

## Zur Kenntniss der Kohlenhydrate.

(II. Abhandlung.)

(Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. Habermann, k. k. technische Hochschule in Brünn.)

Von **M. Hönig** und **St. Schubert**.

(Mit 2 Tafeln und 3 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1887.)

### Über Inulin.

Während von der Stärke bereits seit Langem verschiedene Zwischenstufen, die Dextrine, welche den Übergang dieses Kohlenhydrates in Zucker kennzeichnen, bekannt sind und namentlich im Laufe der letzten Jahre zum Gegenstande eines eifrigen Studiums gemacht wurden, ist vom Inulin, das mit Stärke so viele Analogien besitzt, bisher ein einziges derartiges Umwandlungsproduct, das sogenannte Laevulin, mit Sicherheit festgestellt und studirt worden, trotzdem, nach der Literatur dieses Gegenstandes zu schliessen, zahlreiche Forscher einzelne dextrinartige Modificationen des Inulins unter den Händen haben mussten.

So berichtet bereits Braconnot von einer in Wasser leicht löslichen Substanz, welche er durch Erhitzen des aus *Helianthus tuberosus* dargestellten Dablins (Inulins) erhalten hat, späterbin Walzl von dem sogenannten Pyroinulin, welches aus über 100° C. erhitztem und geschmolzenem Inulin als pechartige, süßliche und leicht lösliche Masse erhalten wurde. Berzelius ferner vermochte durch längeres Erwärmen von Inulin auf 100° C. in letzterem einen durch Alkohol ausziehbaren braun-gefärbten Stoff neben einem in Alkohol unlöslichen, dextrinartigen Körper nachzuweisen, während Payen (1840) angibt, dass das Inulin bei 168° ohne Farbenveränderung schmelze und in eine isomere Modification übergehe, die in kaltem Wasser und selbst in Weingeist löslich sei.

Diesen Angaben widerspricht aber zum Theile Dragendorff<sup>1</sup>, welcher aus bei 165° geschmolzenem Inulin weder durch Weingeist, noch durch Wasser Zucker oder eine dem Dextrin ähnliche Substanz gewinnen konnte, sondern das geschmolzene Inulin für unverändert und identisch erklärte mit seiner aus wässerigen Lösungen durch Eindampfen erhaltenen amorphen, leichtlöslichen Modification desselben. Dagegen gibt er die Bildung dextrinartiger Körper, des sogenannten Metinulins und Laevulins, beim Erhitzen von Inulin mit Wasser bei Zuhilfenahme verstärkten Druckes zu und stellt das Inulin und dessen Umwandlungsproducte in eine Parallele mit den Gliedern der Stärkereihe, welcher gemäss

dem Amylum	das Inulin,
dem Amidulin oder der löslichen Stärke	das Metinulin,
dem Dextrin	das Laevulin,
dem Traubenzucker	der Fruchtzucker

entspräche.

Von den beiden Umsetzungsproducten des Inulins, dem Metinulin und Laevulin, ist jedoch nur das letztere näher bekannt. Es wurde zuerst durch Ville und Joulie, später von Dubrunfaut und Popp in der Topinamburknolle nachgewiesen. Letzterer hielt den Stoff für isomer mit Rohrzucker und nannte ihn deshalb Synanthrose. Dragendorff, später Dieck und Tollens wiesen jedoch seine Dextrinnatur mit Sicherheit nach.

Nach Dieck und Tollens entspricht

dem Inulin	das Amylodextrin,
dem Laevulin	das Dextrin,
der Laevulose	die Dextrose,

während der unveränderten Stärke bis jetzt kein Analogon in der Inulinreihe gegenüberzustellen wäre.

Das sogenannte Inuloïd, eine Art lösliches Inulin, fand Popp<sup>2</sup> in den unreifen Knollen der Dahlien, des *Helianthus tuberosus* etc. Dasselbe scheint mit Dragendorff's Metinulin identisch zu sein und ist entschieden als eines der ersten Umwandlungsproducte des Inulins anzusehen.

<sup>1</sup> Materialien zu einer Monographie des Inulins, S. 73.

<sup>2</sup> Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. 156, S. 190.

Wie aus der vorstehenden kurzgefassten Zusammenstellung der Literatur hervorgeht, gelangte man zur Kenntniss dextrinartiger Umwandlungsproducte des Inulins hauptsächlich durch Untersuchung pflanzlicher Organe, in welchen dieselben fertig gebildet enthalten sind, während auf die künstliche Darstellung dieser Körper, ähnlich wie bei der Stärke, bisher nur wenig Gewicht gelegt wurde.

Nachdem wir in unseren früheren Abhandlungen<sup>1</sup> gezeigt haben, dass nicht nur die Stärke, sondern auch die Cellulose und andere Kohlenhydrate, wie z. B. Traubenzucker, Galaktose etc., von denen bisher dextrinartige Abkömmlinge weniger bekannt waren, leicht in solche umgewandelt werden können, gingen wir nunmehr daran, auch vom Inulin ähnliche Körper darzustellen. Um zu denselben zu gelangen, versuchten wir zuerst, wie in den vorhergehenden Fällen, die Wirkung concentrirter Schwefelsäure in Anwendung zu bringen, in der Voraussetzung, auf diesem Wege zunächst Inulinschwefelsäure-Äther und aus diesen die einzelnen Inulinderivate zu erhalten. Wir vermochten jedoch auf diese Weise das gewünschte Ziel nicht zu erreichen.

Selbst bei Anwendung sehr niederer Temperaturen schwärzt sich das Inulin beim Zusammenbringen mit Schwefelsäure, ohne sich jedoch in dieser vollständig zu lösen, und die verriebenen Massen liefern mit überschüssigem absolutem Alkohol versetzt unansehnliche dunkle Lösungen, aus denen selbst nach längerem Stehen keine Ätherschwefelsäuren zur Ausscheidung gelangen noch auch mit Äther gefällt werden konnten.

Dagegen liefern die wässerigen Lösungen des mit Schwefelsäure behandelten Inulins nach dem Absättigen mit Baryumcarbonat durch Alkohol fällbare Barytverbindungen der Inulinschwefelsäure, denen wie den analogen Verbindungen der Cellulose, Stärke und des Traubenzuckers die allgemeine Formel  $C_6^n H_{10^n-x} O_{5^n-x} (SO_4 b a)_x$  zukommt.

Diese Barytsalze der Inulinschwefelsäure sind weisse, pulverförmige Körper, hygroskopisch und leichtlöslich in Wasser.

---

<sup>1</sup> Kais. Akad. d. Wiss. XCIV. Bd. II. 424, u. Monatshefte f. Chem. 1885, 708.

Ihre wässerigen Lösungen drehen die Ebene des polarisirten Lichtes gleich dem Inulin nach links.

Bei näherer Untersuchung dieser Barytsalze ergab sich jedoch, dass dieselben, selbst bei sehr weitgehender fractionirter Fällung, nur schwer frei von unverändertem und mit in Lösung gegangenen Inulin oder dessen Derivaten erhalten werden konnten, so zwar, dass man aus den Rotationswerthen der Barytsalze keine Rückschlüsse auf die denselben zu Grunde liegenden Modificationen des Inulins zu ziehen vermochte. Dies, sowie der bereits erwähnte Umstand, dass die Ätherschwefelsäuren des Inulins wegen ihrer äusserst leichten Löslichkeit weder freiwillig aus ihren alkoholischen Lösungen ausfallen, noch durch Äther ausgeschieden werden konnten, machte es uns unmöglich, die bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Inulin entstehenden Producte näher zu untersuchen.

Nachdem auch, wie später gezeigt werden soll, bei Behandlung von Inulin mit verdünnten kochenden Säuren keine die directe Untersuchung ermöglichenden günstigen Resultate erzielt werden können, wurde ein weiteres Hilfsmittel, das zuerst bei der Stärke mit Erfolg benutzt wurde, nämlich der Einfluss höherer Temperaturen zur Anwendung gebracht, und dies erst führte uns endlich zum gewünschten Ziele.

Zwar hat Dragendorf in seinen Materialien zu einer Monographie des Inulins einen Weg angedeutet, auf welchem man Übergangsproducte des Inulins zu Laevulose erhalten kann (D. erhitzt nämlich Inulin mit Wasser unter höherem Druck); es bilden sich jedoch bei diesem Processe hydratisirte Producte, deren Trennung von den daneben entstandenen Umwandlungsproducten von vorneherein Schwierigkeiten erwarten liess. Da die Bildung von hydratisirten Producten bei Einwirkung höherer Temperaturen auf wasserfreies Inulin völlig ausgeschlossen ist, so schien uns dieser Weg der zweckmässigste und kürzeste zu sein.

Inulin wird in der Hitze weit früher und leichter verändert als Stärke, indem es bereits bei 165° schmilzt und bei Temperaturen über 200° sich unter beginnender Zersetzung vollständig und binnen kürzester Zeit caramelisirt. Diese schnelle und energische Einwirkung der höheren Temperatur auf Inulin

erlaubte einerseits die Einhaltung von Versuchstemperaturen zwischen relativ nur engen Grenzen, und erforderte anderseits die Beobachtung besonderer Vorsichtsmassregeln behufs gleichmässiger Erhitzung des zur Umwandlung gelangenden Rohmaterials.

