

Die vereinigten Lösungen vom Sinistrin B wurden im Vakuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit etwa 100 ccm Wasser aufgenommen und unter Turbinieren mit so viel Alkohol versetzt, daß eine Konzentration von etwa 85% erreicht wird. Hierbei fällt die Hauptmenge des Zuckers aus, aber ein nicht unerheblicher Teil bleibt in Lösung. Das neue Produkt (Sinistrin A) wurde ebenfalls durch mehrfaches Umfällen gereinigt.

Beide Sinistrine wurden im Hochvakuum über Phosphorperoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Sie stellen dann staubige, blendend weiße, wenig hygroskopische Pulver von eigentümlich fadem Geschmack dar. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert. Beim Erhitzen bilden sich Röstprodukte von malz-ähnlichem Geruch, Hefe vergärt nicht, für Schimmelpilze bildet der Zucker aber einen guten Nährboden.

Methylierung des Sinistrins A.

40 g Sinistrin A wurden, wie von W. N. Haworth und A. Learner für das Inulin beschrieben, mit Dimethylsulfat und Alkali methyliert. Das erhaltene Produkt war caramel-artig fest und im Hochvakuum nicht destillierbar.

0.2270 g Sbst.: 0.7645 g AgJ.

($C_9H_{14}O_5$)₁₀. Ber. OCH_3 45.5, gef. OCH_3 44.5. Ber. M 2120, gef. 2020.

$[\alpha]_D^{20} = -41.5^\circ$ (Chloroform, $c = 1.3836$).

20 g dieses Produktes wurden in alkohol. Lösung mit Oxalsäure gespalten, das hierbei entstehende Äthyl-fructosid mit Salzsäure verseift. Der wasserklare Sirup (13 g) wurde im Hochvakuum destilliert.

Sdp._{0.02} 110—112°, $n_D^{14} = 1.4570$, $[\alpha]_D^{20} = +25.7^\circ$ (Chloroform, $c = 0.9496$).

0.1341 g Sbst.: 0.4571 g AgJ. — $C_9H_{16}O_6$. Ber. OCH_3 45.5. Gef. OCH_3 45.1.

13 g Trimethyl-fructose wurden in 10-proz. verdünnter essigsaurer Lösung 30 Min. mit überschüssigem Phenyl-hydrazin auf dem Wasserbade behandelt. Es fiel sogleich ein orangerotes Öl aus, das sich in verd. Alkohol nach Inpfen in schöne, gelbe Nadeln verwandelte. Schmp. 79—81°. Keine Depression mit einem aus Trimethyl-inulin hergestellten Vergleichspräparat.

232. Hans Heinrich Schlubach und Horst Elsner: Über die Natur des Inulins.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut, Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 19. April 1929.)

Der von H. H. Schlubach und W. Flörsheim¹⁾ geführte Beweis für die Konstitution des Sinistrins hat die von uns²⁾ früher geäußerte Vermutung bestätigt, daß das synthetisch gewonnene Fructose-anhydrid(1,2)(2,5) der Grundkörper auch anderer Naturstoffe als des Inulins ist.

Durchsucht man die Literatur nach ähnlichen Verbindungen, denen gemeinsam ist: Die Zusammensetzung eines Hexose-anhydrids ($C_6H_{10}O_5$)_x, eine schwache Linksdrehung, sowie die hauptsächliche Bildung von Fructose

¹⁾ vergl. die voranstehende Arbeit.

²⁾ B. 61, 2361 [1928].

bei der Hydrolyse und ordnet sie nach ihrer Löslichkeit und ihrem Molekulargewicht in Wasser, so ergibt sich das folgende Bild:

Fructose-anhydride (C ₆ H ₁₀ O ₅) _x .						
x	Name	Wasser- Löslichkeit bei 20°	Mol.-Gew. in Wasser	[α] _D in Wasser	Vorkommen	
1	Fructose-anhydrid ³⁾	∞	162	—8.9	synthetisch	
2	Di-fructose-anhydrid ³⁾	1.1. ^{3a)}	324	—25.0	„	
	Sinistrin A ¹⁾	1.1.	310	—25.3	Scilla maritima	
	β-Iävulin ⁴⁾	1.1.	—	—24.0	Roggen, Hafer	
	β-Iävulan ⁴⁾	1.1.	—	—25.0	Raygras	
4	Sinistrin B ¹⁾	1.1.	670	—30.6	Scilla maritima	
	Lävusin ⁵⁾	1.1.	652	—36	Roggen, Weizen, Gerste	
6	Triticin ⁶⁾	1.1.	855—1004	—36? —41	Triticum repens	
8	Graminin ⁶⁾	—	1314	—44.4	Trisetum alpestre	
10	Inulinen ⁷⁾	1:9	1645	—29.6	Topinambur	
über 10	Inuloid ⁸⁾	1:50	—	—34.6	„	
	Pseudo-inulin ⁷⁾	1:350	2538	—32	„	
	Inulin ⁹⁾	1:10000	4800—5000	—39.5	Kompositen	

