihexose wurden mit je 187 ccm und 170 ccm absolutem Methylalkohol in einer Stöpselflasche gelöst, darin mit je 36 ccm und 33 ccm 3,4 % igen absoluten methylalkoholischen Ammoniaks unter Abkühlung mit Eis versetzt und das Gemisch im Eisschrank aufbewahrt. Wir wiederholten diesen Zusatz mit methylalkoholischem Ammoniak je nach 2 Stunden 2 Mal, bis das Reaktionsgemisch 1 % iges Ammoniak enthielt. Nach 20 Stunden wurde das Reaktionsprodukt im Vakuum eingedampft und mit Tierkohle entfärbt, doch blieb es hellgelb. Nach Abdampfen wurde das Produkt in Wasser gelöst und wieder mit Tierkohle entfärbt, bis die Lösung farblos geworden war. Die Lösung wurde im Vakuum entwässert und in absolutem Methylalkohol gelöst, dann nach Zusatz von Aether über Nacht stehen gelassen. Wenn das Verhältnis zwischen Methylalkohol und Aether geeignet war, setzten sich einige Kristalle von Glukomannotrihexose ab, welche in Form von Strahlen aggregierten und unter dem Mikroskop als nadelig erkannt wurden (Figur II-A). Nach mehrmaligem Umkristallisieren änderte sich der Schmelzpunkt nicht und zeigte 216,5-217°C. bei beginnender Sinterung von 206°C. Der Kristall ist in Wasser, in verdünntem Methyl- und Aethylalkohol leicht löslich, schwer in absolutem Alkohol und Aether.

Spezifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Wasser} = \frac{12,7882 \times (-0,30)}{1,0 \times 1,0043 \times 0,2330} = -16°,4$$

4,37 mg Substanz gaben 6,79 mg CO_2 und 2,71 mg H_2O, entsprechend 42,38 % C und 6,94 % H.

4,42 mg Substanz gaben 6,91 mg CO_2 und 2,74 mg H_2O, entsprschend 42,64 % C und 6,94 % H.

$$\text{Molekulargewicht } M = \frac{18,6 \times 100 \times 0,2330}{0,066 \times 12,7882} = 513$$

Aus der Mutterlauge wurde die Glukomannotrihexose auch mit Aether als weisser, flockiger Niederschlag ausgefällt, dieser stellte nach Austrocknung ein weisses Pulver dar. Der Niederschlag wurde mit wenigem Wasser ausgelöst und im Exsiccator über konz. Schwefelsäure stehen gelassen. Nach einigen Tagen begannen sich nadelige Kristalle an der Wand der Schale auszuscheiden und der Sirup senkte sich zu Boden. Die so erhaltenen Kristalle wurden nach mehrmaliger Umkristallisierung

mit ähnlichem Schmelzpunkt (216-217°C.) vereinigt (Figur II-B). Die Mutterlauge wurde mit Methylalkohol und Aether ausgefällt. Nach mehrmaliger Umfällung hat das weisse Pulver den Schmelzpunkt (150-160°C.) unter starkem Aufschäumen angenommen (Disaccharid A).

Spezifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Wasser} = \frac{13{,}2268 \times (+0{,}32)}{1{,}0 \times 1{,}0106 \times 0{,}3990} = +10^\circ{,}5$$

$$\text{Molekulargewicht } M = \frac{18{,}6 \times 100 \times 0{,}3990}{0{,}141 \times 13{,}2268} = 398$$

$$M = \frac{18{,}6 \times 100 \times 0{,}3080}{0{,}122 \times 12{,}8912} = 375$$

2,3 gr Acetat (Essigsäuregehalt 71,36 %) wurden mit absolutem methylalkoholischem Ammoniak, wie bei oben beschrieben, 20 Stunden verseift. Das Spaltprodukt wurde im Vakuum eingedickt und dann in Methylalkohol gelöst, schliesslich mit Tierkohle entfärbt. Nach Zusatz von Aether wurden Nadelkristalle (Schmelzpunkt 216,5-217°C.) abgeschieden. Die Mutterlauge wurde mit mehr Aether im Sodaexsiccator über Phosphorsäureanhydrid aufbewahrt. Nach einigen Tagen wurden die warzenförmige Kristalle an der Wand der Schale ausgeschieden. Bei 125-130°C. fangen diese an zu sintern und gingen bei 135-140°C. unter Verfärbung in Zersetzung über (Disaccharid B).

Spezifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Wasser} = \frac{12{,}0442 \times (-0{,}15)}{1{,}0 \times 1{,}0102 \times 0{,}2246} = -7^\circ{,}9$$

$$\text{Molekulargewicht } M = -\frac{18{,}6 \times 100 \times 0{,}2246}{0{,}107 \times 12{,}0442} = 324$$

HYDROLYSE DER GLUKOMANNOTRIHEXOSE

0,5 gr Glukomannotrihexose wurden mit 50 ccm 2 % iger Schwefelsäure während 11 Stunden siedend hydrolysiert. Die Lösung färbte sich hellbraun; es hatte sich dunkelbrauner Huminstoff abgeschieden. Dann wurde die Säure mit Bariumkarbonat neutralisiert und eingedampft. Der sirupartige Rückstand wurde mehrmals mit Alkohol vom bleibenden Baryt getrennt und verdampft. Der wässerige Sirup wurde mit Wasser auf etwa 13 ccm aufgefüllt. 1 ccm Lösung wurde nach BERTRAND mit 0,0256 gr Zucker als Glukose bestimmt.

Bei 20°C. und bei Anwendung eines 100 mm Rohres betrug die polarisierende Kraft (+) 0,70 Grad. Es ergibt sich die Gleichung:

$$x = \frac{(13,3662 \times b) - (1,9047 \times a)}{5,1128}$$ Gibt a = 2,56, b = 0,70, so hat man

$$x = \frac{(13,3662 \times 0,70) - (1,9047 \times 2,56)}{5,1128} = 0,876$$ gr Glukose und 2,56 − 0,876 = 1,684 gr Mannose.

5 ccm Zuckerlösung gaben 0,1246 und 0,1255 gr Mannosephenylhydrazon = 1,661 und 1,673 gr Mannose in 100 ccm Lösung. Schmelzpunkt: 182°C. bei langsamem Erhitzen.

5,12 mg Mannosephenylhydrazon gaben 0,406 ccm auf 14°C. unter 769 mm Atm., entsprechend 10,48 % Stickstoff.

Hydrolyse des Disaccharids (A)

0,5 gr Disaccharid ($[\alpha]_D^{20} = +10°,5$) wurden, wie oben beschrieben, mit 60 ccm 2 % iger Schwefelsäure hydrolysiert. Nach 30 Stunden wurde das Abbauprodukt mit Barytlauge neutralisiert und wie vorher bis 15 ccm eingeengt.

1 ccm Lösung verbrauchte 7,7 ccm Kaliumpermanganatlösung = 77,20 mg Cu = 39,83 mg Zucker als Glukose.

Bei 20°C. in 100 mm Rohr betrug die Drehungskraft (+) 1,30 Grad. Nach der bereits gegebenen Gleichung gibt a = 3,983, b = 1,30, so hat man

$$x = \frac{(13,3662 \times 1,30) - (1,9047 \times 3,983)}{5,1128} = 1,914$$ gr Glukose und 3,983 − 1,914 = 2,069 gr Mannose.

5 ccm dieser Lösung gaben 0,1703 und 0,1675 gr Mannosephenylhydrazon = 0,1135 und 0,1117 gr Mannose.