Die Fähigkeit des Glycerins, reines Inulin in beträchtlicher Menge und bei relativ niedrigen Temperaturen vollständig zu lösen, lieferte ein geeignetes Mittel, das Inulin einer gleichmässigen Einwirkung wechselnder höherer Temperaturgrade auszusetzen.

Erhitzt man nämlich Inulin mit überschüssigem reinem Glycerin, so geht ohne vorhergehende Quellung bereits bei 60° der grösste Theil der angewendeten Inulinmenge in Lösung über, und man erhält eine dünne Flüssigkeit, die bei 110 bis 120° vollkommen klar wird und, je nach der Reinheit des verwendeten Inulins, entweder farblos, oder schwach weingelb gefärbt ist. Starker Alkohol verursacht in den so erhaltenen Lösungen Fällungen von mehr oder weniger verändertem Inulin, die umso geringer sind, je höher die Lösungstemperatur war, bis sie bei einem gewissen Temperaturgrade gänzlich verschwinden.

Diese Vorversuche lehrten zunächst, dass Inulin bei Anwendung höherer Hitzegrade eine allmälige Veränderung erleidet und in leichter lösliche Modificationen übergeht, die als dextrinartige Umwandlungsproducte des Inulins anzusehen wären. Hiemit war auch der Weg gegeben, den man einschlagen musste, um diese Umwandlungsproducte zu isoliren und behufs näheren Studiums in grösserem Masstabe zu gewinnen. Wir befolgten hiebei eine ähnliche Vorschrift, wie sie Zulkovsky bei Bereitung seiner löslichen Stärke zuerst in Anwendung gebracht hat. Das Verfahren war folgendes:

Circa 15 bis 20 Grm. fein gepulverten und bei 100° C. getrockneten Inulins wurden mit der vierfachen Menge wasserfreien Glycerins in einer Reibschale innig verrieben und hierauf in einer geräumigen Porzellanschale auf dem Sandbade allmähig und unter fleissigem Rühren mit einem Thermometer erhitzt. Der Lösungsprocess vollführt sich leicht und schnell, und bereits bei 60° C. ist, wie schon oben bemerkt wurde, fast sämtliches Inulin in den löslichen Zustand überführt.

War die Temperatur langsam bis auf den gewünschten Grad gestiegen, so wurde die Procedur unterbrochen, die Lösung vom Sandbade entfernt und abkühlen gelassen. Die nicht ganz erkaltete Flüssigkeit wurde entweder zu einer Gesamtfällung benützt und zu diesem Zwecke in dünnem Strahle und unter Umrühren in einen grossen Überschuss starken Alkohols gegossen, oder zumeist unter vorsichtigem Zusatz von Alkohol fractionirt. Die erhaltenen, in der Regel schneeweissen und pulverförmigen Niederschläge wurden nach dem Absitzen auf ein Papierfilter gebracht und durch anhaltendes Waschen mit starkem (95%) Alkohol von dem anhaftenden Glycerin vollständig befreit und über concentrirter Schwefelsäure aufbewahrt.

Bei allen nun folgenden Versuchen war das zur Anwendung gebrachte Inulin ein nach Kiliani's Vorschrift<sup>1</sup> mit besonderer Sorgfalt gereinigtes Product. Dasselbe wurde zuvor einer Elementaranalyse unterworfen, sowie das Drehungsvermögen und der Aschengehalt desselben bestimmt.

0.2680 Grm. bei 100° C. im Vacuum getrockneten Inulins ergaben 0.4344 CO<sub>2</sub> und 0.1507 H<sub>2</sub>O.

Dies entspricht

$$C = 44.20\%$$

$$H = 6.25\%$$

Berechnet

$$C = 44.44\%$$

$$H = 6.17\%$$

Das Rotationsvermögen der wässerigen opalisirenden Lösung betrug für

$$L = 100 \quad c = 2.1963 \quad a = -2.64^2$$

$$(\alpha)_j = -41.52^\circ.$$

4.0692 Grm. trockenes Inulin lieferten 0.0022 Grm. Asche = 0.05%.

I. Versuch: 20 Grm. Inulin, in 80 CCm. Glycerin vertheilt, wurden langsam auf 100° C. erhitzt, die erzielte klare Flüssigkeit nach dem Erkalten mit 100 CCm. 80% Alkohols bis zur beginnenden Trübung versetzt, filtrirt und hierauf 24 Stunden stehen gelassen. Es erfolgte eine reichliche

<sup>1</sup> Über Inulin, Inaug.-Dissert, 1880, S. 3.

<sup>2</sup> Siehe I. Abhandlung, Monatshefte f. Chem. 1886, S. 459 u. 460, Anmerkung.

Ausscheidung von aus grossen Sphärokrystallen bestehendem Inulin, das sich in 55 grädigem Wasser löste. Das Filtrat, mit einer grösseren Menge absoluten Alkohols überschichtet, setzte nach längerem Stehen noch eine zweite reichliche Fraction ab, die jedoch aus kleineren Sphärokrystallen bestand und bereits in 30grädigem Wasser in Lösung ging.

Fraction 1. Blendend weisses, krystallinisches Pulver, in heissem Wasser zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit löslich.

$$\begin{array}{l} L = 100, \quad c = 2.4560, \quad a = -2.87 \\ \quad \quad \quad [\alpha]_j = -40.37^\circ \\ S = 1.8334 \quad \quad \quad R = 0.1927 \\ \quad \quad \quad R_1 = 0.1051 . . . .^1 \end{array}$$

Fraction 2. Blendend weisses, krystallinisches Pulver, in warmem Wasser zur klaren Flüssigkeit löslich.

$$\begin{array}{l} L = 100, \quad c = 2.5292, \quad a = -2.805 \\ \quad \quad \quad [\alpha]_j = -38.32^\circ. \end{array}$$

II. Versuch: Die Glycerinmasse wurde auf 130° C. erhitzt, mit 80% Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt, filtrirt und fractionirt gefällt.

Fraction 1. Weisses körniges Pulver, in heissem Wasser löslich, Lösungen opalisirend.

$$\begin{array}{l} L = 100, \quad c = 4.0743, \quad a = -4.52 \\ \quad \quad \quad [\alpha]_j = -38.33^\circ \\ S = 0.8233 \quad \quad \quad R = 0.0965 \\ \quad \quad \quad R_1 = 0.1172. \end{array}$$

Fraction 2. Wie oben.

$$\begin{array}{l} L = 100, \quad c = 3.9462 \quad \quad a = -4.38 \\ \quad \quad \quad [\alpha]_j = -38.34^\circ. \end{array}$$

III. Versuch: Entstehungstemperatur 120° C.; die weiteren Operationen wie bei dem vorigen Versuche.

Fraction 1. Weisses Pulver; die warm bereitete Lösung schwach opalisirend.

$$\begin{array}{l} L = 100, \quad c = 2.2670, \quad a = -2.57 \\ \quad \quad \quad [\alpha]_j = 38.72^\circ. \end{array}$$

---

<sup>1</sup> Siehe I. Abhandlung, Monatshefte f. Chem. 1886, S. 459 u. 460, Anmerkung.

Fraction 2. Weisses Pulver, leicht löslich in kaltem Wasser.

$$\begin{aligned} L &= 100, & c &= 2\cdot3371, & a &= -2\cdot43 \\ & & [\alpha]j &= -35\cdot92^\circ & & \\ S &= 1\cdot2578 & & & R &= 0\cdot1517 \\ & & R_1 &= 0\cdot1206. & & \end{aligned}$$

IV. Versuch: Allmählig auf 120—125° C. erhitzt.

Fraction 1. Weisses Pulver, in Wasser von 30—40° zur klaren Flüssigkeit löslich.

$$\begin{aligned} L &= 100, & c &= 1\cdot5756, & a &= -1\cdot755 \\ & & [\alpha]j &= -38\ 48^\circ. & & \end{aligned}$$

Fraction 2. Weisses Pulver, in kaltem Wasser löslich.

$$\begin{aligned} L &= 100, & c &= 1\cdot6933, & a &= -1\cdot475 \\ & & [\alpha]j &= -30\cdot09^\circ. & & \end{aligned}$$

V. Versuch: Die Temperatur der Glycerinmasse wurde auf 140° C. gesteigert und wie in den vorhergehenden Fällen zwei Fractionen dargestellt.

