

im Vakuum über Paraffin annähernd der Formel $[2C_6H_3(NO_2)_3]$, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ entsprechen.

0.1007 g Sbst.: 0.1810 g CO_2 , 0.0258 g H_2O . — 0.00804 g Sbst.: 1.313 ccm N (21°, 730 mm).

$C_{31}H_{20}N_{10}O_{18}$. Ber. C 47.21, H 2.54, N 17.77. Gef. C 49.01, H 2.84, N 17.75.

Durch Kochen mit Alkohol wird die Substanz wie folgt vollständig disproportioniert: 5 g des Komplexes vom Schmp. 110° wurden in 600 cm Alkohol durch Kochen gelöst und heiß filtriert. Beim Erkalten scheidet sich dann *N*-[2-Anilino-4,6-dinitro-benzyliden]-anilin (1.4 g) schön krystallinisch aus (Schmp. 177°, Mischprobe). Die alkohol. Mutterlauge wird auf 25 ccm eingeeengt. Beim Erkalten setzt sie 3 g *symm.* Trinitrobenzol in langen, schwach rosafarbigem Nadeln ab. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus wenig Alkohol erhält man es ganz rein. Schmp. 122° (Mischprobe mit 1.3.5-Trinitrobenzol: 122°).

0.1096 g Sbst.: 0.1376 g CO_2 , 0.0131 g H_2O . — 0.00766 g Sbst.: 1.39 ccm N (19.5°, 737 mm).

$C_8H_5O_4N_3$. Ber. C 33.80, H 1.4, N 19.71. Gef. C 34.24, H 1.33, N 20.03.

Organ.-chem. Laboratorium d. Universität Cluj, Rumänien.

125. Endre Berner: *Über Inulin. (Zweite Mitteilung über die vermeintliche Depolymerisation des Inulins.)*

[Aus d. Institut für Organ. Chemie, Norges Tekniske Høiskole, Trondhjem.]
(Eingegangen am 4. Februar 1931.)

Voriges Jahr habe ich in diesen Berichten¹⁾ gezeigt, wie die von H. Vogel und A. Pictet²⁾, sowie von H. Pringsheim, J. Reilly und P. P. Donovan³⁾, und endlich von H. Vogel⁴⁾ allein beobachteten Erscheinungen, die sie als eine Depolymerisation des Inulins deuten, sich in befriedigender Weise durch einen physikalisch-chemischen Vorgang erklären lassen. Ich fand, daß die nach den Verfahren der genannten Forscher hergestellten Präparate nur durch Adsorption der verschiedenen Lösungsmittel verunreinigtes Inulin darstellten, und daß diese Verunreinigungen die Ursache der beobachteten, großen Gefrierpunkts-Depressionen waren. In einem bestimmten Falle konnte ich sogar zeigen, wie die Mengen der Verunreinigungen zusammen mit dem Inulin quantitativ die beobachtete Gefrierpunkts-Depression erklärten. Später habe ich dargetan⁵⁾, daß auch die von J. Reilly, H. Pringsheim und P. P. Donovan⁶⁾ angenommene Depolymerisation des Glykogens sich in gleicher Weise erklären läßt.

Gegen meine Auffassung haben sich vor kurzem H. H. Schlubach und H. Elsner (denen sich H. Vogel und A. Pictet anschlossen)⁷⁾, sowie H. Pringsheim und J. Reilly⁸⁾ gewandt. Die beiden letztgenannten Forscher haben in einer späteren Abhandlung⁹⁾ ihre Auffassung bezüglich einer Depolymerisation des Glykogens festgehalten. Ich sehe mich daher gezwungen, noch einmal auf die Frage der Depolymerisation einzugehen, und

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, 2760 [1930].

6) B. 63, 1093 [1930].

7) B. 63, 2302 [1930].

8) B. 63, 2636 [1930].

9) B. 63, 3210 [1930].

benutze die Gelegenheit, das eigentümliche Verhalten des Inulins durch neue Versuche zu beleuchten.

