

## Mitteilung über Inulin (III.)

Von

Leopold Schmid und Gerhart Bilowitzki

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1927)

Nachdem, wie in Ber. 58, p. 1966 beschrieben ist, sich wasserfreies Ammoniak als ein hervorragendes Lösungsmittel für Inulin erweist, bemühten wir uns, Untersuchungen anzustellen über das Verhalten von dem Ammoniak nahestehenden Aminen bezüglich deren Auflösungskraft gegenüber den Kohlenhydraten. Darüber wurde bereits zum Teil in dieser Zeitschrift 47, p. 743 berichtet.

Im folgenden soll von Molekulargewichtsbestimmungen an Inulin in Piperidin als Lösungsmittel berichtet werden. Als Methode zu den Messungen benutzten wir das ebullioskopische Verfahren nach Beckmann; es schien uns die Wahrscheinlichkeit beim Siedepunkt des Piperidins ( $105.5^\circ$ ) größer, eine weitergehende Auflockerung des Komplexes des Polysaccharides Inulin, wie es im festen Zustand vorliegt, beobachten zu können als bei der Temperatur des frierenden Piperidins ( $-17^\circ$ ). Außerdem ist auch die ebullioskopische Konstante des Piperidins in der Literatur schon aufgezeichnet.

In gleicher Weise wie die Molekulargewichtsbestimmungen in Phenol<sup>1</sup> als Lösungsmittel ergaben auch diejenigen mit Piperidin als Lösungsmittel Werte, die in erstaunlichem Gegensatz stehen zu den in der Ammoniaklösung gefundenen Zahlen. Die Unterschiede zwischen dem Siedepunkte des reinen Lösungsmittels und der Inulinlösung waren derart gering, wie sie schon durch Ablesefehler hervorgerufen würden.

Diese Bestimmungen wurden häufig wiederholt, so daß wir mit Bestimmtheit sagen können, daß auch das Piperidin in ähnlicher Weise wie das Phenol auf den Komplex des Polysaccharides Inulin keine auflockernde Wirkung ausübt.

### Beschreibung der Versuche.

Zur Ausführung der Molekulargewichtsbestimmungen verwendeten wir ein von Merck bezogenes Piperidin. Um absolut reines Piperidin zur Verfügung zu haben, erwärmten wir das Piperidin mit Natrium so lange am Wasserbad, bis kein Aufsteigen von Gas-

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 47, 743 (1926).

blasen mehr zu beobachten war und destillierten es dann zweimal über Natrium.

Das Inulin, das wir verwendeten, war von Kahlbaum bezogen und wurde einem weiteren Reinigungs- und Trocknungsverfahren unterworfen, wie es von Irvine und Steele J. Chem. Soc., 117, 1476, 1482 (1920) beschrieben ist. Schließlich wurde es noch im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd bei 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Bei der Ausführung der Molekulargewichtsbestimmungen bereitete uns die große Neigung des Piperidins zu Überhitzungen einige Schwierigkeiten. Piperidin neigt übrigens auch sehr zu Unterkühlungen, wie wir uns gelegentlich einiger Versuche beim Gefrierpunkt des Piperidins überzeugen konnten. Wir waren daher bestrebt, unsere Bestimmungen in einem Apparat auszuführen, der diesem Übelstande nach Tunlichkeit abhilft. Als solcher erwies sich der von Beckmann konstruierte Siedeapparat mit Luftmantel, wobei wir als Füllmaterial etwa 15 bis 20 g Glasperlen verwendeten. Der Apparat erfuhr nur insofern eine Änderung, als es durch die Eigenschaften unseres Lösungsmittels bedingt war. Piperidin zieht äußerst begierig Wasser und Kohlensäure an und greift Kork und Gummi sehr rasch an. Wir verwendeten daher nur Glasschliffe und stellten die Verbindung mit der Außenluft durch Vorlegen eines Trockensystems, bestehend aus Chlorcalcium, Natronkalk und Natriumhydroxyd, her.

Durch einige Bestimmungen mit Piperidin als Lösungsmittel und Acetanilid als Testsubstanz überzeugten wir uns von der Zuverlässigkeit des Apparates. Durch blinde Bestimmungen wurde festgestellt, daß ein Öffnen des Siedegefäßes bis zu 15 Sekunden keine Änderung des Siedepunktes hervorruft.

Der Apparat wurde nun mit dem Füllmaterial angefüllt, wobei zu beachten ist, daß das Thermometer mit den Glasperlen nicht in Berührung kommt, dann wurde das Piperidin aus einem Destillierkolben, der mit Natrium beschickt war, direkt in das Siedegefäß hineindestilliert, und so rasch als möglich mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen. Auf diese Weise hatten wir wohl ganz reines Lösungsmittel zur Verfügung. Das Siedegefäß wurde nun mittels eines Mikrobrenners von etwa 1 cm Flammenhöhe und 5 cm Abstand der Flammenspitze vom Boden des Siedegefäßes angeheizt. Nach 5 bis 10 Minuten begann das Piperidin kräftig zu sieden und nun wurden in Intervallen von 30 Sekunden je eine Glasperle eingeworfen. Nach 2 bis 3 Minuten war eine konstante Temperatur erreicht, die bei halbwegs gleichbleibenden äußeren Bedingungen mehrere Stunden erhalten werden konnte. Gegen äußere Abkühlung war der Apparat durch einen Asbestmantel geschützt.

Das Inulin wurde in der üblichen Weise in Pastillenform eingeworfen, wobei die Pastillen nochmals im Hochvakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet worden waren.

Nachstehende Tabelle gibt einige an Inulin vorgenommene Messungen.

	Einwage Piperidin	Einwage Inulin	Beobachtete Erhöhung
1.	13·974 g	0·0314	—
2.	12·568	0·0653	—
3.	12·002	0·0982	—
4.	11·986	0·1351	—
5.	12·584	0·1874	—