

45. Hans Heinrich Schlubach und Horst Elsner: Sinistrin A (Dilävan) als Abbauprodukt des Inulins.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut, Hamburg. Universität.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1929.)

Von H. H. Schlubach und W. Flörsheim¹⁾ ist das in der Meerzwiebel vorkommende Sinistrin A als ein Di-*h*-fructose-anhydrid (Dilävan) erkannt und die Vermutung ausgesprochen worden, daß es mit dem von H. Vogel und A. Pictet²⁾ aus Inulin durch Depolymerisation beim Erhitzen mit Glycerin erhaltenen Di-fructose-anhydrid identisch ist. Diese Annahme konnte als zutreffend bestätigt werden.

Während in den physikalischen Eigenschaften des Sinistrins A und des Di-fructose-anhydrids eine gute Übereinstimmung zu sehen war, bestand ein Unterschied hinsichtlich des Reduktionsvermögens. Das Produkt der schweizer Forscher sollte Fehlingsche Lösung reduzieren, während unser Dilävan auf dieses Reagens ohne Einwirkung blieb. Bei der Nachuntersuchung des Depolymerisationsproduktes aus „Inulin album nach Kiliani³⁾“ wurde gefunden, daß bei genügender Reinigung auch dieser Unterschied verschwindet und beide Produkte gegenüber Fehlingscher Lösung sich indifferent verhalten. Andere als die von den schweizer Forschern beobachteten Depolymerisationsprodukte erhält man allerdings, wenn man z. B. das „Inulin high purity“ der Digestive Ferments Co., Detroit, als Ausgangsmaterial wählt. Wir werden auf diesen Unterschied zurückkommen, sobald die Verhältnisse genügend klargelegt sind.

Um bei dem mangelnden Krystallisationsvermögen weitere Anhaltpunkte für die Identität der beiden Verbindungen zu gewinnen, haben wir das Depolymerisationsprodukt der Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali unterworfen. Es verhält sich hierbei genau wie das Sinistrin A, d. h. es bildet sich unter Drehungsabfall das Trimethylderivat eines hochmolekularen, inulin-artigen Polymerisationsproduktes. Da es sich hier um ein polymer-homologes Gemisch handelt, dessen Zusammensetzung mit den Polymerisations-Bedingungen stark variiert, sind geringe Unterschiede in den physikalischen Konstanten, die sich gezeigt haben, ohne weiteres verständlich. Bei der Säure-Hydrolyse wurde hieraus die gleiche 3.4.6-Trimethyl-fructose(2.5) gewonnen, wie sie von W. N. Haworth und A. Learner⁴⁾ aus Inulin, von H. H. Schlubach und H. Elsner⁵⁾ aus ihrem synthetischen Fructose-anhydrid und von H. H. Schlubach und W. Flörsheim⁶⁾ aus Sinistrin A erhalten war. Damit ist die Zugehörigkeit des Depolymerisationsproduktes aus Inulin zur Lävan-Reihe bewiesen und seine Identität mit dem natürlichen Sinistrin A, soweit dies bei Verbindungen dieses Charakters überhaupt möglich ist, sehr wahrscheinlich gemacht.

Von H. Pringsheim, J. Reilly und P. P. Donovan⁷⁾ ist kürzlich durch Erhitzen in Acetamid ein Abbauprodukt des Inulins von der Größe eines Di-fructose-anhydrids erhalten worden und eine ähnliche

¹⁾ B. 62, 1492 [1929].

²⁾ Helv. chim. Acta 11, 215 [1928].

³⁾ Hr. Kiliani macht uns darauf aufmerksam, daß das von ihm früher hergestellte Inulin (A. 205, 156 [1880]) wesentlich reiner als das von E. Merck unter diesem Namen gelieferte Produkt war.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 619.

⁵⁾ B. 61, 2363 [1928].

⁶⁾ I. c.

⁷⁾ B. 62, 2378 [1929].

Verbindung von H. Vogel¹⁸⁾ durch kurzes Erhitzen in Glycerin. Beide haben die Eigenschaft, sich beim Stehen in konzentrierter wässriger Lösung in hochmolekulare, inulin-artige Produkte umzuwandeln. Eine derartige Polymerisation schon in der Kälte haben wir bisher an unserem Produkt noch nicht feststellen können. Wir vermögen noch nicht zu übersehen, in welchem Verhältnis die letztgenannten Verbindungen zu unserem Dilävan stehen.

Beschreibung der Versuche.

Depolymerisation des Inulins „Kilianii“.

Als Ausgangsmaterial diente ein „Inulin album nach Kiliani“ von E. Merck, $[\alpha]_D^{10} = -31.9^\circ$ (Wasser, $c = 1.44$); Redukt.-Wert nach Bertrand 0.96%; Asche 3.20%. Hiervon wurden je 10 g in 15 g entwässerter Glycerin 6 Stdn. bei 10 mm Druck im Ölbad auf $140 \pm 3^\circ$ gehalten und nach H. Vogel und A. Pictet aufgearbeitet. Ausbeute 40–80%.

1.) $[\alpha]_D^{16} = -22.3^\circ$ (Wasser, $c = 1.03$); $M = 303$ (ber. 324).

2.) $[\alpha]_D^{15} = -23.1^\circ$ (Wasser, $c = 1.63$); $M = 352$.

Methylierung des Dilävans.

6 g des Depolymerisationsproduktes wurden in 25 ccm Wasser gelöst und 10-mal mit je 4 ccm Dimethylsulfat und 10 ccm 35-proz. Natronlauge unter heftigem Umrühren versetzt. Nach jedesmaligem Zusatz wurde auf 60° erwärmt und wieder auf 30° abkühlen gelassen. Nach der Aufarbeitung in der üblichen Weise und einmaliger Nachmethylierung mit Methyljodid und Silberoxyd wurde ein weißes, festes Pulver erhalten, unlöslich in Wasser, kaltem Methanol und Äthanol, löslich in Chloroform und Benzol. Schmp. $106-114^\circ$.

