

313. Hans Pringsheim und Joseph Reilly: Über Inulin (VII. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. August 1928.)

Vor kurzem haben H. Pringsheim und I. Fellner¹⁾ mitgeteilt, daß man durch Erhitzen von Inulin-acetat in Tetralin einen Abbau erzielen kann, der bei 290° zu einem Inulan-acetat führt; nach der Verseifung läßt sich daraus ein mit dem Inulin in Drehung und im Verhalten gegen die Inulinase analoges Inulan vom Molekülumfang eines Disaccharid-anhydrids gewinnen. Durch die in der voranstehenden Arbeit²⁾ erprobte Methode der Desaggregation von Polysaccharid-acetaten durch Kochen in Chloroform-Lösung mit Benzol-sulfonsäure kann man das gleiche Ziel erreichen, auch hierbei sind wir nicht bis zur Hexose-anhydrid-Stufe gelangt, wie sie den in Eisessig ermittelten Molekulargrößen³⁾ des Inulin-acetats entsprechen hätte.

Infolge seines Aufbaus aus γ -glucosidischen Fructose-Resten wird das Inulin leichter als andere Polysaccharide hydrolysiert und demzufolge auch sein Acetat beim Kochen in 0.2-proz. benzol-sulfonsaurer Chloroform-Lösung rascher aufgespalten. So trat nach 24-stdg. Kochen starke Zersetzung ein, ja selbst nach 12 Stdn. langem Sieden waren schon reduzierende Abbau-produkte entstanden. Nach 5 Stdn. wurde aus dem abgebauten Acetat ein Inulan-Gemisch etwa von der Teilchengröße 400 erhalten, nach 7-stdg. Kochen, welches das Acetat ohne Zersetzung vertrug, erreichten wir auf $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_2$ gut stimmende kryoskopische Werte in Wasser, natürlich wieder unter Erhaltung des Drehwertes des Ausgangs-Inulins.

Beschreibung der Versuche.

Inulin.

Wir verwandten dieses Mal ein Inulin-Präparat der Schweizer Firma Siegfried, das uns Hr. Prof. P. Karrer⁴⁾ im Jahre 1921 überlassen hatte⁴⁾. Vor der Acetylierung wurde es 3-mal in Wasser gelöst und daraus mit Alkohol gefällt. Es zeigte dann die spezif. Drehung von $[\alpha]_D^{20} = -33.9^\circ$ und gab bei der Kryoskopie in Wasser Werte, die sehr gut mit den kürzlich¹⁾ mit einem anderen, aus Cichorien stammenden Ausgangspräparat erhaltenen Zahlen übereinstimmten.

0.0795 g Sbst. in 10 g Wasser, Konzentrat. in Proz. 0.8, $\Delta = 0.014^\circ$, Mol.-Gew. 1056.

0.1405 g Sbst. in 10 g Wasser, Konzentrat. in Proz. 1.4, $\Delta = 0.024^\circ$, Mol.-Gew. 1088.

Das Acetat wurde wie früher⁵⁾ gewonnen und durch mehrfaches Umlösen aus 5 Tln. Methylalkohol gereinigt.

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times -0.87^\circ) : (0.5 \times 0.2092) = -41.6^\circ.$$

¹⁾ 6. Mitteilung, A. 462, 231 [1928]. Meine Bemerkungen A. 462, 231 und 232 sollen nicht so verstanden werden, als ob Bergmann in seinem Beitrag zur Inulin-Chemie nicht die Möglichkeit der Aufteilung des Inulin-acetats bis zur Hexose-Stufe in Betracht gezogen hätte; er hat im Gegenteil von Anfang an auf diese Möglichkeit hingewiesen: B. 59, 2980, Zeile 13 [1926]; A. 449, 306/7. Pringsheim.

²⁾ B. 61, 2011 [1928].

³⁾ K. Hess und R. Stahn, A. 455, 106 [1927]; M. Bergmann und E. Knehe, A. 458, 93 [1927].

