

352. Hans Heinrich Schlubach und Horst Elsner: Zur Frage der Depolymerisation des Inulins.

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

(Eingegangen am 13. August 1930.)

Vor kurzem hat E. Berner¹⁾ die Ansicht entwickelt, daß die von H. Vogel und A. Pictet²⁾ sowie von H. Pringsheim, J. Reilly und P. P. Donovan³⁾, endlich von H. Vogel⁴⁾ allein bei der Depolymerisation des Inulins unter verschiedenen Bedingungen beobachteten Erscheinungen nicht in der Weise zu deuten sind, daß ein tatsächlicher Abbau stattgefunden hat, sondern daß durch Adsorption eine Zunahme der Löslichkeit bewirkt wurde, die im Zusammenhang mit der Wirkung des adsorbierten Lösungsmittels bei der kryoskopischen Messung einen zu niedrigen Wert für das Molekulargewicht vortäuscht. Schließlich wird erwähnt, daß der Befund von H. Vogel und A. Pictet von uns⁵⁾ bestätigt wurde.

Die Bernersche Deutung ist nicht mit unserer Feststellung in Einklang zu bringen, daß das von H. H. Schlubach und W. Flörshiem⁶⁾ aus der Meerzwiebel isolierte Difructose-anhydrid (Sinistrin A), welches von dem natürlichen Inulin völlig abweichende Eigenschaften zeigt, mit dem von H. Vogel und A. Pictet durch thermischen Abbau von Inulin in Glycerin erhaltenen Difructose-anhydrid identisch ist⁵⁾. Wäre die von E. Berner vorausgesetzte thermische Beständigkeit an und für sich schon bemerkenswert, so erscheint sie gerade beim Inulin um so befremdlicher, weil diese Verbindung im Vergleich mit anderen hochpolymeren Kohlenhydraten eine ganz besondere Labilität, z. B. gegenüber hydrolysierenden Agenzien zeigt.

Es ist seit langem bekannt, daß dem natürlichen Inulin eine Reihe anorganischer Begleitstoffe anhaften, deren vollständige Abtrennung erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Ebenso ist es wohlbekannt, daß die restlose Entfernung organischer Lösungsmittel, die zur Reinigung gedient haben, nicht ganz leicht ist. Wir finden aber, daß dies doch leicht in viel weitgehendem Maße möglich ist, als E. Berner es angibt. So stellt dieser Forscher bei einem Inulin, das er mit Glycerin auf 120° erhitzt und dann nach den Angaben von H. Vogel und A. Pictet gereinigt hat, fest, daß es einen Gehalt von 5.5% Alkohol und eine beträchtliche Menge von Glycerin aufweist. Wir finden bei einem ebenso behandelten Inulin mit nachfolgender 7-maliger Umfällung aus Alkohol-Äther und 12-stdg. Trocknen im Hochvakuum bei 111°, daß sich weder Alkohol noch Glycerin durch die von E. Berner benutzten Reaktionen auch nur qualitativ nachweisen lassen. E. Berner gibt lediglich an, daß er seine Substanzen im Vakuum getrocknet habe; es ist aber für das Trocknen derartiger Körper sehr wesentlich, ob dies bei 12 mm oder bei 0.001 mm erfolgt ist.

Die Anschauungen E. Berners gründen sich allein auf das Ergebnis kryoskopischer Molekulargewichts-Bestimmungen. Wir halten diese einseitige Wahl für wenig glücklich, nachdem eingehende und sorgfältige Untersuchungen⁷⁾ der letzten Zeit doch genügend dargetan haben, daß die metho-

¹⁾ B. 63, 1356 [1930].

²⁾ Helv. chim. Acta 11, 215 [1928].

³⁾ B. 62, 2378 [1929].

⁴⁾ B. 62, 2980 [1929].

⁵⁾ B. 63, 362 [1930].

⁶⁾ B. 62, 1491 [1929].