Fraction 1. Weisses, in kaltem Wasser langsam lösliches Pulver. Lösung klar.

$$\begin{aligned} L &= 100, & c &= 5\cdot024, & a &= -5\cdot38 \\ & & [\alpha]j &= -37\cdot02^\circ. & & \end{aligned}$$

Fraction 2. Weisses, in kaltem Wasser leicht lösliches Pulver. Lösung klar.

$$\begin{aligned} L &= 100, & c &= 2\cdot2133, & a &= -2\cdot31 \\ & & [\alpha]j &= -36\cdot06^\circ. & & \end{aligned}$$

VI. Versuch: Endtemperatur 150° C.

Fraction 1. Weisses, in kaltem Wasser leicht lösliches Pulver.

$$\begin{aligned} L &= 100, & c &= 2\cdot3200, & a &= -2\cdot325 \\ & & [\alpha]j &= -34\cdot62^\circ. & & \end{aligned}$$

Fraction 2. Wie oben.

$$\begin{aligned} L &= 100, & c &= 2\cdot506, & a &= -2\cdot328 \\ & & [\alpha]j &= -32\cdot1^\circ. & & \end{aligned}$$

VII. Versuch. Endtemperatur 160° C. Zur Untersuchung gelangte nur eine Fraction, eine zweite konnte in reichlicher Menge nicht erzielt werden.

$$\begin{aligned} L &= 100, & c &= 1\cdot5514, & a &= -1\cdot344 \\ & & [\alpha]j &= -29\cdot94^\circ. & & \end{aligned}$$

VIII. Versuch: Die Temperatur der Glycerinmasse wurde auf 170° gebracht, und die weingelb gefärbte Flüssigkeit wie bisher mit der entsprechenden Menge Alkohol versetzt und filtrirt. Nachdem ein weiterer Zusatz von absolutem Alkohol keinen Niederschlag bewirkte, wurde mit



einem Überschusse von Alkohol-Äther (1 : 1) gefällt. Die Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten. Die untere syrupöse und stark glycerinhaltige Schichte wurde nach dem Lösen in 95% Alkohol mittelst Alkohol-Äther noch zweimal umgefällt. Der zuletzt resultirende zähfeste Niederschlag war fast glycerinfrei und ist, nachdem kalter 95% Alkohol denselben nicht mehr zu lösen vermochte, aus weingeistiger Lösung mittelst grossen Alkohol-Überschusses gefällt worden etc.

$$L = 100, \quad c = 6.4294, \quad a = -5.37$$

$$[\alpha]_j = -28.85^\circ.$$

IX. Versuch: Die Temperatur der Glycerinmasse stieg bis auf 175° C. Die schwach braun gefärbte Flüssigkeit wurde derselben Operation wie im vorigen Versuche unterworfen und abermals mit einem Überschusse von Alkohol-Äther (1 : 1) gefällt. Es fiel ein gelb gefärbter, noch stark glycerinhaltiger Syrup, der in 95% Alkohol leicht und vollständig gelöst werden konnte und aus dieser Lösung noch zweimal mittelst Alkohol-Äther umgefällt wurde. Der zuletzt erzielte Niederschlag war, weil fast glycerinfrei, nicht mehr syrupös, sondern flockig und liess sich auf dem Filter durch anhaltendes Waschen mit Alkohol-Äther leicht von den letzten Spuren Glycerin befreien. Das frisch gefällte Product ist in heissem, starkem Alkohol löslich und erstarrt unter dem Exsiccator zu einer emailartigen, nunmehr schwer löslichen Masse. Die wässrigen Lösungen sind schwach gefärbt.

$$L = 100, \quad c = 3.8810 \quad a = -2.285$$

$$[\alpha]_j = -20.34^\circ.$$

X. Versuch. Dieser wurde in derselben Weise wie die beiden letzten durchgeführt, nur dass man die Temperatur bis auf 185° steigerte. Bei der wie früher angegebenen Verarbeitung der etwas braungelb gefärbten Reactionsmasse vermochten wir durch Alkohol-Äther keine Niederschläge zu erzielen. Es waren daher bei dieser Temperatur Umwandlungsproducte entstanden, die in starkem Alkohol sehr leicht löslich erschienen und aus diesem Grunde von dem beigemengten Glycerin nicht getrennt werden konnten.

Um diese bei höherer Temperatur entstehenden Derivate zu erhalten, sahen wir uns daher veranlasst, den bisher eingehaltenen Weg zu verlassen und, nach dem Vorgange früherer Forscher, das Inulin für sich zu erhitzen.

### Pyroinulin.

Ausser den bereits in der Einleitung genannten Forschern beschäftigte sich in jüngerer Zeit mit diesem Gegenstande auch Prantl, welcher bei 165° geschmolzenes Inulin näher unter-

suchte und aus dem Schmelzproducte ähnlich wie Braconnot und Payen mittelst Alkohol eine gummiartige, süßschmeckende Substanz zu isoliren vermochte, die nach seiner Angabe noch linksdrehend ist und Fehling'sche Lösung nicht reducirt. Eine Analyse dieses Körpers wurde jedoch nicht vorgenommen.

Wir verfahren in der Weise, dass wir das gereinigte, fein gepulverte und bei 100° C. getrocknete Inulin, in dünnen Schichten auf Blechen ausgebreitet, in einem Meyer'schen Luftbade bei verschiedenen Temperaturen erhitzten. Die geschmolzene Masse wurde nach dem Erkalten fein gepulvert und zunächst mit 95% Alkohol am Rückflusskühler 1 bis 2 Stunden hindurch gekocht. Die alkoholischen Auszüge sowie die Rückstände wurden, wie in den nachfolgenden Versuchen beschrieben werden soll, weiter verarbeitet.

I. Versuch: Die hier eingehaltene Maximaltemperatur betrug 170°, das Erhitzen wurde langsam und allmählig vorgenommen. Dauer der Erhitzung 1 Stunde. Das erhaltene Schmelzproduct war schwach gebräunt und in kaltem Wasser vollkommen löslich. Die Hauptmasse wurde behufs weiterer Trennung, wie oben angegeben, mit Alkohol behandelt, und von einem Theile derselben in wässriger Lösung die Rotation bestimmt.

$$L = 100, \quad c = 4.0565 \quad a = -1.955$$

$$[\alpha]_j = -16.65^\circ.$$

Der vom alkoholischen Auszug gebliebene Rückstand wurde in sehr wenig Wasser gelöst und mittelst Alkohol fractionirt gefällt.

Fraction 1. Nach dem Trocknen weisses, inulinähnliches Pulver, sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

$$L = 100, \quad c = 2.4744, \quad a = -2.175$$

$$[\alpha]_j = -30.37^\circ$$

$$S = 0.8989 \text{ Gr.} \quad R = 0.1486$$

$$R_1 = 0.1653.$$

Fraction 2. Körniges, schwach gelb gefärbtes Pulver, leicht in kaltem Wasser löslich.

$$L = 100, \quad c = 2.2800, \quad a = -1.825$$

$$[\alpha]_j = -27.65^\circ.$$

Fraction 3. Mittelst Alkohol-Äther als weisse zerfliessliche Masse gefällt. Stellt nach dem Trocknen eine emailartige amorphe, sehr leicht lösliche Substanz vor.

$$L = 100, \quad c = 2.2016 \quad a = -1.715$$

$$[\alpha]_j = -22.37^\circ.$$

Alkoholischer Auszug (4. Fraction): Derselbe stellt nach dem Verdunsten eine honigähnliche, süsse Masse dar. Leicht löslich in Wasser und heissem 95% Alkohol.

$$\begin{array}{lll} L = 100, & c = 5.4748 & a = +0.33 \\ & [\alpha]_j = +2.08^\circ & \\ S = 0.2737 & & R = 0.0928 \\ & R_1 = 0.3390. & \end{array}$$

II. Versuch: Die Maximaltemperatur wurde bei 175—180° erreicht. Dauer 1½ Stunden. Die geschmolzene, braune Masse wurde wie früher behandelt.

Fraction 1. Frisch gefällt braungelbe, syrupöse Masse.

$$\begin{array}{lll} L = 100, & c = 8.6800, & a = -4.01 \\ & [\alpha]_j = -15.96^\circ & \\ S = 0.6345 & & R = 0.1108 \\ & R_1 = 0.1746. & \end{array}$$

Fraction 2. Mittelst Alkohol-Äther als braungelber, fester Syrup gefällt.

$$\begin{array}{lll} L = 100, & c = 16.325 & a = -3.78 \\ & [\alpha]_j = -8.0^\circ. & \end{array}$$

Fraction 3. Mittelst Alkohol-Äther nach längerem Stehen als gelbliche, zähe Masse erhalten.

$$\begin{array}{lll} L = 100, & c = 4.960 & a = -0.49 \\ & [\alpha]_j = -3.41^\circ. & \end{array}$$

Alkoholischer Auszug (4. Fraction): Nach dem Verdunsten honigähnliche, süsse Masse.

$$\begin{array}{lll} L = 100, & c = 2.012, & a = +0.305 \\ & [\alpha]_j = +5.23^\circ. & \end{array}$$

III. Versuch: Die Temperatur wurde allmählig gesteigert und erreichte nach 1¼ Stunden 180° C. Braune, spröde Masse. Mit 95% Alkohol am Rückflusskühler gekocht, geht der grösste Theil derselben in Lösung, aus welcher sich nach dem Abkühlen und längerem Stehen ein gelber Syrup absetzt. Die darüber befindliche klare, schwach gefärbte Lösung wurde verdunstet. Der geringe, dunkel gefärbte Rückstand, der nach der Behandlung mit heissem Alkohol ungelöst zurückblieb, konnte nicht weiter untersucht werden. Wir haben jedoch Anhaltspunkte über sein Drehungsvermögen, indem wir eine Lösung des Gesamtproductes der Rotation unterwarfen:

$$\begin{array}{lll} L = 100, & c = 2.4300, & a = +1.56 \\ & [\alpha]_j = +22.18^\circ. & \end{array}$$

Der aus Alkohol ausgeschiedene Theil: Gelber Syrup, der nach längerem Liegen über Schwefelsäure fest und zähe wurde.

$$L = 100, \quad c = 5.600, \quad a = +1.17$$

$$[\alpha]j = +7.21^\circ.$$

Der in Alkohol lösliche Theil: Syrup, in absolutem kalten Alkohol leicht löslich, aus diesen Lösungen durch Äther in zwei Fractionen gefällt.

