Chemische Untersuchungen über das Glukomannan aus "Konjak".

V. Mitteilung. Methylierung des Glukomannans.

Von

Kitsuji NISHIDA und Hideo HASHIMA

(Eingegangen am 26 Juni 1931)

Der Methylierungsversuch gibt die Aufklärung über das Konstitutionsproblem des Glukomannans und durch ihn wird ein gewisser eindeutiger Abschluss erreicht. Zunächst wurden 10 g. Glukomannan mit 200 ccm. 15%iger Natronlauge und 96 g. Dimethylsulfat methyliert. Nach 6-mal Methylierung betrug der Methoxylgehalt 34 %. Durch weitere Methylierungen, unter Verwendung von 20 g. Glukomannan, 30 ccm. 30%iger Natronlauge und 288 g. Dimethylsulfat für jeden Methylierungsversuch, war dann der Methoxylgehalt ein höherer geworden und 12~14 malige Methylierung diesen Wert 41.5% hatte erreichen lassen.

Bei der Methylierung von 2 g. methylierten Glukomannans (41.6% Methoxyl) mit 50 ccm. Methyljodid und 36 g. 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 30%iger Natronlauge und bei niedrigerer Temperatur leichter ist.

Das Methylglukomannan (OCH_3 41.6%) ist in kaltem Wasser kolloidal lösbar, in heissem Wasser dagegen tritt wieder Ausflockung ein, wie der Methyläther der Cellulose, des Lichenin 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 g. methyliertes Glukomannan (OCH_3 41.5%) mit 1%iger methylalkoholischer Salzsäure in Bonbenröhren 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 fünf Fraktionen aufgefangen. Die ersten drei Fraktionen zeigten ein fast farbloses, die späteren ein schwach gelbliches Aussehen, und alle färbten beim Stehen in langer Zeit nach. Die Analyse ergaben.

	Sdp. (°C)	OCH ₃ %		n _D ¹⁵	[α] _D ²⁰	
					in Wasser	in Methyl- alkohol
I. Fraktion	124~125	50.83	50.11	—	—	—
II. Fraktion	125~127	51.10	50.74	1.4604	+43.8°	+45.6°
III. Fraktion	127~129	48.68	48.11	1.4587	+42.3°	+52.8°
IV-A. Fraktion	126~128	47.96	48.57	1.4597	+43.0°+42.5°	—
IV-B. Fraktion	128~139	47.16	47.08	1.4626	+45.9°	+56.6°

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 Trimethylmannosid 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. Fraktion überwiegt, enthalten sein. 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 wässriger Salzsäure verseift und dabei schied sich nicht die kristallisierte 2, 3, 6-Trimethylglukose (41.89% OCH₃) nach langem Stehen wie diejenige, die aus der ersten Fraktion von Methylbaumwolle und Methylolichenin abgebaut wurde, ab. Dieser Sirup erwies:

%OCH₃ 40.49 ; 40.49.

Es muss darin eine Spur Dimethylhexose (29.81% OCH₃) enthalten sein. Wir haben diesen Sirup mit Salpetersäure (spez. Gew. 1.20) oxydiert und erhielten Trimethylzuckersäurelaktone oder -mannozuckersäurelaktone mit folgenden Eigenschaften:

OCH ₃ -Gehalt gef.	37.15 ; 36.89%
Berechnet für Trimethylzuckersäurelaktone	39.74%
Verbrauch von N/10-Natronlauge.	10.00 ccm. (Substanz 0.116 g.)

Aus diesem Ergebnis geht also hervor, dass die I. und II. Fraktion 2, 3, 4-Trimethylhexosid waren mit kleinen Mengen Dimethylhexosid und nicht 2, 3, 6-Trimethylmethylhexosid, und mit grosser Wahrscheinlichkeit handelte es sich um 2, 3, 4-Trimethylglukosid 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.	38.04	38.01	+36° in Wasser
IV-A	38.73	38.46	+18.5° in Chloroform
IV-B	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 Dikarbonsäurelaktone 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	Fraktion	Substanz	Verbrauch von N/10-Natronlauge
III. Fraktion	0.1071 g.	7.52 ccm	IV-B Fraktion	0.1180	9.16
IV-A Fraktion	0.1762	9.98	IV-B Fraktion	0.2631	19.33

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 Säurelaktone handelte es sich selbstverständlich um Mischungen, aus denen die erste (aus der III Fraktion) eine Lösung von Trimethylzuckersäurelaktone mit kleinen Mengen Trimethylmannonsäurelaktone, die zweite (aus der IV-A Fraktion) ein Sirup von Trimethylmannonsäurelaktone mit einer Spur Tri- und Dimethylmannozuckersäurelaktone, die dritte (aus der IV-B Fraktion) eine Mischung von Tri- und Dimethylmannozuckersäurelaktone 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-Trimethylglukonsäurelaktone (Monokarbonsäurelaktone) 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 Ähnlichkeit, 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 Phenyllosazon 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 :

Untersuchung über das ätherische Oel aus

Podocarpus macrophylla Don. III.

Mitteilung. Ueber die oxydierenden Produkten der neuen Diterpene (α - und β -Podocarpren).

Von

Kitsuji NISHIDA und Hidetaka UOTA

(Eingegangen am 26 Juni 1931)

Zur Konstitutionsaufklärung des α - und β -Podocarpren führten wir den oxydierenden Abbau der Diterpene (1) mit Kaliumpermanganatlösung (2) mit Braunstein und Schwefelsäure (3) mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure (4) mit Kaliumpermanganatlösung bei Gegenwart von Alkali durch. Es wurde dabei (4) neben Terpen und carboxylierten Produkte, β -Podocarprenoxycarbonsäure, β -Podocarprenketocarbonsäure, noch Diketo- α -Podocarpren erhalten wie folgende Schema :