Erstens kann ich mitteilen, daß beim Inulin die Adsorption von Lösungsmitteln nicht die einzige Ursache der Erscheinungen ist, die irrtümlich als eine Depolymerisation gedeutet wurden. Ich habe nämlich gefunden, daß die Leichtlöslichkeit der vermuteten Depolymerisate nicht durch die Adsorption von Lösungsmitteln bedingt ist, sondern nur durch diese erhöht wird. Die eigentliche Ursache der Leichtlöslichkeit liegt darin, daß Inulin, wenn es aus seinen Lösungen in Glycerin, Acetamid, Formamid und dergl. mittels Alkohols oder Äthers gefällt wird, in einem Zustand auftritt, in welchem es in kaltem Wasser leicht löslich ist. Diese Leichtlöslichkeit in kaltem Wasser bleibt auch bestehen, wenn ein in solcher Weise ausgefälltes Inulin vollständig von den adsorbierten Lösungsmitteln befreit wird. Nach einiger Zeit aber scheidet sich das Inulin aus der wäßrigen Lösung wieder als schwerlöslich aus. In trockenem Zustand oder im Gleichgewicht mit Luft von mittlerer Feuchtigkeit scheint das leichtlösliche Inulin haltbar zu sein. In mit Feuchtigkeit gesättigter Luft geht es dagegen in die schwerlösliche Form über. Derselbe Übergang findet beim Anfeuchten mit Wasser und Reiben mit einem Glasstab sofort statt.

Es liegt nahe anzunehmen, daß das leichtlösliche Inulin die amorphe Form des Inulins darstellt. Béchamp¹⁰⁾ hat gefunden, daß Inulin durch geeignetes Umlösen aus 60–70° warmem Wasser in doppelbrechenden Sphärokrystallen erhalten werden kann. Das schwerlösliche Inulin ist daher als ein krystallisierter Körper anzusehen. Auch einige von meinen Inulin-Präparaten, die durch Gefrieren der wäßrigen Lösung in verhältnismäßig großen Schuppen erhalten wurden, zeigen zwischen gekreuzten Nicols Sphärolith-Struktur. Die leichtlöslichen Präparate zeigen dagegen keine Interferenz-Erscheinungen, die auf eine geordnete Lagerung der Moleküle hindeuten. Das Fehlen von Interferenz-Erscheinungen in letzterem Falle ist natürlich kein positiver Beweis für einen amorphen Zustand; es konnte eine labile und daher leichtlösliche Modifikation vorliegen. Mit diesem Vorbehalt bezeichne ich das leichtlösliche Inulin als amorph. Ausgehend von der Annahme, daß die Leichtlöslichkeit des Inulins nur von einem ungeordneten Zustand der Moleküle herrührt, versuchte ich, leichtlösliches Inulin unmittelbar aus der wäßrigen Lösung zu erhalten. Es gelang auch in der Weise, daß eine heiße, konzentrierte Inulin-Lösung unter gutem Umrühren in absol. Alkohol gegossen wurde. Das abfiltrierte und getrocknete Inulin war in kaltem Wasser leicht löslich und schied sich beim Stehen der Lösung in der schwerlöslichen Form aus. Das getrocknete Produkt enthielt reichliche Mengen Alkohol adsorbiert, so nach 2-stdg. Erhitzen auf 78° im Hochvakuum über P_2O_5 8.4%. Nach weiterem 2-stdg. Erhitzen auf 111° im Hochvakuum über P_2O_5 war der Alkohol-Gehalt 7.7%. In einem anderen Falle enthielt das in gleicher Weise ausgefällte und getrocknete Inulin 12.9% Alkohol (was einem scheinbaren Mol.-Gew. von 327 entspricht). Diese Präparate, die also beim Erhitzen im Hochvakuum auf 111° über P_2O_5 nur sehr langsam den adsorbierten Alkohol abgeben, verlieren den Alkohol rasch beim Erhitzen auf dieselbe Temperatur in Luft von mittlerer Feuchtigkeit. Auch beim Liegen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur wird der Alkohol

¹⁰⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 9, 227 [1893].

abgegeben, rascher in Luft von hoher als in Luft von niedriger relativer Feuchtigkeit. Das zurückbleibende alkohol-freie Inulin ist dauernd leicht löslich in kaltem Wasser, ruft aber dieselbe Gefrierpunkts-Depression hervor wie das schwerlösliche Ausgangsmaterial.

Die Operationen, die von Vogel und Pictet, von Pringsheim, Reilly und Donovan, sowie von Vogel allein für die Darstellung des nach ihrer Meinung depolymerisierten Inulins benutzt wurden, führen also nach meinem Befunde zu amorphem Inulin. Das Inulin adsorbiert energisch organische Lösungsmittel und gibt, wie ich gezeigt habe, selbst beim Trocknen im Hochvakuum über P_2O_5 bei 111° nur langsam die flüchtigen Lösungsmittel ab. Es läßt sich also befriedigend erklären, daß die von den genannten Forschern benutzten Operationen zu leichtlöslichen Inulin-Präparaten führen, die durch kryoskopische Messungen in Wasser niedrige Molekulargewichte vortäuschen.