⁷⁾ Man vergl. hierzu K. Freudenberg, E. Bruch u. H. Rau, B. 62, 3078 [1929]; K. Hess, B. 63, 518 [1930]; K. Freudenberg u. E. Bruch, B. 63, 535 [1930].

dische Zulässigkeit der Kryoskopie bei polymeren Kohlenhydraten eine sehr bedingte ist.

Nun erlauben aber nach den Untersuchungen H. Staudingers⁸⁾ eine Reihe anderer physikalischer Konstanten, wie Löslichkeit, Viscosität Schlüsse auf die Molekulargröße zu ziehen, sofern die betreffenden Verbindungen ein und derselben polymer-homologen Reihe angehören. Beim Inulin tritt hierzu die spezifische Drehung; denn es müssen nach unseren Untersuchungen alle Abbauprodukte des Inulins eine veränderte, und zwar mit fallendem Molekulargewicht ansteigende Drehung zeigen. Wir werden demnächst eine derartige polymer-homologe Reihe, die wir aus Topinambur gewonnen haben, beschreiben. Nach diesem Gesichtspunkt müssen die in der Literatur angegebenen Depolymerisationen in zwei Reihen geschieden werden: 1. In die von H. Pringsheim, J. Reilly und P. P. Donovan sowie in die von H. Vogel beschriebenen Produkte. Sie haben die gleiche Drehung wie das Ausgangsmaterial und zeichnen sich dadurch aus, daß sie sich wieder in Inulin zurückverwandeln. 2. In die von H. Vogel und A. Pictet erhaltenen Produkte. Sie zeigen eine vom Ausgangsmaterial verschiedene Drehung und vermögen sich nicht von selbst in Inulin zurückzuverwandeln.

Welche Verschiedenheit zwischen der Drehung des Ausgangsmaterials und der daraus erhaltenen Depolymerisations-Produkte beobachtet wurde, zeigt die folgende Übersicht:

Darsteller	$[\alpha]_D$ des benutzten Inulins	$[\alpha]_D$ des erhaltenen Produktes
a) H. Pringsheim, J. Reilly und P. Donovan ..	-31.2°	-31.2°
b) H. Vogel	-34.41°	-34.41°
c) E. Berner	-37.1°	-36.2°
d) H. Vogel und A. Pictet	-37.3°	-24.5°
e) H. H. Schlubach und H. Elsner	-31.9°	-22.3°
f) dieselben	-38.4°	+12.3°
g) „	-38.4°	+29.6°

Das unter c angeführte Produkt wurde nach E. Berner erhalten, indem 10 g Inulin durch 3-tägiges Schütteln in 50 g frisch destilliertem Glykol gelöst und darauf durch Zusatz von Alkohol wieder ausgefällt wurden. Es erwies sich jetzt, den Angaben E. Berners entsprechend, als leicht löslich in Wasser. Nach 96-stdg. Trocknen im Hochvakuum bei Zimmertemperatur wurde die Drehung gemessen. Durch das Trocknen war das Präparat wieder wasser-unlöslich geworden.

Die unter g angeführten Werte entstammen noch unveröffentlichten Versuchen, bei denen das Inulin durch Erhitzen mit der 5-fachen Menge Benzamid auf 140° im Vakuum während 6 Stdn. abgebaut wurde. Das ein $[\alpha]_D = +29.6^\circ$ zeigende Produkt ist ein Gemisch, das sich bisher durch fraktionierte Fällung in Komponenten mit $[\alpha]_D = +20^\circ$ und $[\alpha]_D = +75^\circ$ zerlegen ließ. Bei den Versuchen d bis g hat eine starke Drehungs-Änderung stattgefunden. Aus dieser Tatsache folgt — auch ohne Zuhilfenahme einer Molekulargewichts-Bestimmung —, daß tatsächlich ein Abbau stattgefunden hat.

⁸⁾ H. Staudinger u. Mitarbeiter: Über hochpolymere Verbindungen, 36. Mittel., B. 68, 721 [1930], und alle vorausgehenden Mitteilungen.

