

85. Edmund O. v. Lippmann: Vorkommen eines Rhamnosans.

(Eingegangen am 16. Januar 1925.)

Als zufälliger Weise eine Anzahl gewöhnlicher gelber Wasserrosen, deren Blüten eben aufgehen wollten, durch Senken des Wasserspiegels auf das Trockene gesetzt wurden, schied sich an den Blumenkronen mehrerer, dem Uferschlamm glatt aufliegender Knospen alsbald eine völlig klare, beinahe wasserhelle Substanz ab, von der geringen Färbung und zarten Konsistenz frisch bereiteten Apfelgelees. Sie ließ sich frühmorgens leicht abheben, und war in diesem noch feuchten Zustande in Wasser vollkommen löslich; sobald sie aber andauernder Sonnenschein traf, fiel sie zusammen, trocknete zu einer gelben, glasigen Masse ein, die der Pflanze fest anhaftete, und wurde von kaltem Wasser nicht mehr aufgenommen. Zusatz starken Alkohols schied aus der frischen, wäßrigen Lösung einen amorphen, glasklaren Niederschlag aus, der sich in Wasser nicht wieder löste, rasch erhärtete, und bei ganz allmählichem und vorsichtigem Trocknen einen durchscheinenden, echtem arabischem Gummi gleichenden Rückstand hinterließ. Er enthielt nur unwägbare Spuren Asche, besaß die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_4)_n$ (gef. C 49.20, H 7.09, O 43.71; ber. C 49.31, H 6.85, O 43.84), war gegen Alkalien und Säuren sehr empfindlich und entwickelte, mit letzteren in bekannter Weise behandelt, leicht viel Methyl-furol. Die noch frische, wäßrige Lösung zeigte starke Linksdrehung, etwa $\alpha_D^{20} = -135^\circ$, vermutlich aber noch mehr, da sich die Konzentration (durch Fällen mit Alkohol und Trocknen) nicht zuverlässig genug feststellen ließ.

Hiernach war die Substanz als ein Methyl-pentosan anzusprechen. Da die Zersetzlichkeit durch Säuren eine Hydrolyse mit solchen verbot, wurde der in ähnlichen Fällen schon öfter bewährt gefundene Versuch gemacht, frisch ausgepreßten Mischsaft der nämlichen Pflanze beizufügen; dieser war auch hier von Erfolg, denn nach mehrstündigem Rühren war eine recht lichte, unter Zusatz von ein wenig Kieselgur gut filtrierbare Lösung entstanden, die durch etwas reine Knochenkohle völlig entfärbt wurde. Beim Verdunsten über konz. Schwefelsäure schieden sich weiße Krystalle ab, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schöne, glänzende Täfelchen bildeten und alle Eigenschaften der Rhamnose besaßen:

Zusammensetzung (für das Hydrat $C_6H_{14}O_8$) gef. 39.60 C, 7.65 H, 52.67 O (ber. 39.56 C, 7.69 H, 52.75 O); Krystallwasser 9.95% (ber. 9.89); Schmp. bei raschem Erhitzen im Capillarrohr 95° ; Drehung in wäßriger Lösung für $c = 3.12$, gemäß den Vorschriften von Schnelle und Tollens, anfangs $\alpha_D^{20} = -7.55^\circ$, nach 2 Stdn. $+8.25^\circ$, in Wasser; die Oxydation mit Salpetersäure lieferte *l*-Trioxy-glutarsäure (Schmp. 126° ; für $c = 3.33$ $\alpha_D^{20} = -22.5^\circ$, in Wasser).

Das Methyl-pentosan war also offenbar ein Rhamnosan; fragwürdig erscheint, ob es identisch mit jenen analogen Substanzen ist, die Röhmann¹⁾, sowie König und Bettels²⁾ aus gewissen Algen isolierten, jedoch nicht ganz rein gewannen (u. a. $\alpha_D = -99$ bis -102° , bei noch erheblichem Aschengehalte). — Soweit zu ersehen, war in der Mutterlauge außer Rhamnose keine andere Zuckerart gegenwärtig; Versuche, aus den frischen, normalen Pflanzen Rhamnose oder eine rhamnose-haltige Verbindung abzuscheiden, blieben vergeblich.

1) Bio. Z. 3, 253.

2) C. 1905, II 1606.