Hinsichtlich der in dieser Übersicht angeführten, nicht von uns untersuchten Verbindungen ist zu bemerken, daß die für die Molekulargewichte und Drehungen angeführten Werte entsprechend den früher noch wenig entwickelten Reinigungs- und Trennungsmethoden nur als Näherungen angesehen werden dürfen. Dies gilt besonders hinsichtlich der Drehungswerte, da nicht in allen Fällen die Gewähr gegeben ist, daß bei der Aufarbeitung eine Freilegung von Fructose vermieden wurde, was zu einer Erniedrigung, oder daß glucose-haltige Begleitstoffe vollständig abgetrennt wurden, was zu einer Erhöhung der Drehung führen würde.

Sieht man aber von den hierdurch gegebenen Unsicherheiten ab, so läßt sich doch deutlich erkennen, daß mit abnehmender Löslichkeit in Wasser das Molekulargewicht steigt, die Drehung sinkt. Gehen wir von der Voraussetzung aus, daß allen den angeführten Verbindungen derselbe Grundkörper, das Fructose-anhydrid (1.2) (2.5), gemeinsam ist, was für die ersten und das letzte Glied der Reihe bewiesen, für die mittleren Glieder aber nach ihrem Vorkommen und ihren Eigenschaften sehr wahrscheinlich ist, so haben wir hier das Bild einer polymer-homologen Reihe vor uns, wie es von H. Staudinger¹⁰⁾ so eindrucksvoll an dem Modell-Beispiel der aus dem Formaldehyd gebildeten Polyoxymethylene entwickelt worden ist.

³⁾ B. 61, 2359 [1928]. ^{3a)} 1.1. = leicht löslich.

⁴⁾ E. Schulze und S. Frankfurt, B. 27, 65 [1894]; Ztschr. physiol. Chem. 20, 511 [1895], 27, 267 [1899].

⁵⁾ C. Tanret, Bull. Soc. chim. France [3] 5, 724 [1891].

⁶⁾ A. G. Ekstrand und C. J. Johansen, B. 20, 3310 [1887]; A. G. Ekstrand und R. Mauzelius, Chem.-Ztg. 13, 1302, 1337 [1889].

⁷⁾ C. Tanret, Bull. Soc. chim. France [3] 9, 200 [1893].

⁸⁾ O. Popp, A. 156, 190 [1870].

⁹⁾ C. Tanret, Bull. Soc. chim. France [3] 9, 227 [1893].

¹⁰⁾ B. 59, 3019 [1926], 61, 2427 [1928]; Ztschr. angew. Chem. 42, 37, 67 [1929].

Um eine einfache Nomenklatur zu ermöglichen und die Zusammengehörigkeit besser hervortreten zu lassen, schlagen wir vor, das Fructoseanhydrid (1.2)(2.5) als Lävān¹¹⁾ zu bezeichnen. Das Sinistrin A wäre danach ein Dilävān, das Sinistrin B ein Tetralävān, das Inulin ein Polylävān zu nennen. Ganz allgemein wären unter Polylävānen Anhydride der Fructose (2.5) zu verstehen, bei denen der Wasser-Austritt zwischen den ersten und zweiten Hydroxylgruppen einer oder mehrerer Fructose-Reste stattgefunden hat.

Im Inulin liegt also nach unserer Auffassung ein Gemisch hochmolekularer Vertreter einer polymer-homologen Reihe vor. Daß man es beim Inulin nicht mit einer einheitlichen Verbindung, sondern mit einem Gemisch zu tun hat, ist schon vor längerer Zeit von G. Dragendorff¹²⁾ und später besonders von A. L. Dean¹³⁾ betont, in neuerer Zeit aber häufig übersehen worden. Denn nur so läßt es sich erklären, daß auf die Unterschiede, welche von verschiedenen Forschern in der Löslichkeit, dem Molekulargewicht und der Drehung gefunden wurden, ein so großes Gewicht gelegt wurde. Die bisher angewandten Reinigungsmethoden¹⁴⁾ haben einfach darin bestanden, daß aus dem Gemisch der hochpolymeren Lävāne die niedriger polymeren und infolgedessen leichter löslichen herausgelöst wurden. Daß aber auf diesem Wege bei den in Frage kommenden Polymerisationsgraden und der infolgedessen weitgehenden Ähnlichkeit in den physikalischen Eigenschaften eine Abtrennung einheitlicher Individuen kaum mehr möglich ist, wurde ja von H. Staudinger hervorgehoben. Wie sich aus zahlreichen Angaben der Literatur entnehmen läßt und im Versuchsteil an weiteren Beispielen beschrieben wird, ist das Ergebnis der Fraktionierung von vornherein weitgehend bestimmt durch die im Ausgangsmaterial überhaupt vorkommenden Polymerisations-Stufen. Diese wechseln aber nicht nur stark mit der Pflanzenart, aus der das Rohmaterial gewonnen wurde — im Topinambur z. B. kommen, wie C. Tanret gezeigt hat, Polylävāne mittlerer Molekulargröße reichlich vor —, sondern auch wesentlich mit der Jahreszeit, in der die Knolle zur Verarbeitung gelangt. So vermehren sich nach zahlreichen Beobachtungen vor Beginn der Vegetationsperiode die leichter löslichen, niedrigen Polylävāne auf Kosten der höheren, während im Herbst umgekehrt die letzteren vorherrschen.

