

stellen die hier gewonnenen Erkenntnisse eine Grundlage zur Ausarbeitung eines Mikronachweises von Phenolharzen dar.

### Experimenteller Teil

Als Beispiel sei der Abbau des *o,o'*-Dihydroxydibenzylamins beschrieben:

2 g *o,o'*-Dihydroxydibenzylamin und 8,2 g  $\text{PbO}_2$  werden verrieben und unter heftigem Röhren in kleinen Anteilen in eine auf  $220^\circ$  gehaltene Schmelze von 40 g KOH und 10 g  $\text{H}_2\text{O}$  eingetragen. Nach dem Erkalten wird in 50 ccm Wasser aufgenommen und mit 50%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert, wobei das Blei in Form von  $\text{PbSO}_4$  abgeschieden wird. Durch Zugabe von festem Natriumhydroxyd wird die Lösung wieder alkalisch gestellt und vom  $\text{PbSO}_4$  durch Absaugen getrennt. Die neuerlich angesäuerte, klare Lösung wird mehrfach ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdunsten des Äthers hinterbleiben 1,75 g Salizylsäure (= 72,6% d. Th.), Schmp.  $156^\circ$ .

## Über Inhaltsstoffe der Zichorie

IV. Kurze Mitteilung: Die Hydrolyse von Inulin und Rohrzucker mit Frankonit KL<sup>1</sup>

Von

A. Zinke, K. Holzer und G. Schmerlaib

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

(Eingelangt am 8. November 1956)

Bei der Untersuchung der Beständigkeit von Inulin beim Kochen einer Lösung desselben in reinem Wasser machte der eine von uns (*G. S.*) die Beobachtung, daß bei Gegenwart von unglasierten Porzellanstückchen, die als Siedesteinchen Verwendung fanden, bereits nach 30 Min. ein deutlicher hydrolytischer Abbau einsetzt, der nach  $4\frac{1}{2}$  Std. vollkommen ist<sup>2</sup>. Bei Ausdehnung dieser Versuche auf andere Festkörper konnte festgestellt werden, daß neutraler Ton von gepulverten Tonplatten, Aluminiumoxyd nach *Brockmann* und auch ein mit Säure aktivierter Kationenaustauscher der Marke *Lewatit* wäßrige Inulinlösungen nicht zu spalten vermögen, wohl aber saures Aluminiumoxyd nach *Woelm*. Letzteres enthält jedoch viel Halogen, wahrscheinlich als basisches Chlorid gebunden, so daß in diesem Falle die Vermutung naheliegt, daß in der Hitze hydrolytisch in Freiheit gesetzte Salzsäure die Spaltung bewirkt. Die wäßrigen Auskochungen von saurem Aluminiumoxyd und Inulinhydrolysaten davon konnten auch nie halogenfrei erhalten werden.

<sup>1</sup> *Frankonit KL*, eine saure Bleicherde der *Pfirschingen Mineralwerke*, Gebrüder *Wildhagen* und *Falk*, Kitzingen am Main.

<sup>2</sup> *G. Schmerlaib*, Dissertation Univ. Graz, S. 31 (1954).

Mit Salzsäure aktivierter und dann mit Wasser bis zur Chlorfreiheit und neutralen Reaktion ausgewaschener Ton wirkt jedoch bereits spaltend auf Inulin ein. Als am stärksten spaltendes Agens erwies sich jedoch die saure Bleicherde *Frankonit KL* der *Pfirschingen Mineralwerke*<sup>3</sup>. Die mit dieser Mineralerde durchgeführten Versuche führten zum eindeutigen Ergebnis, daß die Inulinhydrolyse nicht durch die im Frankonit enthaltene Salzsäure, sondern durch heterogene Katalyse bewirkt wird. In einer Versuchsreihe (siehe Tabelle) wurde reinstes Inulin in 20%igen wäßrigen Lösungen mit Frankonit in der Hitze hydrolysiert, und zwar so, daß durch die ganze Reihe stets derselbe Katalysator Verwendung fand. Die filtrierte Reaktionsflüssigkeit wurde auf Chlorgehalt, pH und Hydrolysergebnis geprüft. Dieser Reihe parallel ging eine zweite, bei der nur Wasser und Frankonit erhitzt wurden.

