



Title	Über die qualitativen Methoden zur Methylpentosanbestimmung
Author(s)	OSHIMA, Kintaro; KONDO, Kinsuke
Citation	Journal of the College of Agriculture, Hokkaido Imperial University, Sapporo, Japan, 16(1), 1-11
Issue Date	1926-05-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/12585
Type	departmental bulletin paper
File Information	16(1)_p1-11.pdf



Über die qualitativen Methoden zur Methylpentosanbestimmung.¹⁾

von

Kintaro Oshima und **Kinsuke Kondo.**

Aus mehreren anderen Arbeiten ist es schon bekannt, dass in vielen Pflanzenstoffen oft Pentosan und Methylpentosan zusammen vorkommen. Man kann die Maguene'sche (1) oder Widtsoe- und Tollens'sche (2) oder Oshima- und Tollens'sche Methode (3) anwenden, um Methylpentosan qualitativ nachzuweisen, wenn es mit Pentosan zusammen vorkommt. Bei allen diesen Methoden aber verwendet man zum obigen Zweck die Eigenschaften von Methylfurfurol, das aus Methylpentosan (oder Methylpentose) im Versuchsstoffe entsteht. Besonders führt die letztere Methode zu deutlichen Ergebnissen.

Viele Forscher hatten schon erkannt, dass gewisse Verbindungen entstehen, die sich mit Phloroglucin verbinden und Phloroglucide liefern können, wenn man Hexosen-Kohlenhydrate mit Salzsäure nach der Kröber- und Tollens'schen Methode destilliert. Wir denken zwar, dass man die Substanz, die mit Phloroglucin reagieren kann, weiter untersuchen muss; wenn wir jedoch systematisch die Forschungsergebnisse von Ekenstein und Blanksma (4) oder Cunningham und Dorée (5) oder Yukawa (6) überdenken, scheint es kaum zweifelhaft, dass bei der Destillation der Hexose-Kohlenhydrate mit Salzsäure Oxymethylfurfurol entsteht. Wenn man die Natursubstanzen, die Pentosan, Methylpentosan und Hexose-Kohlenhydrate enthalten, mit Salzsäure destilliert, kann man in dem Destillat Furfurol, Methylfurfurol und Oxymethylfurfurol finden. Trotzdem erscheint es schwer, Methylfurfurol und Oxymethylfurfurol qualitativ zu unterscheiden, da beide in ihren Eigenschaften ungefähr gleich sind; Oshima und Tadokoro (7) haben zwar früher

1) Ist in japanischer Sprache in den Journal of the chemical Society of Japan Bd. 39. s. 185 (1918) veröffentlicht worden.

[Jour. Coll. Agr., Hokkaido Imp. Univ. Vol. XVI. Part 1, Jan. 1926.]

berichtet, dass man, wenn man die Absorptionsspektren der Phloroglucin-Salzsäure-Lösungen von beiden Furfuolen beobachtet, beide sehr deutlich unterscheiden kann. Aber es ist vielleicht für einen hierin weniger bewanderten Forscher schwer, die Absorptionsspektren von Methylfurfurol, das mit Oxymethylfurfurol in der Salzsäure-Lösung zusammen ist, deutlich zu beobachten, da beide Absorptionsspektren nahe und vielfach übereinander liegen. Daher darf man an der Existenz von Methylpentosan (oder Methylpentose) in dem Versuchsstoff zweifeln; besonders wenn die Versuchsstoffe grosse Mengen der Stoffe, aus denen Oxymethylfurfurol entstehen kann, und nur kleine Mengen der Stoffe, aus denen Methylfurfurol entstehen kann, enthalten. Darum haben wir eine Methode vorgeschlagen, durch die man Oxymethylfurfurol aus der Salzsäure-Lösung entfernen und Methylfurfurol deutlich nachweisen kann; und dazu experimentierten wir wie folgt:

Vorher wählten wir die folgenden reinen Kohlenhydrate: Dextrose, Mannose, Galaktose, Laevulose, Rohrzucker, Maltose, Milchzucker, Stärke (löslich) und Inulin als die Stoffe, welche, wenn man die Natursubstanzen mit Salzsäure von sp. g. 1,06 destilliert, Oxymethylfurfurol liefern und uns dadurch verhindern, Methylfurfurol deutlich nachzuweisen. Wir stellten aus 3 g. von jedem der obigen reinen Kohlenhydrate nach der gewöhnlichen Methode Destillat her und experimentierten nach folgender Methode, ob nach 400 c.c. Destillation noch Oxymethylfurfurol kann entstehen oder nicht. Im obigen Experimente konnten wir, nachdem wir sie zu 400 c.c. destilliert hatten, noch etwas Oxymethylfurfurol-haltige Stoffe erhalten in der Flasche, aber wir konnten diese Menge wegen ihres geringen Betrages vernachlässigen.

