

## 161. Hans Pringsheim und Walter G. Hensel: Über Inulin (IX. Mitteil.)<sup>1)</sup>.

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

(Eingegangen am 27. März 1930.)

Das vor 9 Jahren<sup>2)</sup> durch Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin zuerst dargestellte Inulin-acetat ließ sich durch Lösen in einer kalten Mischung von 3 Tln. Methylalkohol und 1 Tl. Eisessig reinigen; es fällt hieraus als durchscheinende weiße Masse vom Zers.-Pkt. 96° an. Bergmann<sup>3)</sup> hat später mehrfaches Umlösen aus Methylalkohol in der Hitze vorgezogen, doch blieb der Zers.-Pkt. hierbei anfangs niedriger. Als diese Operation deshalb vielfach hintereinander bis zu 13 Malen vorgenommen wurde, machte die Substanz einen krystallinischen Eindruck. Schneller läßt sich dieser Zustand erreichen, wenn zuerst unsere Reinigungs-Operation vorgenommen und dann aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert wird. Trotz der schon früher erwiesenen analogen Krystallstruktur des Inulins und des verseiften Inulin-acetats mittels Röntgen-Spektroskopie<sup>2)</sup> durch R. O. Herzog hätte unser Urteil über die Krystalle des Inulin-acetats nicht genügt. Hr. Seifert<sup>4)</sup> vom Mineralog.-petrograph. Institut der Universität Berlin, der auf unsere Bitte eine Prüfung vornahm, schreibt darüber das Folgende:

„Die mir übergebenen Objekte erscheinen unter dem Mikroskop bei schwacher Vergrößerung als kugel-ähnliche, sphärolithische Gebilde (etwa wie bei K. Hess<sup>5)</sup>, Tafel VII, Fig. 78, aber mit deutlich gerunzelter Oberfläche). Bei stärkerer Vergrößerung (200-fach und mehr) erweisen sie sich als Aggregate kleinster spitznadliger Kryställchen nach Art von Sphärolithen, derart, daß morgenstern-ähnliche Gebilde herauskommen; oft erscheint eine Aggregation nach einer Ebene bevorzugt, so daß bei schwacher Vergrößerung die Kügelchen abgeplattet, etwa wie ein See-Igel, erscheinen, und wenn dann noch die Anzahl der einzelnen Nadeln gering ist, wie es vorkommt, entstehen etwa 5-, 6- und mehrstrahlige „Sterne“, so erinnernd an die Fig. 80, Tafel VII, bei K. Hess. Die einzelne Nadel zeigt anscheinend Auslöschung parallel und senkrecht zur Längsrichtung bei optisch positivem Charakter derselben. Der maximale Durchmesser der kugel-ähnlichen Aggregate beträgt etwa 0.025 mm. Individualisierte Einzelkrystalle wurden noch nicht beobachtet.“

Dieses Ergebnis ermutigt zu weiteren Versuchen, aus anderen Lösungsmitteln schöner ausgebildete Krystalle zu gewinnen.

In einer Ende vorigen Jahres erschienenen Arbeit über Cellulose hat Freudenberg<sup>6)</sup> die Messungen der Molekulargröße des Inulin-acetats in Eisessig, welche von Bergmann<sup>3)</sup> und uns<sup>7)</sup> der  $2 \times C_6$ -Stufe entsprechend gefunden wurden, als revisions-bedürftig bezeichnet und gewisse Forderungen zu ihrer Sicherung erhoben, die wir für sehr beachtenswert halten. Die vornehmlichste ist, daß die Dauer des Temperatur-Anstiegs vom Momente des Aufhebens der Unterkühlung bis zum Erreichen der Höchsttemperatur im Lösungsmittel und in der Lösung der Substanz annähernd gleich groß ist. Unter Beachtung dieser Kontrolle, welche die gleichmäßige

<sup>1)</sup> VIII. Mitteil.: B. 62, 2378 [1929].

<sup>2)</sup> H. Pringsheim u. A. Aronowsky, B. 54, 1281 [1921].

<sup>3)</sup> A. 449, 301 [1926].

<sup>4)</sup> Wir danken Hrn. Priv.-Doz. Dr. H. Seifert für seine gütige Mitwirkung bestens.

<sup>5)</sup> K. Hess: Die Chemie der Cellulose, Leipzig 1928.

<sup>6)</sup> B. 62, 3078 Anmerk., 3082 [1929].

<sup>7)</sup> A. 462, 231 [1928].