Hydrolyse des Disaccharids (B)

0,2 gr Disaccharid ($[\alpha]_D^{20} = -7°,9$) wurden wie vorher mit 25 ccm 2 % iger Schwefelsäure 30 Stunden hydrolysiert. 2 ccm eingedampfte Lösung brauchten 3,5 ccm Karliumpermanganatlösung = 35,68 mg Cu = 17,24 mg Zucker als Mannose.

5 ccm dieser Lösung gaben 0,0554 und 0,0592 gr Mannosephenylhydrazon = 0,0369 und 0,0395 gr Mannose.

V. KAPITEL

METHYLIERUNG DES GLUKOMANNANS

Der Methylierungsversuch gibt die Aufklärung über das Konstitutionsproblem des Glukomannans und durch ihn wird ein gewisser eindeutiger Abschluss erreicht. Wie die Arbeiten von IRVINE und HIRST[40] an der Cellulose, und P. KARRER und K. NISHIDA[41] an der Reservecellulose (Lichenin) gezeigt haben, gelang die Einführung von Methyl in das Glukomannanmolekül mittels Dimethylsulfat und Alkali, wobei eine gute Durchmischung gesorgt werden musste; um auch einen zersetzenden Einfluss höherer Temperaturen auszuschalten, wurde die Methylierung unterhalb 0°C. durchgeführt.

Zunächt wurden 10 gr Glukomannan mit 200 ccm 15 % iger Natronlauge und 96 gr Dimethylsulfat methyliert. Nach 6-mal Methylierung betrug der Methoxylgehalt 34 %. Durch weitere Methylierungen, unter Verwendung von 20 gr Glukomannan, 30 ccm 30 % iger Natronlauge und 288 gr Dimethylsulfat für jeden Methylierungsversuch, war dann der Methoxylgehalt ein höherer geworden und 12-14 malige Methylierung diesen Wert 41,5 % hatte erreichen lassen.

Unter Verwendung von 15 % iger Natronlauge:

3-mal methyliertes Glukomannan: OCH_3-Gehalt gef. 31,42; 31,57 %.
6-mal methyliertes Glukomannan: OCH_3-Gehalt gef. 34,02; 34,23 %.

Unter Verwendung von 30 % iger Natronlauge:

2-mal methyliertes Glukomannan: OCH_3-Gehalt gef. 24,13; 25,12 %.
6-mal methyliertes Glukomannan: OCH_3-Gehalt gef. 38,80; 38,67 %.
10-mal methyliertes Glukomannan: OCH_3-Gehalt gef. 40,77; 40,41 %.
12-mal methyliertes Glukomannan: OCH_3-Gehalt gef. 41,37; 41,03 %.
14-mal methyliertes Glukomannan: OCH_3-Gehalt gef. 41,67; 41,55 %.

Bei der Methylierung von 2 gr methylierten Glukomannans (41,6 % Methoxyl) mit 50 ccm Methyljodid und 36 gr Silberoxyd erreichte der Wert nicht über 41,6 % OCH_3. Wir müssen hieraus den Schluss ziehen, dass das Glukomannan bei der Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali oder mit Methyljodid und Silberoxyd gleichviel Methoxyl liefert wie die Cellulose und das Lichenin, d. h. dass er nicht über 42 % zunehmen kann, und dass die Methylierung beim Arbeiten mit

40 Journ. Chem. Soc. *123*. 529 (1923).
41 Hel. chim. act. 7. 363 (1924).

30 % iger Natronlauge und bei niedrigerer Temperatur leichter ist. Trimethylglukomannan muss einen Methoxylgehalt von 45,6 % haben. Durch K. HESS und W. WELTZIEN[42], K. HESS und H. PICHLMAYR[43], auch E. HEUSER und N. HILMER[44] gelang es, den Methoxylgehalt der Cellulose soweit zu steigern. S. MIYAKE[25] beschrieb als Trimethylkonjakmannan: Methoxylgehalt 42,5-42,7 %, Aschengehalt 4,5-5,0 %, Wassergehalt 1,10-1,20 %, entsprechend 45,3 % für asche- und wasserfreie Substanz. Es ist uns nicht gelungen, den Methoxylgehalt auf 45 % zu bringen.

Das Methylglukomannan (OCH_3 42,5 %) ist in kaltem Wasser kolloidal lösbar, in heissem Wasser dagegen tritt wieder Ausflockung ein, wie der Methyläther der Cellulose, des Lichenins und der Stärke. Es löst sich in Chloroform, Bromoform, Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigester, doch haben wir eine Molekulargewichtsbestimmung nicht ausgeführt.

Die Hydrolyse des Glukomannanäthers führt zu methylierten Hexosen, und hat keine Abspaltung von Methylgruppen im Gefolge. Zu diesem Zweck wurden 29,8517 gr methyliertes Glukomannan (OCH_3 42,5 %) mit 1 % iger methylalkoholischer Salzsäure in Bombenröhren nach dem Verfahren, das J. C. IRVINE[40] zur Spaltung der Methylcellulose und KARRER und K. NISHIDA[41] zur Hydrolyse des Methylolichenins benutzt hatten, zu den methylierten Methylglukosiden und -mannosiden aufgespalten. Das Spaltungsprodukt wurde mit Silberkarbonat neutralisiert und es wurden nach dem Trocknen im Hochvakuum bei der fraktionierten Destillation folgende fünf Fraktionen aufgefangen:

I. Fraktion	Sdp. 124-125°C.	0,8960 gr.		
II. Fraktion	Sdp. 125-127°C.	4,6260 gr.		
III. Fraktion	Sdp. 127-129°C.	5,7658 gr.		
IV. Fraktion	Sdp. 129-140°C.	15,2618 gr.	A Fraktion Sdp. 126-128°C.	3,8413 gr.
			B Fraktion Sdp. 128-139°C.	9,2279 gr.
	Insgesamt	26,5496 gr.	Insgesamt	13,0692 gr.

42 Ann. d. Chem. *442*. 46 (1925).
43 Ebenda *450*. 37 (1926).
44 Cell. *6*. 120 (1925).
25 l. cit.
40 l. cit.
41 l. cit.

Die ersten drei Fraktionen zeigten ein fast farbloses, die späteren ein schwach gelbliches Aussehen, und alle färbten beim Stehen in langer Zeit nach.

Die Analysen ergaben:

	% OCH_3		n_D^{15}	$[\alpha]_D^{20}$ in Wasser	$[\alpha]_D^{20}$ in Methylalkohol
I. Fraktion	50,83	50,11	...	...	...
II. Fraktion	51,10	50,74	1,4604	+43°,8	+45°,6
III. Fraktion	48,68	48,11	1,4587	+42°,3	+52°,8
IV.-A Fraktion	47,96	48,57	1,4597	+43°,0 +42°,5	—
IV.-B Fraktion	47,16	47,08	1,4626	+45°,9	+56°,6

Die für die Baumwolle und das Lichenin erhaltenen Zahlen waren:

Aus methylierter Baumwolle:

	% OCH_3	n_D	$[\alpha]_D^{20}$
Sdp. 115°C	52,3	1,4591	+63°,5 in Wasser +66°,5 in Methylalkohol
Sdp. 115—118°C.	52,5	1,4590	
Sdp. 120—130°C.	47,0	1,4665	
Rückstand			

Aus Methylolichenin:

	% OCH_3	n_D^{15}	$[\alpha]_D^{20}$
Sdp. 119—121°C.	52,4	1,4590	+64°,5 in Wasser +67°,5 in Methylalkohol
Sdp 121°C.	50,9		
Sdp. 121—123°C.	48,5		
Sdp. 127—129°C.	43,7	1,4625	

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dass die Konstanten der Fraktionen, die aus methyliertem Glukomannan einerseits, aus Methylcellulose und -lichenin anderseits durch Spaltung gewonnen worden sind, eine voreinander erheblich abweichende Zusammensetzung zu haben scheinen, da das Glukomannan aus 2 Mol Mannose und 1 Mol Glukose besteht und die Spaltprodukte müssen Trimethylmethylmannosid und -glukosid enthalten.

