

XLII. Untersuchung von Cocosnusschalen; von Dr. R. W. Tromp de Haas und B. Tollens¹⁾.

Da die *harten inneren Schalen der Cocosnüsse* unseres Wissens noch nicht mit Hülfe der neueren Methoden auf die aus ihnen durch Hydrolyse zu erhaltenden Stoffe untersucht sind, war es von Interesse, diese Prüfung auszuführen, da man nicht wissen konnte, ob sich diese Schalen in ihrer Zusammensetzung den Holzgeweben im Allgemeinen, welche neben Cellulose *Pentosane* enthalten, oder den harten Samenkörpern sich nähern, welche als Hauptbestandtheil *Mannan*, das heisst das *Mannose* gebende Kohlenhydrat, enthalten.

Zu diesem Zwecke wurden die inneren harten Schalen von einigen Cocosnüssen des Handels grob zerkleinert und dann scharf getrocknet, um sie nachher besser pulvern zu können. Mittelst Stossens im eisernen Mörser und mittelst Mahlens in der Dreef'schen Mühle erhielten wir ein Pulver, welches so fein war, dass es durch das Sieb E 50 aus dem P. Wagner'schen Siebsatze ging. 110 g von diesem Pulver wurden eine Zeit lang in der Kälte erst mit verdünnter Salzsäure und nachher mit verdünntem Ammoniak digerirt, dann auf einer Saugplatte abfiltrirt und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser farblos war. Nachdem die Masse getrocknet war, wurde sie im Rückfluss-Extractionsapparate mit Alkohol, zuletzt mit Aether extrahirt. Hierbei ging wenig in den Alkohol und Aether über. Das auf diese Weise gereinigte Pulver wurde zuerst getrocknet und dann der Hydrolyse unterworfen.

Zu diesem Zwecke wurde das Pulver mit einem Liter vierprocentiger Schwefelsäure erst vier Stunden in einem Kolben mit Steigrohr im kochenden Wasserbade und zuletzt eine Stunde lang über freier Flamme in einer Porzellanschale unter stetem Umrühren erhitzt. Hiernach wurde von dem ungelöst gebliebenen

¹⁾ Auszug aus der citirten Dissertation.

Theile (siehe weiter unten) abfiltrirt und das Filtrat mit kohlensaurem Kalk in der Hitze neutralisirt.

Das Filtrat wurde eingedampft, der Syrup wurde mit Alkohol ausgezogen, die alkoholischen Lösungen wurden wieder eingedampft (wobei sich deutlicher Vanillegeschmack zeigte); schon während des Verdunstens schieden sich einige Krystalle aus, und der Rückstand erstarrte krystallinisch.

Das Rohproduct, welches 8 g wog, wurde auf bekannte Weise mit Alkohol und Blutkohle weiter gereinigt und bildete dann schöne weisse Nadeln, welche Fehling'sche Lösung stark reducirten, süßlich schmeckten und die *Pentosenreactionen* sehr schön zeigten.

Polarisation des Zuckers.

2,0276 g bei 60° getrockneter Zucker wurden in kaltem Wasser gelöst, ein wenig Thonerde hineingethan, die Lösung zu 20 ccm gebracht, filtrirt und im 200 mm-Rohre des S.- und H.-Apparates polarisirt. Die Lösung drehte nach rechts und zeigte sieben Minuten nach der Auflösung + 38,2 Scalentheile.

$$[\alpha]_D = \frac{38,2 \times 0,344^2) \times 20}{2,0276 \times 2} = + 64,8^\circ.$$

Am folgenden Tage drehte die Lösung nur noch 10,8 Scalentheile nach rechts:

$$[\alpha]_D = \frac{10,8 \times 0,346 \times 20}{2,0276 \times 2} = + 18,3^\circ.$$

Diese *Drehung* und die sehr starke *Multirotation* beweisen, dass der gewonnene Zucker *Xylose* ist.

Um zu sehen, ob in der Mutterlauge von dem oben erhaltenen Zucker noch andere Zuckerarten beigemengt waren, wurden die aus derselben später erhaltenen Krystalle polarisirt.

