

## Untersuchung der methylierten Tetra-amylose C.

Die Spaltung dieses Präparats mit methylalkoholischer Salzsäure ließ sich genau in der vorstehend beschriebenen Weise durchführen. Es wurden wiederum Trimethyl-[methyl-glucosid] und Dimethyl-[methyl-glucosid] als einzige Spaltprodukte erhalten. Da jedoch die Ausbeuten fast genau im Verhältnis 3:1 zu einander standen, scheint die aufeinanderfolgende Behandlung mit Thionylchlorid und Natrium-methylat die Permethylierung eines 3. Glucose-Restes im Tetra-amylose-Molekül zur Folge gehabt zu haben.

### 375. H. Pringsheim, J. Reilly und P. P. Donovan: Über Inulin (VIII. Mitteil.)<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Berlin u. Cork, Irland.]

(Eingegangen am 5. August 1929.)

Bekanntlich zeigt das Inulin in flüssigem Ammoniak die Molekulargröße von 2-mal  $C_6H_{10}O_5$ <sup>2)</sup>. Wir haben nun gefunden, daß sich das Polysaccharid in geschmolzenem Acetamid auflöst und darin bei der Kryoskopie dieselbe Molekulargröße besitzt; geprüft wurden Konzentrationen bis zu  $2\frac{1}{2}\%$ .

Aus dem Acetamid läßt sich das Polysaccharid mit Alkohol wieder ausfällen. Es zeigt dann die entsprechende elementare Zusammensetzung, stimmt mit dem Ausgangs-Inulin in der spezif. Drehung überein, hat jedoch seinen Ballungszustand erheblich vermindert. Denn durch Lösen in geschmolzenem Acetamid läßt sich das Inulin in ein Inulan verwandeln, das nun auch in kaltem Wasser leicht löslich ist und in diesem Lösungsmittel bei der Gefrierpunkts-Bestimmung wiederum eine Molekulargröße von 2-mal  $C_6H_{10}O_5$  zeigt. Der Lösungsvorgang in Acetamid bei 80° hat also eine desaggregierende Wirkung wie das Erhitzen des Inulin-acetates in Tetralin auf weit höhere Temperaturen<sup>3)</sup> oder die von uns kürzlich beschriebene<sup>4)</sup> Kochung des Acetates mit Benzol-sulfonsäure in Chloroform-Lösung.

In einer Beziehung weicht jedoch der milde Abbau des Inulins in Acetamid von den beiden vorgenannten ab. Das durch ihn hergestellte Inulan ist nämlich nur in frisch bereitetem Zustande leicht löslich in kaltem Wasser. Das trockne Inulan wird jedoch schon nach 1–2 Tagen schwerer in Wasser löslich; in heißem Wasser gelöst, zeigt es nach der Abkühlung bei der Kryoskopie auch dann noch den unveränderten Verteilungszustand, nach etwa 8-tägigem Lagern hatte es eine mittlere Teilchengröße von  $3 \times C_6H_{10}O_5$ . Noch längere Zeit trocken aufbewahrt, wird es in kaltem Wasser ebenso unlöslich wie Inulin und ist von diesem nicht mehr zu unterscheiden. Ein 2 Monate trocken gelagertes Inulan zeigte bei der Kryoskopie, gelöst in heißem Wasser, eine Teilchengröße von mehr als 2000.

Wir sehen in diesen Versuchen den von Haworth und Hirst<sup>4)</sup> geforderten Beweis, daß es sich bei den geschilderten Inulin-Abbau-Versuchen

<sup>1)</sup> VII. Mitteil.: H. Pringsheim und J. Reilly, B. 61, 2018 [1928].

<sup>2)</sup> L. Schmid und B. Becker, B. 58, 1968 [1925]; H. Reihlen und R. Th. Nestle, B. 59, 1159 [1926]. <sup>3)</sup> H. Pringsheim und J. Fellner, A. 462, 231 [1928].

<sup>4)</sup> W. N. Haworth und E. J. Hirst, Ann. Reports chem. Soc. London 25, 67, u. zw. 108 [1928].

nicht um Zersetzung handelt, der übrigens unserer Meinung nach schon durch unsere früheren Ferment-Versuche erbracht war. Die leichte Rückverwandlung des Inulans in das Inulin spricht gewiß nicht für die Kettenstruktur gerade dieses Polysaccharids, welcher Haworth<sup>5)</sup> bisher ohne experimentelle Beweise gegenüber der Auffassung des Inulins als Assoziat seines Bauelementes, des Inulans, den Vorrang gibt.