Die I. und II. Fraktion stehen im Methoxylgehalt ca. 1,1 % unter denjenigen, welche sich für ein Trimethylmethylmannosid oder -glukosid aussprechen lassen wurden (52,6 %); es muss darin kleine Mengen Dimethylmethylmannosid oder -glukosid (41,8 %), das in der III.-IV. Fraktionen überwiegt, enthalten sein. Bei der Siedepunktsdifferenz von 15° war eine bessere glatte Trennung und Charakterisierung des Trimethylmethylmannosid und -glukosid in einmaliger Destillation sehr schwierig, dabei alle Fraktionen selbständige Mischungen waren. Der Methoxylgehalt der II. Fraktion war sehr gleichmässig, aber Brechungsindex war etwas hoch, und die spezifische Drehung war klein, verglichen nicht mit denjenigen, die bei Methylcellulose und -lichenin durch Abbau erhalten werden.

Die II. Fraktion wurde mit wässeriger Salzsäure verseift und dabei schied sich nicht die kristallisierte 2,3,6-Trimethylglukose (41,89 % OCH_3) nach langem Stehen wie diejenige, die aus der ersten Fraktion von Methylbaumwolle und Methylolichenin abgebaut wurde, ab. Dieser Sirup erwies:

% OCH_3		$[\alpha]_D^{20}$ in Chloroform
40,49	40,49	+17°,8

Es muss darin eine Spur Dimethylhexose (29,81 % OCH_3) enthalten sein. Wir haben diesen Sirup mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,20), wie HARWORTH und LEITCH[45] bei der Trimetylglukose und KOMATSU[46] bei der Dimethylxylose mitgeteilt hatte, oxydiert, und erhielten Trimethylzuckersäurelakton oder -mannozuckersäurelakton mit folgenden Eigenschaften:

OCH_3-Gehalt gef.	37,15;	36,89 %
Berechnet für Trimethylzuckersäurelakton	39,74 %	
„ „ Dimethylzuckersäurelakton	28,18 %	
„ „ Trimethylglukonsäurelakton	42,27 %	

45 Journ. Chem. Soc. *115*. 809 (1919).

46 Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. Vol. V. No. 5 307 (1922).

Verbrauch von N/10- Natronlauge	Berechnet für Trimethylzuckersäurelakton	Berechnet für Dimethylzuckersäurelakton	Berechnet für Trimethylglukonsäurelakton
10,00 ccm (Substanz 0,116 gr)	9,91 ccm	10,08 ccm	5,27 ccm

Aus diesem Ergebnis geht also hervor, dass die I. und II. Fraktion 2,3,4-Trimethylmethylhexosid waren mit kleinen Mengen Dimethylhexosid und nicht 2,3,6-Trimethylmethylhexosid, und mit grosser Wahrscheinlichkeit handelte es sich um 2,3,4-Trimethylmethylglukosid und nicht Mannosid. Die III., IV.-A und -B Fraktion wurden auch wie die erste Fraktion mit Salzsäure verseift, dabei wir Trimethylhexose erhielten, die nach langem Stehen keine Kristalle abschied. Die Analyse ergab:

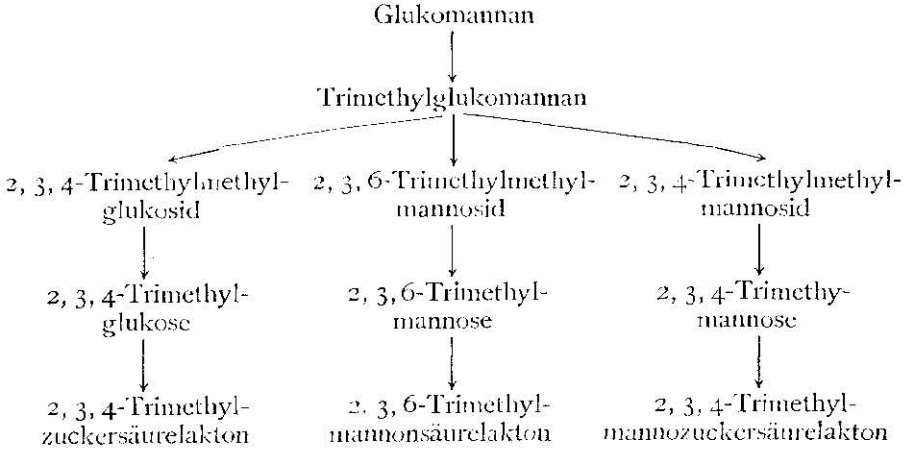
Fraktion	% OCH_3		$[\alpha]_D^{20}$
III. Fraktion	38,04	38,01	+36° in Wasser
IV.-A Fraktion	38,73	38,46	+18°,5 in Chloroform
IV.-B Fraktion	36,26	36,38	+11°,6 in Chloroform

Im Methoxylgehalt stehen diese Fraktionen ca. 3,3-5,6 % unter der Trimethylhexose; es muss darin bereits geringe Mengen Dimethylhexose enthalten sein. Diese Fraktionen wurden wie oben mit Salpetersäure oxydiert, und dabei wurden Mono- und Dikarbonsäurelakton mit folgenden Eigenschaften gewonnen.

Aus der III. Fraktion OCH_3-Gehalt gef. 36,12; 35,78.
Aus der IV.-A Fraktion OCH_3-Gehalt gef. 35,18; 35,28.
Aus der IV.-B Fraktion OCH_3-Gehalt gef. 33,89; 33,76.

Fraktion	Substanz	Verbrauch von N/10-Natronlauge	Berechnet für Trimethylzuckersäurelakton	Berechnet für Dimethylzuckersäurelakton	Berechnet für Trimethylglukonsäurelakton	Berechnet für Dimethylglukonsäurelakton
	gr	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm
III. Fraktion	0,1071	7,52	9,15	9,74	4,87	5,20
IV.-A Fraktion	0,1762	9,98	15,06	16,02	8,01	8,55
IV.-B Fraktion	0,1180	9,16	10,09	10,73	5,36	5,73
IV.-B Fraktion	0,2631	19,33	22,49	23,92	11,96	12,77