Fraction 1:

$$L = 100, \quad c = 8.205, \quad a = +5.67$$

$$[\alpha]j = +23.87^\circ$$

$$S = 0.1827 \quad R = 0.0660$$

$$R_1 = 0.3612.$$

Fraction 2.

$$L = 100, \quad c = 9.4325, \quad a = +7.45$$

$$[\alpha]j = +27.28$$

$$S = 0.164 \quad R = 0.064$$

$$R_1 = 0.3924.$$

IV. Versuch: Die Temperatur erreichte nach 2 Stunden  $195^\circ \text{C}$ . Dabei konnte bereits schwache Dampfbildung infolge beginnender Zersetzung beobachtet werden, und das Reactionsproduct war durchscheinend und von granatrother Farbe. Dasselbe löste sich in heissem 95% Alkohol nahezu vollständig auf, beim Erkalten schieden sich aber schwarze zähe Massen ab, die nicht weiter untersucht werden konnten und wahrscheinlich caramelisirte Producte des Inulins darstellten. Die alkoholische Lösung, braunroth von Farbe, wurde durch wiederholtes Fällen mit Äther und Wiederauflösen der erhaltenen Niederschläge in starkem Alkohol gereinigt und schliesslich fractionirt. Die zur Untersuchung gelangten Fractionen repräsentirten, wie in den früheren Fällen, schwach gefärbte syrupöse Massen, die anstandslos untersucht werden konnten.

Fraction 1:

$$L = 100, \quad c = 1.895 \quad a = +0.709$$

$$[\alpha]j = +12.92^\circ.$$

Fraction 2:

$$L = 100, \quad c = 2.11 \quad a = +0.91$$

$$[\alpha]j = +14.9^\circ.$$

Fraction 3:

$$L = 100, \quad c = 3.7828, \quad a = +3.36$$

$$[\alpha]j = +30.68^\circ.$$

Wir stellen die in den vorstehenden Versuchen gefundenen Daten der Übersichtlichkeit wegen in folgender Tabelle zusammen.

Nr.	Entstehungs- Temperatur ° C.	Löslichkeit in kaltem Wasser	Löslichkeit in Alkohol von 95%	Rotation $[\alpha]_D^{20}$	Kupfer- reduction $R_1 =$	Verhalten gegen Barytwasser	Anmerkung
1	Unveränd. Inulin	—	—	—41·52°	0·1001	stark gefällt	1. Fraction
2	100	—	—	—40·37°	0·1051	"	1. "
3	120	kaum löslich	—	—38·72°	—	"	1. "
4	120—125	"	—	—38·48°	—	"	1. "
5	130	"	—	—38·34°	—	"	1. "
6	130	"	—	—38·33°	0·1172	"	2. "
7	100	"	—	—38·32°	—	"	2. "
8	140	etwas löslich	—	—37·02°	—	weniger gefällt	1. "
9	140	löslich	—	—36·06°	—	nicht gefällt	2. "
10	120	"	—	—35·92°	0·1206	"	2. "
11	150	"	—	—34·62°	—	"	1. "
12	150	"	—	—32·1°	—	"	2. "
13	120—125	sehr leicht lösl.	—	—30·09°	—	"	2. "
14	170	"	—	—30·37°	0·1653	"	Pyroinulin 1. Fract.
15	160	"	—	—29·94°	—	"	Gesamtfällung
16	170	"	—	—28·85°	—	"	—

Nr.	Entstehungs- Temperatur ° C.	Löslichkeit in kaltem Wasser	Löslichkeit in Alkohol von 95 <sup>o</sup> / <sub>10</sub>	Rotation [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> =	Kupfer- reduction $R_1$ =	Verhalten gegen Barytwasser	Anmerkung
17	170	sehr leicht lösl.	—	—27·65°	—	nicht gefällt	Pyroinulin 2. Fract.
18	170	"	—	—22·37°	—	"	" 3. "
19	175	"	—	—20·34°	—	"	—
20	175—180	"	In heissem Alkohol in geringer Menge	—15·96°	0·1746	"	Pyroinulin 1. Fract.
21	175—180	"	—	— 8·0 °	—	"	" 2. "
22	175—180	"	—	— 3·41°	—	"	" 3. "
23	170	"	In heissem Alkohol	+ 2·08°	0·3390	"	" 4. "
24	175—180	"	leicht löslich	+ 5·23°	—	"	" 4. "
25	180	"	—	+ 7·21°	—	"	" 1. "
26	195	"	—	+12·92°	—	"	" 1. "
27	195	"	In kaltem Alkohol	+14·90°	—	"	" 2. "
28	180	"	löslich	+23·87°	0·3612	"	" 2. "
29	180	"	—	+27·28°	0·3924	"	" 3. "
30	195	"	—	+30·68°	—	"	" 3. "

Die Tabelle lässt nun zunächst erkennen, dass die Veränderungen, welche das Inulin beim Erhitzen erleidet, ziemlich weitgehender Natur sind und sich analog jenen gestalten, die das Amylum unter denselben Bedingungen erfährt. Es bildet sich nämlich ebenfalls eine Reihe von Körpern, denen die Formel  $n(C_6H_{10}O_5)$  zukommt und die vom Inulin und untereinander durch verschiedene Löslichkeit gegenüber von Wasser und Alkohol, durch verschiedenes Rotations- und Reductionsvermögen und ungleiches Verhalten gegen Barytwasser gekennzeichnet sind.

Die Umwandlungsproducte des Inulins repräsentiren demnach, sowie jene der Stärke, untereinander isomere dextrinartige Körper, die auch hier in chemischer Beziehung nur durch ihre Moleculargrösse unterschieden sein dürften.

Um Irrthümern vorzubeugen, wollen wir besonders hervorheben, dass nicht jedes in der Tabelle aufgeführte Inulinderivat auch einem Individuum entspricht, vielmehr muss angenommen werden, dass die meisten derselben trotz sorgfältiger Fractionirung immerhin noch Gemische von wenigen angrenzenden Inulin-Modificationen darstellen, so zwar, dass die Anzahl der hier möglichen Zwischenglieder nur eine beschränkte sein dürfte. Die Zahl selbst vermögen wir auf Grund unserer Versuchsergebnisse nicht genau zu normiren, sie dürfte aber sechs kaum überschreiten.

Dass in allen Fällen thatsächlich Körper von der Formel  $n(C_6H_{10}O_5)$  entstehen, beweisen die nachstehenden Elementaranalysen, welche mit zwei in der Reihe von einander sehr weit entfernten und daher in ihren physikalischen Eigenschaften ausserordentlich verschiedenen Derivaten ausgeführt wurden.

Inulin Nr. 2 der Tabelle:

0·2375 Grm. bei 100° C. im Vacuum getrockneter Substanz lieferten 0·3848 Grm. Kohlensäure und 0·1332 Grm. Wasser.

Inulin Nr. 29 der Tabelle:

0·2448 Grm. bei 100° C. im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·3945 Grm. Kohlensäure und 0·1395 Grm. Wasser.

Dies entspricht:

	Nr. 2	Nr. 29	Berechnet
C . . . .	44·19%	43·95%	44·44%
H . . . .	6·23%	6·33%	6·17%

Bezüglich der Eigenschaften dieser Umwandlungsproducte des Inulins wäre in Kürze Folgendes hervorzuheben:

Die bei niedrigen Temperaturen entstehenden Anfangsglieder der Reihe sind mehr oder weniger noch dem Inulin in allen seinen Eigenschaften ähnlich, sie lösen sich nicht in kaltem Wasser, werden durch Alkohol leicht gefällt, scheiden sich aus concentrirten Lösungen krystallinisch aus und geben mit Barytwasser deutliche Niederschläge.

Auf alkalische Kupferlösungen wirken sie nur schwer ein. Hieher gehören diejenigen Producte, deren Rotation nicht unter  $-36^\circ$  sinkt. Die bei etwas höheren Temperaturen entstandenen Producte, deren Rotationsvermögen zwischen  $-36$  bis  $-30^\circ$  liegt, sind bereits in kaltem Wasser leicht löslich, werden noch durch Alkohol, nicht mehr aber durch Barytwasser gefällt und sind zweifelsohne identisch mit Dragendorff's Metinulin und Popp's Inuloïd. Dieselben scheiden sich aus ihren concentrirten, wässrigen Lösungen nur mehr schwer freiwillig aus und schmelzen bei weit niedrigeren Temperaturen als unverändertes Inulin. Ein von uns dargestelltes Product, dessen Rotation  $(\alpha)_j = -30\cdot09$  betrug, besass nahezu denselben Schmelzpunkt wie Inuloïd, nämlich circa  $125^\circ$  C.

