

Ölvak. zwischen 110 bis 130° siedende Fraktion kristallisierte noch während der Destillation. Das Kristallisat wurde in wenig Aceton gelöst, mit gekühltem Äther überschichtet und angeimpft. Die Substanz kristallisierte über Nacht im Eisschrank in feinen nadelförmigen Kristallen aus, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Schmp. nach 2maligem Umlösen aus Aceton-Äther 87,5°. Ausbeute 5,14 g.

Bei einem Versuch zur quantitativen Verfolgung des Acetaldehydumsatzes wurde eine Mischung, die 0,1 m an α -Pyrrolidon, 0,05 m an Acetaldehyd und 0,1 n an HCl war, 18 Stdn. bei 20° reagieren gelassen. Der Acetaldehyd wurde als Bisulfitverbindung gebunden und das überschüssige Bisulfit jodometrisch bestimmt. Aus mehreren Ansätzen ergab sich ein Durchschnittswert von 15% nicht umgesetzten Acetaldehyds, was also einem 85%igen Umsatz entspricht.

Die UV-Spektren wurden in alkohol. Lösung mit einem *Beckman*-Spektrophotometer, Modell DU, die IR-Spektren mit einem *Perkin-Elmer*-Spektrometer aufgenommen.

Wir möchten auch an dieser Stelle der Badischen Anilin und Soda-Fabrik, Ludwigshafen, für die Überlassung des N-Vinylpyrrolidons unseren herzlichen Dank aussprechen.

Für die Aufnahme und Interpretation der IR-Spektren danken wir Herrn *F. Grass* (I. Chem. Inst.), für die Durchführung der Mikroanalysen den Herren Dr. *G. Kainz* (II. Chem. Inst.) und Dr. *W. Padowetz* (I. Chem. Inst.).

Zur Frage des Glukosegehaltes des Inulins

(Kurze Mitteilung)

Von

K. Holzer, H. Wittmann und A. Zinke

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

Mit 1 Abbildung

(Eingelangt am 1. Juni 1956)

In Inulinhydrolysaten wird stets Glukose gefunden. Damit im Zusammenhang wurde mehrfach die Frage diskutiert, ob sie einen Bestandteil des Inulinmoleküls darstellt oder ob ihre Anwesenheit auf eine Verunreinigung des Inulins zurückzuführen ist^{1, 2}. Die Frage ist bis heute wohl noch nicht endgültig entschieden; während z. B. *Schlubach*

¹ Siehe z. B. *H. H. Schlubach* und *H. Knoop*, Ann. Chem. **497**, 216/17 (1932).

² Siehe z. B. *R. Dedonder*, C. r. acad. sci., Paris **232**, 1442 (1951). — *D. J. Bell* und *A. Palmer*, J. Chem. Soc. London **1952**, 3763.

die Glukose als Baustein des Inulins verneint, ist *Dedonder* der gegenteiligen Ansicht. Für die *Schlubachsche* Auffassung scheint zu sprechen, daß es gelungen ist³, auch eine Difruktose aus Inulin zu erhalten. Hingegen nimmt *Dedonder* an, daß er unter den Säurehydrolysaten Oligosaccharide vom Typus der Glukofruktosane auffinden konnte.

Auch wir haben uns mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt und glauben, mit Hilfe der Säulenchromatographie ein Di-, Tri- und Tetrasaccharid aus einem Inulinteilhydrolysat isoliert zu haben, die je einen Glukoserest als Baustein besitzen⁴. Im Hinblick auf die inzwischen erschienene Publikation *Schlubachs* und *Schefflers*³ unterließen wir vorläufig die Veröffentlichung, um durch eine nochmalige Nacharbeitung das Ergebnis der Versuche *Schmerlaibs* zu überprüfen.

Inzwischen haben wir Versuche durchgeführt, deren Ergebnisse uns zur Annahme bringen, daß Glukose doch ein Baustein des Inulins sein könnte. Wie der eine von uns (*K. H.*) feststellte, läßt sich Inulin durch sehr vorsichtig geleitete Säurehydrolyse zu Produkten abbauen, deren Drehwerte bei -39° bis -43° liegen; das durchschnittliche Molekulargewicht eines dieser Stoffe wurde mit etwa 3000 gefunden, was ungefähr der Hälfte des durchschnittlichen MG des Inulins entspricht. Als Ausgangsstoff benützten wir reinstes Inulin der Laevosan-Gesellschaft Linz. Dieses von uns als „Abbauinulin“ bezeichnete wasserlösliche Produkt erhält man in etwa 50%iger Ausbeute. Der nicht als Abbauinulin anfallende restliche Teil des Inulins ergibt bei der Totalhydrolyse denselben Glukosegehalt (zirka 2,8%) wie das Abbauinulin. Schon dieser Befund scheint vielleicht dafür zu sprechen, daß die Glukose Baustein des Inulins ist. Zur Erhärtung dieser Auffassung wurde das Abbauinulin zunächst acetyliert ($[\alpha]_D = -31^\circ$) und dann nach *Haworth* und *Streight*⁵ methyliert ($[\alpha]_D = -53^\circ$). Das auf saurem Weg erhaltene Hydrolysat dieser Methylverbindung wurde nach *Schlubach*⁶ auf Kieselgelsäulen in die Komponenten getrennt und die einzelnen Fraktionen papierchromatographisch untersucht. Mit Hilfe dieser Methoden gelang der Nachweis folgender Verbindungen: Di-, Tri-, Tetramethylfruktose und Trimethylglukose. Das Vorhandensein der Methylglukose wurde nicht nur papierchromatographisch (siehe Abb.), sondern auch durch Drehwert und maßanalytisch nach *Willstätter* und *Schudel* nachgewiesen. Demnach kommen im Abbauinulin auf etwa 18 bis 19 Bausteine 1 Glukoserest. Der Umstand, daß Trimethylglukose gefunden wurde, spricht nicht unbedingt dafür, daß sie als mittelständiges Glied vorhanden ist.