Aus hier nahm in der III. und der IV.-B Fraktion die Acidität zu, während der Säuregehalt in der IV.-A Fraktion zur Hälfte zurückging. Bei all diesem Säurelakton handelte es sich selbstverständlich um Mischungen, aus denen die erste (aus der III. Fraktion) eine Lösung von Trimethylzuckersäurelakton mit kleinen Mengen Trimethylmannonsäurelakton, die zweite (aus der IV.-A Fraktion) ein Sirup von Trimethylmannonsäurelakton mit einer Spur Tri- und Dimethylmannozuckersäurelakton, die dritte (aus der IV.-B Fraktion) eine Mischung von Tri- und Dimethylmannozuckersäurelakton mit kleinen Mengen Tri- und Dimethylmannonsäurelakton waren. Bei 2,3,6-Trimethylmethylglukosid Fraktion finden sich nach Verseifung mit Salzsäure bekanntlich Kristalle von 2,3,6-Trimethylglukose, die mit Salpetersäure zu 2,3,6-Trimethylglukonsäurelakton (Monokarbonsäurelakton) oxydieren müssen. Der grössere Teil aus der IV.-A Fraktion war 2,3,6-Trimethylmethylhexosid, aber seine Eigenschaften und das Ergebnis ihrer Analyse zeigte nicht so grosse Aehnlichkeit, dass es sich hier um 2,3,6-Trimethylmethylglukosid handeln konnte; der Versuch, in welchem aus methyliertem Glukomannan durch Spaltung keine Kristalle gewonnen wurden, bildete also auch eine Stütze für die Abwesenheit der 2,3,6-Trimethylglukose. Da die Trimethylglukose und -mannose mit Phenylhydrazin kein Phenylosazon liefert, so muss am Kohlenstoffatom 2 eine Methoxylgruppe sitzen. Als Gesamtergebnis der im vorstehenden skizzierten Untersuchungen auf dem Gebiete des Methylglukomannans folgt, dass das Spaltprodukt auf die Weise gewonnen wurde, wie sie das nachstehende Schema zeigt:



EXPERIMENTELLES

METHYLIERUNG DES GLUKOMANNANS

(1) 5 gr pulverisiertes Glukomannan wurden mit 100 ccm 15 %iger Natronlauge übergossen, in denen sie sich nach gründlicher Durchmischung unter Rühren kolloidal lösten. Dann wurden unter kräftigem Turbinieren 48 gr Dimethylsulfat eingetropft, wobei Erwärmung sich bemerkbar machte. Ein Teil des methylierten Glukomannans flockte während des Verfahrens aus. Nach Beendigung der Reaktion fand die gleiche Methylierung wie vorher statt. Die Lösung zeigte sich alkalisch. Darauf wurde noch etwas Dimethylsulfat zugesetzt, dabei die Lösung gerade neutral war. Zur Isolierung des Methylierungsproduktes wurde es zum Sieden erhitzen, dabei wurde das Methylglukomannan nicht ausgefällt.

(2) 10 gr Glukomannanpulver wurden mit 200 ccm 15 %iger Natronlauge übergossen und unter Umrühren gelöst. Darauf liessen wir langsam unter stetem Rühren 96 gr Dimethylsulfat eintropfen; durch besondere Kühlung hielten wir die Temperatur auf 0°C. Darauf wurden nochmals 200 ccm Natronlauge hinzugesetzt und tropfenweise soviel Dimethylsulfat hinzugefügt, dass die Flüssigkeit schliesslich gerade neutral war. Nunmehr wurde sie zum Sieden erhitzt, und das ausfallende Methylierungsprodukt auf vorbereiteter warmer Nutsche abfiltriert und gründlich mit kochendem Wasser gewaschen. Dann musste das gewaschene Methylglukomannan schnell von der Nutsche entfernt werden, da es andernfalls beim Erkalten infolge des anhaftenden Wassers schmierig wurde. Das so isolierte Produkt wurde wieder in wenigem Wasser gelöst und weiter die Methylierung, wie oben beschrieben, öfters wiederholt.

Zur Reinigung des Methylierungsproduktes wurde es in kaltem Wasser gelöst und beim Erhitzen ein weisses, flockiges, Reaktionsprodukt ausgefällt. Nach mehrmaligem Umlösen wurde die wässerige Lösung auf einem Uhrglas auf dem Wasserbade verdunstet, dabei liess das Präparat sich in Form einer dünnen Masse pulverisieren und wurde über Phosphorsäureanhydrid im Vakuum getrocknet. Der Methoxylgehalt wurde nach der Mikromethode von ZEISEL bestimmt und gab folgende Analysenwerte.

Nach 3-maliger Methylierung

5,412 mg Substanz gaben 12,871 mg AgJ, entsprechend 31,42 % OCH_3.

4,896 mg Substanz gaben 11,702 mg AgJ, entsprechend 31,57 % OCH_3.

Nach 6-maliger Methylierung.

5,280 mg Substanz gaben 13,598 mg AgJ, entsprechend 34,02 % OCH_3.

6,309 mg Substanz gaben 16,348 mg AgJ, entsprechend 34,23 % OCH_3.

(3) 20 gr pulverisiertes Glukomannan wurden mit 300 ccm 30 %iger Natriumhydroxydlösung und 288 gr Dimethylsulfat, wie bei (2) beschrieben, methyliert.

Nach 2-maliger Methylierung.

8,881 mg Substanz gaben 16,221 mg AgJ, entsprechend 24,13 % OCH_3.

8,885 mg Substanz gaben 16,900 mg AgJ, entsprechend 25,12 % OCH_3.

Nach 6-maliger Methylierung.

5,177 mg Substanz gaben 15,207 mg AgJ, entsprechend 38,80 % OCH_3.

5,565 mg Substanz gaben 16,290 mg AgJ, entsprechend 38,67 % OCH_3.

Nach 10-maliger Methylierung.

5,411 mg Substanz gaben 16,699 mg AgJ, entsprechend 40,77 % OCH_3.

5,397 mg Substanz gaben 16,510 mg AgJ, entsprechend 40,41 % OCH_3.

Nach 12-maliger Methylierung.

4,150 mg Substanz gaben 12,997 mg AgJ, entsprechend 41,37 % OCH_3.

5,439 mg Substanz gaben 16,892 mg AgJ, entsprechend 41,03 % OCH_3.

Nach 14-maliger Methylierung.

5,172 mg Substanz gaben 16,316 mg AgJ, entsprechend 41,67 % OCH_3.

6,149 mg Substanz gaben 19,340 mg AgJ, entsprechend 41,55 % OCH_3.

(4) 2 gr 14-mal methyliertes Glukomannan mit 41,55-41,67 % OCH_3 wurden mit 50 ccm Methyljodid, in denen sie sich klar aufgelöst hatten, gemischt und dann 36 gr Silberoxyd hinzugefügt und 8 Stunden unter dem Rückflusskühler gekocht. Nach einer neuen Zugabe von 6,5 gr Methyljodid und 2 gr Silberoxyd wurde 8 Stunden lang erhitzt. Danach wurde das unverbrauchte Methyljodid abdestilliert und der Rückstand mit Chloroform extrahiert. Das isolierte Präparat wurde wie vorher für die Methoxylbestimmung entnommen.

4,537 mg Substanz gaben 14,277 mg AgJ, entsprechend 41,57 % OCH_3.

5,008 mg Substanz gaben 15,630 mg AgJ, entsprechend 41,23 % OCH_3.

SPALTUNG DES METHYLGLUKOMANNANS

29,8517 gr Methylglukomannan mit 41,5 % Methoxylgehalt wurden 50 Stunden mit 400 ccm 1 %iger absoluter methylalkoholischer Salzsäure in sieben Bombenröhren auf 100°C., hierauf weitere 50 Stunden auf 130°C. erhitzt. Man neutralisierte das Abbauprodukt mit Silberkarbonat, entfärbte mit Tierkohle, verdampfte das Filtrat unter vermindertem Druck auf 35-40°C. und trocknete den Rückstand im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid 20 Stunden auf 100°C. Dann wurde es im Hochvakuum von LANGMUIR-JAYEZ-Pumpe destilliert und die folgenden Fraktionen aufgefangen:

I.	Fraktion	Sdp 124-125°C	Ausbeute	0,8960 gr.
II.	Fraktion	Sdp. 125-127°C.	Ausbeute	4,6260 gr.
III.	Fraktion	Sdp. 127-129°C.	Ausbeute	5,7658 gr.
IV.	Fraktion	Sdp. 129-140°C.	Ausbeute	15,2618 gr.
			Insgesamt	26,5496 gr.