1. Wenn man 5 c.c. des Destillates in ein Proberohr giesst und dasselbe Volum konz. Salzsäure und etwas Phloroglucin-Salzsäure-Lösung hinzufügt, (einen etwaigen Niederschlag muss man abfiltrieren) und dann die Absorptionsspektren beobachtet, kann man das Absorptionsband nahe der E-Linie zwischen E- und F-Linie deutlich sehen, wenn die Destillate Oxymethylfurfurol enthalten (Oshima und Tadokoro).

2. Wenn man etwas Resorcin-konz.-Salzsäure-Lösung zum Destillate hinzufügt, wird das Gemisch deutlich rot werden oder es werden konz. rote Niederschläge ausfallen, wenn die Destillate Oxymethylfurfurol enthalten (Ekenstein und Blanksma oder Müther und Tollens (8)). Wir verbesserten diese Methode, um die Reaktionen noch deutlicher zu machen, wie folgt:

Wenn man 5 c.c. des Destillates in ein Proberohr giesst und dasselbe Volum konz. Salzsäure und Phloroglucin-Salzsäure (sp. g. 1,06)-Lösung hinzufügt, wird das Gemisch gleich rot werden, auch wenn das Destillat nur sehr wenig Oxymethylfurfurol enthält. Wenn die Destillate nur Furfurol enthalten, wird das Gemisch bei derselben Behandlung blau werden, und wenn das Destillat Furfurol und Oxymethylfurfurol zusammen enthält, wird es bei derselben Behandlung violett werden.

3. Wenn man zum Destillat etwas Orcin-Salzsäure (sp. g. 1,06)-Lösung fügt, und dann kocht, wird das Gemisch gelb werden, wenn das Destillat Oxymethylfurfurol enthält. Wenn das Destillat Furfurol enthält, wird das Gemisch bei dieser Behandlung tiefblau werden; wenn das Destillat aber Furfurol und Oxymethylfurfurol zusammen enthält, wird es gelbgrün werden. Wenn man 5 c.c. des Destillates in ein Proberohr giesst und dasselbe Volum konz. Salzsäure und etwa Orcin-Salzsäure (sp. g. 1,06)-Lösung hinzufügt, wird das Gemisch orangegelb werden, wenn das Destillat Oxymethylfurfurol enthält; dagegen wird das Gemisch zuerst gelb und nach einigen Minuten blau werden, wenn das Destillat Furfurol enthält; und wenn das Destillat Furfurol und Oxymethylfurfurol zusammen enthält, wird bei obiger Behandlung das Gemisch zuerst gelb und nach 20–30 Minuten gelb-grün werden.

Die obigen Reaktionen führten wir bei den Salzsäure-Destillaten der Hexose-Kohlenhydrate herbei, und die Resultate waren folgende:

TABELLE I.

Die Sorte d. Destillate	1. Die Absorptionsspektra-Reaktion von Oxymethylfurfurol	2. Die Resorcin-Reaktion von Oxymethylfurfurol	3. Die Resorcin-Reaktion von Furfurol	4. Die Orcin-Reaktion von Oxymethylfurfurol	5. Die Orcin-Reaktion von Furfurol
Dextrose	+	+	+	+	+
Mannose	+	+	+	+	+
Galaktose	+	+	+	+	+
Lävulose	+	+	+	+	+
Rohrzucker ...	+	+	+	+	+
Maltose	+	+	+	+	+
Milchzucker ...	+	+	+	+	+
Stärke.....	+	+	+	+	+
Inulin.....	+	+	+	+	+

Nach den obigen Resultaten ist es offenbar, dass die Salzsäure-Destillate der Hexose-Kohlenhydrate Furfurol und Oxymethylfurfurol zusammen enthalten.