Mit weiter steigender Temperatur erhält man Derivate, deren Drehungsvermögen nach links mehr und mehr abnimmt, und gewinnt endlich bei den höchsten noch einhaltbaren Temperaturen Producte, die das polarisirte Licht bereits nach rechts, und zwar stetig zunehmend drehen.

Die zwischen  $-30^\circ$  bis  $-15^\circ$  rotirenden Producte stellen noch in fester Form erhältliche Massen dar, die in kaltem Wasser in jedem Verhältnisse löslich sind, nur schwer durch Alkohol und nicht durch Barytwasser gefällt werden.

Von den Rotationswerthen  $-15^\circ$  an sind die gewonnenen Umwandlungsproducte zähe syrupöse Massen, in den genannten



Lösungsmitteln leicht löslich und schliesslich nur durch Alkohol-Äther fällbar.

Das von Dragendorf künstlich, von Dieck und Tollens aus Topinamburknollen gewonnene sogenannte Laevulin kann mit den von uns dargestellten Inulinderivaten, deren Rotationsvermögen um Null herum liegt, nicht identisch erklärt werden, nachdem letztere in allen übrigen Eigenschaften mit dem vorerwähnten Körper nicht übereinstimmen.

Auf Grund verschiedener in der Literatur enthaltener Angaben über das Laevulosan glaubten wir dagegen, die Endglieder unserer Reihe mit diesem identificiren zu können.

Wir gingen daher daran, aus chemisch reiner und krystallisirter Laevulose, über deren Darstellung wir noch später zu sprechen kommen werden, Laevulosan durch Erhitzen im Vacuum zwischen 140 bis 160° C. darzustellen, um seine Eigenschaften mit denen unserer Endglieder zu vergleichen. Es wurde zu diesem Behufe circa 1 Grm. krystallisirter Laevulose in einem Glasrohre (starke Eprouvette) im Paraffinbade unter den vorhin erwähnten Bedingungen solange erhitzt, bis genau ein Molekül Wasser ausgetrieben war.

Hierauf wurde der Rückstand, der eine schwach gelbbraun gefärbte, geschmolzene Masse darstellte, in einem genau gemessenen Volumen Wasser gelöst und rotirt.

Bei zwei Versuchen wurden folgende Werthe erhalten:

$$L = 100 \qquad c = 2.788 \qquad a = +0.56$$

$$[\alpha]_j = +6.93^\circ$$

$$L = 100 \qquad c = 1.9102 \qquad a = -0.336$$

$$[\alpha]_j = -6.07^\circ$$

Da bei dieser Art der Darstellung des Laevulosans die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheint, dass demselben geringe Mengen von unverändertem Fruchtzucker beigemischt sind, so wurde bei einem dritten Versuche in folgender Weise operirt.

Das durch Erhitzen gewonnene Laevulosan wurde mit 25 Cctm. absolutem Alkohol am Rückflusskühler ausgekocht und die alkoholische Lösung heiss filtrirt. Ein Theil des Laevu-

losans blieb ungelöst, die Hauptmenge jedoch wurde von dem heissen Alkohol aufgenommen und schied sich zum Theil wieder beim Erkalten in Form einer amorphen Masse ab. Es wurde nun einerseits der in Alkohol ungelöst gebliebene Rückstand, dann der aus dem Alkohol abgeschiedene Antheil und endlich das im Alkohol gebliebene nach dem Verdunsten des letzteren in wässerigen Lösungen rotirt und hiebei Folgendes erhalten:

1. In heissem Alkohol ungelöst gebliebener Antheil:

$$L = 100 \quad c = 2.1975 \quad a = +0.04 \\ [\alpha]_j = +0.62^\circ.$$

2. Der aus heissem Alkohol ausgeschiedene Theil:

$$L = 100 \quad c = 2.402 \quad a = 0 \\ [\alpha]_j = 0.$$

3. Der in Alkohol gelöst gebliebene Theil:

$$L = 100 \quad c = 7.119 \quad a = -0.255 \\ [\alpha]_j = -1.23^\circ$$

Die vorstehenden Versuchsdaten weisen deutlich darauf hin, dass der in Lösung gegangene Antheil nicht ganz frei von etwas unzersetzter Laevulose war, was auch aus den gleichzeitig vorgenommenen Reductionsversuchen zu entnehmen ist.

Für den in Alkohol löslichen Theil wurde gefunden:

$$S = 0.0955 \quad R = 0.0712 \\ R_1 = 0.7455$$

Für den in Alkohol unlöslichen Antheil:

$$S = 0.0439 \quad R = 0.0236 \\ R_1 = 0.5369.$$

Auf Grund dieser Daten kommt also dem Laevulosan kein Rotationsvermögen zu, und sein Reductionsvermögen entspricht für 1 Grm. Substanz = 0.5369 Grm. CuO.

Die von uns dargestellten, um Null rotirenden Inulinderivate unterscheiden sich demnach vom Laevulosan durch ihre leichtere Löslichkeit in absolutem Alkohol und durch ihr geringeres Reductionsvermögen. Dieselben können daher nicht als Laevulosane

aufgefasst werden, was übrigens auch schon daraus hervorgeht, dass sie nicht die Endglieder der Reihe darstellen. Ebenso wenig sind aber auch letztere mit dem Laevulosan identisch, und es muss daher angenommen werden, dass dieselben mindestens dem Molekül 2 ( $C_6H_{10}O_5$ ) entsprechen.

Es erübrigt noch zu erwähnen, dass sämtliche Inulin-derivate beim Kochen mit Wasser sich hydratisiren, und zwar umso leichter, je niedriger sie sind. Die nach rechts rotirenden verändern sich in dem angedeuteten Sinne schon beim Stehen in wässeriger Lösung.

Ein Product mit dem Rotationsvermögen  $[\alpha]_D^{20} = +30.68^\circ$  gab in der frisch bereiteten wässerigen Lösung . . . .  $a = +7.04$ ,  
 nach fünftägigem Stehen . . . . .  $a = +3.1$ ,  
 nach dreistündigem Kochen . . . . .  $a = -4.8$ ,  
 nach weiterem sechsständigen Kochen . . . .  $a = -6.9$ ,

---

### Einwirkung verdünnter kochender Schwefelsäure auf Inulin.

Es musste uns selbstverständlicherwise interessiren zu erfahren, ob auch bei der Behandlung des Inulins mit verdünnten kochenden Säuren sich dieselben oder analoge Zwischenglieder nachweisen lassen, umsomehr als Dragendorff bereits für das eine derselben, das Metinulin, den Nachweis mit Sicherheit erbrachte und die Vermuthung ausspricht, dass Inulin bei seinem Übergange in Laevulose eine Reihe solcher Zwischenglieder liefere.<sup>1</sup>

Verzuckerungsversuche des Inulins mit Hilfe verdünnter Säuren wurden zwar von Dragendorff und Anderen bereits unternommen, aus den wenigen Daten lässt sich aber nur entnehmen, dass der Hydratationsprocess sehr rasch vor sich geht. Über die Art und Natur der eventuell dabei sich bildenden Zwischenglieder vermag man aus denselben nichts zu folgern.

Um über den Verlauf des Processes ein möglichst klares und vollständiges Bild zu gewinnen, haben wir die Versuche in folgender Weise ausgeführt:

---

<sup>1</sup> a. a. O. pag. 80.

Eine genau gewogene Menge bei 100° C. getrockneten, möglichst reinen Inulins wurde auf ein bestimmtes Volumen gelöst und in aliquoten Antheilen mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass die Gesamtlösung einer  $\frac{1}{2}$ procentigen Säure entsprach.

Die derart vorbereiteten Proben wurden auf dem kochenden Wasserbade durch verschieden lange Zeit digerirt, hierauf mit kohlensaurem Baryt in der Kochhitze abgesättigt, filtrirt, gewaschen und das Filtrat in allen Fällen auf dasselbe Volumen gebracht. Von diesen Lösungen wurde nun die Rotation ermittelt und in einem aliquoten Antheil das Kupferreductionsvermögen bestimmt. In dieser Weise wurden zwei Versuchsreihen, das einemal mit einer verdünnteren, das anderemal mit einer concentrirteren Inulinlösung vorgenommen, deren Ergebnisse wir nachstehend verzeichnen:

Erste Versuchsreihe. 23. 1180 Grm. trockenes Inulin wurden auf 500 CCtm. Wasser gelöst und je 50 CCtm. Wasser dieser Lösung unter den oben angegebenen Bedingungen durch 5, 10, 15, 30 Minuten, 2, 4 und 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die neutralisirten Filtrate besaßen in allen Fällen dasselbe Volumen, nämlich 100 CCtm., und von je 5 CCtm. derselben wurde der Reductionswerth  $\rho$  ermittelt.