## Hydrolysenreihe mit Frankonit KL

Auszug Nr.	Mit Inulin			Ohne Inulin	
	pH	Cl <sup>-</sup>	Hydrolyse	pH	Cl <sup>-</sup>
1	2,90	1,783 mg/15 ml <sup>4</sup>	vollständig	2,76	1,973 mg/15 ml <sup>4</sup>
2	3,64	nicht nachweisbar	„	4,29	nicht nachweisbar
3	3,62	„ „	„	4,62	„ „
4	3,56	„ „	„	4,50	„ „
5	3,55	„ „	„	5,22	„ „
6	3,52	„ „	„	4,68	„ „
7	3,63	„ „	„	4,73	„ „
8	3,56	„ „	„	4,91	„ „
9	3,48	„ „	„	4,80	„ „
10	3,69	„ „	„	5,18	„ „
11	3,58	„ „	„	4,72	„ „
12	3,68	„ „	„	4,74	„ „
13	3,74	„ „	„	—	—

Bei beiden Versuchsreihen zeigte sich, daß Halogen nur im Filtrat des ersten Auszuges enthalten ist. In den nachfolgenden läßt sich kein Halogen bzw. keine Salzsäure nachweisen. Auch ein mit Wasser 5mal je 1 Std. ausgekochter Frankonit besitzt volle Hydrolysenwirkung. Bemerkte sei noch, daß das erste, chlorhaltige Hydrolysat verhältnismäßig rasch nachdunkelt, die übrigen aber fast farblos bleiben. Die Hydrolyse ist stets vollständig, was wir auch papierchromatographisch feststellen konnten. Auffallend ist die Konstanz des pH-Wertes der Hydrolysate bei den Versuchsreihen mit Inulin, die sich vom 2. bis zum 13. Versuch zeigt. Der pH-Wert der wäßrigen Auszüge liegt demgegenüber wesentlich höher in der Nähe des Wertes des verwendeten

<sup>3</sup> Siehe unter Anm. 2, S. 32.

<sup>4</sup> Berechnet als HCl.

destillierten Wassers (5,40), zeigt aber keine Besonderheiten. Nach dem 13. Versuch wurde bei unveränderter Hydrolysekraft des Frankonits die Versuchsreihe abgebrochen. Wie bei einer heterogenen Katalyse erweist sich auch hier der Katalysator als sehr empfindlich gegen Verunreinigungen. Wird statt reinstem Inulin nur Inulin purum oder gar Rohinulin bei diesen Versuchen verwendet, so verliert der Frankonit sehr rasch seine Aktivität. Bei einem Versuch, einen solchen erschöpften Katalysator durch Erhitzen mit konz. Salzsäure zu regenerieren, färbte sich die Masse fast schwarz, was auch auf eine Inaktivierung seiner Oberfläche durch organische Substanzen schließen läßt.

Die Wirkung des Katalysators läßt sich eventuell dadurch erklären, daß Frankonit KL eine durch Behandlung mit Salzsäure aktivierte Bleicherde ist. Bei der Aktivierung tritt offenbar ein Ionenaustausch im Kristallgitter ein, Metallkationen, vor allem wohl Kalium, werden durch Wasserstoffionen ersetzt und der Katalysator stellt gewissermaßen eine feste, unlösliche Säure dar. Man erkennt dies auch daran, daß selbst der wiederholt verwendete Katalysator, auf Indikatorpapier gebracht und mit Wasser befeuchtet, an der Auflagestelle stark saure Reaktion zeigt, während das in die Umgebung ausfließende Wasser neutral reagiert. Weiters spricht auch das Versuchsergebnis, daß die Zeitdauer bis zur vollständigen Hydrolyse einer bestimmten Menge Inulinlösung konstanter Konzentration von der Menge des verwendeten Katalysators abhängt, für eine heterogene Oberflächenkatalyse: Bei Hydrolyse einer 20%igen Inulinlösung bei 80° ist dieselbe bei Zusatz von 50% Frankonit, bezogen auf das Inulin, nach 2,75, von 20% nach 3,5 bis 4 und von 5 bis 10% Frankonit erst nach Zeiten über 4 Stdn. vollständig.

Wir haben auch die Hydrolysefähigkeit des Frankonits gegenüber Rohrzucker, Maltose und Stärke studiert. Rohrzucker wird ebenso leicht wie Inulin gespalten. Das Hydrolysat reduzierte *Fehlingsche* Lösung sehr kräftig und ein Papierchromatogramm zeigte die vollständige Aufspaltung in Glukose und Fruktose an. Maltose, wasserlösliche Stärke und gewöhnliche Stärke zeigten jedoch auch nach sehr langer Kochdauer mit Frankonit keine Anzeichen einer Hydrolyse. In dieser Hinsicht scheint eine gewisse Spezifität des Katalysators insofern vorzuliegen, als er offenbar nur fruktosehaltige Kohlehydrate zu spalten vermag. Dies dürfte auf die bekannte Tatsache zurückzuführen sein, daß die furanoside Fruktosidbindung viel leichter als die pyranoside Glukosidbindung hydrolysierbar ist.