Kiermayer (9) oder Ekenstein und Blanksma haben schon bewiesen, dass Oxymethylfurfurol, wenn man es auf hohe Temperatur oder mit starker Säure erhitzt, in Laevulinsäure und Weinsäure wahrscheinlich qualitativ zerlegt wird. Daher experimentierten wir wie folgt, um zu erfahren, ob Oxymethylfurfurol vollkommen zerlegt wird oder nicht, wenn man die Oxymethylfurfurol-Salzsäure-Lösung noch einmal destilliert.

Wir gossen nämlich 100 c.c. von jedem Destillat der oben genannten Hexose-Kohlenhydrate noch einmal in eine Destillierflasche und destillierten nach der Kröber- und Tollens'schen Methode; und jedesmal wenn wir 30 c.c. destilliert hatten, fügten wir mit der Hahn-Pipette dasselbe Volum des ersten Destillates hinzu, und wenn es uns ausgegangen war, fügten wir Salzsäure von sp. g. 1,06 hinzu und destillierten fortdauernd, bis wir 400 c.c. Destillat erhalten hatten. Darauf untersuchten wir die so erhaltenen Destillate mit den beschriebenen speziellen Reaktionen auf Oxymethylfurfurol und Furfurol. Die Resultate sind folgende:

TABELLE 2.

Die Sorte d. Destillate	1. Die Absorptionsspektra-Reaktion von Oxymethylfurfurol	2. Die Resorcin-Reaktion von Oxymethylfurfurol	3. Die Recorcin-Reaktion von Furfurol	4. Die Orcin-Reaktion von Oxymethylfurfurol	5. Die Orcin-Reaktion von Furfurol
Dextrose	—	—	+	—	+
Mannose	—	—	+	—	+
Galaktose	—	—	+	—	+
Lävulose	—	—	+	—	+
Rohrzucker ...	—	—	+	—	+
Maltose	—	—	+	—	+
Milchzucker ...	—	—	+	—	+
Stärke.....	—	—	+	—	+
Inulin.....	—	—	+	—	+

Nach diesen Resultaten ist es klar, dass sich, wenn man die Salzsäure-Destillate der Hexose-Kohlenhydrate wieder destilliert, Oxymethylfurfurol vollkommen zersetzt.

Aufs neue stellten wir Oxymethylfurfurol her, indem wir unter

Druck die Oxalsäure-Lösung von Rohrzucker nach der Kiermayer'schen Methode dämpften; dann lösten wir es (0,0328 g. als Phloroglucid) in 400 c.c. der Salzsäure von sp. g. 1,06 auf und destillierten wie oben; diese Destillate untersuchten wir mit den speziellen Reaktionen auf Oxymethylfurfurol, aber diese Reaktionen waren ganz negativ. Daran erkannten wir, dass sich Oxymethylfurfurol bei obiger Behandlung zersetzt. Noch einmal lösten wir die doppelte Quantität von Oxymethylfurfurol (nämlich 0,0656 g. als Phloroglucid) in demselben Volum Salzsäure von sp. g. 1,06 wie oben auf, destillierten und behandelten dann wieder ganz wie oben, aber das Resultat war auch dasselbe wie oben. Hieraus sieht man klar, dass sich Oxymethylfurfurol, welches nach der Kiermayer'schen Methode aus Rohrzucker hergestellt wurde, in der Salzsäure von sp. g. 1,06 vollkommen zerlegt, wenn man Oxymethylfurfurol-Salzsäure-Lösung nach unserer Methode destilliert. Es ist ein sehr interessantes Problem, ob aus Oxymethylfurfurol bei seiner Zerlegung Furfurol entstehen kann oder nicht, Kiermayer und Yukawa haben auch schon über die Resultate ihrer diesbezüglichen Versuche berichtet, aber in dieser Mitteilung wollen wir nur Gegenstände berühren, die ein direktes Verhältnis zum Nachweis von Methylfurfurol haben. Später werden wir dann über das Verhältnis zwischen Furfurol und Oxymethylfurfurol berichten.