Wenn wir uns in den vorangehenden Ausführungen hinsichtlich des allgemeinen Aufbaues des Inulins weitgehend an die von H. Staudinger an den Polyoxymethylenen entwickelten Vorstellungen angeschlossen haben, so ist uns dies hinsichtlich der speziellen Annahme der hierbei wirksamen Valenzkräfte noch nicht möglich. Nach H. Staudinger hat man sich nur zu entscheiden zwischen der Annahme normaler Covalenzen oder derjenigen zwischenmolekularer Kräfte. Bei dem heutigen Stand unserer Kenntnisse über das Inulin ist dies noch nicht möglich.

¹¹⁾ Die von M. Bergmann (B. 58, 2650 [1925]) vorgeschlagene Benennung von Zucker-anhydriden reicht im Falle der Fructose nicht aus, da die Namen Fructosan und *hetero*-Fructosan bereits anderweitig vergeben sind. Auch der Name Lävān ist schon benutzt worden, jedoch nur als allgemeine Bezeichnung für ganz undefinierte Produkte.

¹²⁾ Materialien zur Monographie des Inulins, St. Petersburg 1870.

¹³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 32, 69 [1904].

¹⁴⁾ vergl. z. B. J. C. Irvine und E. St. Steele, Journ. chem. Soc. London 117, 1474 [1920].

Für den Aufbau des Inulins kommen nunmehr zwei Möglichkeiten in Betracht: Das Dilävan, (*h*-Difruktose-anhydrid (1.2')(2.1')), assoziiert sich zu höhermolekularen Gebilden. Die Entstehung einer polymer-homologen Reihe ist auch auf diesem Wege durchaus denkbar. Oder aber es bildet sich eine Kette von *h*-Fructose-Resten, die alternierend durch eine Sauerstoff-Brücke zwischen dem zweiten Kohlenstoffatom des einen und dem ersten Kohlenstoffatom des nächsten Hexose-Restes durch Hauptvalenzen verbunden sind.

Für die erste Auffassung sprechen die bekannten Ergebnisse der Molekulargewichts-Bestimmungen des freien Inulins in flüssigem Ammoniak, sowie diejenigen des Triacetyl-inulins in Eisessig. Für sie spricht auch die von H. H. Schlubach und W. Fförsheim beobachtete Bildung inulinartiger Methylierungsprodukte bei der Methylierung des Dilävans (Sinistrin A) mit Dimethylsulfat und Alkali. Auch die von verschiedenen Forschern¹⁵⁾ beobachtete, beim Erhitzen verhältnismäßig leicht eintretende Aufspaltung des Inulins zu einem Dilävan paßt gut in den Rahmen dieser Betrachtungsweise hinein. Für sie mag ferner angeführt werden, daß bisher in der Natur vorwiegend solche Polylävane aufgefunden sind, die eine gerade Anzahl von Fructose-Resten haben. Bei den ungenauen Ergebnissen der älteren Methodik kann es sich hier aber um ein zufälliges Ergebnis handeln, und es liegen auch Anzeichen¹⁶⁾ vor, daß auch Polylävane mit einer ungeraden Anzahl von Fructose-Resten in der Natur vorkommen. Endlich kann das fehlende Reduktionsvermögen der Polylävane, das sich in manchen Fällen bei sorgfältiger Reinigung erreichen läßt, als Argument für die Assoziations-Auffassung angeführt werden. Für diese Tatsache ist aber die gleiche Erklärung möglich, wie sie z. B. K. H. Meyer und H. Mark¹⁷⁾ für das mangelnde Reduktionsvermögen der Cellulose geben, daß nämlich die endständige reduzierende Gruppe durch Anhydrid-Bildung etwa nach Art des Lävoglucosans zum Verschwinden gebracht wird.

