

Mitteilung über Inulin (II)

Von

Leopold Schmid und Gerhard Bilowitzki

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Dezember 1926)

Die nach Berichten 58, p. 1966, gemachte Beobachtung, daß sich die lösende Wirkung des verflüssigten, absolut trockenen Ammoniaks auf Inulin, Lichenin und Stärke erstreckt, veranlaßte uns zu einer systematischen Suche nach weiteren Lösungsmitteln und dies aus zwei Gründen:

Erstens war es erstrebenswert, den in Berichten 58, p. 1968, beschriebenen Befund, daß das Polysaccharid Inulin im flüssigen Ammoniak auf einen Komplex $C_{12}H_{22}O_{11}$ schließen läßt, durch erneutes Beweismaterial zu erhärten.

Zweitens wäre es interessant, ein Lösungsmittel zu finden, in welchem sich Stärke so reichlich löst, daß man daran Molekulargewichtsbestimmungen vornehmen könnte. Denn bei den Versuchen, das Molekulargewicht der Stärke im flüssigen Ammoniak zu bestimmen, war einerseits die geringe Löslichkeit der Stärke hinderlich, verlässliche Zahlen für das Molekulargewicht zu ermitteln, anderseits fiel die Stärke mit dem ausfrierenden Ammoniak zum Großteil mit aus.

Zunächst fanden wir, daß die nahe Verwandtschaft, vom rein systematischen Standpunkt aus betrachtet, zwischen Ammoniak und den Aminen auch in der Löslichkeit gegenüber den Kohlenhydraten zum Ausdruck kommt; denn wie Ammoniak, so wirken auch das Butylamin und vor allem das Piperidin lösend auf diese Körper. Es gelingt schon in der Kälte, Lösungen von Inulin und wasserlöslicher Stärke in Butylamin und auch in Piperidin zu erhalten; reichlicher lösen sich diese Substanzen in der Wärme.

Wir waren jedoch bestrebt, noch andere Lösungsmittel zu finden und versuchten in Phenol Lösungen von Inulin herzustellen, da uns dieses Lösungsmittel wegen seiner hohen kryoskopischen Konstante zu Molekulargewichtsbestimmungen hervorragend geeignet erschien.

Wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes des Phenols dauert es sehr lange Zeit, Inulin in Lösung zu bringen. Bei höheren Temperaturen gelingt dies jedoch in wenigen Minuten.

Wir möchten bemerken, daß die Substanzen nach ihrer Auflösung wieder zurückgewonnen wurden, um zu sehen, ob sie durch den Lösungsvorgang eine Veränderung erfahren hatten oder nicht. Als Kriterium hiefür benutzten wir das Drehungsvermögen;

dabei konnten wir feststellen, daß das Inulin, welches aus der bei Wasserbadtemperatur bereiteten Phenollösung zurückgewonnen worden war, das gleiche Drehungsvermögen zeigte, wie das ursprüngliche Inulin.

Ebenso überzeugten wir uns davon, daß das Inulin aus der Piperidinlösung, die beim Siedepunkt des Piperidins bereitet worden war, unverändertes Drehungsvermögen zeigte.

Dann möchten wir noch ergänzend zu der in Berichten, 58, p. 1968, veröffentlichten Arbeit »Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen mit flüssigem Ammoniak« bemerken, daß das Inulin, welches aus der wasserfreien Ammoniaklösung zurückgewonnen worden war, als unverändert befunden wurde, soweit man das aus dem Drehungsvermögen schließen darf.

Von diesen Lösungsmitteln zogen wir das Phenol zunächst in den Kreis unserer Betrachtungen, schon deswegen, weil die Bestimmungen in Phenol in einem bequemen Temperaturbereich auszuführen sind, ferner weil die Konstante des Phenols eine ganz beträchtliche ist.

Überraschenderweise stehen die auf diese Weise gewonnenen Ergebnisse in einem erstaunlichen Gegensatz zu den in der Ammoniaklösung gefundenen Zahlen. Denn die Erniedrigungen waren so klein, daß man gegenüber dem Schmelzpunkt des reinen Phenols keinen größeren Unterschied feststellen konnte, als es den Ablesefehlern entsprechen würde.