$[\alpha]_D^{15} = -37.9^\circ$ (Chloroform, $c = 1.22$).

($C_9H_{16}O_5$) x . CH_3O . Ber. 45.6, gef. 46.4 (0.1264 g Sbst.: 0.4444 g AgJ); $M = 2500$ (0.556 g Sbst. in 12.54 g Benzol; $\Delta t = 0.086^\circ$).

Durch Spaltung mit alkoholischer Oxalsäure und Salzsäure wurde dann eine Trimethyl-h-fructose gewonnen, die alle Eigenschaften der 3.4.6-Tri-methyl-h-fructose aufwies: $Sdp_{0,01} 115^\circ$; $n_D^{20} = 1.4640$; $[\alpha]_D^{17} = +28.2^\circ$ (Chloroform, $c = 1.10$). Fehlingsche Lösung wurde stark reduziert. Das in bekannter Weise daraus gewonnene, charakteristische Osazon schmolz bei $79-81^\circ$ und zeigte keine Depression mit einem aus Sinistrin A hergestellten Vergleichspräparat.

Depolymerisation des Inulins „Difco, high purity“.

Das Inulin wurde genau wie oben beschrieben mit Glycerin erhitzt. Aus der Lösung des aus 10 g gewonnenen Produktes in 200 ccm Methanol fiel im Gegensatz zu den obigen Versuchen auf Zusatz von 300 ccm trocknen Äthers nichts aus, erst nach Zusatz von insgesamt 1000 ccm Äther schied sich ein braunschwarzes Öl ab. Dieses wurde 6-mal abwechselnd aus Äther und Essigester umgefällt, bis die Acrolein-Prüfung auf Glycerin negativ ausfiel. Das auf diese Weise erhaltene, sehr hygrokopische Pulver zeigte

¹⁸⁾ B. 62, 2980 [1929].

eine Drehung von $[\alpha]_D^{18} = +12.3^\circ$ (Wasser, $c = 1.06$) und ein Molekulargewicht in Wasser von $M = 243$, das zwischen dem Wert für ein Monolävan (162) und ein Dilävan (324) liegt. Ausbeute 45–52%.

Bei einem anderen Versuch wurde ein Pulver mit der Drehung $[\alpha]_D^{15} = +10.4^\circ$ (Wasser, $c = 0.58$), und dem Molekulargewicht 287 erhalten.

46. Hans Heinrich Schlubach und Gustav Adolf Schröter: Numerische Beziehungen in der Fructose-Reihe.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut, Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1929.)

Die von C. S. Hudson¹⁾ aufgestellten Regeln über die Drehungswerte stereoisomerer Paare haben sich in der Reihe der Aldosen im allgemeinen gut bewährt und in vielen Fällen die Charakterisierung und stereochemische Einreihung neuer Zucker erleichtert. Es sind allerdings neuerdings Verbindungen entdeckt worden²⁾, bei denen sich zwischen den nach diesen Regeln errechneten und den beobachteten Werten erhebliche Differenzen ergeben haben.

Hudson hat später³⁾ versucht, die an Hand der Aldosen gewonnenen Regeln auch auf die Ketosen zu übertragen. Allein das Material, das ihm hierbei zur Verfügung stand, war zu spärlich und obendrein in seiner stereochemischen Zusammengehörigkeit zu wenig gesichert, um eine feste Berechnungs-Grundlage bilden zu können. Von den beiden, in der Fructose-Reihe überhaupt zur Verfügung stehenden Paaren, zwei Pentaacetyl- und zwei Aceto-chlor-verbindungen, schied das erste aus, da es zweifelhaft ist, ob es überhaupt ein Derivat der *n*-Fructose ist. Bei dem zweiten Paar, den Halogenosen, die Hudson als einzige Grundlage übrig blieben, bedarf es angesichts der überraschenden Beständigkeit der rechtsdrehenden Verbindung noch des genauen Beweises der Zugehörigkeit zur Reihe der *n*-Fructose.

In dem kürzlich von uns beschriebenen⁴⁾ und jetzt nach einem verbesserten Verfahren in reinstem Zustande gewonnenen α -Methyl-fructosid und der zugehörigen Tetraacetylverbindung haben wir ein zuverlässiges und sehr geeignetes Material in Händen, um zusammen mit den schon früher von C. S. Hudson und D. H. Brauns beschriebenen entsprechenden Verbindungen der β -Reihe eine sichere Berechnung der Werte der Fructose-Reihe durchführen zu können. Durch Herstellung des Tetramethyl- α -methyl-fructosids endlich haben wir die Werte für ein drittes Paar gewonnen, da die entsprechende β -Verbindung von W. N. Haworth, E. L. Hirst und A. Learner⁵⁾ beschrieben wurde.

Bei der Auswertung der numerischen Beträge der Drehungen sind wir auf eine erhebliche Schwierigkeit gestoßen, welche einen schwachen Punkt der Hudsonschen Regeln auch in der Aldose-Reihe beleuchtet. Wir stellten fest, daß die Unterschiede der Drehungswerte in verschiedenen Lösungsmitteln in der α -Reihe der Fructose ganz ungewöhnlich große sind. So zeigt das Tetramethyl- α -methyl-fructosid in Wasser einen Wert

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 66 [1909].

²⁾ H. H. Schlubach, P. Stadler u. J. Wolf, B. **61**, 288 [1928].

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 477 [1924].

⁴⁾ B. **61**, 1216 [1928].

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **1927**, 1046.