Kürzlich haben wir auch angegeben<sup>3) 1)</sup>, daß sich bei der Molekulargewichts-Bestimmung von Inulin-Präparaten verschiedenen Ursprungs in Wasser kryoskopisch und ebullioskopisch in guter Übereinstimmung eine Teilchengröße von 7-mal  $C_6H_{10}O_5$  ermitteln ließ. Irgendwelche Schlußfolgerungen bezüglich des Molekularumfangs des Inulins haben wir aus diesen Bestimmungen nicht gezogen. Sie dienten uns nur zum Beweise, daß der Verteilungszustand des Inulins in Wasser von dem des aus ihm gewinnbaren Inulans derselben spezif. Drehung und ganz paralleler Kinetik bei der fermentativen Spaltung durch die Inulinase erheblich abweicht. An einem Inulin-Präparat wieder eines neuen Ursprungs fanden wir in Wasser nochmals denselben Verteilungszustand. Dieses Präparat enthielt überdies nicht mehr Asche als das kürzlich von Haworth von der Asche möglichst befreite Inulin<sup>6)</sup>. Dieser Autor hat inzwischen<sup>6)</sup> die Übereinstimmung unserer Molekulargewichts-Bestimmungen von Inulin in Wasser für zufällig erklärt, wir selbst legen auf die absolute Größe keinen Wert. Die Beobachtung, daß das Inulan beim Lagern erheblich altert, läßt sich auch beim Inulin machen. Ein Inulin-Präparat, welches kurz nach der Reinigung in Wasser die oben angegebene Teilchengröße zeigte, gab nach längerer Aufbewahrung weder eine Gefrierpunkts-Erniedrigung noch Siedepunkts-Erhöhung in Wasser. Es handelt sich hier eben um kolloidchemische Phänomene, welche nach der reinen Linie der Strukturchemie nicht so einfach erklärt werden können.

Die Kritik von Haworth, daß es unstatthaft sei, für den Zweck der Ermittlung des Verteilungszustandes das Inulin in heißem Wasser in Lösung zu bringen und die Gefrierpunkts-Erniedrigung nach dem Abkühlen zu ermitteln, können wir nicht anerkennen. Auch Haworth hat ja sein Inulin vielfach vorher in Wasser gelöst, ehe er es zur Molekulargewichts-Bestimmung verwandte. Eine Hydrolyse ist bei der kurzen Zeit, die zum Lösen des Inulins in heißem Wasser nötig ist, nicht zu befürchten. Wir haben hierüber quantitative Feststellungen gemacht und gefunden, daß man Inulin und Inulan in destilliertem Wasser im Quarzkolben oder auch in gewöhnlichen Glasgefäßen bis 5 Stdn. lang kochen kann, ohne daß die am Anfang äußerst langsam sich vermehrende Reduktionskraft 1% von der der Fructose beträgt. Nach und nach wird sie dann stärker und erreicht beim Inulin nach 43 und beim Inulan nach 22 Stdn. 10%. Natürlich wird auch diese Hydrolysierbarkeit von Präparat zu Präparat wechseln. Am allerwenigsten ist aus der Tatsache, daß Inulin beim Kochen schwach Fehlingsche Lösung reduziert, der Schluß zu ziehen, daß es an den Enden einer Fructose-Kette freie Carboxylgruppen enthält. Hierfür sind die Fructose-Reste mit labiler butylenoxydischer Sauerstoff-Brücke verantwortlich zu machen, die wie beim Rohrzucker die überaus leichte Hydrolysierbarkeit bedingen. Wie allgemein bekannt und durch eine Versuchsreihe von uns neu geprüft, wird auch

<sup>5)</sup> W. N. Haworth und A. Learner, Journ. chem. Soc. London 1928, 619.

<sup>6)</sup> H. D. K. Drew und W. N. Haworth, Journ. chem. Soc. London 1928, 2690.

der Rohrzucker beim Kochen in Wasser schwach hydrolysiert, und zwar in 9 Stdn. bis zu etwas weniger als 1% des Fructose-Wertes und in 24 Stdn. bis zu etwa 7%. Auch wenn man eine Rohrzucker-Lösung direkt 3 Min. mit Fehlingscher Lösung kocht, beobachtet man schon eine geringe Reduktion, woraus gewiß niemand den Schluß ziehen wird, daß sich das Rohrzucker-Molekül aus einer Kette von Zuckerresten mit carbonylhaltigem Endgliede aufbaut.

Auch Glykogen und Stärke lösen sich in geschmolzenem Acetamid; die Auswertung dieser Beobachtung, wie ihre Übertragung auf andere Polysaccharide haben wir in Angriff genommen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Inulin.

Zu unserer Untersuchung dienten verschiedene Inulin-Präparate, und zwar käufliches, sog. reines Inulin von „Kerfoot“, der Schweizer Firma Siegfried, vom „British Drug House“, auch selbst aus Artischocken bereitetes Inulin wurde angewandt. Die Reinigung geschah durch mehrfaches Lösen und Ausfrieren aus Wasser und nachheriges Fällen aus wäßriger Lösung mit Alkohol. Nach häufiger Anwendung dieser beiden Methoden war der Asche-Gehalt sehr gering und lag bei den verschiedenen Präparaten zwischen 0.053 und 0.071%.

$$[\alpha]_D^{20} = (10 \times -0.156^{\circ}) : (0.5 \times 0.1002) = -31.2^{\circ} \text{ (Wasser).}$$

#### Molekulargewicht in Wasser:

0.93 g Sbst. in 30 g Wasser, Konzentrat. in Proz. 3.1:  $\Delta = 0.048^{\circ}$ , Mol.-Gew. 1193;  
1.1 g Sbst. in 30 g Wasser, Konzentrat. in Proz. 3.6:  $\Delta = 0.055^{\circ}$ , Mol.-Gew. 1230.