0,3882 g dieses bei 60° C. getrockneten und in 20 ccm Wasser gelösten Zuckers gaben im 200 mm-Rohre des S.- u. H.-Apparates 13 Minuten nach der Auflösung eine Rechtsdrehung

²⁾ Zahl von Rimbach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2282.

von 18 Scalentheilen und am folgenden Tage drehte die Lösung noch 7,6 Scalentheile nach rechts:

$$[\alpha]_D = \frac{7,6 \times 0,344 \times 20}{1,3882 \times 2} = + 18,8^{\circ}.$$

Aus der Mutterlauge war also nichts anderes als *Xylose* abgeschieden.

Aus diesem Zucker wurde mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsauerm Natron das *Osazon* hergestellt, welches mit *Xylosazon* zugleich erhitzt bei gegen 160° schmolz.

Versuche, in den Flüssigkeiten, welche die *Xylose* geliefert hatten, *Mannose* nachzuweisen, gaben ein *negatives Resultat*.

Es ist also erwiesen, dass beim Kochen der *Cocosnussschalen* mit verdünnter Schwefelsäure *Xylose* entsteht, und zwar recht reine *Xylose* mit wenig oder keiner anderen Beimengung.

Untersuchung des Rückstandes von der Hydrolyse.

Der bei der Hydrolyse nicht in Lösung gegangene Theil der *Cocosnussschalen* wurde nach dem Auswaschen mit Wasser getrocknet. Hiervon wurden je 20 g in kleinen Quantitäten unter fortwährendem Umrühren in ein Gemisch von 200 g concentrirter Schwefelsäure und 40 g Wasser eingetragen³⁾.

Nach 2¹/₂ Tagen wurde die Masse auf fünf Liter verdünnt und das Ganze in einem Kolben mit Steigrohr während fünf Stunden über der freien Flamme zum Kochen erhitzt (um das heftige Stossen der Flüssigkeit zu vermindern, haben wir Platindrahtnetz und Glasperlen eingebracht), wonach die Lösung von den ungelösten Theilen abfiltrirt wurde. Nachdem die Lösung mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und von dem ausgeschiedenen Gyps abfiltrirt war, wurde zur Gewinnung des Zuckers der gewöhnliche Weg eingeschlagen.

Die alkoholische Lösung, welche *keine Pentosenreaction* zeigte, krystallisirte nach 36 Stunden aus.

³⁾ Flechsig, Zeitschr. f. physiol. Chem. 7, 6.

Die weitere Reinigung dieses Körpers fand auf dem gewöhnlichen Wege statt, und zuletzt hatten wir circa 0,5 g eines reinen weissen Zuckers.

0,5092 g bei 60° getrockneter Zucker wurden in kaltem Wasser gelöst, ein wenig Thonerde hineingethan, die Lösung zu 20 ccm gebracht, filtrirt und im 200 mm-Rohre des S.- u. H.-Apparates polarisirt. Die Lösung drehte nach rechts und zeigte acht Minuten nach der Auflösung + 14 Scalentheile.

Am folgenden Tage drehte die Lösung nur 7,52 Scalentheile nach rechts:

$$[\alpha]_D = \frac{7,52 \times 0,344 \times 20}{0,5092 \times 2} = + 50,8^{\circ}.$$

Die Zahl + 50,8° und die *Birotation* dieses Zuckers lassen keinen Zweifel daran, dass der durch Aufschliessen mit concentrirter Schwefelsäure aus den mit verdünnter Schwefelsäure von *Xylose* (*Xylan*) befreiten Cocosnussschalen gewonnene Zucker *Dextrose* ist, und zwar ist diese, nach dem schnellen Krystallisiren derselben zu urtheilen, von wenig anderen Bestandtheilen begleitet gewesen⁴⁾.

Mittheilungen über einige Ketone;

von *H. Limpricht*.

In den letzten Jahren sind im hiesigen Laboratorium nach der Methode von Friedel und Crafts mehrere Ketone und Kohlenwasserstoffe dargestellt, die zum Theil von mir selbst, zum Theil von Praktikanten bearbeitet worden sind. Welcher Antheil jedem Einzelnen dabei zufällt, ist nicht immer genau festzustellen; ich werde mich daher damit begnügen, in den Ueberschriften die Namen Derjenigen anzugeben, welche in der Hauptsache die Untersuchung ausgeführt haben. In dieser

⁴⁾ Wir haben leider unterlassen, auf *Mannose* speciell zu prüfen.