

Aus *Luffa*, den Gefässbündeln von *Luffa cylindrica*, welche bekanntlich jetzt vielfach benutzt werden, haben früher Allen und Tollens<sup>5)</sup> mit Natron ein *Pentosan* erhalten, welches annähernd dieselbe Drehung wie das *Holzgummi* zeigte, dies jedoch nicht hydrolysirt. Wir haben, um zu sehen, ob das in der *Luffa* vorkommende *Pentosan Xylan* ist, die *Luffa* direct hydrolysirt, indem wir 500 g feingeschnittene Stückchen von *Luffa* nach dem vorbereitenden Extrahiren mit zweiprocentigem Ammoniak mit zweiprocentiger Schwefelsäure 6 Stunden im Wasserbade kochten, die Flüssigkeit dann abpressten, entsäuerten u. s. w. Der Syrup gab 2 Fractionen Krystalle; die specifische Drehung der Fraction I war nach 20 Stunden 18,66°, diejenige der Fraction II 18,79°.

*Luffa* liefert somit, wenn auch nur circa 1 pC. des Gewichts, doch recht reine Xylose, und die Methode der directen Hydrolyse mit vorgängiger Ammoniakextraction hat sich bei diesem Materiale recht bewährt.

---

## XXVI. Ueber die Multirotation der Rhamnose und der Saccharine;

von *Dr. W. Schnelle* und *B. Tollens*.<sup>1)</sup>

(Eingelaufen den 24. April 1892.)

---

Im Anschluss an die Arbeit von E. P a r c u s und B. T o l l e n s <sup>2)</sup> haben wir einige andere Substanzen auf etwa vorhandene Veränderlichkeit der spec. Drehung untersucht, indem wir ihre Polarisirung sobald als möglich nach der Auflösung und dann später nach verschiedenen Zeiträumen beobachteten, bis die Veränderungen zur Ruhe gekommen waren, und die stabile Drehung erreicht schien.

---

<sup>5)</sup> Diese Annalen **260**, 298.

<sup>1)</sup> Auszug aus der Inaug.-Diss. von Dr. W. Schnelle, Göttingen 1891.

<sup>2)</sup> Diese Annalen **257**, 160.

Die Beobachtungen sind wie früher beschrieben angestellt. Annähernd je 2 g der betr. Substanz wurden zu 20 ccm (oder auch wohl 3 g zu 30 ccm, 5 g zu 50 ccm) möglichst schnell in Wasser von meist gegen 20° C. gelöst und sogleich im Quarzkeil-Apparat von Schmidt und Haensch polarisirt, welcher die schnellste Ablesung gestattet. Durch Anwendung von Mantelröhren, durch welche Wasser von bestimmter Temperatur strömte, war es möglich, die Temperatur der im Apparate befindlichen Flüssigkeit wenigstens zeitweilig auf 20° C. zu bringen.

Bei diesen Untersuchungen haben wir uns genöthigt gesehen, die Beobachtungsserien zuweilen auf Wochen und Monate auszudehnen, da bei einigen Substanzen die Veränderungen der Drehung nur sehr langsam und selbst in der oben bezeichneten Dauer kaum völlig zur Ruhe kommen.

a) *Rhamnose* oder *Isodulcit*,  $C_6H_{12}O_5 + H_2O$ .

Die Substanz zu dieser Untersuchung verdanken wir der Freundlichkeit von E. Fischer. Die rohe Rhamnose wurde mehrfach umkrystallisirt, bis sie absolut weisse, schöne Krystalle lieferte. Von E. Fischer und Jacobi<sup>3)</sup> sind schon einige Beobachtungen über die Verschiedenheit der Anfangs- und Enddrehung der Rhamnose publicirt worden, welche sich in erfreulicher annähernder Uebereinstimmung mit unseren Resultaten befinden.

Wir haben zu den verschiedenen Serien dreimal je 1 g, zweimal je 2 g, zweimal je 4 g, zweimal je 5 g Rhamnose möglichst schnell in Wasser von gewöhnlicher Temperatur zu 20 ccm gelöst und, so schnell es ging, im 200 mm Rohr des Schmidt und Haensch'schen Quarzkeil-Halbschattenapparates bei 20° und einigen anderen Temperaturen polarisirt.

Die Resultate sind in der Dissertation ausführlich wiedergegeben; hier möge ein Beispiel genügen.

---

<sup>3)</sup> Würzburger Inaug.-Diss. von H. Jacobi. Frankfurt a. M. 1891.

10 procentige Lösung (2 g : 20 ccm).