In meiner ersten Abhandlung habe ich die Unhaltbarkeit der Annahme von einer Depolymerisation durch Analysen der dargestellten Präparate gezeigt. In einem gegebenen Falle fand ich mittels quantitativer Analyse, daß die Gefrierpunkts-Depressionen der adsorbierten Lösungsmittel zusammen mit derjenigen des Inulins gerade der beobachteten Depression entsprachen. Zur Kontrolle der Richtigkeit meiner Analyse bereitete ich dann, ausgehend von reinen Substanzen, eine Lösung, welche die mittels der Analyse gefundenen Mengen der verschiedenen Substanzen enthielt, und fand für diese Lösung dieselbe Depression wie für die Lösung des verunreinigten Inulins. Veranlaßt durch diese Anwendung des Additivitätsprinzipes zur Erklärung der beobachteten Gefrierpunkts-Depressionen bemerken Pringsheim und Reilly¹¹⁾, daß diese Anwendung vielleicht zu elementar erscheint, um noch einmal betont zu werden. Ihre Bemerkung scheint darauf zu deuten, daß die Darlegung in meiner ersten Abhandlung für Pringsheim und Reilly nicht genügend elementar war. Ich gebe daher im folgenden ein sehr einfaches Verfahren an, um die Einheitlichkeit der „Depolymerisate“ zu prüfen: Das genau nach den Angaben von Pringsheim, Reilly und Donovan ausgefällte Produkt wird nach dem Trocknen in Wasser gelöst und die Gefrierpunkts-Depression bestimmt. Die benutzte Lösung wird auf das doppelte Volum verdünnt und die Hälfte des Wassers in einem Apparat aus Duranglas abdestilliert. Sowohl für das Destillat wie für den nicht überdestillierten Teil wird nun die Gefrierpunkts-Erniedrigung gegenüber destilliertem Wasser bestimmt. Erstens findet man dann, daß die Summe der Depressionen von Destillat und Rest gleich der Depression der ursprünglichen Lösung ist. Zweitens findet man (nur wenn das ausgefällte Produkt ganz von Acet- oder Formamid befreit ist), daß die Depression des Destillates dem aus dem spezifischen Gewicht desselben berechneten Alkohol-Gehalte entspricht. Drittens ist die Depression der nicht überdestillierten Lösung sehr gering und entspricht dem gewöhnlichen, hohen Molekulargewicht des Inulins.

Pringsheim, Reilly und Donovan sind der Meinung, daß ihr „Inulan“ bei der Alterung im festen Zustand Molekül-Aggregation zeigt. Beim „Glykogenan“ finden sie das Bestreben zur Reassoziaton größer als bei dem „Inulan“. Ich habe schon a. a. O.¹²⁾ darauf aufmerksam gemacht, daß das „Glykogenan“ beim Liegen in der Luft den Alkohol leichter abgibt als

¹¹⁾ B. 63, 2637 [1930].

¹²⁾ B. 63, 2761 [1930].

beim Aufbewahren im Vakuum über Chlorcalcium. Ich schrieb die Ursache dieses Verhaltens der Luft-Feuchtigkeit zu, die von dem Glykogen aufgenommen wurde und dadurch die Adsorption des Alkohols aufhob. Wie schon oben erwähnt, zeigt das durch Alkohol verunreinigte Inulin dasselbe Verhalten, das in einfachster Weise „das Bestreben zur Reassoziaton“ aufklärt. Pringsheim und Reilly werfen mir vor, daß ich meine Präparate nur im Vakuum-Exsiccator über Chlorcalcium trocknete. Ich weise demgegenüber darauf hin, daß ihre Beschreibung von der Darstellung des „Inulans“¹³⁾, die ich damals befolgt habe, nur von einer Luft-Trocknung berichtet. Daß die Verhältnisse durch Trocknen selbst im Hochvakuum bei 111° über P₂O₅ nicht wesentlich verändert werden, geht deutlich aus meinen neuen Versuchen hervor. Nach dem Erscheinen meiner Kritik haben Pringsheim und Reilly ihre damals schon lange gelagerten Präparate sowohl von „Inulan“ wie „Glykogesin“ auf Alkohol mit negativem Resultat geprüft. Sie haben aber mehrmals hervorgehoben, daß die Präparate beim Lagern hohe Molekulargewichte annehmen, was ja gerade nach meiner Auffassung durch Verlust von Alkohol zu erklären ist. Ich sehe daher keine Beweiskraft in ihrem Befunde, zumal da ich festgestellt habe, daß ein im April letzten Jahres nach ihrer Methode ausgefälltes Inulin, das damals 10% Alkohol enthielt und seitdem in einem mit eingeschlifienem Stöpsel versehenen Glase aufbewahrt wurde, jetzt keinen Alkohol mehr enthält. Es ist vielleicht nicht überflüssig, zu erwähnen, daß — trotzdem ich viele Versuche genau nach den Angaben von Pringsheim und Reilly ausgeführt habe — sich in jedem Falle die zu große Gefrierpunkts-Depression genau durch den Gehalt an Fremdstoffen erklären läßt.