Von H. Pringsheim¹⁸⁾ ist wiederholt hervorgehoben worden, daß bei der Betätigung assoziierender Kräfte das optische Verhalten „fast unabhängig von dem Polymerisations- bzw. Assoziations-Zustand“ sein sollte. Dieser Forderung widersprechen die Drehungswerte der eingangs von uns aufgestellten Reihe der Polylävane. Vom Lävan ($[\alpha]_D^{20} = -8.9^0$) bis zum Inulin ($[\alpha]_D^{20} = -39.5^0$) findet deutlich ein stufenweiser Abfall statt. Es bedarf nicht des Hinweises, daß die Unterschiede bei den ersten Stufen naturgemäß am größten sind, während sich bei den höheren Polylävanen die Drehungswerte asymptotisch demjenigen des Inulins nähern, aber es muß hervorgehoben werden, daß diese Reihenfolge nur bei gleicher sterischer Konfiguration der einzelnen Glieder, d. h. bei gleichbleibender Verknüpfung wahrscheinlich in der β -Stellung, Geltung hat.

Diese zahlreichen, sich z. T. widersprechenden Argumente lassen u. E. eine sichere Entscheidung über die Natur der Kräfte, welche den Aufbau des Inulins bewirken, noch nicht zu. Wir betrachten es daher als das Hauptergebnis dieser Ausführungen, auf die Inhomogenität des Stoffes, der bisher

¹⁵⁾ A. Pictet und H. Vogel, *Helv. chim. Acta* **11**, 215 [1928]; H. Pringsheim und I. Fellner, *A.* **462**, 231 [1928]; H. Pringsheim und J. Reilly, *B.* **61**, 2018 [1928].

¹⁶⁾ J. Tillmans, H. Holl und L. Jariwala, *Ztschr. Untersuch. Lebensmittel* **56**, 27 [1928]. ¹⁷⁾ *B.* **61**, 612 [1928]. ¹⁸⁾ *z. B.* **B.** **58**, 2813 [1925].

unter dem Namen „Inulin“ begriffen wurde, hingewiesen und eine Deutung der Natur dieses Gemisches gegeben zu haben. Eine sichere Entscheidung scheint uns erst durch die Synthese des Inulins aus seinem Grundkörper möglich, eine Aufgabe, die wir in Angriff genommen haben.

Das Bild, welches wir uns auf diese Weise vom natürlichen Inulin machen können, entbehrt aber noch der Vollständigkeit. Von verschiedenen Forschern ist der geringe und der Menge nach wechselnde Gehalt an Asche¹⁹⁾ bemerkt worden, der sich stets im Inulin findet. Er besteht in der Hauptsache aus Phosphorsäure und Kieselsäure. Die Deutung der Rolle, welche dieser integrierende Bestandteil spielt, stößt auf die gleichen Schwierigkeiten wie die analoge Erscheinung bei der Stärke.

Mengenmäßig viel stärker als diese vielleicht doch nur als Verunreinigung aufzufassenden anorganischen Stoffe tritt ein organischer Begleitstoff hervor. Schon C. Tanret ist es aufgefallen, daß bei der Hydrolyse des Inulins durch Säuren nicht die Drehungs-Erniedrigung erreicht wird, welche der Bildung reiner Fructose entsprechen würde. Aus der beobachteten Drehung hat er auf eine Mischung von 12 Tln. Fructose mit 1 Tl. Glucose geschlossen, und es ist ihm sogar gelungen, aus einem Begleitstoff des Inulins, dem Pseudo-inulin, Glucose in kristallisiertem Zustande zu gewinnen. Diese Ergebnisse wurden von E. Hildt²⁰⁾ in neuerer Zeit bestätigt, es ist aber E. Bourquelot und M. Bridel²¹⁾ nicht gelungen, in dem mittels *Aspergillus niger* hydrolysierten Inulin ebenfalls auf enzymatischem Wege, durch Behandlung mit Emulsin in Methylalkohol, Glucose nachzuweisen.

Bei den so herrschenden Widersprüchen haben wir zunächst die Frage zu entscheiden gesucht, ob bei der Hydrolyse des Inulins mit Säuren tatsächlich Glucose gebildet wird. Es ist uns gelungen dies auf drei verschiedenen Wegen eindeutig nachzuweisen:

Einmal wurde Triacetyl-inulin vorsichtig mit Acetylbromid-Eisessig-Bromwasserstoff gespalten, das Produkt mit Silbercarbonat entbromt und mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure durchacetyliert. Es kristallisierte α -Pentaacetyl-glucose aus. Als Zwischenprodukt wurde hierbei ein Gemisch von acetylierten Hexosen erhalten, das in der Hauptsache aus Tetraacetyl-*h*-fructose^{21a)} bestehen dürfte.

Weiter wurde Triacetyl-inulin direkt durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure acetylierend gespalten. Auch aus diesem Produkt konnte kristallisierte α -Pentaacetyl-glucose herausgearbeitet werden.

