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

Über Die Oxydation Von Xylan Mit Perjodat

Hamada, Matsukichiro
Laboratory of Pesticide Chemistry, Faculty of Agriculture, Kyushu University

Maekawa, Kazuyuki
Laboratory of Pesticide Chemistry, Faculty of Agriculture, Kyushu University

https://doi.org/10.5109/22635

出版情報：九州大学大学院農学研究院紀要. 9 (4), pp.311-316, 1950-11. Kyushu University
バージョン：
権利関係：

KYUSHU UNIVERSITY

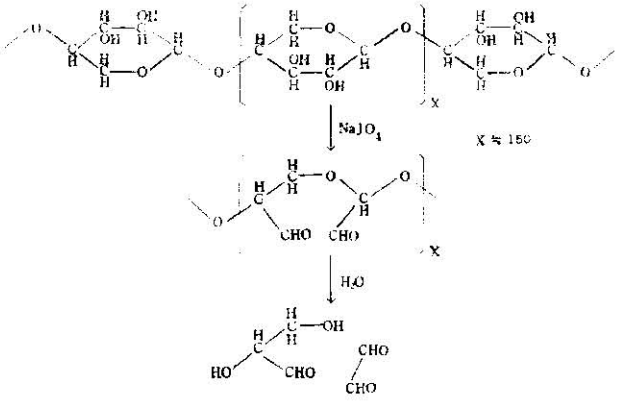
Journal of the Faculty of Agriculture, Kyūshū University, Vol. 9, No. 4
November 30, 1950

ÜBER DIE OXYDATION VON XYLAN MIT PERJODAT*†

MATSUKICHIRO HAMADA UND KAZUYUKI MAEKAWA

Über die Verwertung von Xylose und seinem Polymere durch Tiere bzw. Mikroben sind schon einige Ergebnisse berichtet worden[1,2,3]. Die Konfiguration von Xylan war durch Haworth und seine Mitarbeiter[4,5,6,7] wie folgend festgestellt worden, dass Xylopyranoseeinheiten sich an ihrer 1, 4 Stelle und in β-Typus verbinden. Den Polymerisationsgrad der Xyloseanhydridreste im Xylan hat Husemann[8] als beinahe 150 berichtet.

Wenn Xylan die Perjodat-Oxydation, sog. Glykol-Spaltung erleiden kann, so wird bis auf weiteres vermutet, dass diese



Spaltung zwischen der einzigen benachbarten Hydroxyl-Gruppe habenden Kohlenstoffatomen der Xyloseanhydridreste, C 2—C 3,

* Vorgetragen vor dem Bezirksverein West-Japan von der Agr. Chem. Soc. Japan am 7. Juni 1947. Refr., J. Jap. Soc. Food & Nutrition, **1** (1947), 28.

† Nachherige Anmerkung; Die Arbeiten von G. Jayme und M. Särtre "Über die Oxydation des Xylans mit Perjodsäure. Ber., **75** (1942), 1840; ibid., **77** (1944), 242; 248" sind uns erst nach Fertigstellung dieser Mitteilung (13. Sept. 1947) bekannt geworden.

stattfinden kann, und dass Glycerinaldehyd und Glyoxal bei der Hydrolyse des mit Perjodate aus Xylan erhaltenen Oxyxylans entstehen kann.

Wenn man nach diesem Verfahren aus Xylan Glycerinaldehyd gewinnen kann, obgleich je zwei Kohlenstoffatome aus C_5-Einheit von den Xyloseanhydridresten verloren gehen, so ist dies sowohl eine neue Erkenntnis, als auch ein gewisser Beitrag zur Lösung des Ernährungsproblems.

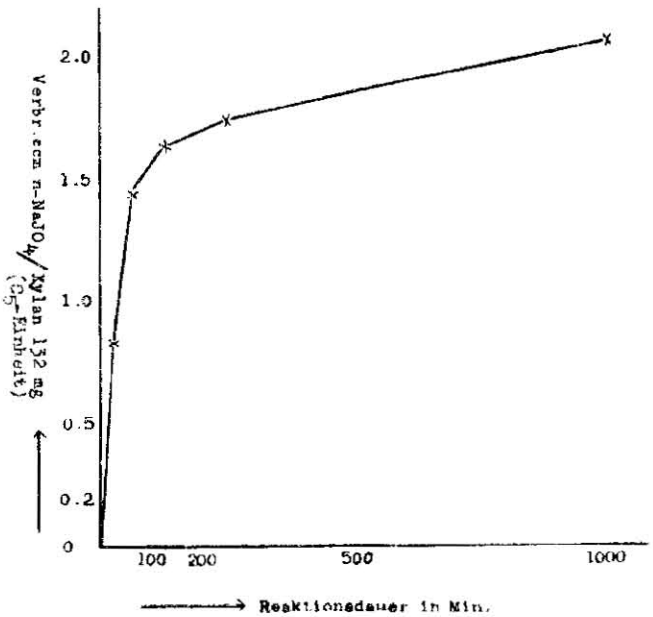
Wir beschäftigten uns also mit Perjodat-Oxydation von Xylan und, wie erwartet, konnten wir aus dem Hydrolysate des Oxyxylans Glycerinaldehyd mit guter Ausbeute isolieren.