Aus diesen mehrfach wiederholten Befunden ging eindeutig hervor, daß eine auflockernde Wirkung des Phenols auf den Komplex des Polysaccharides Inulin, wie es im festen Zustand vorliegt, nicht zu bestehen scheint.

Über die Versuche mit Piperidin und Butylamin hoffen wir demnächst berichten zu können.

Versuchsteil.

Das verwendete Phenol wurde durch mehrmalige Destillation unter vollständigem Feuchtigkeitsausschluß gereinigt. Zur Bereitung der Phenollösungen wurde ausschließlich das bei 183° übergehende Phenol verwendet.

Das Inulin, das wir verwendeten, war von Kahlbaum bezogen. Zur Sicherheit unterwarfen wir es einem weiteren Reinigungs- und Trocknungsverfahren, wie es von Irvine und Steele, J. Chem. Soc., 117, 1476, 1482 (1920), beschrieben ist. Wir schüttelten das Inulin erst mit 50-, dann mit 80- und mit 96prozentigem Alkohol und schließlich mit absolutem Alkohol und absolutem Äther. Dann trockneten wir das Inulin im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz.

Molekulargewichtsbestimmungen in Phenol.

Die Bestimmungen wurden in einem Eijkmann-Apparat ausgeführt. Da zur Lösung des Inulins höhere Temperaturen erforderlich

waren, als sie im Bereich unseres Thermometers gelegen waren, mußten wir die Substanz bei abgehobenem Thermometer 10 Minuten in der Wärme behandeln. Während dieser Zeit wurde der Apparat mit Chlorcalciumverschluß versehen. Um ganz sicher zu gehen, daß während dieser Zeit keine Gefrierpunktsänderung eintritt, wurden in einem zweiten Apparat die gleichen Manipulationen vorgenommen wie an demjenigen, in welchem die Bestimmungen ausgeführt wurden, nur mit dem Unterschied, daß im zweiten Apparat kein Inulin eingewogen war.

Da nach Bestimmen des Phenolschmelzpunktes beim Herausnehmen des Thermometers immer kleine Phenolmengen haften blieben, so schien es zweckmäßig, die Phenolmenge erst nach ausgeführter Bestimmung zu wägen.

Wir überzeugten uns auch, daß der Gefrierpunkt der phenolischen Inulinlösung durch Tage hindurch bei eingesetztem Thermometer unverändert bleibt, wobei am ersten Tag Ablesungen von zwei zu zwei Stunden vorgenommen wurden. Durch blinde Bestimmungen wurde festgestellt, daß ein Öffnen des Gefriergefäßes bis zu 15 Sekunden keine Änderung des Schmelzpunktes hervorruft.

Tabelle I gibt die Messungen an Acetanilid als Testsubstanz.

Tabelle II gibt einige an Inulin vorgenommenen Messungen.

Tabelle I.

Einwage Acetanilid	Einwage Phenol	Beobachtete Erniedrigung δ	Mol. Gew. ber.	Mol. Gew. gef.
I. 0·0475 g	10·247 g	0·258°	135	132
II. 0·0869 g	11·303 g	0·460°	135	125
III. 0·1734 g	10·865 g	0·890°	135	129

Tabelle II.

Einwage Inulin	Einwage Phenol	Beobachtete Erniedrigung δ	
I. 0·0065 g	12·375 g	0°	0° (nach 24 Stunden).
II. 0·0042 g	10·345 g	0°	0° (> 24 >).
III. 0·0102 g	11·762 g	0·01°	0·01° bis 0·015° (nach 24 Stunden).
IV. 0·0538 g	11·865 g	0·01°	0·01° bis 0·015° (> 24 >).
V. 0·1342 g	14·315 g	0·01°	0·01° (nach 24 Stunden).

Polarisationen.