⁴⁾ Wir danken Hrn. Prof. Karrer nochmals für die gütige Sendung.

⁵⁾ B. 54, 1281 [1921].

Zum Abbau wurden je 5 g des Acetats in 125 ccm trockenem Chloroform gelöst und nach Zugabe von 0.25 g vorher in der Trockenpistole entwässerter Benzol-sulfonsäure im Rundkolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler im Sieden erhalten, und zwar Präparat A.) 7 Stdn. und Stehenlassen über Nacht vor der endgültigen Verseifung, B.) 7 Stdn. und sofortige Verseifung, C.) 5 Stdn. Dann wuschen wir die Lösung zur Herausnahme der Benzol-sulfonsäure mit verd. Bicarbonat-Lösung und verdampften das Chloroform nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im Vakuum zur Trockne. Der Rückstand wurde wie üblich mit alkohol. Kalilauge verseift und die Präparate schließlich aus ihrer farblosen Lösung mit Alkohol ausgefällt.

A. 3.480 mg luft-trockne Sbst.: 5.041 mg CO₂, 2.134 mg H₂O = 39.51 % C, 6.71 % H.

B. 3.3035 mg luft-trockne Sbst.: 4.400 mg CO₂, 1.868 mg H₂O = 39.54 % C, 6.8 % H.

C. 3.570 mg luft-trockne Sbst.: 5.217 mg CO₂, 2.280 mg H₂O = 39.86 % C, 7.14 % H.

Berechnet (C₆H₁₀O₅ + H₂O) = 39.99 % C, 6.71 % H.

Für die Drehungs- und Mol.-Gew.-Bestimmungen wurde die Substanz im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 78° getrocknet.

Optische Drehung (in Wasser):

A. $[\alpha]_D^{20} = (5 \times -0.32^0) : (0.5 \times 0.1015) = -31.5^0$,

B. $[\alpha]_D^{20} = (5 \times -0.30^0) : (0.5 \times 0.0935) = -32.1^0$,

C. $[\alpha]_D^{20} = (5 \times -0.39^0) : (0.5 \times 0.0897) = -32.3^0$.

Molekulargewichts-Bestimmungen durch Kryoskopie:

| Substanz (g) | Wasser (g) | Konzentrat. in Proz. | Depression | Mol.-Gew. |
|-----------------|---------------|-------------------------|--------------------|-----------|
| A. 0.0823 | 13 | 0.6 | 0.038 ⁰ | 310} |
| 0.0917 | 13 | 0.7 | 0.042 ⁰ | 313} |
| B. 0.0865 | 13 | 0.7 | 0.037 ⁰ | 334} |
| 0.0952 | 13 | 0.7 | 0.040 ⁰ | 340} |
| C. 0.0804 | 12 | 0.7 | 0.031 ⁰ | 402} |
| 0.0935 | 12 | 0.8 | 0.037 ⁰ | 392} |

314. Hans Pringsheim, Erich Kasten und Eugen Schapiro: Über einen neuen Abbau der Cellulose (I. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. August 1928.)

Läßt man eine 4-proz. Lösung von Acetyl-cellulose in Chloroform, die 0.1% entwässerte Benzol-sulfonsäure enthält, sieden, so bemerkt man eine von Stunde zu Stunde fortschreitende Verseifung, bis etwa nach 6 Stdn. der Übergang vom chloroform-löslichen Primäracetat in das aceton-lösliche Sekundäracetat vollzogen ist¹⁾. Bei dieser Umwandlung wird nach früheren Untersuchungen²⁾ die Acetyl-Abspaltung von einer Teilchen-Verkleinerung begleitet. Bei längerem Kochen verstärken sich diese beiden Abbaureaktionen, die Verseifung wird allmählich so groß, daß das Acetat

¹⁾ Hans Pringsheim und Eugen Schapiro, Cellulose-Chemie 1928, Sept.-Heft.

²⁾ Hans Pringsheim, Wilhelm Kusnack, Klara Weinreb, Papierfabrikant 25, 785 [1927].