Zeit nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperatur	$[\alpha]_D$
5 $\frac{1}{2}$ Min.	— 1,8	+ 20,5°	— 3,11°
6 $\frac{1}{2}$ „	— 1,5	„	— 2,60
8 „	— 0,9	„	— 1,56
8 $\frac{1}{2}$ „	— 0,5	„	— 0,87
9 $\frac{1}{2}$ „	0,0	„	0,0
10 „	+ 0,25	„	+ 0,43
10 $\frac{1}{2}$ „	+ 0,40	„	+ 0,69
12 „	+ 0,90	„	+ 1,56
12 $\frac{1}{2}$ „	+ 1,20	„	+ 2,08
13 „	+ 1,35	„	+ 2,34
14 „	+ 1,80	„	+ 3,11
15 „	+ 2,10	+ 20,0°	+ 3,63
15 $\frac{1}{2}$ „	+ 2,20	„	+ 3,81
17 „	+ 2,50	„	+ 4,33
18 „	+ 2,75	„	+ 4,76
20 „	+ 3,15	„	+ 5,45
22 „	+ 3,50	„	+ 6,06
24 $\frac{1}{2}$ „	+ 3,70	„	+ 6,40
26 „	+ 3,90	„	+ 6,75
28 „	+ 4,20	„	+ 7,26
29 „	+ 4,25	„	+ 7,35
30 „	+ 4,30	„	+ 7,44
32 „	+ 4,40	+ 19,5°	+ 7,62
34 „	+ 4,50	„	+ 7,79
35 „	+ 4,50	„	+ 7,79
38 „	+ 4,65	„	+ 8,04
43 „	+ 4,80	„	+ 8,30
51 „	+ 4,90	„	+ 8,48
1 Std. 6 Min.	+ 4,95	„	+ 8,56
1 Tag	+ 5,30	+ 10°	+ 9,17
do.	+ 4,60	+ 30°	+ 7,96

Man sieht, dass Anfangs die Drehung nicht unbedeutend *links* ist, dann *Null* und bald mehr und mehr *rechts* wird, bis der constant bleibende Werth + 8,56° erreicht ist. In der obigen Versuchsserie war die Anfangsdrehung — 3,11°, in einer anderen (bez. mit A. 2 in der Dissertation) war sie — 4,5°.

Diese Drehungsverminderung findet regelmässig in allmählich abnehmender Schnelligkeit statt, und man sieht dies am besten an den der Dissertation beigegebenen Curven aller Beobachtungsserien. Die Curven steigen zuerst ziemlich steil an und biegen sich dann allmählich zur horizontalen geraden Linie.

Die Curven zeigen ungefähr die Gestalt derjenigen der *Maltose*<sup>4)</sup>, bei welcher ebenfalls anfängliche *Wenigerdrehung* sich findet.

Die Enddrehungen der verschiedenen von uns untersuchten Lösungen sind folgende gewesen:

g Rhamnose in 20 cem	Annähernder Procentgehalt	Spec. Drehung [ $\alpha$ ] <sub>D</sub>
1	5	8,48°
2	9	8,52°
4	18	8,50°
5	22	8,51°
9	40	8,65°

Es geht hieraus hervor, dass bis annähernd 40 pC. die Concentration der Lösungen kaum von Einfluss auf die spec. Drehung der *Rhamnose* ist, denn der Unterschied zwischen 8,48° und 8,65° ist minimal.

Eine Reihe der Beobachtungen ist ausser bei 20° auch bei anderen Temperaturen angestellt (s. S. 66 der Dissertation), und es hat sich hierbei gezeigt, dass *mit Erhöhung der Temperatur die Drehung sinkt* und umgekehrt; für die Temperaturen 6 bis 20° ist die Abnahme circa 0,035° für jeden Grad C., und es resultirt somit die Formel für die spec. Drehung der *Rhamnose* bei t°

$$[\alpha]_D = 9,18^\circ - 0,035 \, t,$$

welche folgende Uebereinstimmung mit den gefundenen Werthen zeigt:

---

<sup>4)</sup> *Parcus und Tollens loc. cit.*

Temperaturen	Gefunden	Berechnet
6°	+ 9°	+ 9,00°
7°	+ 9	+ 8,965
8°	+ 9	+ 8,930
9°	+ 8,86	+ 8,895
10°	+ 8,99	+ 8,860
13°	+ 8,73	+ 8,755
19,5°	+ 8,52	+ 8,528
20°	+ 8,49	+ 8,510
20 5°	+ 8,48	+ 8,493

Die *Endzahl* + 8,5° bei 20° für *wasserhaltige Rhamnose*,  $C_6H_{12}O_5 + H_2O$ , wird, auf *wasserfreie Rhamnose*,  $C_6H_{12}O_5$  berechnet, zu **9,43°**, und dies stimmt fast völlig überein mit den Zahlen, welche Rayman und Kruis<sup>5)</sup> gefunden haben, nämlich 9,34—9,40°, und ebenfalls annähernd mit den Zahlen von Jacobi und E. Fischer, welche 9,1° angeben.

Die anfängliche Linksdrehung hat Jacobi (loc. cit.) in einem nur annähernd quantitativ ausgeführten Versuche, bei welchem schon 2 Minuten nach der Lösung beobachtet wurde, noch etwas stärker als wir, nämlich zu nahezu — 5°, gefunden.

Ueber Erscheinungen anderer Art, nämlich stärkere Anfangsdrehungen von (wohl in der Hitze dargestellten) sehr concentrirten, dann mit Wasser verdünnten Lösungen, welche Rayman und Kruis<sup>6)</sup> beobachtet haben, haben wir nicht gearbeitet<sup>7)</sup>.