Dasselbe Präparat zeigte nach mehrmonatlichem Aufbewahren weder Gefrierpunkts-Erniedrigung noch Siedepunkts-Erhöhung.

#### Molekulargewicht in Acetamid.

Substanz (g)	Acetamid (g)	Konzentrat. in %	Depression	Mol.- Gew.
0.0730	14.9	0.49	0.060 <sup>0</sup>	295
0.123	15.9	0.77	0.097 <sup>0</sup>	288
0.2900	10.9	2.67	0.284 <sup>0</sup>	341
0.2083 <sup>7)</sup>	20	1	0.111 <sup>0</sup>	340.6
0.3138 <sup>7)</sup>	20	1.5	0.166 <sup>0</sup>	343

#### Inulan.

Zum Abbau wurden 5 g trocknes Inulin mit 100 g reinem Acetamid gemischt und das Gemisch bis zum Schmelzpunkt des Acetamids erhitzt und darin 2 Stdn. in Lösung gehalten. Nach dem Abkühlen wurde dann in 1 l absol. Alkohol gelöst, das ausfallende Inulan nach dem Absetzen auf dem Filter gesammelt und gut mit absol. Alkohol gewaschen; es fällt als

7) Ausgeführt von Frl. Dr. G. Will. Die Substanz war im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 78° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

weißes, kurz nach der Darstellung in Wasser leicht lösliches Pulver an, das wieder in luft-trocknem Zustande zur Analyse gebracht wurde.

3.884 mg luft-trockne Sbst.: 5.769 mg CO<sub>2</sub>, 2.354 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1419 g luft-trockne Sbst.: 0.2094 g CO<sub>2</sub>, 0.0850 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O). Ber. C 39.99, H 6.71. Gef. C 40.50, 40.25, H 6.78, 6.70.

$[\alpha]_D^{20} = (5 \times -0.16^0) : (0.5 \times 0.0512) = -31.2^0$  (Wasser).

#### Molekulargewicht in Wasser.

Sbst. (g)	Wasser (g)	Konzentrat. in %	Depression	Mol.- Gew.
0.2733 *	30	0.91	0.047 <sup>0</sup>	353
0.3272 *	30	1.09	0.067 <sup>0</sup>	303
0.1177 **	15	0.78	0.030 <sup>0</sup>	487
0.50 ***	30	1.6	0.012 <sup>0</sup>	2583

\* Frisch dargestellt.

\*\* Etwa eine Woche in Pulverform gelagert. Ausgeführt von Hrn. A. Wiener.

\*\*\* Im Februar Mol.-Gew. ca. 324, neue Bestimmung Ende Juni.

### 376. Karl Fuchs und Ernst E. Katscher: Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Aldehyde.

[Aus d. I. chem. Universitäts-Laborat. Wien.]  
(Eingegangen am 3. Juli 1929.)

Ausgehend von den Ergebnissen der Versuche bei der Reaktion zwischen Chlorsulfonsäure und Formaldehyd<sup>1)</sup> wurden in den Untersuchungsbereich auch andere Aldehyde gezogen. Acetaldehyd, wie auch sein Polymeres, der Paraldehyd, reagieren mit molaren Mengen Chlorsulfonsäure ungemein heftig unter Bildung von dunklen, wasser-löslichen Substanzen. Es wurde versucht, die Reaktion bei tiefer Temperatur durchzuführen, wobei sich zeigte, daß bei -80<sup>0</sup> noch keine merkliche Einwirkung stattfindet. Bei allmählicher Temperatur-Steigerung nimmt die Reaktion jedoch einen ähnlichen Verlauf zu wasser-löslichen Produkten. Da die Annahme berechtigt erscheint, daß diese Körper in der Hauptsache sulfurierte Verbindungen darstellen und infolgedessen nicht in Analogie zu der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Formaldehyd gestellt werden können, wurden diese Untersuchungen nicht fortgesetzt.

Um die Sulfurierung an der Methylgruppe des Acetaldehyds zu verhindern, wurden die Versuche mit Trichlor-acetaldehyd aufgenommen. Die Einwirkung wurde bei Zimmer-Temperatur unter Selbsterwärmung bis zu 50<sup>0</sup> durchgeführt. Hierbei entsteht als Hauptprodukt nach mehrtägigem Stehen Oktachlor-diäthyläther in einer Ausbeute bis zu 65%, berechnet auf Chloral. Der Großteil desselben krystallisiert in der Kälte aus der Chlorsulfonsäure in farblosen Drusen aus. Da der Oktachlor-diäthyläther bei tiefer Temperatur in Chlorsulfonsäure schwer löslich ist, ist es vorteilhaft, das Reaktionsgemisch auf -50<sup>0</sup> abzukühlen und auf diese Weise den ausgeschiedenen reinen Äther zu isolieren. Die Reaktion selbst erfolgt

<sup>1)</sup> K. Fuchs u. E. Katscher, B. 60, 2288 [1927].