1. Inulin aus Ammoniak.

Ammoniak wurde in der l. c. beschriebenen Weise unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß kondensiert, über Natrium

entwässert und vom Natrium abdestilliert. In diesem Destillat brachten wir 0·9873 g in Lösung und ließen es zwei Stunden stehen. Nach dieser Zeit wurde das Ammoniak abdestilliert und das Inulin nach der von Irvine gegebenen Vorschrift sorgfältig quantitativ aufgearbeitet und bei 100° im Vakuum über P₂O₅ getrocknet. Wir gewannen auf diese Weise 0·9798 g Inulin zurück, was einer fast quantitativen Ausbeute gleichkommt.

Spez. Drehung. Konz.: 0·3138 g in 14·7310 g Wasser im 1 dm-Rohr:

$$-0\cdot81^\circ, [\alpha]_D^{17} = -38\cdot16^\circ.$$

2. Inulin aus der bei 100° bereiteten Phenollösung.

Wir lösten durch Behandeln am siedenden Wasserbad 0·7143 g Inulin in überschüssigem Phenol. Aus der Phenollösung wurde das Inulin durch Alkohol ausgefällt. Es war hiezu eine sehr große Menge Alkohol erforderlich, da sonst das Inulin äußerst schlecht zu filtrieren war und auch nicht alles Inulin abgeschieden wurde. Dann wurde das Inulin durch Schütteln mit Alkohol und Äther gereinigt und bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei schließlich 0·7084 g Inulin zurückgewonnen wurden, was gleichfalls einer fast quantitativen Ausbeute gleichkommt.

Spez. Drehung. Konz.: 0·4545 g Inulin in 50 cm³ Wasser im 1 dm-Rohr:

$$-0\cdot35^\circ [\alpha]_D^{17} = -38\cdot39^\circ.$$

3. Inulin aus der bei 180° bereiteten Phenollösung.

Ebenso bereiteten wir eine Lösung von Inulin in Phenol, diesmal aber nahe dem Siedepunkt des Phenols. Es lösten sich in viel kürzerer Zeit unter fortwährendem Schütteln 0·4321 g Inulin in überschüssigem Phenol. Aus der Phenollösung wurde das Inulin in gleicher Weise wie bei 2 zurückgewonnen, wobei wir 0·4303 g Inulin zurückgewinnen konnten, was ebenso einer fast quantitativen Ausbeute gleichkommt.

Spez. Drehung. Konz.: 0·2775 g Inulin in 15·2240 g Wasser im 1 dm-Rohr:

$$-0\cdot68^\circ [\alpha]_D^{18} = -37\cdot43^\circ.$$

4. Inulin aus der Piperidinlösung.

Wir lösten 0·3421 g Inulin in 5 g Piperidin, das über Natrium getrocknet und im Vakuum destilliert war. Schon bei Temperaturen unter 100° ging alles Inulin in Lösung. Wir erhitzten die Lösung noch bis zum Siedepunkt des Piperidins und ließen einige Zeit stehen. Dann wurde das Piperidin im Vakuum abgedampft und das zurückbleibende Inulin in der mehrfach beschriebenen Weise durch Schütteln mit Alkohol und Äther gereinigt und schließlich bei 100°

im Vakuum über Phosphorpenoxyd zur Gewichtskonstanz getrocknet. Wir gewannen 0·3396 g Inulin zurück, was wieder einer fast quantitativen Ausbeute gleichkommt.

Spez. Drehung, Konz.: 0·1704 g Inulin in 15·012 g Wasser im 1 dm-Rohr:

$$-0·43^{\circ} [\alpha]_{D}^{17} = -38·23^{\circ}.$$

Tabelle 4 zeigt eine Übersicht über die vorgenommenen Drehungen.

Tabelle IV.

Ursprüngl. Inulin	Inulin aus NH ₃	Inulin aus Phenol bei 100°	Inulin aus Phenol bei 180°	Inulin aus Piperidin
-38·45°	-38·16°	-38·39°	-37·43	-38·23°