Pringsheim und Reilly meinen ferner, daß ich mich aus ihren zahlreichen Elementaranalysen sogleich von der Unhaltbarkeit meiner Einwände hätte überzeugen können. Ihre Analysen sind an luft-trockner Substanz ohne gleichzeitige Wasser-Bestimmung ausgeführt, und sie setzen voraus, daß die luft-trockne Substanz die Zusammensetzung C₆H₁₀O₅ + H₂O hat, was einem Wasser-Gehalt von genau 10% entspricht. Ich zitiere hier eine ihrer Analysen¹⁴⁾:

„(C₆H₁₀O₅ + H₂O). Ber. C 39.99, H 6.71. Gef. C 40.50, 40.25, H 6.78, 6.70.“

Das Mittel der Parallel-Bestimmungen: C 40.38, H 6.74 stimmt ungefähr mit einem Wasser-Gehalt von 9%. Ich benutze diese Gelegenheit, zu erwähnen, daß der Wasser-Gehalt des Inulins wie auch der des Glykogens eine sehr veränderliche, von der relativen Luft-Feuchtigkeit abhängige Größe ist. Bei einem ersten Versuch mit Inulin fand ich Schwankungen in dem Wasser-Gehalt von 9.55—10.65%. In einem zweiten Versuch habe ich den Wasser-Gehalt sowohl von Inulin wie von Glykogen in Abhängigkeit von der Luft-Feuchtigkeit bestimmt. Die Resultate findet man im Versuchs-Teil. Die Elementaranalyse von luft-trocknem Inulin oder Glykogen ohne gleichzeitige Wasser-Bestimmung ist daher für die Beurteilung der Reinheit dieser Stoffe wenig geeignet.

Die Bemerkung von Pringsheim und Reilly: „Beim Mol.-Gew. 255 hat sich Berner verrechnet; die richtige Zahl ist 173“, ist durch einen Druckfehler verursacht; es soll an der betreffenden Stelle¹⁵⁾ Δ = 0.0585⁰ statt Δ = 0.085⁰ heißen.

¹³⁾ B. 62, 2380 [1929]. ¹⁴⁾ B. 62, 2381, Zeile 5 v. o. ¹⁵⁾ B. 63, 2763, Zeile 4 v. u.

H. H. Schlubach und H. Elsner scheinen meine erste Abhandlung teilweise mißverstanden zu haben. Sie stellen nämlich die Sache so dar, als ob es mir nicht gelungen sei, das Inulin frei von organischen Lösungsmitteln darzustellen, während ich im Gegenteil gerade gezeigt habe, wie man reines, von Lösungsmitteln freies Inulin erhalten kann. Bei der Nachprüfung der Versuche von Vogel und Pictet mußte ich natürlich ihren Vorschriften genau folgen und habe dann gefunden, daß die erhaltenen Präparate keine Depolymerisate, sondern nur mit Lösungsmitteln verunreinigtes Inulin darstellen. Damals wurde das Glycerin nur qualitativ nachgewiesen, da ich dies für ausreichend hielt, um den Irrtum betreffs der Depolymerisation aufzuklären. Nach Erscheinen der Abhandlung von Schlubach und Elsner schien es wünschenswert, die Glycerin-Menge auch quantitativ zu bestimmen, was ich jetzt nach der Methode von Zeisel und Fanto unternommen habe. Die Resultate finden sich im Versuchs-Teil. Ich mache nochmals darauf aufmerksam, daß meine Versuche die experimentellen Ergebnisse von Vogel und Pictet bestätigen. Nur bei der Deutung der beobachteten Erscheinungen bin ich zu einem anderen Resultat als jene gekommen.