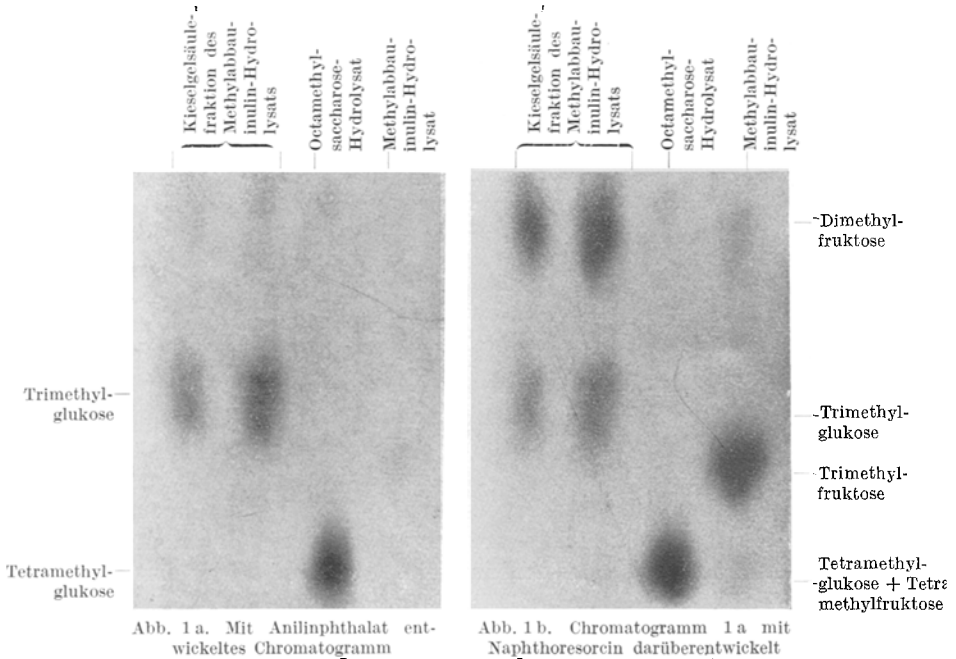
³ *J. H. Pazur* und *A. L. Gordon*, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 3458 (1953). — *H. H. Schlubach* und *A. Scheffler*, *Ann. Chem.* **588**, 192 (1954).

⁴ *G. Schmerlaib*, Diss. Univ. Graz (1954).

⁵ *W. N. Haworth* und *H. R. L. Streight*, *Helv. Chim. Acta* **15**, 609 (1932).

⁶ *H. H. Schlubach* und *A. Heesch*, *Ann. Chem.* **572**, 114 (1951).

Die Resultate unserer Untersuchung entsprechen im wesentlichen den von *Irwine* und *Montgomery*⁷ durch Hydrolyse methylierten Inulins erhaltenen. Die beiden Forscher sind allerdings der Auffassung, daß die von ihnen gefundene Trimethylglukose durch Umwandlung aus Trimethylfruktose entsteht, was sie auch experimentell nachzuweisen



versuchten. Sie fanden, daß Trimethylfruktose beim Behandeln mit 1%iger wäßriger Oxalsäure zu etwa 1% in Trimethylglukose übergeht. Wie wir feststellen konnten, wird diese Umwandlung auch durch 0,2 n Salzsäure bewirkt. Trotz dieses Befundes scheint uns jedoch die Auffassung, daß Glukose kein Inulinbestandteil ist, noch nicht gesichert. Wir werden sie weiter experimentell überprüfen und später dazu Stellung nehmen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt und über ihre Ergebnisse soll später ausführlich berichtet werden.

Der *Laevosan-Gesellschaft*, Linz (*Franck* und Dr. *Freudl*) danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen und für die Bereitstellung der Ausgangsstoffe herzlichst.

⁷ *J. C. Irwine* und *T. N. Montgomery*, *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 1988 (1933).