¹⁹⁾ z. B. H. D. K. Drew und W. N. Haworth, Journ. chem. Soc. London 1928, 2650. ²⁰⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 170, 1505 [1920].

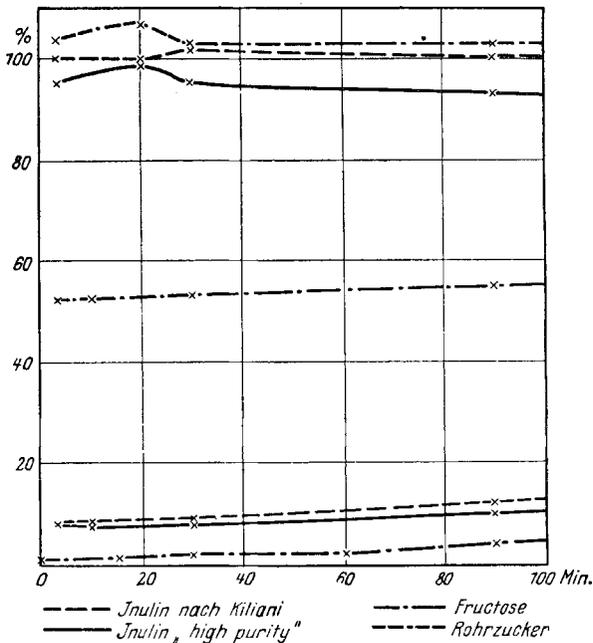
²¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 172, 946 [1921].

^{21a)} Anmerkung bei der Korrektur: In einer nach Absendung dieser Arbeit erschienenen Veröffentlichung (Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1279 [1929]) beschreiben J. C. Irvine, J. W. H. Oldham und A. F. Skinner eine auf ähnlichem Wege aus Inulin dargestellte Tetraacetyl-*h*-fructose. Ihre Angaben stimmen mit den unsrigen befriedigend überein, jedoch dürfte ihre Annahme, daß sie reine Tetraacetyl-*h*-fructose in Händen hatten, nicht zutreffend sein, denn es ist auch bei ihrem Produkt mit einer Beimengung von Tetraacetyl-glucose zu rechnen. Da wir unsere Untersuchungen lange vor Kenntnis derjenigen der englischen Forscher durchgeführt haben, halten wir uns für berechtigt, von unserer Tetraacetyl-*h*-fructose zu synthetischen Zwecken Gebrauch zu machen.

Endlich wurde der Reduktionswert eines mit sehr verdünnter (0.05-n.) Schwefelsäure gespaltenen Inulins nach Willstätter-Schudel bestimmt und mit dem Gesamtreduktionswert nach Bertrand verglichen. Es ergab sich ein Aldosen-Gehalt von etwa 8%. Zum Vergleich wurde der Reduktionswert reiner Fructose unter den gleichen Bedingungen gemessen. Die Größenordnung des auf diese Weise quantitativ bestimmten Glucose-Gehaltes stimmt außerordentlich gut mit dem von C. Tanret ermittelten Wert von $\frac{1}{13} = 7.7\%$ überein. Durch unsere Versuche ist also sicher bewiesen, daß bei der sauren Hydrolyse des Inulins Glucose auftritt.

Keineswegs ist aber damit auch bewiesen, daß die Glucose von vornherein als konstitutiver Bestandteil im Inulin enthalten war. Denn es muß immer mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß bei der Freilegung der *h*-Fructose ein Teil unter der Einwirkung der Säuren in Glucose umgelagert wird. Auf diese Weise ließe sich auch das Ergebnis von E. Bourquelot und M. Bridel verstehen, daß bei der enzymatischen Hydrolyse des Inulins keine Glucose auftritt.

Um das Verhalten der *h*-Fructose im Augenblick der Freilegung durch Säuren weiter zu untersuchen, haben wir den zeitlichen Verlauf der Reduktionswert-Änderung bei der Hydrolyse von Rohrzucker unter der Einwirkung siedender, 0.05-n. Schwefelsäure gemessen. Hierbei tritt eine Erhöhung des Reduktionswertes nach Willstätter-Schudel über den berechneten Wert nicht auf. Es ist allerdings zu berücksichtigen,



daß die Bindung der *h*-Fructose im Rohrzucker anderer Art ist als diejenige im Inulin. Immerhin macht dieser Befund das Vorhandensein von Glucose-Resten im natürlichen Inulin wiederum wahrscheinlicher.