Was schließlich das Erhitzen des Inulins mit Glycerin auf 140° betrifft, wie es zuerst von Vogel und Pictet, später auch von Schlubach und Elsner durchgeführt wurde, so habe ich dies in meiner ersten Abhandlung nicht erwähnt. Schon von vornherein wird man einsehen, daß die Verhältnisse hier wesentlich abweichen von denen beim Erhitzen nur bis 120° oder bei der Behandlung nach den Angaben von Vogel, sowie von Pringsheim, Reilly und Donovan. Daß tatsächlich ein Abbau des Inulins beim Erhitzen bis zum Caramelisieren und eine starke Änderung der Drehung des Kohlenhydrates stattfindet, ist wohl nicht zweifelhaft, nur dürfte es verfrüht sein, aus den vorliegenden Daten etwas Bestimmtes über die Natur dieses Abbaues auszusprechen.

Beschreibung der Versuche.

Inulin.

Für die folgenden Versuche wurden 3 verschiedene Präparate verwendet:

1. Dasselbe Präparat, das in meiner ersten Untersuchung benutzt wurde. Es war aus Inulin von Dr. Theodor Schuchardt hergestellt, wie dort beschrieben gereinigt und enthielt 0.007% Asche. Das Molekulargewicht war 3500 und $[\alpha]_D^{20} = -38.5^{\circ}$ (Präp. S.).

2. Inulin von The British Drug Houses wurde in derselben Weise gereinigt.

0.5 g Sbst. gaben 0.052 mg oder 0.01% Asche.

0.386 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.009^{\circ}$, Molgew. = 4070. — 0.405 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.0095^{\circ}$, Molgew. = 4050.

$[\alpha]_D^{20} = -38.2^{\circ}$ (Präp. B. D. H.).

3. Inulin von Kahlbaum wurde durch 2-maliges Ausfrieren aus Wasser (das erste Mal nach Abdestillieren eines Teiles des Wassers zwecks Entfernung des Alkohols) gereinigt.

0.314 g Sbst. gaben 0.027 mg oder 0.009% Asche.

0.416 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.012^{\circ}$, Molgew. = 3290. — 0.381 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.011^{\circ}$, Molgew. = 3280.

$[\alpha]_D^{20} = -36.0^{\circ}$ (Präp. K.).

Vor der Benutzung wurde das Inulin immer 3 Stunden im Vakuum bei 100° getrocknet.

Trocknen von Inulin und Glykogen an der Luft.

Ungefähr 1 g eines jeden Kohlenhydrats wurde in Petri-Schalen ausgebreitet und unter Verwendung einer leeren Petri-Schale als Gegengewicht von Tag zu Tag gewogen. Die relative Luft-Feuchtigkeit wurde an einem Haar-Hygrometer abgelesen. Zuletzt wurde der Wasser-Gehalt durch Trocknen im Hochvakuum bei 111° über P₂O₅ ermittelt.

Zeit	Luft-	Wasser-Gehalt	
	Feuchtigkeit	des Inulins	des Glykogens
	%	%	%
20/12	55	10.37	10.06
22/12	53	10.10	9.67
23/12	50	9.88	9.43
27/12	45	9.41	8.80
29/12	48	9.66	9.08
30/12	50	9.89	9.36
31/12	48	9.71	9.13
2/1	44	9.37	8.67
19/1	39	8.71	7.72

Amorphes Inulin aus wäßriger Lösung.

1 g Inulin (B. D. H.) wurde in 3 ml Wasser unter Erhitzen gelöst und die heiße Lösung unter Umrühren in 200 ml absol. Alkohol gegossen. Nach Absetzen des Inulins wurde die überstehende Flüssigkeit durch absol. Alkohol ersetzt, das Inulin dann filtriert, ein paarmal mit absol. Alkohol gewaschen und zunächst im Vakuum-Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet. Das lockere Pulver war sehr leicht löslich in kaltem Wasser. Nach weiterem 2-stdg. Trocknen im Hochvakuum bei 78° über P₂O₅ wurde die Gefrierpunkts-Depression bestimmt.

0.319 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.062^\circ$; scheinbares Molgew. 489.

Nach dem Verdünnen wurden 20 ml in einem Apparat aus Duranglas (mit Schliff) abdestilliert und der Rest auf 20 ml verdünnt. Bei der Destillation wurden die für Alkohol charakteristischen, ölartigen Tropfen beobachtet; später wurde der Alkohol auch mittels der Jodoform-Probe nachgewiesen.