Hiernach ist es also sicher, dass wenn man Hexose-Kohlenhydrate nach unserer Methode wiederdestilliert, sich das aus diesen Kohlenhydraten entstandene Oxymethylfurfurol ganz zersetzt. Daher scheint es angebracht, dass man die Absorptionsspektren von Methylfurfurol nachweist, nachdem man Oxymethylfurfurol nach unserer Methode der Wiederdestillation zersetzt hat, da es in den Salzsäure-Destillaten von Natursubstanzen immer etwas Oxymethylfurfurol gibt, und wir dadurch verhindert werden, die Absorptionsspektren von Methylfurfurol deutlich nachzuweisen. Jedoch müssen wir uns dann Gewissheit verschaffen, ob sich Furfurol und Methylfurfurol bei den obigen Behandlungen (oder bei der Wiederdestillation) verändern oder nicht.

Wir destillierten 0,05 g. reine Xylose (hergestellt in Darmstadt, Merck) mit Salzsäure vom sp. g. 1,06 nach der gewöhnlichen Methode zu 400 c.c. und destillierten das halbe Destillat noch einmal nach der oben beschriebenen Methode. Diese Wiederdestillate prüften wir mit den oben beschriebenen Resorcin-, Orcin- und Essigsäure-Anilin-Reaktionen. Die Resultate waren positiv, daraus schlossen wir, dass es in dem Wiederdestillat noch Furfurol gab. Deshalb fügten wir mässig

viel Phloroglucin zu 50 c.c. jedes der beiden Destillate und wogen es als Phloroglucid wie folgt:

Die Menge von Furfurolphloroglucid in 50 c.c.	g.
des Destillates	0,0034
	0,0026
	0,0036
Durchschnitt	0,0032
Die Menge von Furfurolphloroglucid in 50 c.c.	g.
des Wiederdestillates	0,0024
	0,0030
	0,0036
Durchschnitt	0,0030

Dann wiederholten wir die obigen Operationen mit einer Flasche von 500 c.c. Volum und Wax-Pfanne anstatt der vorher gebrauchten Flasche von 300 c.c. Volum und der Ros'schen Metall-Pfanne, und die Resultate waren folgende:

Die Menge von Furfurolphloroglucid in 50 c.c.	g.
des Destillates	0,0028
	0,0036
	0,0038
Durchschnitt	0,0034
Die Menge von Furfurolphloroglucid in 50 c.c.	g.
des Wiederdestillates	0,0032
	0,0026
	0,0028
Durchschnitt	0,0029

Aus diesem Resultat ersahen wir, dass man Furfurol in Salzsäure nach unserer Methode wieder-destillieren kann und die Menge von Furfurol, die sich bei den obigen Operationen zersetzt, sehr gering, fast gleich Null ist.

Darauffolgend wiederholten wir mit 0,03 g. reiner Rhamnose (hergestellt in Darmstadt, Merck) die obigen mit Xylose vorgenommenen Operationen und die dabei erhaltenen Wiederdestillate untersuchten wir mehrmals hinsichtlich ihrer Absorptionsspektren. Immer konnten wir das spezielle Absorptionsband von Methylfurfurol deutlich beobachten. Auch haben wir vielfach experimentell festgestellt, dass das Absorptionsband 10–20 Minuten, nachdem man konz. Salzsäure und Phloroglucin-Salzsäure zu dem Destillate hinzugefügt hatte, deutlicher wurde.

Wir fügten das vorher in Salzsäure gelöste Phloroglucin zu 50 c.c. jedes der beiden Destillate und wogen es als Phloroglucid wie folgt:

Die Menge von Methylfurfurolphloroglucid in	g.
50 c.c. des Destillates	0,0016
	0,0012
	0,0012
Durchschnitt	<u>0,0013</u>

Die Menge von Methylfurfurolphloroglucid in	g.
50 c.c. Widerdestillates	0,0006
	0,0006
	0,0008
Durchschnitt	<u>0,0008</u>

Wir wiederholten die obigen Operationen mit der Flasche von 500 c.c. Volum und der Wax-Pfanne anstatt der Flasche von 300 c.c. Volum und der Ros'schen Metall-Pfanne, und die Resultate waren wie folgt:

Die Menge von Methylfurfurolphloroglucid in	g.
50 c.c. des Destillates	0,0012
	0,0015
	0,0016
Durchschnitt	<u>0,0014</u>

Die Menge von Methylfurfurolphloroglucid in	g.
50 c.c. des Wiederdestillates	0,0006
	0,0006
	0,0006
Durchschnitt	<u>0,0006</u>

Aus diesem Resultate erkannten wir, dass man Methylfurfurol in Salzsäure, trotz seiner kleinen Menge nach unserer Methode wiederdestillieren kann, und die Menge von Methylfurfurol, die sich bei obigen Operationen zersetzt, auch sehr gering ist.