Dauer des Erhitzens	$\alpha =$ abgelesene Scalentheile	$\rho =$ Grm. Kupfer von 5 CCtm. Filtrat
Ursprüngliche Lösung	—2·495	—
Nach 5 Minuten . . . .	—3·40	0·07382
„ 10 „ . . . .	—5·13	0·19778
„ 15 „ . . . .	—5·315	0·20026
„ 30 „ . . . .	—5·46	0·20020
„ 2 Stunden . . . .	—5·495	0·20462
„ 4 „ . . . .	—5·46	0·20550
„ 8 „ . . . .	—5·295	0·20600

Zweite Versuchsreihe. 34·616 Grm. trockenes Inulin wurden auf 200 CCtm. gelöst und von dieser Lösung je 20 CCtm. in in der gleichen Weise wie bei dem ersten Versuche nach dem Versetzen mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Die abgesättigten Lösungen wurden auch hier auf 100 CCtm. verdünnt und von je 3 CCtm. des Filtrates der Reductionswerth festgestellt.

Dauer des Erhitzens	$\alpha =$ abgelesene Scalentheile	$\rho =$ Grm. Kupfer von 3 CCtm. Filtrat
Ursprüngliche Inulinlösung	—3·73	—
Nach 5 Minuten . . . . .	—7·055	0·15794
„ 10 „ . . . . .	—7·955	0·18118
„ 15 „ . . . . .	—7·910	0·18229
„ 30 „ . . . . .	—7·71	0·18433
„ 2 Stunden . . . . .	—7·70	0·18502
„ 4 „ . . . . .	—7·66	0·18630
„ 8 „ . . . . .	—7·59	0·18714

Wenn man auf Grund unserer Versuche, welche den Beweis liefern, dass das Reductionsvermögen der dextrinähnlichen Umwandlungsproducte des Inulins ein sehr geringes ist, die Annahme macht, dass die gesammte Reduction der verzuckerten Lösung nur der gebildeten Laevulose zuzuschreiben ist, so vermag man aus den gefundenen experimentellen Daten einerseits die Menge der entstandenen Laevulose, andererseits die Menge des unverändert gebliebenen Inulins und endlich das specifische Drehungsvermögen der Gesamtlösung durch Rechnung zu ermitteln. Die Berechnung der Laevulose aus der Menge des reducirten Kupfers wurde mit Hilfe der von R. Lehmann aufgestellten Reductionstabelle für Laevulose (Stammer's Zeitschrift des Vereines für Rübenzucker-Industrie, 34. Bd. 1884, S. 1003) ausgeführt. Die so berechneten Werthe finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Erste Versuchsreihe					Zweite Versuchsreihe				
Dauer des Er- hitzens	Gebildete Lactulose	Unver- ändertes Inulin	Procente an Ver- zuckertem Inulin	Drehungs- vermögen der Lösung [ $\alpha$ ] =	Dauer des Er- hitzens	Gebildete Lactulose	Unver- ändertes Inulin	Procente an Ver- zuckertem Inulin	Drehungs- vermögen der Lösung [ $\alpha$ ] =
	Grm.	Grm.				Grm.	Grm.		
0	—	100	—	—37.28	—	—	100	—	—37.28
5 Min.	0.7732	1.610	30.09	—49.16	5 Min.	3.0099	0.4517	78.25	—64.78
10 "	2.3178	0.2258	90.23	—70.36	10 "	3.5050	0.3071	91.12	—72.09
15 "	2.3506	0.1963	91.51	—72.10	15 "	3.5270	0.2873	91.70	—71.65
30 "	2.3498	0.1970	91.47	—74.06	30 "	3.5622	0.2556	92.61	—69.77
2 Std.	2.4097	0.1431	93.81	—74.36	2 Std.	3.5876	0.2328	93.27	—69.63
4 "	2.4194	0.1344	94.18	—73.86	4 "	3.6154	0.2078	93.99	—69.22
8 "	2.4260	0.1284	94.44	—71.61	8 "	3.6326	0.1923	94.44	—68.40

Die vorstehenden Tabellen lassen, insbesondere graphisch dargestellt (Fig. 1 und 2, der beigegefügteten Tafeln), deutlich erkennen, dass der Verzuckerungsprocess zu Beginn ausserordentlich rasch verläuft. In den ersten 5 und 10 Minuten steigt sowohl die Curve für die Reduction, als auch jene für die Rotation sehr steil an, dagegen macht sich für die späteren Zeitabschnitte ein etwas verschiedener und dadurch sehr charakteristischer Verlauf derselben bemerkbar. Während jene für die Reducionsfähigkeit stetig, wenn auch sehr langsam steigt, zeigt sich, dass die Curve für das Drehungsvermögen, nachdem sie ein Maximum erreicht hat, langsam zwar, aber deutlich fällt. Hält man diese beiden Thatsachen zusammen, so ergibt sich, dass mit der zunehmenden Entstehung an Fruchtzucker die Bildung eines zweiten Körpers Hand in Hand geht, dessen Drehungsvermögen ein der Laevulose entgegengesetztes sein muss; es bildet sich also bei der Verzuckerung des Inulins neben dem Fruchtzucker auch ein schwach rechtsdrehendes Verwandlungsproduct, zweifelsohne eines jener dextrinähnlichen Endglieder, wie sie beim Erhitzen des Inulins aus demselben entstehen und von uns früher ausführlich beschrieben wurden. Wir haben diese letzten, nichthydratisirten Umwandlungsproducte des Inulins als Körper charakterisirt, welche durch ihre ausserordentlich grosse Löslichkeit in starkem Alkohol gekennzeichnet sind und daher von gleichzeitig vorhandenem Fruchtzucker nicht getrennt werden können. Dieser Umstand macht es erklärlich, dass wir nicht im Stande waren, diese Substanzen aus der verzuckerten Lösung möglichst rein zu isoliren und sie in Bezug auf die Übereinstimmung ihrer Eigenschaften mit jenen beim Erhitzen des Inulins entstehenden Körpern zu prüfen. Dass aber bei der Hydratisirung des Inulins, analog wie bei der Stärke, neben dem Zucker noch dextrinartige Spaltungsproducte, von der Formel  $n(C_6H_{10}O_5)$ , überhaupt entstehen, lässt sich für die ersten Stadien des Verzuckerungsprocesses, wobei noch die durch Alkohol fällbaren, hochmolecular zusammengesetzten Glieder auftreten, direct beweisen. Unterbricht man beispielsweise nach 5 Minuten langer Einwirkung den Process und versetzt die neutralisirte und stark eingeengte Lösung mit 95% Alkohol, so erhält man einen weissen flockigen Niederschlag, der sich nach wiederholtem Umfällen als ein Körper erweist, welcher seiner

Zusammensetzung und seinen Eigenschaften nach vollkommen identisch ist mit einem von unseren früher erwähnten, schwach linksdrehenden Umwandlungsproducten des Inulins. Ein auf diese Art unter den Bedingungen der ersten Versuchsreihe erhaltenes Product besass folgende Eigenschaften:

$$\begin{array}{lll} L = 100 & c = 0.9253 & a = -0.705 \\ & [\alpha]_j = -26.32 & \\ S = 0.4812 & R = 0.0828 & R_1 = 0.1720. \end{array}$$

Wie wir schon hervorgehoben haben, lässt sich aus den in den Tabellen enthaltenen Zahlenwerthen ohneweiters folgern, dass die in den späteren Zeitabschnitten neben dem Fruchtzucker auftretenden Umwandlungsproducte rechtsdrehend sein müssen. Für chemisch reine Laevulose ist, wie später noch gezeigt werden soll, das  $[\alpha]_j = 89.74$  für  $t = 20^\circ$ , und bei Zugrundelegung dieser Zahl rechnet sich aus den oben erwähnten Daten für den neben dem Fruchtzucker gebildeten Körper in dem Stadium, wo die Rotationscurve ihr Maximum erreicht hat, ein Drehungsvermögen gleich Null, während demselben in der weiteren Folge eine stetig wachsende deutliche Rechtsdrehung zukommt.

Es bildet sich demnach auch bei dem Verzuckerungsprocesse des Inulins eine Reihe von nicht hydratisirten Zwischengliedern, die, soweit ein directer Vergleich möglich ist, in ihren Eigenschaften mit jenen aus dem Inulin durch Erhitzen gewonnenen übereinstimmen.

Zweifelsohne ist die Abnahme in der Polarisation zum geringen Theile auch darauf zurückzuführen, dass bei längerer Einwirkung der verdünnten Säure auf das Inulin unter anderem auch etwas Laevulinsäure gebildet wird. Die Lösung wird nach mehrstündiger Behandlung zum Beweise dessen, dass weitergehende Zersetzungen sich abspielen, mehr und mehr dunkelgefärbt, und es lässt sich auch nach dem Absättigen mit kohlen-saurem Baryt im Filtrat stets eine bemerkenswerthe Menge an gelösten Barytsalzen nachweisen. So wurde in der ersten Versuchsreihe bei achtstündiger Behandlung in 50 CCtm. des abge-sättigten Filtrates eine Barytmenge gefunden, welche 0.0151 Grm. Baryumsulfat entsprach.