Destillat: $\Delta = 0.0555^\circ$. Dies entspricht 0.0269 g oder 8.4% Alkohol. Rest: $\Delta = 0.006^\circ$, Molgew. = 4500.

Das Präparat wurde nun weitere 2 Stdn. bei 111° im Hochvakuum über P₂O₅ getrocknet:

0.280 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.0515^\circ$; scheinbares Molgew. 517.

Die Lösung wurde wie oben verdünnt und 20 ml abdestilliert:

Destillat: $\Delta = 0.0445^\circ$, 0.02155 g oder 7.7% Alkohol entsprechend. Rest: $\Delta = 0.007^\circ$, Molgew. = 3500.

Dieses scharf getrocknete Produkt war dauernd leicht löslich in kaltem Wasser. Beim Stehen der Lösung schied sich in einem Tage die schwerlösliche Form aus. Beim Anfeuchten mit Wasser und Reiben mit einem Glasstab ging es sofort in die schwerlösliche Form über. Bei einem zweiten Versuch

wurde in der gleichen Weise ein amorphes Inulin bereitet, das nach 2-stdg. Trocknen bei 111° im Hochvakuum über P₂O₅ den folgenden Wert ergab:

0.360 g Sbst., in 40 ml Wasser gelöst. 20 ml Destillat zeigten $\Delta = 0.096^\circ$, was 0.0465 g oder 12.9% Alkohol entspricht.

Nach 2-stdg. Erhitzen des Präparates im Trockenschrank auf 108°: 0.339 g Sbst., in Wasser gelöst, gaben 20 ml Destillat mit $\Delta = 0.0115^\circ$, 0.0056 g oder 1.6% Alkohol entsprechend.

Beim Liegen an der Luft verlor das amorphe Inulin den Alkohol rascher bei hoher Luft-Feuchtigkeit als bei niedriger. Beim Überleiten von mit Feuchtigkeit gesättigter Luft ging es in schwerlösliches Inulin über.

Einige Beispiele zur Ausfällung des Inulins aus Formamid und Acetamid.

1. 1 g Inulin (B. D. H.) wurde in 100 g Formamid von Merck gelöst, die Lösung 2 Stdn. stehen gelassen und dann 1 l absol. Alkohol unter Rühren zugesetzt. Der Niederschlag wurde sehr sorgfältig mit absol. Alkohol gewaschen und filtriert. Durch Destillation mit Alkali wurden nur Spuren von Ammoniak nachgewiesen. Nach Vortrocknen im Vakuum-Exsiccator wurde das Produkt 2 Stdn. bei 78° und 10 mm über P₂O₅ erhitzt.

a) 0.206 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.0115^\circ$, Molgew. = 1700.

b) 0.495 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.030^\circ$, Molgew. = 1570.

Die Lösung b) wurde wie vorher beschrieben nach dem Verdünnen destilliert:

Destillat 20 ml: $\Delta = 0.0165^\circ$, was 0.0080 g oder 1.6% Alkohol entspricht. Der Alkohol wurde qualitativ mittels der Jodoform-Probe nachgewiesen. Rest 20 ml: $\Delta = 0.0115^\circ$, Molgew. = 4020.

Ein anderer Teil des bei 78° erhitzten Produktes wurde nun 2 Stdn. bei 10 mm über P₂O₅ auf 111° erhitzt.

0.135 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.0035^\circ$, Molgew. = 3700.

2. 1 g Inulin (K) wurde in 100 g Formamid gelöst und nach 2 Stdn. langsam 500 ml absol. Alkohol zugesetzt. Der Niederschlag wurde 2-mal mit je 500 ml absol. Alkohol mechanisch umgerührt, filtriert und auf dem Filter mehrmals mit absol. Alkohol gewaschen. Nach Vortrocknen im Vakuum-Exsiccator wurde er 2 Stdn. bei 111° und 10 mm über P₂O₅ getrocknet.

0.192 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.0145^\circ$, Molgew. = 1260.

Verdünnung und Destillation wie vorher: Destillat 20 ml: $\Delta = 0.011^\circ$, 0.0053 g oder 2.8% Alkohol entsprechend. Rest 20 ml: $\Delta = 0.0045^\circ$, Molgew. = 3950.