Noch weiters in Bezug auf die Zersetzung von Methylfurfurol bei seiner Wiederdestillation wollen wir in dem Berichte über die quantitative Pentosan- und Methylpentosanbestimmung schreiben.

Wenn man Rücksicht auf die obigen Resultate nimmt, kann man behaupten, dass Oxymethylfurfurol, welches aus den Hexose-Kohlenhydraten bei Destillation mit Salzsäure nach der Kröber- und Tollens'schen Methode entsteht, sich bei der Wiederdestillation vollkommen zersetzt, wenn auch seine Menge verhältnismässig gross ist; hingegen kann man Methylfurfurol, welches aus Methylpentose oder Methylpen-

tosan durch gleich Behandlung entsteht, wieder destillieren, auch wenn seine Menge nur klein ist.

Um ferner die Minimalmenge von Methylfurfurol, die wieder destilliert werden kann, zu bestimmen, verminderten wir allmählich die destillierten Mengen von Rhamnose von 0,03 g. auf 0,005 g., diese kleinen Mengen von Rhamnose destillierten wir mit Salzsäure nach der gewöhnlichen Methode zu 400 c.c. des Destillates und dann destillierten wir diess Destillat wieder.

Die erhaltenen Destillate untersuchten wir bezüglich ihrer Absorptionsspektren und beobachteten sehr deutlich das spezielle Absorptionsband von Methylfurfurol. Deshalb kann man annehmen, dass man das spezielle Absorptionsband auch noch deutlich beobachten kann, wenn man noch weniger Rhamnose als oben destilliert. Übrigens entspricht 0,005 g. Rhamnose nur 0,1% der Menge, die man durch Destillation von 5 g. der Natursubstanzen erhält. Mit anderen Worten, man kann die Existenz von Methylpentosan in den Natursubstanzen noch nachweisen, auch wenn sie weniger als 0,1% enthalten. Wir haben auch vielfach mit Methylpentose allein oder mit andern Zuckern zusammen experimentiert, und gefunden, dass die Menge von Methylfurfurol, welches aus Methylpentose bei seiner Salzsäuredestillation entsteht, ihr Maximum zwischen 180–210 c.c. des Destillates erreicht, sich dann allmählich vermindert und bei 300 c.c. des Destillates sehr gering wird. Wenn man deshalb die Existenz von Methylpentosan in den Natursubstanzen nachweisen will, genügt es, die Versuchsstoffe bis zu 300 c.c. zu destillieren und dieses Destillat wieder nach unserer Methode zu destillieren, und dann auf dieses Destillat die Absorptionsspektren-Reaktionen von Methylfurfurol anzuwenden. In diesem Falle muss man beachten, dass im Verlauf von 5 Minuten, nachdem man konz. Salzsäure und Phloroglucin-Salzsäure-Lösung zu dem Wiederdestillate hinzugefügt hat, das Ausfallen von Furfurolphloroglucid noch nicht beendet ist, und wenn das Wiederdestillat eine sehr geringe Menge von Methylfurfurol enthält, die speziellen Farben von Methylfurfurolphloroglucid—gelblich-rot—erst deutlich werden, nachdem man konz. Salzsäure und Phloroglucin-Salzsäure Lösung zu dem Destillat hinzugefügt hat.

Ferner destillierten wir folgende zusammengesetzte Zucker nach der gewöhnlichen Methode, um die Genauigkeit unserer Methode zum Nachweis von Methylpentosan in den Natursubstanzen zu sichern, und die erhaltenen Destillate untersuchten wir hinsichtlich ihrer Absorptionsspektren.