Bemerkenswerth erscheint uns ferner noch die aus den obigen Versuchsdaten hervorgehende Thatsache, dass in der verdünnteren Lösung die Verzuckerung anfangs weniger rasch verläuft, als in den concentrirteren.

### Über krystallisirte Laevulose.

Jungfleisch & Lefranc, welche bekanntlich zuerst die Laevulose in reinem krystallisirten Zustande dargestellt haben<sup>1</sup>, beschreiben dieselbe als eine in feinen seidenglänzenden Nadeln, die gewöhnlich kugelförmig um einen Mittelpunkt angeordnet erscheinen, erhaltliche Substanz, deren Schmelzpunkt bei 95° C. liegt und die, vom Alkohol befreit, nur wenig hygroskopisch ist. Dem entgegen behauptet A. Herzfeld, der sich nach den beiden genannten französischen Chemikern sehr eingehend mit der Darstellung krystallisirter Laevulose beschäftigt hat<sup>2</sup>, dass die vom Alkohol gänzlich befreite feste Substanz noch ausserordentlich hygroskopisch bleibt, und dass es ihm aus diesem Grunde auch nicht gelang, die Krystalle, welche zum Theile sehr gut ausgebildet waren, in einer messbaren Form aufzubewahren.

Die im Vorhergegangenen beschriebene Arbeit über das Inulin gab uns Veranlassung, auch die Gewinnung der reinen krystallisirten Laevulose in den Kreis unserer Versuche zu ziehen, und es gelang uns, diese Zuckerart in einer Form darzustellen, dass die bisher noch ausstehende krystallographische Bestimmung mit ihr ausgeführt werden konnte.

Es sei uns zunächst gestattet, Einiges aus den Erfahrungen, die wir bei der Darstellung der krystallisirten Laevulose gesammelt haben, mitzutheilen.

Gelegentlich der ersten Darstellung hielten wir uns bezüglich der Verzuckerung des Inulins genau an die von Herzfeld (a. a. O.) gegebene Vorschrift, indem wir das Erhitzen mit  $\frac{1}{2}\%$  Schwefelsäure ebenfalls 10 Stunden lang fortsetzten, nach dem Absättigen mit kohlensaurem Baryt das Filtrat auf ein kleines Volumen einengten und durch Fällen mit Alkohol von den in

<sup>1</sup> Compt. rend. 93, 547.

<sup>2</sup> Stummer Zeitschr. d. Vereines f. Rübenzucker-Ind. 34. Bd. 1884 S. 435.

Lösung befindlichen Barytsalzen reinigten. Der aus der alkoholischen Lösung nach dem Verdunsten des Alkohols resultirende Syrup erstarrte nach mehrmonatlichem Stehen über concentrirter Schwefelsäure allmählig zu einem aus langen, asbestartig verfilzten, seidenglänzenden Nadeln bestehenden Krystallbrei, aus dem sich sehr leicht durch Umkrystallisiren mit käuflichem absolutem Alkohol die Laevulose in reinem Zustande gewinnen liess. Zu diesem Behufe wurden je 50 Grm. des festen dunkelgefärbten Krystallbreies in 200 CCtm. Alkohol am Rückflusskühler gelöst, die alkoholische Lösung nach dem Erkalten noch wenigstens 24 Stunden stehen gelassen, wobei sich stets dunkle, zähflüssige Massen abschieden, und die von den letzteren klar abgegossene Lösung in bedeckten Bechergläsern zur Krystallisation hingestellt. Nach einigen Tagen begannen sich an den Wänden feine nadelförmige Krystalle abzuscheiden, die sich ziemlich rasch mehrten und schliesslich nahezu die Hälfte der in Lösung überführten Rohkrystallmasse ausmachten. Diese erste schwach gelb gefärbte Krystallisation wurde neuerlich aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und, nachdem das Umkrystallisiren viermal wiederholt war, resultirte die Laevulose in wohl ausgebildeten, wasserhellen, wenig hygroskopischen Krystallen.

Einmal auf diese Weise in den Besitz von krystallisirter Laevulose gelangt, gestaltete sich bei den späteren Darstellungen die ganze Operation viel weniger zeitraubend, indem man schon in einem viel früheren Stadium der Gewinnung durch Eintragen von geringen Mengen an krystallisirter Laevulose in die alkoholische Lösung des Syrupes krystallinische Ausscheidungen hervorzurufen vermochte.

Auf Grund der früher beschriebenen Wahrnehmungen, die wir bei der Verzuckerung des Inulins machten, operiren wir jetzt in folgender Weise:

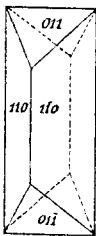
Aus einer abgewogenen Menge reinen Inulins wird mit Hilfe einer  $\frac{1}{2}\%$  Schwefelsäure eine ungefähr 18 bis 20% Lösung hergestellt und diese im Maximum eine Stunde lang auf dem kochenden Wasserbade digerirt. Diese Zeit ist, wie wir gezeigt haben, mehr als ausreichend, um das Inulin nahezu vollständig zu verzuckern, und liefert dabei noch wenig gefärbte, fast wasserhelle Zuckerlösungen, aus denen sich leicht

helle Syrupe gewinnen lassen. Nach dem Absättigen mit kohlen-saurem Baryt wird filtrirt, und das Filtrat auf einem nicht zur vollen Kochhitze angeheizten Wasserbade langsam zum Syrup eingeeengt. Behufs möglichst weitgehender Entwässerung wird derselbe entweder längere Zeit über Schwefelsäure stehen gelassen, oder, was schneller zum Ziele führt, vorher in absolutem Alkohol gelöst, und die filtrirte Lösung nach dem Verdunsten des Alkohols einige Tage im Exsiccator aufbewahrt. Von dem auf diese Art dargestellten, sehr zähflüssigen, schwach gelb gefärbten Syrup werden ungefähr 50 Grm. in 200 Cctm. käuflichem absolutem Alkohol heiss gelöst, die Lösungen nach dem Erkalten und 24 Stunden langem Stehenlassen klar abgesehen und, nachdem man einige Kryställchen von reinem Fruchtzucker eingetragen, in einem bedeckten Becherglase sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen beginnt die krystallinische Ausscheidung, und wenn dieselbe keine Bereicherung mehr erfährt, werden die Krystalle an der Pumpe auf einem Trichter abgesaugt und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Von einem auf diese Weise mit besonderer Sorgfalt dargestellten Präparate hatte Herr Dr. M. Schuster, Privatdocent der k. k. Universität in Wien, die Güte, eine krystallographische Bestimmung auszuführen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren besten Dank abstatten. Die uns zur Verfügung gestellte Beschreibung lautet:

„Das Krystallsystem des dargestellten Fruchtzuckers ist rhombisch. Die einzeln aufgewachsenen Individuen sind vorwiegend prismatisch entwickelt, während die zu lockeren Gruppen vereinigten Krystalle zumeist pyramidalen Habitus besitzen. Wie die beifolgenden Figuren (1—3) veranschaulichen

Fig. 1.



(Prismatischer Typus.)

Fig. 2.

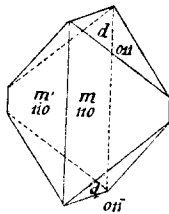
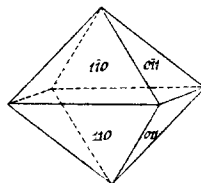


Fig. 3.



(Octaëdrischer Typus.)

sollen, besteht aber deren Form in beiden Fällen hauptsächlich nur aus der Combination zweier Prismen, von denen das eine, glattere und glänzendere ( $m$ ), gewöhnlich vorherrscht und daher in zweierlei Kanten zusammentritt, das zweite, mit einer weniger glänzenden Oberfläche versehene ( $d$ ), mehr untergeordnet auftritt und die von den vorherrschenden Prismenflächen gebildete Säule dachförmig abschliesst.

Die Krystalle sehen dann einer einfachen Barytcombination nicht unähnlich.

Wird  $m$  als verticales Grundprisma (110) aufgefasst und diesem die gebräuchliche Stellung ertheilt, wonach die längere Diagonale des rhombischen Querschnittes quer gestellt erscheint, und dementsprechend  $d$  als das zugehörige Längsdoma (011) angesehen, so berechnet sich aus den durch Messung mit Hilfe des Reflexionsgoniometers bestimmten Winkelabständen der Flächennormalen von  $m$  und  $d$ , nämlich:

$$110 : 1\bar{1}0 = 77^{\circ}22'$$

$$\text{und } 011 : 0\bar{1}1 = 84^{\circ}24'$$

das Axenverhältniss  $a : b : c = 0.800673 : 1 : 0.906744$ . Der Normalenwinkel der Flächen  $m$  und  $d$  untereinander wurde im Mittel zu  $65^{\circ}10'$  gemessen in vollkommener Übereinstimmung mit dem aus dem soeben angeführten Axenverhältnisse, respective den Grundwinkeln dafür berechneten Werthe.