Wollen wir uns nun eine Vorstellung von der Funktion der Glucose im Inulin-Molekül machen, so finden wir wiederum in den Modell-Versuchen H. Staudingers ein Vorbild. Als Besonderheit bei den β -Polyoxymethylenen ist von diesem Forscher festgestellt, daß die endständigen freien Hydroxylgruppen durch Schwefelsäure verestert, bei den γ -Polyoxymethylenen, daß sie durch Alkohol veräthert sind. Es ist nun denkbar, daß im Inulin die bei Annahme einer Ketten-Struktur geforderte endständige freie Hydroxylgruppe in der Weise durch einen Glucose-Rest besetzt ist, daß diese mit ihrer reduzierenden Gruppe an die reduzierende Gruppe der Fructosen-Kette gebunden ist. Wir würden demnach im Inulin gewissermaßen einen Rohrzucker vor uns haben, bei dem der eine *h*-Fructose-Rest durch eine Kette dieser Reste ersetzt ist.

Diese Auffassung findet in dem festgestellten Verhältnis von Fructose: Glucose eine Stütze. Nach den Molekulargewichts-Bestimmungen von H. Pringsheim und G. Kohn²²⁾, sowie von H. T. Brown und G. H. Morris²³⁾ entspricht das Durchschnitts-Molekulargewicht eines weitgehend gereinigten, d. h. von seinen niedermolekularen Begleitern getrennten Inulins etwa $(C_6H_{10}O_5)_{12}$ oder $(C_6H_{10}O_5)_{13}$. In letzterem Falle müßte also auf 12 Fructose-Reste ein Glucose-Rest entfallen, was mit C. Tanrets und unseren Messungen gut übereinstimmt. Bei den Unsicherheiten, mit denen aber nach unseren Ausführungen Molekulargewichts-Bestimmungen des Inulins behaftet sind, kann es sich hier auch um ein zufälliges Zusammentreffen handeln. Bei den niedrigeren Polylävaneen sollte zudem der Anteil an Glucose wachsen, was bisher nicht sicher festgestellt werden konnte.

Zusammenfassend können wir also sagen: Inulin ist der Sammelname für ein wechselndes Gemisch hochmolekularer Polylävane, in denen wahrscheinlich in noch unbekannter Weise Glucose eingebaut ist.

Beschreibung der Versuche.

Uneinheitlichkeit des natürlichen Inulins.

Folgende Präparate des Handels wurden untersucht:

1. Inulin nach Dragendorff von E. Merck, Darmstadt.
2. Inulin nach Kiliani von E. Merck, Darmstadt.
3. Inulin, high purity der Digestive Ferments Co., Detroit.

1. Inulin nach Dragendorff: Braugelbes, sehr hygroskopisches Pulver, sehr leicht löslich in Wasser. 10 Stdn. bei 111° im Hochvakuum getrocknet. $[\alpha]_D^{19} = -19.5^\circ$ (Wasser, $c = 2.67$); Redukt.-Wert nach Bertrand: 15.9%; Asche: 6.96%. — Eine Reinigung nach dem Verfahren von J. C. Irvine und E. St. Steele¹⁴⁾ war nicht durchführbar.

2. Inulin nach Kiliani: Weißes, nicht hygroskopisches Pulver, ziemlich schwer löslich in Wasser. 7 Stdn. bei 111° im Hochvakuum getrocknet. $[\alpha]_D^{19} = -31.9^\circ$ (Wasser, $c = 1.44$); Redukt.-Wert nach Bertrand: 0.96%; Asche: 3.20%; Wasser-Löslichkeit bei 20°: 1.59: 100.

Reinigung nach J. C. Irvine und E. St. Steele: Das Inulin wurde mit der 20-fachen Menge Eiswasser geschüttelt, über Nacht absitzen gelassen, zentrifugiert, abgehebert, am nächsten Tage mit frischem Eiswasser durchgeschüttelt und so fort, bis nach 10-maliger Wiederholung das Waschwasser keinen merklichen Verdampfungs-Rückstand hinterließ.

²²⁾ Ztschr. physiol. Chem. **133**, 80 [1924].

²³⁾ Journ. chem. Soc. London **45**, 462 [1889].

Die gleiche Behandlung wurde mit 25-, 50- und 96-proz. Alkohol durchgeführt, das Inulin mit absol. Äther gewaschen, fein zerrieben und bei 111° im Hochvakuum getrocknet. $[\alpha]_D^{18} = -36.2^0$ (Wasser, $c = 1.685$), Redukt.-Wert nach Bertrand: 0%; Asche: 0.26%.

3. Inulin, high purity: Schneeweißes Pulver, nicht hygroskopisch, schwer löslich in Wasser. Mehrere Stdn. bei 111° im Vakuum getrocknet: $[\alpha]_D^{19} = -37.7^0$ (Wasser, $c = 1.17$); Redukt.-Wert nach Bertrand: 2.7%; Asche: 0.70%. Wasser-Löslichkeit bei 20°: 0.72 : 100.

Nach Reinigung wie bei dem Inulin nach Kiliani wurden folgende Werte erhalten: $[\alpha]_D^{19} = -39.0^0$ (Wasser, $c = 1.563$); Redukt.-Wert nach Bertrand: 1.6%; Asche: 0.13%.