1.	Xylose	0,3 g.	+	Rhamnose	0,015 g.			
2.	„	0,5 „	+	„	0,030 „			
3.	Rohrzucker	3,0 „	+	Xylose	0,100 „	+	Rhamnose	0,030 g.
4.	„	„ „	+	Arabinose	0,100 „	+	„	0,015 „
5.	„	„ „	+	Xylose	0,100 „			
6.	„	„ „	+	Arabinose	0,100 „			
7.	Dextrose	3,0 „	+	Xylose	0,100 „			

Bei der Untersuchung der Absorptionsspektren der ersten Destillate dieser zusammengesetzten Zucker konnten wir im ersten und zweiten Fall das Absorptionsband zwischen F und E, also die Existenz von Methylpentose nachweisen. Aber im dritten und siebenten Fall konnten wir das Absorptionsband zwischen E- und G-Linie (über der F-Linie und etwas näher der E-Linie) beobachten, nämlich im 5.—7. Falle beobachten wir das Absorptionsband von Oxymethylfurfurol, welches aus Rohrzucker oder Dextrose entstanden war, im 3. und 4. die Bänder von Oxymethylfurfurol, welches aus Rohrzucker, und von Methylfurfurol, welches aus Rhamnos entstanden war, übereinander, deshalb scheint es schwer, die Existenz von Rhamnose zu bestimmen.

Wenn wir hierauf die Wiederdestillate von diesen Destillaten bezüglich ihrer Absorptionsspektren untersuchten, konnten wir im 1. und 4. Fall das spezielle Absorptionsband von Methylfurfurol deutlich beobachten, aber im 5.—7. Falle sind die Absorptionsspektren-Reaktionen negativ, woraus wir die Abwesenheit von Methylpentose in diesen Beispielen folgern konnten.

Auf Grund der obigen experimentellen Resultate wollen wir die Oshima- und Tollens'sche Methode, Methylpentosan deutlich nachzuweisen in den Natursubstanzen, die Hexose-Kohlenhydrate zusammen enthalten, wie folgt verbessern:

Man destilliert aus 3–5 g. des Versuchsstoffes mit Salzsäure vom sp. g. 1,06 nach dem Kröber- und Tollens'schen Verfahren 300 c.c. Destillat, 100 c.c. dieses Destillates giesst man wieder in die Destillationsflasche und destilliert noch einmal wie oben, und jederzeit wenn 30 c.c. destilliert sind, fügt man dasselbe Volum des ersten Destillates mit einer Hahn'schen Pipette hinzu und destilliert wieder, und wenn das erste Destillat verbraucht ist, giesst man Salzsäure von sp. g. 1,06 anstatt des Destillates hinzu. 5 c.c. des erhaltenen Wiederdestillates giesst man in ein Proberohr und fügt dasselbe Volum konz. Salzsäure und etwas Phloroglucin-Salzsäure-Lösung hinzu, und im Verlaufe von 5 Minuten, (wenn der Niederschlag von Furfurolphloroglucid nicht so schnell fertig wird oder das Destillat wenig Methylfurfurol enthält, nach 10–20 Min.)

filtriert man den Niederschlag ab, und darf dann das Filtrat für die spezielle Absorptionsspektra-Reaktion von Methylfurfurol benutzen. Wenn das Destillat Methylfurfurol enthält, wird es nach der obigen Behandlung gelblich-rot, und man kann das Absorptionsband nahe der F-Linie zwischen G- und F-Linie deutlich sehen.

LITERATURVERZEICHNIS.

1. Maguene:—Compt. rend., **109**, 1889, 573.
 2. Widtsoe u. Tollens:—Ber., **33**, 1900, 146.
 3. Oshima u. Tollens:—Ber., **34**, 1901, 1425.
 4. Ekenstein u. Blanksma:—Ber., **43**, 1910, 2355.
 5. Cunningham u. Dorée:—Biochem. Journ., **8**, 1914, 438.
 6. Yukawa:—Jour. Nippon chem. Soc., **38**, 1917, 5, 429.
 7. Oshima u. Tadokoro:—Jour. Nippon chem. Soc., **39**, 1918, 1, 23.
 8. Müther u. Tollens:—Ber., **37**, 1904, 303.
 9. Kiermayer:—Chem. Zt., **19**, 1895, 1003.
-