In anderen, mehr gelegentlich und untergeordnet auftretenden Flächen gab sich eine Tendenz zu hemimorpher Entwicklung zu erkennen.

Auch Zwillinge waren öfter zu beobachten, und zwar theils solche nach einem Querdoma, theils solche nach dem Grundprisma ( $m$ ).

In optischer Beziehung verhalten sich die Krystalle schwach zweiaxig, und zwar fällt die positive erste Mittelinie (die optische Elasticitätsaxe  $c$ ) mit der Brachydiagonalen (der krystallographischen Längsaxe) zusammen.

Zugleich besitzt die Ebene der optischen Axen für verschiedene Farben eine verschiedene, und zwar gekreuzte Lage, indem die optischen Axen für den rothen Theil des Spectrums in der Ebene der Endfläche (001), für den violetten Theil des Spectrums hingegen in der Ebene der Längsfläche (010) gelegen sind.

Da gleichzeitig der Axenwinkel in beiden Fällen nur wenige Grade beträgt, für Strahlen mittlerer Brechbarkeit mit hin gleich Null ist, so vereinigen sich die von den verschiedenen Farbenstrahlen im convergenten polarisirten Lichte hervorgerufenen Interferenzcurven zu einem Gesamtbilde, welches von dem eines optisch einaxigen Krystalles mitunter absolut nicht zu unterscheiden ist.

Das Interesse, welches sich in krystallographischer Beziehung an diese Erscheinung knüpft, wird in einer etwas ausführlicheren Notiz in einem der nächsten Hefte des Bandes IX der „Mineralogischen und petrographischen Mittheilungen“ von Tschermak einigermassen beleuchtet werden, wo auch nähere Messungsdaten und ein kurzer Vergleich der vorliegenden mit den bereits früher in optischer und krystallographischer Hinsicht untersuchten Zuckerarten seinen Platz finden soll. Hier sei nur soviel bemerkt, dass die vorstehend beschriebenen Krystalle von allen bisher gemessenen Zuckerkrystallen sich in beiden Eigenschaften ziemlich wesentlich und auffallend unterscheiden.

Hingegen zeigen sie in ihrem optischen Verhalten grosse Ähnlichkeit mit gewissen Mischungen der beiden Seignettesalze, des weinsauren Ammoniak-Natron und des weinsauren Kalinatron, ein Umstand, welcher vielleicht der Erwähnung werth ist.

Denn wenn es gestattet ist, daraus einen Schluss zu ziehen, so wäre danach, gleichwie bei jenen Salzen, die Existenz zweier miteinander isomorpher Laevulosearten zu erwarten, welche beide rhombisch krystallisiren, sich aber dadurch optisch unterscheiden müssten, dass in der einen Art Fruchtzucker die optische Axenebene mit der Endfläche, in der anderen mit der Längsfläche zusammenfällt.

Die nur selten an dem frei herausragenden Theile mit Krystallflächen versehenen stengligen Individuen, aus denen sich die radialstrahligen sphärolithischen Aggregate des noch stark gelblich gefärbten, aus übersättigter Lösung gewonnenen ersten Krystallisationsproductes zusammensetzen, scheinen, den optischen Eigenschaften zufolge, nur einen etwas anderen Typus, und zwar einen zur etwas unvollkommenen Ausbildung

gelangten Krystallisationszustand derselben Substanz darzustellen.“

Mit einer Probe desselben Präparates wurde ferner auch eine Elementaranalyse ausgeführt. Die Substanz war durch Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebracht worden, und es lieferten 0·2135 Grm. 0·3123 Grm. Kohlensäure und 0·1289 Wasser.

Dies entspricht

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O_6$
Kohlenstoff . . . . .	39·89%	$\widehat{40\cdot00\%}$
Wasserstoff . . . . .	6·70%	6·66%

Die aus der alkoholischen Lösung gewonnenen Krystalle stellen daher eine wasserfreie Verbindung dar, welche der Formel  $C_6H_{12}O_6$  entspricht.

R. Lehmann hat bereits in einer sehr ausführlichen Arbeit (a. a. O.) das Reductionsvermögen der reinen Laevulose festgestellt und die Ergebnisse seiner Bestimmungen in einer grösseren Tabelle zusammengestellt. Da er jedoch die den einzelnen Versuchen zu Grunde liegenden Substanzmengen auf indirectem Wege feststellen musste, so schien es uns nicht unwichtig, durch einige Bestimmungen, bei denen die in Anwendung gebrachte Substanz direct durch Wägung ermittelt wurde, die Werthe der Lehmann'schen Reductionstabelle für Laevulose zu controliren. Die nachstehend verzeichnete Zusammenstellung liefert den Beweis, dass der genannte Experimentator die Reductionswerthe mit ausserordentlicher Schärfe und Sicherheit festgestellt hat. Behufs weiterer Variirung haben wir in allen Fällen die Reduction nach Märcker's Methode<sup>1</sup> ausgeführt.

Von einer Lösung, die in 50 Cctm. genau 1.1628 Grm. vollkommen trockener Laevulose enthielt, wurde der Reihe nach in 1, 2, 3, 4 und 5 Cctm. der Flüssigkeit das Kupferreductionsvermögen ermittelt. Es resultirten hiebei aus:

<sup>1</sup> Landw. Vers. Stat. 25. Bd. S. 115.

Grm. Substanz	Kohlenhydrate.		Aus Lehmann's Tabelle gerechnet
	Gefunden		
1 Cctm. = 0.023256	0.04790	Grm. Cu	0.04771 Grm. Cu.
2 „ = 0.046512	0.08700	„ „	0.08690 „ „
3 „ = 0.069768	0.12540	„ „	0.12504 „ „
4 „ = 0.093024	0.16230	„ „	0.16219 „ „
5 „ = 0.116280	0.19820	„ „	0.19806 „ „

Ebenso haben wir mit Hilfe eines Schmidt-Haensch'schen Halbschatten-Apparates für mittleres gelbes Licht das specifische Drehungsvermögen eines reinen Präparates festgestellt und dabei folgende Werthe erhalten:

$$L = 200 \text{ Mm.} \quad \alpha \text{ (Mittel aus 20 Ablesungen)} = -6.561.$$

$$c = 3.6555 \text{ Grm.} \quad t = 22^\circ \text{ C.}$$

Daraus rechnet sich für

$$(\alpha)j = -89.74^\circ.$$

A. Herzfeld hat auf Grund seiner sehr umfassenden Untersuchung (a. a. O.) über das Drehungsvermögen der Laevulose für  $(\alpha)D = -77.81^\circ$  bei  $t = 20^\circ \text{ C.}$  gefunden. Rechnet man aus diesem Werthe mit Zugrundelegung des Factors 1.129, welcher bekanntlich das Verhältniss von  $\alpha D : \alpha j$  bei Zuckerlösungen ausdrückt, das  $(\alpha)j$ , so findet man für dasselbe  $-87.84^\circ$ .

### Rückblick.

1. Inulin liefert beim Erhitzen in Glycerin oder für sich und beim Behandeln mit verdünnten kochenden Säuren analog der Stärke dextrinartige Umwandlungsproducte.

2. Die beim Kochen mit verdünnten Säuren entstehenden Umwandlungsproducte scheinen, so weit sie direct vergleichbar sind, mit den durch Erhitzen entstandenen identisch zu sein.

3. Diese dextrinähnlichen Producte sind von einander sowohl in Bezug auf das Drehungsvermögen, als auch hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser und Alkohol, sowie durch ihr Verhalten gegen Barythydrat verschieden.

Bei niedrigen Temperaturen kommen in den genannten Lösungsmitteln schwer lösliche, in ihrem Verhalten noch

dem Inulin ähnliche Derivate zur Bildung. Bei steigender Temperatur resultiren zunächst dem Metinulin und Inuloïd identische Producte, die in Wasser leicht löslich sind und durch Barytwasser nicht mehr gefällt werden, späterhin entstehen nur mehr schwach nach links rotirende und solche, die kein Drehungsvermögen besitzen, und bei den höchsten noch einhaltbaren Temperaturen bilden sich bereits nach rechts drehende, in Alkohol lösliche Derivate.

Das Rotationsvermögen bewegt sich zwischen  $(\alpha)_j = -41.5^\circ$  für das unveränderte Inulin bis  $[\alpha]_j = +30.68^\circ$  für das noch nachweisbare Enddextrin.

4. Die nicht rotirenden Inulinderivate sind mit dem Laevulosan nicht identisch.

5. Die Verzuckerung wässriger Inulinlösungen durch verdünnte Säuren geht sehr rasch von statten und erreicht, je nach der Concentration, bereits nach 15—30 Minuten beinahe das Maximum.

Im Verlaufe des Processes entstehen gleichzeitig mit dem Fruchtzucker den vorerwähnten analoge, schliesslich auch rechts rotirende dextrinartige Umwandlungsproducte.

6. Laevulose krystallisirt aus alkoholischen Lösungen in harten, wenig hygroskopischen, wohl ausgebildeten Krystallen des rhombischen Systems.

Das Molekül der aus Alkohol krystallisirten Laevulose entspricht der Formel  $C_6H_{12}O_6$ .

---