Daß diese erheblichen Drehungs-Änderungen nicht auf Beimengungen an Alkohol und Glycerin oder auf die Anwendung von Glykol als Lösungsmittel zurückzuführen sind, haben wir noch besonders festgestellt. Drehung von Inulin (aus Dahlienknollen, Dr. Fränkel und Dr. Landau, Berlin), 22 Stdn. im Hochvakuum über Phosphorperoxyd bei 111° getrocknet.

in Wasser	$[\alpha]_D = -39.8^{\circ}$; $c = 3.09$; 25°
in Wasser + 10 % Glycerin	$[\alpha]_D = -41.4^{\circ}$; $c = 2.73$; 25°
in Glykol	$[\alpha]_D = -44.2^{\circ}$; $c = 2.28$; 24°
in Glykol + 10 % Äthanol	$[\alpha]_D = -44.2^{\circ}$; $c = 2.06$; 23°
in Glykol + 10 % Glycerin	$[\alpha]_D = -44.2^{\circ}$; $c = 2.06$; 24°

In der Arbeit von E. Berner finden sich keinerlei Drehungs-Angaben, so daß in dieser Richtung aus ihr keine Schlüsse zu ziehen sind.

Wir möchten in diesem Zusammenhang; wie wir es schon früher getan haben⁹⁾, darauf hinweisen, daß es ein einheitliches Inulin mit einem bestimmten Molekulargewicht, wie E. Berner es annimmt, nicht gibt, sondern, daß Inulin nur die herkömmliche Bezeichnung für ein Gemisch von polymerhomologen Poly-lävänen ist, dessen Zusammensetzung stark abhängt von der Pflanze, aus der es gewonnen ist, der Jahreszeit, in der die Aufarbeitung durchgeführt wurde, und der Art, wie die Fraktionierung erfolgt ist. Wenn man aus dieser Reihe heraus einen bestimmten Anteil als Inulin definieren will, so sollte dieses unseres Erachtens nach der Drehung erfolgen, und es sollten hierunter Produkte verstanden sein, deren Drehungen zwischen -38° und -40° liegen. Ein derartiges Inulin läßt sich aber unter den von uns gewählten Bedingungen weitgehend depolymerisieren¹⁰⁾.

353. Max Bergmann und Hans Machemer: Charakterisierung technischer Cellulosen durch die Jodzahl.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung in Dresden.]

(Eingegangen am 13. August 1930.)

Vor kurzem haben wir festgestellt, daß die hydrolytischen und acetylytischen Abbauprodukte der Cellulose alkalische Jodlösung in der Kälte reduzieren¹⁾. Der Jodverbrauch ist bei unserer Versuchsanstellung selektiv auf die Oxydation von freien Aldehydgruppen zu Carboxylen beschränkt, läßt also stöchiometrische Schlüsse zu. Die Bestimmung der „Jodzahl“ (d. h. des für 1g Substanz verbrauchten Volumens $n/10$ -Jodlösung) erlaubt bei einigermaßen einheitlichen Cellulose-Abbauprodukten die einfache chemische Bestimmung des Molekulargewichtes. Wir konnten auf diese Weise zeigen, daß beim Abbau der Cellulose zuerst lange Polysaccharidketten mit endständiger Aldehydgruppe auftreten.

Aber auch bei Cellulose-Präparaten von nicht definierter chemischer Einheitlichkeit, wie sie z. B. bei technischen Cellulosen vorliegen, bietet die Bestimmung der Jodzahl eine willkommene chemische Charakteristik. Da derartige Cellulosen von der alkalischen Oxydationsflüssigkeit nicht gelöst werden, hat man zu berücksichtigen, daß der Jodverbrauch im heterogenen System selbst bei sorgfältiger Durcharbeitung des Reaktions-

⁹⁾ z. B. B. 62, 1499 [1929].

¹⁰⁾ Anmerk. bei der Korrektur: H. Vogel u. A. Pietet, denen wir diese Arbeit in einer Abschrift zugänglich gemacht haben, ermächtigen uns mitzuteilen, daß sie mit der hier von uns geäußerten Ansicht übereinstimmen.

¹⁾ B. 63, 316 [1929].