Beschreibung der Versuche

I. Spaltung des Xylans mit Natrium-meta-Perjodat.

Xylan, das aus Weizen- und Reisstroh nach gewöhnlicher Weise[5,6] gewonnen worden war, war in seinem Pentosangehalte 92,6%. 6.6 g (1/20 von C_5-Einheitsgewicht) dieser Probe wurde in

Fig. 1



500 ccm Glasstöpselflaschen abgewogen, hierzu wurden 300 ccm 0.383 n-Natriumperjodat (1.15 Äquivalenz für C_5-Einheit von Xylan) zugesetzt, dieses wurde bei Zimmertemperatur unter gelegentlichem Erschüttern belassen, bis sich die erforderliche Reaktion vollzog. Die Oxydation ging während der ersten zwei Stunden verhältnismässig schnell vor sich, es bedurfte aber 15 Stunden, um 2-Äguivalenz von Perjodate zu verbrauchen (Fig. 1).

Es wurde dann durch Kollodiummembran dialysiert, um anorganische Substanzen zu entfernen, und in Vakuum bis 50 ccm eingedampft. Zwei Volumen Aceton zur letzteren hinzugegossen, bewirkten weissen Niederschlag, der aus Oxyxylan bestand. Ausbeute 4.6 g.

II. Eigenschaften des oxydierten Xylans.

Diese oxydierte Substanz war dem anfänglichem Xylan anscheinend gleich, aber in gewisser Weise spröde, überdies ergab dies nach Tollens'schem Verfahren für Pentosan-Bestimmung fast kein Furfural, vielmehr reduzierte Fehling'sche Lösung und ziemlich viel Jod, kondensierte mit Phenol und Anilin und zeigte grössere Alkalizahl[9]. Diese Tatsache wurde in Tafel 1 zusammengefasst.

Tafel 1.

	Xylan	Oxyxylan
Pentosangehalt als Phloroglucid (Tollens'sches Verf.)	92.6%	spur
Reagiertes Phenol (Pro 132 mg)	64.4 mg	361.8 mg
Reagiertes Anilin (Pro 132 mg)	67.6 mg	184.4 mg
Jodverbr. nach Willstätter und Schudel'schem Verf. (ccm 0.1 n Jod/132 mg)	spur	30.01
Alkalizahl nach Schoch u. Jensen	28	54

Aus der Differenz der Daten für Kontrollansatz und Hauptversuch ist leicht zu erkennen, dass die Oxy-Probe eigentümlicherweise reich an Aldehyd ist.

III. Hydrolyse von oxydiertem Xylan.

4 g oben erwähntes Oxyxylan wurde in gut schliessenden Glasstöpselflaschen in 150 ccm Wasser suspendiert und mit 50 ccm 1.5 n-Schwefelsäure versetzt. Die Hydrolyse wurde in kochendem Wasserbad nach 30-stündigem Aufbewahren vollzogen. Das dabei entstandene wenige Harz und Unlösliches wurden entfernt und betrugen etwa 0.2 g.

(i) Glyoxal aus dem Hydrolysate

(a). 10 ccm obiges Hydrolysat wurde mit einer Lösung von 0.4 g 2, 4-Dinitrophenylhydrazin in 10 ccm Eisessig versetzt. Nach einstündigem Erhitzen in der geschlossenen Röhre im Wasserbad wurde der entstandene gelb-orange Niederschlag abgesaugt, erst mit schwacher Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Die Ausbeute betrug 0.408 g= 63.4% der Theorie. Nach Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid zeigte die Substanz den unveränderlichen Schmelzpunkt 322° unter Zersetzen[10, 11].

2.311 mg Subst.: 0.531 ccm N_2 (22.3°, 767.3 mm)

$C_{14}H_{10}O_8N_8$	Ber. N	26.84%
	Gef. N	26.79%

(b). Von einem anderen der obigen Hydrolysate entfernte man die Schwefelsäure mit Bariumcarbonat, 20 ccm dieses neutralen Hydrolysates wurden mit einer Lösung von 0.7 g Phenylhydrazin in 10 ccm Äthanol vermischt. Es entstand sofort ein gelber Niederschlag, der bei Erhitzen bald orange wurde, das Gemisch wurde nunmehr eine Stunde lang erhitzt. Die Kristalle wurden abgesaugt und mit Wasser gewaschen, sowie im Vakuum getrocknet. Erhalten wurden 0.4492 g. Osazon=43.2% der Theorie, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol zeigte die Substanz den Schmp. 169°[12, 13, 14, 15]. Die Verbindung bildet gelbe warzenförmige Aggregate.