Krystallbildung wie den molekular-dispersen Lösungszustand verbürgt, fanden wir bei gleicher Unterkühlung und Konstanz der Kühlbad-Temperatur das Molekulargewicht des Inulin-acetates in Eisessig bei genügender Verdünnung wieder einen Difructose-anhydrid-acetat entsprechend<sup>8)</sup>. Wir prüften so den Verteilungszustand des freien Inulins in Formamid und fanden hier ein doppelt so großes Mol.-Gew. wie in geschmolzenem Acetamid<sup>1)</sup>, also  $4 \times C_6$  statt  $2 \times C_6$ . Aus dem Formamid ließ sich das Inulin, zuerst in wasser-löslichem Zustande, durch Fällen mit Aceton mit unveränderter Drehung zurückgewinnen.

### Beschreibung der Versuche.

Inulin-Präparate: 1. Inulin von Kahlbaum<sup>9)</sup>:  $[\alpha]_D^{20} = -34.5^\circ$ , lufttrocken eingewogen und umgerechnet; 2. Inulin von Kahlbaum, gereinigt nach Irvine und Steele<sup>10)</sup>, bei 14 mm und  $69^\circ$  über  $P_2O_5$  getrocknet:  $[\alpha]_D^{20} = -35.8^\circ$ , mit Alkohol und Äther entwässert  $-35.4^\circ$ ; 3. Inulin, high purity, der Digestive Ferment Co., Detroit, wie 2.) getrocknet  $-37.5^\circ$ , nach Schlubach<sup>11)</sup>  $-37.7^\circ$ .

### Molekulargewichts-Bestimmungen.

Im geschlossenen Apparat mit elektrischer Innenrührung, der auf Dichte geprüft war, aber bei gewöhnlichem Druck.

α) Inulin-acetat:  $[\alpha]_D^{20} = -40.7^\circ$  in Eisessig, vielfach aus Methylalkohol umgelöst und über  $P_2O_5$  15 Min. bei  $69^\circ$  im Vakuum getrocknet.

Eisessig	Lösung von Inulin-acetat 0.807-prz.
Badtemperatur $8^\circ$	$8^\circ$
Dauer des Anstiegs 90''	90''
Ableseung 2.857—2.865 (8-mal), Mittel 2.862	2.808—2.812 (8-mal), Mittel 2.809
Streuung $+0.004^\circ - 0.004^\circ$	$+0.004^\circ - 0.001^\circ$
Unterkühlung 2.730—2.770	2.530—2.620
Depression	0.053 <sup>o</sup>
Molekulargewicht	594, ber. 576

β) Inulin-Präparat 2, gereinigt nach Irvine und Steele:  $[\alpha]_D = -35.6^\circ$  in Wasser  $= -28.5^\circ$  in 0.5-proz. Lösung in Formamid. 20 Min. über Kalistangen bei  $69^\circ$  im Vakuum getrocknet. Das durch Fällen mit Aceton wiederausgefällte Inulin gab in Wasser  $-34.4^\circ$ . — Das Formamid war im Hochvakuum bis zum konstanten Siedepunkt fraktioniert worden; es zeigte aber noch schwach saure Reaktion.

Formamid	Lösung von Inulin 1.120-proz.
Badtemperatur $-13^\circ$	$-13^\circ$
Dauer des Anstiegs $1\frac{1}{4}$ Min.	$1-1\frac{1}{4}$ Min.
Ableseung 4.106—4.110 (8-mal), Mittel 4.109	4.048—4.059 (12-mal), Mittel 4.052
Streuung $+0.001 - 0.003^\circ$	$+0.007 - 0.004^\circ$
Unterkühlung 3.770—3.830	3.700—3.795
Depression	0.052 <sup>o</sup>
Molekulargewicht	668, ber. 648

Eine zweite Bestimmung gab 684.

<sup>8)</sup> Unter gleicher Kontrolle hat Hr. G. Salentien das Mol.-Gew. des Stärke-acetates in Phenol wieder zu 288 gefunden. So wurden auch verschiedene andere Molekulargewichts-Bestimmungen an Polysacchariden, z. B. in Acetamid, von uns nachgeprüft.

<sup>9)</sup> Wir verdanken das Präparat der Güte des Hrn. Prof. W. Schoeller, dem wir, wie der Schering-Kahlbaum A.-G., unsern verbindlichsten Dank aussprechen.

<sup>10)</sup> Journ. chem. Soc. London 117, 1474 [1920].

<sup>11)</sup> B. 62, 1493 [1929].