3. 5 g Inulin (S) wurden in 100 g geschmolzenem Acetamid (Merck) gelöst und die Lösung 2 Stdn. bei 90–95° gehalten. Gefällt wurde durch Eingießen in 1½ l absol. Alkohol. Der Niederschlag wurde abfiltriert, sehr gut mit absol. Alkohol gewaschen und im Vakuum-Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet (Präp. 722 I). Die Destillation mit Alkali ergab nur Spuren von Ammoniak.

0.260 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.081^\circ$, Molgew. = 305.

0.130 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.0395^\circ$, Molgew. = 313.

0.2592 g Sbst. in 20.24 g Lösung: $\alpha_D^{20} = -0.70^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -34.1^\circ$.

0.513 g Sbst. wurden in 50 ml Wasser gelöst; 25 ml Destillat hatten $d_4^{20} = 0.99769$ und enthielten folglich 0.0715 g Alkohol oder 13.9% vom Gewicht der Substanz. Wird

auf alkohol-freie Substanz umgerechnet, so ergibt sich Molgew. = 3550 und $[\alpha]_D^{20} = -39.6^\circ$.

Über die eine Hälfte (2 g) des Präparats 722 I wurde nun ein langsamer Strom feuchter Luft geleitet, die nachher ein in flüssige Luft gestelltes Kondensationsrohr passierte. Nach 2 Tagen war das Inulin noch leichtlöslich (722 II) und zeigte:

0.268 g 722 II in 20 g Wasser: $\Delta = 0.0075^\circ$, Molgew. = 3400.

Die im Kondensationsrohr niedergeschlagene Flüssigkeit wurde auf 25 ml verdünnt und das spezif. Gewicht bestimmt: $d_4^{20} = 0.99666$. Dies entspricht einer Alkohol-Menge von 0.2088 g oder 10.4% der Substanz.

Während derselben 2 Tage wurde die andere Hälfte von 722 I im Vakuum-Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet (Präp. 722 III):

0.268 g 722 III in 20 g Wasser: $\Delta = 0.0735^\circ$, Molgew. = 346.

Verdünnt und destilliert, wie früher beschrieben.

Destillat 20 ml: $\Delta = 0.0675^\circ$, 0.0327 g oder 12.2% Alkohol entsprechend.

Rest .. 20 ml: $\Delta = 0.006^\circ$, Molgew. = 3720.

Ein Teil von 722 III wurde 2 Stdn. bei 78° und 10 mm über P_2O_5 getrocknet (722 IV) und war dauernd leicht löslich in Wasser:

0.264 g 722 IV in 20 g Wasser: $\Delta = 0.007^\circ$, Molgew. = 3590.

Ein anderer Teil von 722 III wurde für die Elementaranalysen verwendet. Gleichzeitig wurde auch das Ausgangsmaterial (Inulin S) verbrannt. Zur Kontrolle verbrannte ich bei 78° im Vakuum über P_2O_5 getrocknete Benzoesäure.

Mittel aus 5 Verbrennungen: C 68.82, H 4.93.

$C_6H_8O_4$. Ber. ,, 68.82, ,, 4.96.

Elementaranalysen von Inulin:

Präp.	Trocknung über P_2O_5	Sbst.	CO_2	H_2O	C	H
S	2 Stdn., 78° , 10 mm	0.1796	0.2922	0.1013	44.37	6.31
S	3 Stdn., 78° , 10 mm	0.1774	0.2884	0.0992	44.34	6.26
S	3 Stdn., 111° , Hochvak. ...	0.1786	0.2906	0.1007	44.38	6.31
722 III	2 Stdn., 111° , ,, ...	0.1797	0.2917	0.1003	44.27	6.25
722 III	2 Stdn., 111° , ,, ...	0.1854	0.3014	0.1039	44.34	6.27
722 III	4 Stdn., 111° , ,, ...	0.1758	0.2858	0.0981	44.34	6.24
					Mittel C	44.34, H 6.27
					$C_6H_{10}O_5$. Ber.	,, 44.42, ,, 6.22

Analyse des nach Vogel und Pictet behandelten Inulins.

Von meiner ersten Untersuchung waren noch ungefähr 3 g übrig von der durch 3-stdg. Erhitzen mit Glycerin im Vakuum bis auf 120° und Ausfällen erhaltenen Substanz. Damals¹⁶⁾ wurde für das scheinbare Molekulargewicht 335 gefunden; $1/2$ Jahr nach der Darstellung wurden nach erneuter Trocknung folgende Werte ermittelt:

0.325 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.062^\circ$, Molgew. = 498.

0.6274 g in 26.68 g Lösung: $\alpha_D^{20} = -1.60^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -33.7^\circ$.