Die ersten drei Fraktionen waren farblos, die letzte sehr schwach gelblich. Die IV. Fraktion wurde dann wieder im Hochvakuum destilliert und die zwei folgenden Fraktionen aufgefangen.

IV.-A	Fraktion	Sdp 126-128°C.	Ausbeute	3,8413 gr.
IV.-B	Fraktion	Sdp. 128-140°C.	Ausbeute	9,2279 gr.
			Insgesamt	13,0692 gr.

Die beiden Fraktionen waren sehr schwach gelblich. Der Methoxylgehalt wurde nach der Mikromethode ausgeführt.

I. Fraktion

5,270 mg Substanz gaben 20,280 mg AgJ, entsprechend 50,83 % OCH_3.
5,753 mg Substanz gaben 21,822 mg AgJ, entsprechend 50,11 % OCH_3.

II. Fraktion

4,309 mg Substanz gaben 16,710 mg AgJ, entsprechend 51,10 % OCH_3.
4,375 mg Substanz gaben 16,803 mg AgJ, entsprechend 50,74 % OCH_3.

III. Fraktion

4,730 mg Substanz gaben 17,429 mg AgJ, entsprechend 48,68 % OCH_3.
5,936 mg Substanz gaben 21,618 mg AgJ, entsprechend 48,11 % OCH_3.

IV.-A Fraktion

5,248 mg Substanz gaben 19,057 mg AgJ, entsprechend 47,96 % OCH_3.

3,867 mg Substanz gaben 14,210 mg AgJ, entsprechend 48,57 % OCH_3.

IV.-B Fraktion

4,170 mg Substanz gaben 15,000 mg AgJ, entsprechend 47,16 % OCH_3.

4,290 mg Substanz gaben 15,290 mg AgJ, entsprechend 47,08 % OCH_3.

Die Brechungsindices wurden durch Refraktometer nach PULFRICH ermittelt.

II. Fraktion

43°6′ bei 15°C. $n_D^{15} = 1,4604$

III. Fraktion

43°23′ bei 15°C. $n_D^{15} = 1,4587$

IV.-A Fraktion

43°13′ bei 15°C. $n_D^{15} = 1,4597$

IV.-B Fraktion

42°43′ bei 15°C. $n_D^{15} = 1,4626$

Die spezifischen Drehungen wurden in wässeriger oder methylalkoholischer Lösung mit dem LANDOL-LIPICH'schen Polarimeter bestimmt:

II. Fraktion

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Wasser} = \frac{(+0,87) \times 3}{0,25 \times 0,2384} = +43°,8$$

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Methylalkohol} = \frac{(+0,75) \times 3}{0,25 \times 0,1972} = +45°,6$$

III. Fraktion

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Wasser} = \frac{(+1,70) \times 2}{0,25 \times 0,3213} = +42°,3$$

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Methylalkohol} = \frac{(+1,11) \times 2,5}{0,25 \times 0,2101} = +52°,8$$

IV.-A Fraktion

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Wasser} = \frac{(+1,02) \times 3}{0,25 \times 0,2846} = +43°,0$$

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Wasser} = \frac{(+0{,}93) \times 5}{0{,}25 \times 0{,}4376} = +42^\circ{,}5$$

IV.-B Fraktion

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Wasser} = \frac{(+2{,}40) \times 10}{0{,}5 \times 1{,}0464} = +45^\circ{,}9$$

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Methylalkohol} = \frac{(+0{,}95) \times 5}{0{,}25 \times 0{,}3354} = +56^\circ{,}6$$

Verseifung der II. Fraktion

1,9834 gr des Trimethylmethylglukosids der II. Fraktion wurden in 5 % iger wässeriger Salzsäure 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann mit Bariumkarbonat neutralisiert, im Vakuum zur Trocken eingedampft. Der Rückstand wurde mit trockenem Aether mehrmals ausgezogen und nach dem Verdampfen ein Sirup gewonnen, der nach längerem Aufbewahren im Exsiccator keine Kristalle gaben. Der Sirup war sehr schwach gelblich.

4,108 mg Substanz gaben 12,593 mg AgJ, entsprechend 40,49 % OCH_3.
3,986 mg Substanz gaben 12,197 mg AgJ, entsprechend 40,49 % OCH_3.

Spezifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Chloroform} = \frac{8{,}2515 \times (+2{,}30)}{0{,}5 \times 1{,}4452 \times 1{,}4476} = +17^\circ{,}8$$

Oxydation der Trimethylglukose aus der II. Fraktion

1,5 gr des Sirups wurden mit 20 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20 in einem Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Die Temperatur wurde zunächst während einiger Minuten auf 80°C. und dann während 4 Stunden auf 68°C. gehalten, um eine heftige Reaktion zu verhindern. Schliesslich färbte sich die Masse braun. Wir verdünnten dann mit etwas Wasser und verdampften abermals, um die Salpetersäure möglicht vollständig zu entfernen. In gleicher Weise wurde mit Alkohol vielmals, bis ein dünner Sirup erhalten wurde, im Vakuum eingedampft. Schliesslich wurde ein dicker sehr schwach grünlich-gelber Sirup erhalten. Die Kristalle wurden auch nach längerer Aufbewahrung im Exsiccator nicht gebildet.

4,377 mg Substanz gaben 12,308 mg AgJ, entsprechend 37,15 % OCH_3.
7,149 mg Substanz gaben 19,964 mg AgJ, entsprechend 36,89 % OCH_3.

0,1160 gr Substanz wurden in verdünntem Alkohol gelöst und mit N/10-Natronlauge titriert (Phenolphthalein als Indikator). Nach 6,2 ccm Zusatz wurde der Indikator rot und war in einigen Minuten verschwunden. Wir beobachteten das gleiche Phänomen, bis 9,12 ccm Lauge hinzugefügt worden waren. Die Lösung wurde dann in 11,00 ccm N/10-Natronlauge eingelegt und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach der Einwirkung wurde der Ueberschuss titrimetrisch mit N/5-Schwefelsäure ermittelt. 10,00 ccm N/10-Natronlauge waren zum Neutralisieren von 0,1160 gr Trimethylzuckersäurelakton nötig.

Verseifung der III. Fraktion

0,9 gr wurden mit 50 ccm 5 % iger Salzsäure wie vorher verseift. Der Spaltsirup (schwach gelb) wurde im Exsiccator über Schwefelsäure während langer Zeit aufbewahrt, dabei keine Kristalle ausgeschieden wurden.

4,719 mg Substanz gaben 13,591 mg AgJ, entsprechend 38,04 % OCH_3.
5,972 mg Substanz gaben 17,183 mg AgJ, entsprechend 38,01 % OCH_3.

Spezifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Wasser} = \frac{(+0{,}65) \times 3{,}0}{0{,}25 \times 0{,}2182} = +36^\circ.$$

Oxydation der Trimethylmannose aus der III. Fraktion

0,2354 gr des Sirups wurden mit 10 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20 wie vorher oxydiert. Es wurden auch nach längerem Aufbewahren im Exsiccator keine Kristalle ausgeschieden.