<sup>5)</sup> Bull. soc. chim. (2) **48**, 632.

<sup>6)</sup> Bull. soc. chim. (2) **48**, 634.

<sup>7)</sup> Bei Gelegenheit der obigen Versuche haben wir auch Rhamnose mit Salzsäure erhitzt, um genau zu prüfen, ob es wirklich nicht möglich ist, auf die Weise, wie Wehmer und Tollens<sup>a)</sup> gearbeitet haben, Lävulinsäure zu erhalten. Wie aus der That- sache, dass *Rhamnose* auf diese Weise *Methylfurfurol* liefert<sup>b)</sup> zu vermuthen ist und wie es auch Raymann<sup>c)</sup> gefunden hat, liefert in der That Rhamnose auf diese Weise keine Spur lävu- linsaures Silber.

<sup>a)</sup> Diese Annalen **243**, 314.

<sup>b)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2586.

<sup>c)</sup> Bull. Soc. chim. (2) **47**, 675.

b) *Multirotation der Saccharine.*

1) *Saccharin* p. exc. aus Dextrose mit Kalk nach Kiliani hergestellt. 3,1219 g zu 30 ccm gelöst.

Zeit nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperatur	$[\alpha]_D$ bei nahezu 20°	$[\alpha]_D$ bei versch. Temp.
8 Min. . .	+ 56,65	20°	+ 94,2°	—
18 „ . .	55,75	17,7°	—	+ 92,66°
	{ 55,9	11°	—	+ 92,91°
3 Tage . .	{ 54,6	21°	+ 90,7°	—
	{ 53,8	31°	—	+ 89,40°
	{ 54,8	22°	+ 90,5°	—
4 „ . .	{ 53,5	33°	—	+ 88,90°
	{ 54,0	20°	+ 89,7°	—
6 „ . .	{ 54,2	17°	—	+ 90,1°
	{ 53,2	30°	—	+ 88,4°
	{ 53,8	17°	—	+ 89,4°
7 „ . .	{ 53,5	22°	+ 88,9°	—
	{ 52,95	29°	—	+ 88,1°
	{ 54,6	8°	—	+ 90,7°
10 „ . .	{ 53,6	19°	+ 89,1°	—
	{ 52,7	30°	—	+ 87,5°
11 „ . .	53,35	20°	+ 88,7°	—

Man sieht aus den obigen Zahlen, dass die anfänglich 94,2° betragende spec. Drehung bald auf 92° heruntergeht, in 3 Tagen auf 90,7° sinkt und dann *sehr langsam* weiter abnimmt, so dass sie nach 11 Tagen auf 88,7° heruntergekommen war.

Ausserdem geht aus den Zahlen hervor, dass die spec. Drehung mit steigender Temperatur abnimmt.

2) *Isosaccharin* aus Milchzucker.

2 g zu 20 ccm gelöst drehten sofort nach der Lösung und auch 3 Tage nachher gleich stark nach rechts, es wurden bei 10° 36,4 Scalentheile abgelesen, woraus  $[\alpha]_D = + 62,97°$  resultirt.

*Isosaccharin* zeigt also keine *Multirotation*.

3) *Metasaccharin*.

Das aus metasaccharinsaurem Calcium der Mutterlauge von der Isosaccharin-Darstellung hergestellte Präparat, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 142° schmolz, gab folgende Zahlen:

2 g zu 20 cem gelöst gaben sofort untersucht eine Linksdrehung von 27 Scalentheilen =  $[\alpha]_D = -46,7^\circ$ .

1,4 g zu 20 cem gelöst gaben sofort 19 Scalentheile nach links  $[\alpha]_D = -46,96^\circ$ .

Nach 1 $\frac{1}{2}$  Tagen war keine Aenderung eingetreten, folglich zeigt *Metasaccharin* ebenfalls *keine Multirotation*.

Im Folgenden finden sich die von Anderen und von uns gefundenen Zahlen für  $[\alpha]_D$  der Saccharine.

## 1. Saccharin.

Peligot <sup>8)</sup>	Scheibler <sup>9)</sup>	Hermann und Tollens <sup>10)</sup>	Schnelle und T.	
93,5°	93,8°	93,05° und 93,12°	anfangs + 94,2°	am Ende + 88,7°

## 2. Isosaccharin.

Cuisinier <sup>11)</sup>	Wehmer und Tollens <sup>12)</sup>	Schnelle u. T.
63° für bei 100° geschmolzene Substanz	61,5° — 61,9° für lufttrockene Substanz	62,97° für lufttrockene Substanz

## 3. Metasaccharin.

Kiliani <sup>13)</sup>	Schnelle und T.
— 48,4°	— 46,7° und — 46,96°

<sup>8)</sup> Comptes rendus **90**, 1141.

<sup>9)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 2216, 2320.

<sup>10)</sup> Ber. d. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1334.

<sup>11)</sup> Monit. scientif. Quesneville (3) **12**, 520.

<sup>12)</sup> Ann. Chem. **243**, 323.

<sup>13)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2625.