Acetolyse des Triacetyl-inulins mit Acetylbromid-Bromwasserstoff-Eisessig: Gewinnung der Tetraacetyl-*h*-fructose.

50 g Triacetyl-inulin, nach der Vorschrift von M. Bergmann und E. Knehe²⁴⁾ bereitet, wurden unter guter Kühlung in ein Gemisch von 50 g Eisessig-Bromwasserstoff und 360 g Acetylbromid eingetragen. Das Gemisch wurde 65 Stdn. bei +5° aufbewahrt, die Flüssigkeiten im Hochvakuum unter Vorschaltung einer mit fester Kohlensäure gekühlten Vorlage bei einer 20° nicht übersteigenden Bad-Temperatur abdestilliert und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Die Chloroform-Lösung wurde mit 10-proz. Natriumbicarbonat-Lösung und mit Eiswasser je 2-mal durchgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Das Chloroform wurde im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe abgetrieben, wobei darauf geachtet wurde, daß die Bad-Temperatur 25° nicht überstieg, da sich sonst schwarze, äther-unlösliche Schmierer bilden, der Rückstand in Äther aufgenommen und diese Lösung 1 Stde. mit frischem, trockenem Silbercarbonat auf der Maschine geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren der Silbersalze wurde $\frac{1}{2}$ Stde. mit Natriumsulfat getrocknet, dann der Äther im Vakuum verjagt. Es wurden 25.5 g eines hellgelben Sirups isoliert:

$$[\alpha]_D^{19} = +42.3^0 \text{ (Chloroform, } c = 1.13).$$

Redukt.-Wert nach Bertrand, bezogen auf Tetraacetyl-fructose: 96.1%. 0.2316 g Subst. wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit 50 ccm n_{10} -Natronlauge bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Nach 1 Stde. wurde mit n_{10} -Schwefelsäure zurücktitriert: C_2H_4O , ber. auf einen Gehalt von 96% Tetraacetyl-hexose: 47.47, gef. 47.75. Ein Mikrocarius zeigte einen geringen Gehalt an Brom an.

Peracetylierung der Tetraacetyl-*h*-fructose.

5.1 g dieses Gemisches der Tetraacetyl-hexosen wurden in eine auf -15° gekühlte und stark durchgerührte Mischung aus 70 ccm Essigsäureanhydrid und 2.5 ccm Schwefelsäure eingetragen; dann wurde das Rühren bei einer Innen-Temperatur von -6° noch 6 Stdn. fortgesetzt. Nach 12-stdg. Stehen bei +20° wurden 150 ccm Eiswasser unter Rühren zu der schwarz gewordenen Lösung zugegeben, durch weiteres Rühren während 2 Stdn. das überschüssige Essigsäureanhydrid zersetzt, mit 10-proz. Natriumbicarbonat-Lösung neutralisiert, mit Chloroform erschöpfend ausgezogen, die Lösung nach dem Trocknen mit Chlorcalcium bei 40° eingengt, der Rückstand mehrfach mit absol. Äther behandelt und schließlich im Hochvakuum getrocknet:

$$[\alpha]_D^{23} = +54.1^0 \text{ (Chloroform, } c = 0.998).$$

²⁴⁾ A. 449, 302 [1926].

Beim Eindunsten der Chloroform-Lösung schieden sich 0.2 g Krystalle ab, die aus Äther-Ligroin umgelöst wurden. Schmp. 111°. Keine Depression mit α -Pentaacetyl-glucose; $[\alpha]_D^{25} = +100.5^0$ (Chloroform $c = 0.861$); Reaktion von Seliwanoff negativ.

Acetolyse des Triacetyl-inulins mit Essigsäure-anhydrid
und konz. Schwefelsäure.

10 g Triacetyl-inulin wurden in ein auf -10^0 gekühltes Gemisch von 100 ccm Essigsäure-anhydrid und 3 ccm konz. Schwefelsäure unter heftigem Rühren eingetragen und in der gleichen Weise wie beim vorangehenden Versuch aufgearbeitet. Es wurden 1.7 g Sirup erhalten, der z. T. krystallisierte. $[\alpha]_D^{25} = +44.5^0$ (Chloroform, $c = 0.942$). Die Krystalle schmolzen bei 109^0 ; $[\alpha]_D^{25} = +94.3^0$ (Chloroform, $c = 0.806$); Reaktion von Seliwanoff negativ.

Hydrolyse des Inulins und Aufnahme des zeitlichen Verlaufs
der Reduktionswerte.

1. Gereinigtes Inulin nach Kiliani.

Je 0.2446 g Inulin wurden mit 0.25-n. Schwefelsäure eine bestimmte Zeit am Rückfluß gekocht, die Lösung mit *n*-Natronlauge neutralisiert. Ein Teil der so erhaltenen Lösung wurde nach Willstätter-Schudel, ein Teil nach Bertrand titriert.