5,374 mg Substanz gaben 14,694 mg AgJ, entsprechend 36,12 % OCH_3.
6,215 mg Substanz gaben 16,834 mg AgJ, entsprechend 35,78 % OCH_3.

0,1071 gr Sirup wurden mit N/10-Natronlauge titriert. Zum Neutralisieren wurden 7,52 ccm Lauge verbraucht.

Verseifung der IV.-A Fraktion

1,5590 gr der IV.-B Fraktion wurden wie vorher verseift. Der so gewonnene Sirup war sehr schwach gelblich mit folgendem Methoxyl-

gehalt. Es wurden keine Kristalle ausgeschieden, wenn auch dieses Produkt längere Tage im Exsiccator stehen lassen wurde.

4,108 mg Substanz gaben 12,044 mg AgJ, entsprechend 38,73 % OCH_3.

5,583 mg Substanz gaben 16,256 mg AgJ, entsprechend 38,46 % OCH_3.

Spezifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Chloroform} = \frac{10,2730 \times (+1,19)}{0,5 \times 1,4653 \times 0,8999} = +18°,5$$

Oxydation der Trimethylmannose aus der IV.-A Fraktion

0,8 gr der Trimethylmannose wurden wie vorher oxydiert. Es wurde nunmehr ein viel dickerer grünlich-gelber Sirup gewonnen als bei der II. und III. Fraktion, auch hier wurden keine Kristalle gebildet.

5,182 mg Substanz gaben 13,801 mg AgJ, entsprechend 35,18 % OCH_3.

3,260 mg Substanz gaben 8,707 mg AgJ, entsprechend 35,28 % OCH_3.

Es wurden zum Neutralisieren von 0,1762 gr Trimethylmannonsäurelakton* 9,98 ccm N/10-Natronlauge verbraucht.

Verseifung der IV.-B Fraktion

2,549 gr der IV.-B Fraktion wurden mit 100 ccm 5 % iger Salzsäure wie vorher verseift. In dem sirupartigen Spaltprodukt wurden keine Kristalle ausgeschieden.

3,024 mg Substanz gaben 8,301 mg AgJ, entsprechend 36,26 % OCH_3.

4,156 mg Substanz gaben 11,445 mg AgJ, entsprechend 36,38 % OCH_3.

Spezifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Chloroform} = \frac{(+0,25) \times 3}{0,25 \times 0,2584} = +11°,6$$

*Oxydation der Trimethylmannose** aus der IV.-B Fraktion*

1,6679 gr des Sirups wurden mit 20 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20 wie vorher oxydiert. Es wurde auch hier ein grünlich-gelbes, sirupöses Produkt erhalten.

4,724 mg Substanz gaben 12,121 mg AgJ, entsprechend 33,89 % OCH_3.

6,852 mg Substanz gaben 17,514 mg AgJ, entsprechend 33,76 % OCH_3.

* in denen Trimethylmannozuckersäure vorhanden war.

** in der eine Spur Dimethylmannose vorhanden war.

0,1180 gr und 0,2631 gr Sirup wurden mit N/10-Natronlauge titriert. Sie verbrauchten zu ihrer Neutralisierung 9,16 ccm und 19,33 ccm Lauge.

VI. KAPITEL

KONSTITUTION DES GLUKOMANNANS

Bei allen Diskussionen über Konstitutionsfragen der Cellulose und anderen polymeren Kohlenhydraten, z. B. Stärke, Lichenin, Inulin, u. a. m., begegnet man verschiedenen Ueberlegungen. Als Grundkörper der Cellulose stellte K. HESS die Formel $[C_6H_{10}O_5]$ auf, so dass also die Konstitution der Cellulose durch monomolekulare Glukosan-Moleküle ausgedrückt wird. Im Gegensatz zur Glukosan-Anschauung, gewann die Auffassung festere Form, danach der Grundkörper der Cellulose eine Cellobiose ist (KARRER, FREUDENBERG u. a. m.) und der Konstitution der Cellulose die Formel $[C_{12}H_{20}O_{10}-H_2O]_x$ zukommt.

Nehmen wir also die von K. HESS aufgestellte monomolekulare Glukosantheorie für die Cellulosekonstitution als richtig an, so ergeben sich 4 Arten Trihexosen oder Triohexsane und dann 3 Arten Biosen oder Biosane aus Glukomannan durch Acetolyse oder andere Abbauprozesse, z. B. durch Erhitzung in Bombenröhre, durch enzymatische Wirkung, nach folgendem Schema; wenn das Glukomannan aus 2 Mol Mannose und 1 Mol Glukose besteht, dann ist:

$$\text{Glukomannan} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} [\text{Glukose} + \text{Mannose} + \text{Mannose}] \\ [\text{Mannose} + \text{Glukose} + \text{Mannose}] \\ [\text{Mannose} + \text{Glukose} + \text{Glukose}] \\ [\text{Glukose} + \text{Mannose} + \text{Glukose}] \end{array} \right. \longrightarrow$$

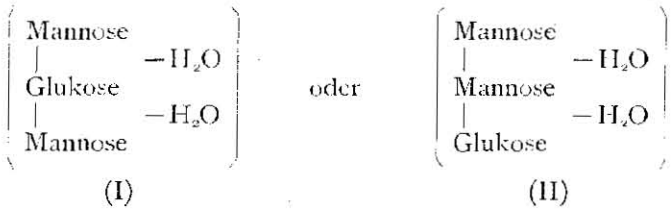
Trihexose oder Trihexosan
(Trisaccharid)

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Mannose} + \text{Mannose}] \\ [\text{Glukose} + \text{Glukose}] \\ [\text{Glukose} + \text{Mannose}] \end{array} \right. \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{Mannose} \\ \text{Glukose} \end{array} \right.$$

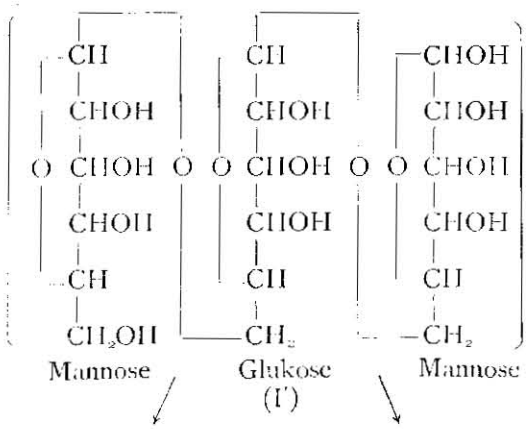
Biose oder Biosan
(Disaccharid)

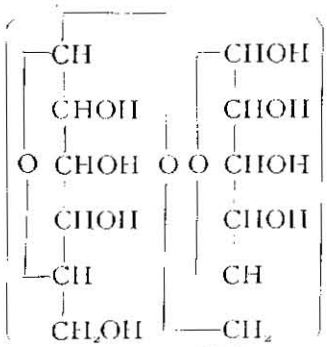
Durch Acetolyse, durch enzymatische Wirkung und durch Er-

hitzung mit Glyzerin in Bombenröhre auf 200°C. wurde nur eine artige Glukomannotrihexose od. ein Glukomannotriosan (Laevidulinose oder Laevidulin) aus Glukomannan abgespalten. Betrachtet man nun diese Tatsache, so scheint es, dass man das monomolekulare Glukosan- und Mannosan-Molekül mit gleicher Stellung des Raumes als Grundkörper des Glukomannans nicht fassen kann, aber dass 2 Mol Mannose und 1 Mol Glukose sich in ihrem eigentlichen Raume als Baustein zum Trisaccharid d. h. zur Glukomannotrihexose, vereinigen. In welcher Weise die in Betracht kommenden Mannose- und Glukosegruppen miteinander verknüpft sind, kann man aus folgendem Schema entnehmen:

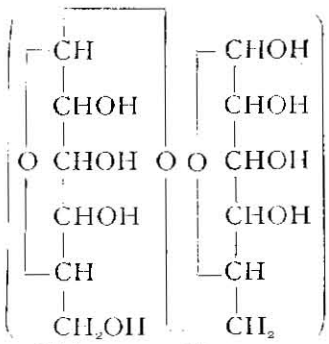


Bei der Methylierung des Glukomannans entsteht unter Eintreten von drei Methylgruppen das Trimethylglukomannan, das wurde bei der Hydrolyse mit methylalkoholischer Salzsäure in 2,3,4-Trimethylmannose, 2,3,6-Trimethylmannose und 2,3,4-Trimethylglukose zerspalten. Nehmen wir die von dem fünfgliedrigen Ring ausgeführte Glukose- und Mannosekonstitution als richtig an, ergibt sich für die Glukomannotrihexose die folgende Konstitution aus dem obigen Schema.

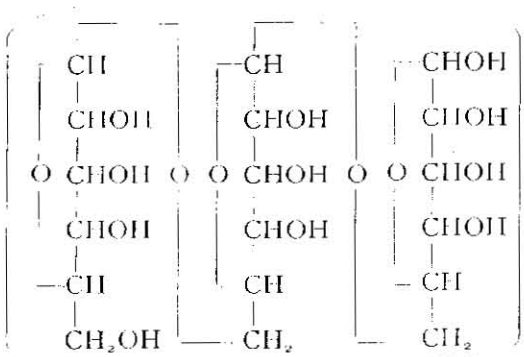




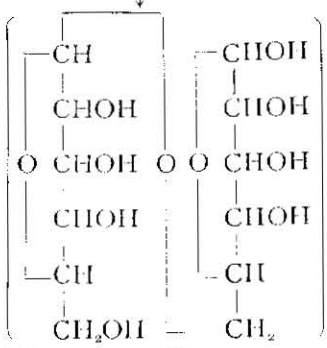
Glukosemannosid
(III)



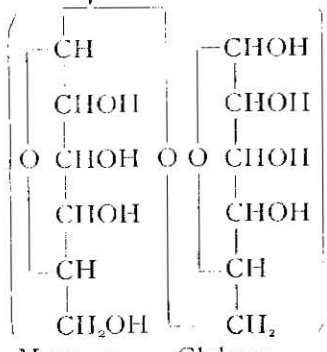
Mannoseglukosid
(IV)



(II')



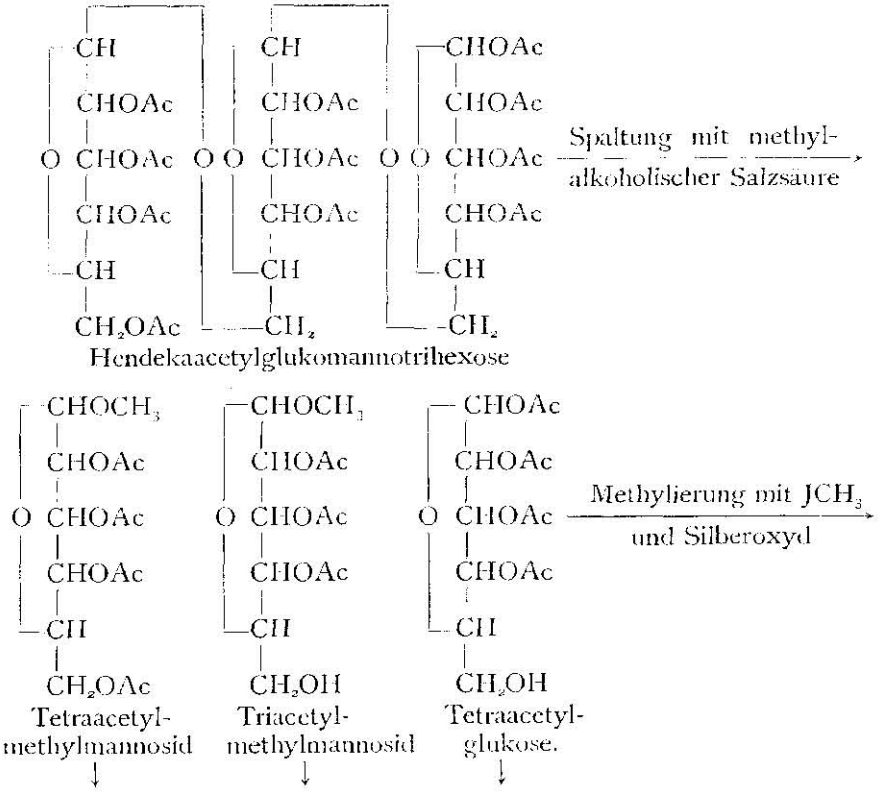
Mannosemannosid
(V)

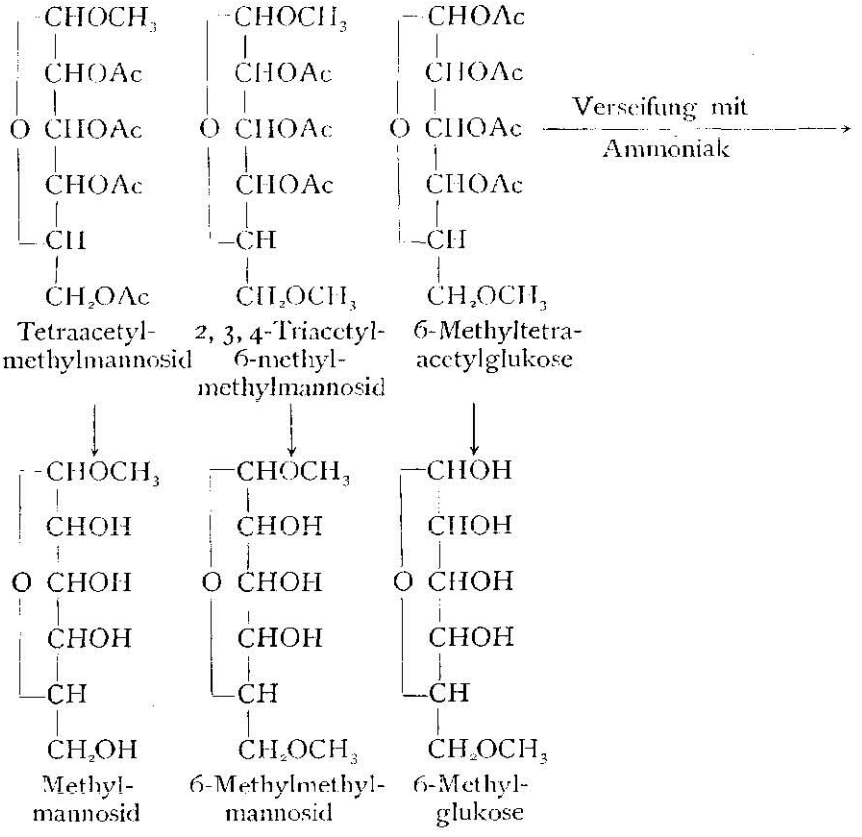


Glukosemannosid
(VI)

Die Acetolyse des Glukomannans ist schon über den für Hendecaacetylglukomannotrihexose charakteristischen Zustand hinausgegangen und darüber zu sehr viel weiter abgebauten Stoffen (Disacchariden) von kleinerem Molekulargewicht mit höherem Acetylgehalt abgespalten worden, von deren eines (Mannosemannosid) nur die Mannose und das andere (Glukosemannosid) 1 Mol Mannose und 1 Mol Glukose hydrolysierbar ist. Darauf erfolgt die Konstitution der Glukomannotrihexose nach dem II' Schema.