2.880 mg Subst.: 0.563 ccm N_2 (21.5°, 768 mm)

$C_{14}H_{14}N_4$	Ber. N	23.53%
	Gef. N	22.91%

Beide wurden durch Mischprobe als Glyoxalderivate festgestellt.

(ii) Glycerinaldehyd aus dem Hydrolysate

Das rückbleibende neutrale Hydrolysat wurde nach Entfärbung mittels Tierkohle zuerst im Vakuum bei 35°, dann über Schwefelsäure im Exsikkator verdampft. Der völlig farblose Sirup erstarrte nach 4 Wochen zu einem Brei weisser Kristalle. Nach Umkristallisieren aus 50%igem Methanol zeigte es den Schmp. 136°[16]. Ausbeute 2 g. Dies bildet farblose Nadeln, die wie die Kohlenhydrate im allgemeinen in organischen Solventien schwer, in Wasser ziemlich löslich sind. Diese Substanz zeigte Phloroglucin-Reaktion von Glycerinaldehyde nach Wohl und Neuberg[16] bzw. Resorcin, Thymol, β-Naphtol-Reaktion nach Denigès[17] jede für sich stark.

(a) Benzoylierung des Glycerinaldehyds; 0.5 g fein gepulverter Glycerinaldehyd (oben erwähnte) wurden in 30 ccm Pyridin suspendiert und mit 3.5 g Benzoylchlorid versetzt, wobei erhebliche Erwärmung eintrat. Am nächsten Tage wurde die Hauptmenge des Pyridins im Vakuum abdestilliert, der dünne Sirup mit Eiswasser durchgeknetet und einige Stunden unter wiederholter Erneuerung des Wassers der Kristallisation überlassen. Ausbeute 1.8 g. Das Benzoat ist etwas leichter löslich in Äthanol, nach 4-maligem Umkristallisieren aus Äthanol zeigte es den Schmp. 80°[18].

(b) 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des O-Benzoyl-Glycerinaldehyds; 0.3 g benzoylierten Glycerinaldehyd wurden mit 0.5 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 30 ccm Äthanol und 3 ccm Eisessig vermischt. Nach einiger Zeit begann die Kristallisation des gelben Hydrazons, während die roten Nadeln des Hydrazins allmählich verschwanden. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde es nach etwa 30 Min. kurz aufgekocht. Rohprodukt 0.4 g. Nach Reinigung aus Eisessig zeigte es den Schmp. 177° (unkorr.).

3.256 mg Subst.: 0.255 ccm N_2 (22.3°, 767.3 mm)
$C_{23}H_{18}O_8N_4$ Ber. N 9.18%
Gef. N 9.13%

Betreffs Oxyxylans und seines Hydrolysierens geht es um folgende Ziffern.

Tafel 2.

Xylan	Oxyxylan	Glycerinaldehyd	Glyoxal als	
			2, 4-Dinitro-phenylosazon	Phenylosazon
6.6 g (92.6%)	4.6 g	2.0 g	63%	43%

Dieser Versuch wurde mit Hilfe der Ausgaben des Unterrichtsministeriums für Wissenschaftliche Forschung durchgeführt, wofür die Verfasser an dieser Stelle Dank sagen möchten.

LITERATUR

(1) M. M. Miller u. H. B. Lewis; J. biolog. Chem., **98** (1932), 133; 141.
(2) H. Iwata; Bull. Imp. Coll. Agric. Forest., (Morioka), **21** (1935), 1.
(3) W. Voss u. G. Butter; Ann., **534** (1938), 161.
(4) W. Voss, R. Bauer u. J. Pfirschke; Ann., **534** (1338), 135.
(5) H. A. Hampton, W. N. Haworth u. E. L. Hirst; Soc., **1929**, 1739.
(6) R. A. S. Bywater, W. N. Haworth u. S. Peat; Soc., **1937**, 1983.
(7) W. N. Haworth u. E. G. Percival; Soc., **1931**, 2850.
(8) E. Husemann; Naturw., **27** (1939), 595; J. prakt. Chem., **155** (1940), 13.
(9) T. J. Schoch u. C. C. Jensen; Ind. Eng. Chem. Anal, Ed., **12** (1940), 531.
(10) S. Gladstone u. A. Hickling; Soc., **1936**, 824.
(11) H. J. Lucas, A. N. Prater u. R. E. Morris; Am., **57** (1935), 725.
(12) C. S. Hudson u. Mitarb; Am., **59** (1937), 2049.
(13) C. S. Hudson u. Mitarb; ibid., **60** (1938), 989.
(14) K. Hess u. Cl. Uibrig; Ber., **50** (1917), 367.
(15) E. Fischer; Ber., **17** (1884), 575.
(16) A. Wohl u. C. Neuberg; Ber., **33** (1900), 3095.
(17) G. Denigès; Bull., (4) **5** (1909), 878; C. A. **3** (1909), 1163.
(18) P. Brigl u. H. Grüner; Ber., **66** (1933), 931.