Zeit in Minuten	Reduktionswerte nach	
	Willstätter-Schudel	Bertrand:
3	8.1	99.9
10	8.9	100.4
30	9.1	102.3
90	12.7	100.2

2. Gereinigtes Inulin, „high purity“.

Je 0.1629 g Inulin wurden mit 0.05-n. Schwefelsäure eine bestimmte Zeit am Rückfluß gekocht, mit Natronlauge neutralisiert und die Reduktionswerte wie üblich genommen:

Zeit in Minuten	Reduktionswerte nach	
	Willstätter-Schudel:	Bertrand:
3	8.3	95.1
10	8.1	99.3
30	7.9	95.6
90	10	93.7

Reduktionswerte der Fructose beim Kochen mit 0.05-n. Schwefelsäure.

Je 0.2589 g reinste krystallisierte Fructose von Kahlbaum wurden in 40 ccm 0.25-proz. Schwefelsäure gelöst, eine bestimmte Zeit am Rückfluß gekocht, schnell abgekühlt und nach Verdünnung titriert:

Zeit in Minuten	Reduktionswerte nach	
	Willstätter-Schudel:	Bertrand:
0	0.7	101
15	0.8	—
30	2.0	100
60	2.3	—
90	3.6	103

Hydrolyse des Rohrzuckers mit 0.05-n. Schwefelsäure und Aufnahme des zeitlichen Verlaufs der Reduktionswerte.

Je 0.0909 g Rohrzucker wurden mit 11 ccm 0.05-n. Schwefelsäure am Rückfluß gekocht und wie oben behandelt:

Zeit in Minuten	Reduktionswerte nach	
	Willstätter-Schudel (ber. 52.6 %):	Bertrand (ber. 105.3 %):
3	53.5	104
10	53.8	107.9
30	54.1	103
90	55.4	101.7

233. Hans Heinrich Schlubach und Vilma Prochownick: Verschiebung des Lösungs-Gleichgewichts zwischen *n*- und *h*-Galaktose.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut, Hamburg, Universität.]
(Eingegangen am 19. April 1929.)

Die Bedeutung, welche der *h*-Form der Fructose für den Auf- und Abbau der Kohlenhydrate im pflanzlichen und tierischen Organismus mit Sicherheit zukommt¹⁾, und welche für die *h*-Form der Glucose wahrscheinlich²⁾ gemacht ist, läßt allgemein eine nähere Kenntnis der Gleichgewichte zwischen den *n*- und *h*-Formen, wie sie in Lösungen anzunehmen sind, wünschenswert erscheinen.

Bei der Glucose scheint dieses Gleichgewicht weitgehend, wenigstens in den bisher angewandten Lösungsmitteln, zugunsten der *n*-Form zu liegen. Bei der Fructose dagegen ist nach den Ausführungen von H. Ohle³⁾ in der gewöhnlichen wäßrigen Lösung und bei Zimmer-Temperatur ein nicht unerheblicher Teil in der *h*-Form anzunehmen, bei der Galaktose endlich liegen eine Reihe von Beobachtungen vor, die auf eine weitgehende Beteiligung der *h*-Form am Gleichgewicht in Lösungen hinweisen.

Bereits T. M. Lowry⁴⁾ hat aus Unregelmäßigkeiten, die sich bei der Mutarotation der Galaktose in wäßriger Lösung zeigten, den Schluß gezogen, daß in dieser Lösung neben der α - und β -Form der Galaktose noch eine dritte, sich von diesem Zucker ableitende Form enthalten sei, und C. S. Hudson und E. Yanowsky⁵⁾ sind auf Grund von Anomalien der Drehungswerte, die sie auf Zusatz von Alkohol zu einer wäßrigen, im Gleichgewicht befindlichen Galaktose-Lösung beobachteten, zu einem ähnlichen Ergebnis gelangt.

Eine weitgehende Bestätigung und Vertiefung haben diese Einzelbeobachtungen durch die Untersuchung von C. N. Riiber und J. Minsaa⁶⁾ erfahren. Anomalien bei der Änderung des molekularen Lösungsvolumens und der Lichtbrechung waren es hier, die ebenfalls zur Annahme einer dritten

¹⁾ vergl. z. B. H. H. Schlubach und H. Elsner, B. **61**, 2358 [1928]; W. T. J. Morgan und R. Robison, Biochem. Journ. **22**, 1270 [1928].

²⁾ P. A. Levine, Chem. Revue **5**, 1 [1928].

³⁾ B. **60**, 1168 [1927].

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **85**, 1570 [1904].

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 1022 [1917].

⁶⁾ B. **59**, 2266 [1926].