### Experimenteller Teil

*Hydrolysenreihe mit Frankonit KL* (siehe Tabelle): Insgesamt 13mal wurden jedesmal 50 g Inulin in 200 ml Wasser siedend gelöst und mit 25 g Frankonit KL jeweils 4 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad unter häufigem

Umschütteln erhitzt. Durch Absaugen wurde das Hydrolysat vom Katalysator getrennt und letzterer nach gründlichem Auswaschen mit Wasser wieder für den nächsten Versuch verwendet usw. Parallel dazu lief eine Versuchsreihe unter obigen Bedingungen, jedoch ohne Inulin. In den Filtraten der beiden ersten Ansätze wurde das Chlor nach *Volhard* titriert und in den folgenden mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung auf  $\text{Cl}^-$ -Freiheit geprüft. In allen Filtraten bestimmten wir das pH mit dem Ionometer nach der Chinhydronmethode und überprüften dasselbe mit Farbindikatoren. Auf vollständige Hydrolyse wurde papierchromatographisch, mit der Äther-Alkohol-Probe [einige Tropfen des Hydrolysats dürfen beim Eintragen und Vermischen mit 5 bis 6 ml Äther-Alkohol-Gemisch (1 : 9) keine Trübung oder Fällung geben] und geschmacklich geprüft.

*Herstellung von chlorfreiem Frankonit KL:* 50 g Frankonit KL wurden 5mal in je 300 ml Wasser 1 Std. gekocht, abgesaugt und gut mit Wasser ausgewaschen. Die Filtrate wurden wie oben auf Chlor und pH geprüft:

1. Filtrat: chlorhaltig;
2. „ „ kein Chlor nachweisbar;
3. „ „ „ „ ; pH = 5,06;
4. „ „ „ „ ; pH = 5,20;
5. „ „ „ „ ; pH = 5,86.

*Hydrolyse von Inulin und Rohrzucker mit Frankonit KL:* Je 5 g Inulin bzw. Rohrzucker wurden in je 20 ml Wasser heiß gelöst und nach Zusatz von je 2,5 g Frankonit (obiger 5mal ausgekochter) 4 Stdn. unter häufigem Schütteln auf 100° erhitzt.

1. Filtrat vom Inulinansatz: Süßer Geschmack, keine Trübung mit Äther-Alkohol (1 : 9), am Papierchromatogramm nur Fruktose, Halogenprobe negativ.

2. Filtrat vom Rohrzuckeransatz: Reduziert *Fehlingsche* Lösung sehr stark, papierchromatographisch nur Glukose und Fruktose.

*Hydrolyseversuche an Maltose und Stärke mit Frankonit:* 1. Der Versuch mit Maltose wurde genau wie oben bei Inulin und Rohrzucker beschrieben durchgeführt: Am Papierchromatogramm konnte nur unveränderte Maltose nachgewiesen werden.

2. Versuch mit „wasserlöslicher Stärke“: 3 g wasserlösliche Stärke + 57 ml Wasser + 1,5 g Frankonit (5mal ausgekocht) 4 Stdn. zum Sieden erhitzt: Das Filtrat schmeckt nicht süß und gibt mit Jod die tiefblaue Jodstärke-reaktion.

3. Versuch mit gewöhnlicher Stärke: 5 g Stärke + 45 ml Wasser + 2,5 g Frankonit (5mal ausgekocht) 11 Stdn. zum Sieden erhitzt: geschmacklich unverändert, gibt Jodstärkereaktion.

*Abhängigkeit der Hydrolysedauer von der Frankonitmenge:* Je 50 g in 200 ml heißem Wasser gelöstes Inulin wurden mit 25 g = 50%, 10 g = 20%, 5 g = 10% und 2,5 g = 5% (bezogen auf Inulin) wiederholt ausgekochtem Frankonit KL auf 80° erhitzt. Alle 5 Min. wurde umgeschüttelt und alle 20 Min. je 2 ml Hydrolysat entnommen und mit Wasser auf 20 ml verdünnt. Von den jeweiligen Ansatz zugehörigen Proben wurden Reihenpapierchromatogramme angesetzt:

1. Versuch mit 50% Katalysator: Nach 2 Stdn. 40 Min. vollständige Hydrolyse;

2. Versuch mit 20% Katalysator: Nach 3 bis 4 Stdn. vollständige Hydrolyse;

3. Versuch mit 10% Katalysator: Nach 4 Stdn. nicht mehr vollständige Hydrolyse;

4. Versuch mit 5% Katalysator: Nach 4 Stdn. noch unvollständiger als unter 3.

Der *Laevosan-Gesellschaft*, Linz (*Franck* u. Dr. *Freudl*) danken wir für die finanzielle Unterstützung und die Überlassung des Ausgangsmaterials herzlichst.