Die Stellung der Mannose und der Glukose in der Glukomannotrihexose (I' oder II') ist auch noch durch weitere Versuche angeführt worden, dafür Hendekaacetylglukomannotrihexose mit 1 %iger Salzsäure zu Hexoseacetate gespalten wurde. Man kann die so gewonnenen Hexoseacetate mit Methyljodid und Silberoxyd methylieren, daraus mit methylalkoholischem Ammoniak verseifen. Dabei Methylmannosid, 6-Methylmethylmannosid und 6-Methylglukose nach folgendem Schema erhalten wurden.





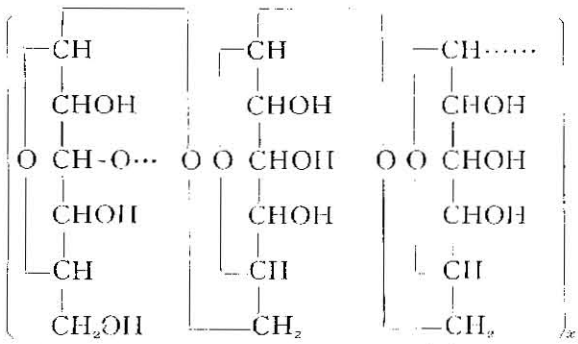
Die Konstanten aus diesen Versuchen ergaben:

Kristall	Sirup-B	Sirup-A
Smp. 173°C.	OCH_3-Gehalt gef. 30,61 ; 30,38	OCH_3-Gehalt gef. 21,75 ; 21,45.
(Ausbeute war sehr gering, kristallisierte nur einmal.)	OCH_3 Gehalt berechnet für 6-Methylmethylmannosid 30,77.	OCH_3 Gehalt berechnet für 6-Methylglukose 15,98.
	$[\alpha]_D^{20}$ in Alkohol +70°,0 $[\alpha]_D^{20}$ in Alkohol +54°,0*	$[\alpha]_D^{20}$ in Alkohol +86°,9
	$[\alpha]_D^{20}$ in Wasser +61°,5 $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser +59°,6*	$[\alpha]_D^{20}$ in Wasser +75°,8

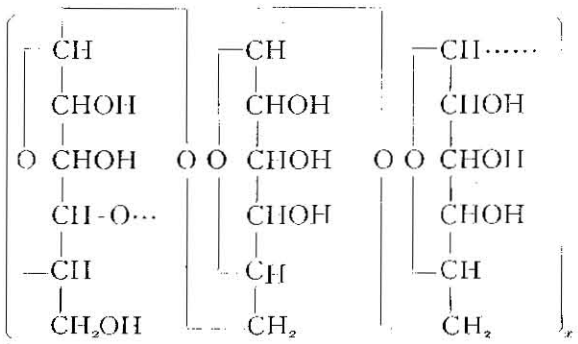
* Endwert

Für dieses Ergebnis gibt es nur wenig stichhaltige Argumente, wir konnten daher nicht näher darauf eingehen. Aber aus der oben

beschriebenen Acetolyse und Methylierung bestehen für die Konstitution des Glukomannans die folgenden beiden Möglichkeiten (VII und VIII).



(VII)



(VIII)

Gemäss der neuen Formulierung für Cellubiose und Maltose traten diese als (VIII) Formel ein.

EXPERIMENTELLES

SPALTUNG DER HENDEKAACETYLGLUKOMANNOTRIHEXOSE

15 gr Hendekaacetylglukomannotrihexose wurden mit 180 gr 1 %iger absoluter methylalkoholischer Salzsäure in vier Bombenröhren 50 Stunden auf 100°C. gespalten, hierauf weitere 50 Stunden auf 130°C. Das Spaltprodukt wurde mit Silberkarbonat neutralisiert, mit Tierkohle

entfärbt, dann im Vakuum eingedampft. Es ergab weder Kristalle nach Stehen im Exsiccator, noch war es im Hochvakuum destillierbar.

Methylierung der Hexoseacetate

6,6 gr dieses Spaltproduktes wurden in 15 ccm Methyljodid aufgelöst, dann 12 gr Silberoxyd hinzugefügt und am Rückflusskühler ausgekocht. Nach vielmaliger Methylierung wurde das überflüssige Methyljodid abdestilliert, und der Rückstand mit Methylalkohol ausgezogen. Man gewann einen hellbraunen kleberigen Sirup; Ausbeute =7,2 gr.

Verseifung des Sirups

Dieses methylierte Hexoseacetat wurde in Methylalkohol aufgelöst, dann mit drei fachem methylalkoholischem Ammoniak im Eisschrank 18 Stunden aufbewahrt. Das Reaktionsprodukt wurde im Vakuum eingedickt, darauf entfärbt mit wenig Tierkohle, dann wieder eingedampft unter vermindertem Druck und der Rückstand im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Es wurde in absolutem Alkohol aufgelöst, dazu wasserfreier Aether hinzugefügt, dabei liessen wir Methylmannosid als voluminöse Fällung isolieren. Die Fällung wurde nur einmal mit Alkohol und Ligroin auskristallisiert, Smp. 173°C. Leider war die Ausbeute zu gering, als dass wir aus ihrem Auftreten Konstanten in bezug auf den Methoxylgehalt und die spezifische Drehung des Methylmannosids ziehen durften. Aber es war sicher Methylmannosid.

Die Mutterlauge war mit weiterem Aether in der Schale viskos geworden. Wir haben diesen Teil von der klaren ätherischen Lösung getrennt und die beide Lösungen im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

Sirup A, der aus klarer Lösung gewonnen wurde, ergab:

5,309 mg Substanz gaben 8,741 mg AgJ, entsprechend 21,75 % OCH_3.

3,476 mg Substanz gaben 5,646 mg AgJ, entsprechend 21,45 % OCH_3.

Spezifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Alkohol} = \frac{(+2,25) \times 6}{0,5 \times 0,3107} = +86°,9$$

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Wasser} = \frac{(+0,95) \times 6}{0,25 \times 0,3004} = +75°,8$$

Sirup B, der aus viskoser Lösung gewonnen wurde, ergab:

5,405 mg Substanz gaben 12,523 mg AgJ, entsprechend 30,61 % OCH_3.

5,006 mg Substanz gaben 11,512 mg AgJ, entsprechend 30,38 % OCH_3.

Spezifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Alkohol nach 10 Minuten} = \frac{(+1,75) \times 6}{0,5 \times 0,2998} = +70^\circ,0$$

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Alkohol nach 24-48 Stunden} = \frac{(+1,60) \times 6}{0,5 \times 0,2998} = +54^\circ,0$$

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Wasser nach 10 Minuten} = \frac{(+1,55) \times 6}{0,5 \times 0,3022} = +61^\circ,5$$

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Wasser nach 24-48 Stunden} = \frac{(+1,50) \times 6}{0,5 \times 0,3022} = +59^\circ,6$$