

470. Hans Vogel: Über Inulin.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität Genf.]
(Eingegangen am 16. Oktober 1929.)

In einer interessanten Arbeit gleichen Namens haben Pringsheim, Reilly und Donovan¹⁾ einen neuen Abbau des Inulins mit geschmolzenem Acetamid beschrieben. Das durch diese Operation erhaltene Produkt zeigt die Zusammensetzung und Molekülgröße $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_2$. Als wesentlichste Eigenschaft ihres Inulan genannten Körpers führen die Autoren an, daß er sich bei längerem Lagern in Inulin zurückverwandelt.

Ich habe, in Verfolg der Versuche über einen neuen Stärke-Abbau²⁾, die Untersuchungen auch auf Inulin ausgedehnt, und die gleichzeitig von Pringsheim und Mitarbeitern erhaltenen Resultate decken sich vollkommen.

Die beobachteten Erscheinungen sind ähnlich jenen beim neuen Stärke-Abbau²⁾. In beiden Fällen wurde ein neuer Körper erhalten, der sich unter gewissen Bedingungen in einen Körper von bedeutend höherem Molekulargewicht verwandelt. Dies ging Hand in Hand mit einer Veränderung der Löslichkeits-Verhältnisse, die die eigentliche Ursache der Entdeckung jener Vorgänge war.

Vogel und Pictet³⁾ haben früher eine Depolymerisation des Inulins mit Glycerin in der Wärme beschrieben. Sie haben ein Tri- und ein Difructosan erhalten, die sich jedoch als ziemlich stabile Körper erwiesen und keinerlei Neigung zur Polymerisation oder Assoziation zeigten. Das neue Iso-difructosan, das frisch bereitet die Molekülgröße für die Formel $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_2$ zeigt, verändert sich jedoch bereits in kurzer Zeit, indem das Molekulargewicht steigt, die anfangs sehr große Löslichkeit in kaltem Wasser aber abnimmt, bis schließlich die Lösung (in heißem Wasser bereitet und abgekühlt) keine Gefrierpunkts-Erniedrigung mehr zeigt. Sehr schnell, nach 24 Stdn. bereits, erfolgt diese Umwandlung in einer konzentrierten wäßrigen Lösung des frisch bereiteten Iso-difructosans. Das Umwandlungsprodukt scheidet sich als kaltwasser-unlöslich ab.

Die Deutung dieser Erscheinungen fällt in das Gebiet der Kolloidchemie. Mit großer Wahrscheinlichkeit kann angenommen werden, daß sich das Iso-difructosan nach und nach assoziiert. Dem entstandenen Iso-inulin fehlt der für das natürliche Inulin charakteristische Aschegehalt. Von besonderem Interesse ist, daß das optische Drehungsvermögen durch die Desassoziation und Reassoziation nicht beeinflußt wird. Hier ließe sich vielleicht der Schluß ziehen, daß nur echte, durch Betätigung von Hauptvalenzen entstandene Polymerisationen eine periodische Änderung des Drehungsvermögens bedingen, daß jedoch Assoziation (keine echte, sondern durch Nebenvalezen hervorgerufene Polymerisierung) dasselbe unbeeinflußt läßt. Wenn dies allgemeine Gültigkeit hat, kann das Verhältnis zwischen Molekülgröße und Drehungsvermögen einen Schluß gestatten, ob echte Polymerisation oder Assoziation vorliegt.

¹⁾ B. **62**, 2378 [1929].

²⁾ Helv. chim. Acta **12**, 700 [1929].

³⁾ Helv. chim. Acta **11**, 215 [1928].

Beschreibung der Versuche.**Inulin.**

Zur Anwendung kam ein Inulin der Firma Kahlbaum. Nach der Reinigung durch Ausfrieren zeigte das Präparat einen Aschen-Gehalt von 0.084 %.

$$[\alpha]_D^{20} = -1.06^0 \times 100/1 \times 3.08 = -34.41^0 \text{ in Wasser.}$$

Abbau mit Glycerin: 10 g Inulin wurden in 50 g Glycerin gut verteilt und im Vakuum von 12–13 mm auf 90–95° erwärmt. Nach ungefähr 1 Stde. ist alles in eine schwach gelbliche Schmelze verwandelt. Hierauf wird die noch heiße Masse in kalten absol. Alkohol gegossen und heftig umgerührt. Das ausgefallene weiße Pulver wird nach dem Absaugen mehrere Male mit absol. Alkohol verrieben, jedesmal scharf abgesaugt, zum Schluß 2 Stdn. in absol. Alkohol heftig gerührt, abgesaugt und mit Alkohol und schließlich mit trockenem Äther nachgewaschen.

Das Produkt ist ein lockeres, weißes, nicht hygroskopisches Pulver. Sein äußeres Aussehen ist das des Inulins. Es löst sich jedoch außerordentlich leicht in kaltem Wasser, selbst in Eiswasser. Es wird selbst von $\frac{1}{6}$ des Gewichts des Iso-difructosans an Wasser von 5° glatt gelöst. Das Produkt reduziert sehr schwach Fehlingsche Lösung, jedoch nicht mehr als eine gleiche Menge des Ausgangs-Inulins.

$$[\alpha]_D^{20} = -1.67^0 \times 100/1 \times 4.91 = -34.01^0 \text{ in Wasser.}$$

0.3177 g Sbst.: 0.4950 g CO₂, 0.1624 g H₂O.

[C₆H₁₀O₅]₂ + H₂O. Ber. C 42.09, H 5.65. Gef. C 42.49, H 5.72.

Molekulargewichts-Bestimmungen:

g Substanz	g H ₂ O	Δ	gef. Mol.-Gew.
0.4110	16.0	0.124 ⁰	389
0.2572	15.0	0.090 ⁰	354
0.2068	15.0	0.070 ⁰	366
0.3360 ⁴⁾	20.0	0.060 ⁰	521

Berechnet für [C₆H₁₀O₅]₂ = 324.

Iso-inulin.

Die Darstellung erfolgt am besten, indem man eine starke wäßrige Lösung des frischen Iso-difructosans einige Zeit bei Zimmer-Temperatur stehen läßt, das ausgefallene Produkt absaugt, mit absol. Alkohol nachwäscht, nochmals mit Wasser verreibt, absaugt und mit Alkohol und Äther wäscht.

Lockeres, dem Inulin im Aussehen gleiches, nicht hygroskopisches Pulver. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem Wasser gut löslich.

Die wäßrige Lösung des Iso-inulins zeigt bei der Kryoskopie sehr schwankende, unsichere Ergebnisse, die auf ein Mol.-Gew. von mehr als 2000 schließen lassen. Länger aufbewahrtes Iso-inulin gibt überhaupt keine Gefrierpunkts-Erniedrigung mehr.

$$[\alpha]_D^{20} = -1.21^0 \times 100/1 \times 3.52 = -34.38^0 \text{ in Wasser.}$$

⁴⁾ An einem 2 Monate alten Produkt ausgeführt.