Analyse: 2 g in 50 ml Wasser; 25 ml Destillat hatten $d_4^{20} = 0.99806$. Berechnet als Äthylalkohol 1.1% der Substanz. Der Äthylalkohol mittels der Jodoform-Probe

¹⁶⁾ B. 63, 1359 [1930].

nachgewiesen. 0.2988 g Sbst. in Wasser gelöst, die Hälfte des Wassers abdestilliert und der Rest im Vakuum-Exsiccator eingeengt. Glycerin-Bestimmung nach Zeisel und Fanto gab 0.1014 g AgJ, 0.0398 g oder 13.3 % Glycerin entsprechend. Nach Abziehen der für Alkohol und Glycerin berechneten Gefrierpunkts-Depressionen bleibt für das Inulin eine Depression übrig, die einem Molekulargewicht von ungefähr 3000 entspricht. Die Drehung, umgerechnet auf alkohol- und glycerin-freie Substanz, ist $[\alpha]_D^{20} = -39.1^\circ$.

Neuer Versuch nach Vogel und Pictet.

10 g Inulin (B. D. H.) und 15 g im Vakuum frisch destilliertes Glycerin wurden 3 Stdn. im Vakuum auf 120° erhitzt und nach dem Abkühlen in Methylalkohol gelöst. Diese Lösung wurde in 2 Teile (a und b) geteilt, die wie unten angegeben behandelt wurden.

a) Auf Zusatz von wasser-freiem Äther fiel eine zähe Substanz aus. Sie wurde mehrmals und gründlich in einem Mörser mit absol. Alkohol verrieben, wobei sie in ein weißes Pulver überging, das auf dem Filter gut mit absol. Alkohol gewaschen und dann im Vakuum bei 56° getrocknet wurde. Leicht löslich in kaltem Wasser.

0.622 g Sbst. in 40 g Wasser: $\Delta = 0.056^\circ$, Molgew. = 528, $[\alpha]_D^{20} = -35.0^\circ$. Verdünnt mit 40 ml Wasser und destilliert: Destillat 40 ml: $\Delta = 0.0425^\circ$. Alkohol nachgewiesen. Im Rest nach Einengen Glycerin-Bestimmung: 0.0275 g AgJ = 0.0108 g oder 1.8 % Glycerin.

Berechnet Gefrierpunkts-Depression für Glycerin: $\Delta = 0.0055^\circ + \text{Depress. für Alkohol (+ Methylalkohol): } \Delta = 0.0425^\circ = 0.048^\circ$; gef. $\Delta = 0.056^\circ$, Diff. = 0.008° , was einem Mol.-Gew. des Inulins von 3700 entspricht. Die Drehung, auf alkohol- und glycerin-freie Substanz umgerechnet, ist $[\alpha]_D^{20} = -38.2^\circ$.

b) Das Inulin wurde durch Zusatz von absol. Alkohol gefällt. Nach dem Filtrieren und Waschen wurde in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag wurde noch einmal in Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt, filtriert, mit Alkohol gewaschen und 2 Stdn. im Hochvakuum bei 111° über P_2O_5 getrocknet. Das in dieser Weise zurückgewonnene Inulin enthielt noch etwas Alkohol und Glycerin adsorbiert, wie die folgende Analyse zeigt:

0.663 g Sbst. in 40 g Wasser: $\Delta = 0.020^\circ$, Molgew. 1570. Verdünnt und destilliert: 40 ml Destillat: $\Delta = 0.0125^\circ$. Im Rest 0.3 % Glycerin. $[\alpha]_D^{20} = -39.1^\circ$.

Dem Statens Videnskapelige Forskningsfond in Oslo bin ich für die Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

126. A. Windaus und A. Lüttringhaus: Über das Verhalten des Ergosterins und einiger seiner Derivate gegenüber Maleinsäure-anhydrid.

[Aus d. Allgem. Chem. Univ.-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 7. Februar 1931.)

Mit Einverständnis von Hrn. Prof. O. Diels und Hrn. Dr. Alder haben wir ihre Methode zum Nachweis konjugierter Doppelbindungen mittels Maleinsäure-anhydrids auf Ergosterin und seine Derivate übertragen.

Je nach ihrem Verhalten zu diesem Reagens lassen sich die Ergosterin-Abkömmlinge in drei Gruppen einteilen: Die erste Gruppe enthält diejenigen Derivate, die bereits nach mehrtägigem Stehen bei Zimmer-Tempe-