

202. Endre Berner: Über die vermeintliche Depolymerisation des Inulins.

(Eingegangen am 15. April 1930.)

In den letzten Jahren sind mehrere Abhandlungen erschienen, die über eine Depolymerisation von Inulin berichten. Nach H. Vogel und A. Pictet¹⁾ wird Inulin beim 3-stdg. Erhitzen mit Glycerin auf 120° zu einem Trifructosan depolymerisiert. Das depolymerisierte Inulin isolierten sie durch Auflösen des Erhitzungsproduktes in Methylalkohol und Fällern mit wasser-freiem Äther. Es war dann leicht löslich in kaltem Wasser und zeigte nach kryoskopischen Messungen das Molekulargewicht eines Trifructosans. Bei stärkerem Erhitzen der Glycerin-Lösung (140°, 6 Stdn.) fanden sie, daß das Inulin bis zu einem Di- und Monofructosan depolymerisiert wurde. H. Pringsheim, J. Reilly und P. P. Donovan²⁾ geben an, daß Inulin durch Lösen in Acetamid depolymerisiert wird. Sie haben ihr „Inulan“ dargestellt durch 2-stdg. Erhitzen von 5 g Inulin mit 100 g Acetamid bis zum Schmelzpunkt des Acetamids, nachfolgendes Ausfällen und Waschen mit absol. Alkohol. Das in Wasser leicht lösliche Pulver gab eine Gefrierpunkts-Depression in Wasser, die mit einer Molekulargröße von 2-mal $C_6H_{10}O_5$ übereinstimmte. In einer im Dezember letzten Jahres erschienenen Abhandlung gibt H. Vogel³⁾ an, daß die Depolymerisation des Inulins auch schon beim 1-stdg. Erhitzen in Glycerin auf nur 90–95° erfolgt. Durch Fällern mit absol. Alkohol isolierte auch er ein in Wasser außerordentlich leicht lösliches Pulver, das eine Gefrierpunkts-Depression gab, die mit 2-mal $C_6H_{10}O_5$ übereinstimmte. H. H. Schlubach und H. Elsner⁴⁾ haben vor kurzem die Versuche von Vogel und Pictet bestätigt.

Soweit die experimentellen Ergebnisse dieser Forscher in Betracht kommen, kann ich sie bestätigen; ich kann sie außerdem dahin ergänzen, daß sich Inulin schon bei gewöhnlicher Temperatur in Glycerin im Laufe von einigen Tagen löst. Auch diese Lösung gab beim Zusatz von absol. Alkohol eine in Wasser leicht lösliche Substanz, die eine große Gefrierpunkts-Depression in Wasser hervorrief. Noch bequemer erreicht man dasselbe Resultat bei Verwendung von Äthylenglykol, in dem sich Inulin bei gewöhnlicher Temperatur schon in wenigen Minuten auflöst.

Bezüglich der Interpretierung dieser Resultate haben mich, aber besonders meine letzterwähnten Ergebnisse zu der Auffassung geführt, und meine Versuche haben diese bestätigt, daß die beschriebenen Phänomene nicht durch eine Depolymerisation des Inulins zu erklären sind, sondern daß ein physikalisch-chemischer Vorgang dafür verantwortlich zu machen ist. Das Inulin adsorbiert nämlich begierig verschiedene organische Substanzen und wird dadurch meistens leicht löslich in kaltem Wasser. Zur Erzielung einer möglichst weitgehenden Adsorption muß man jedoch dafür sorgen, daß dem Inulin immer anhaftendes Wasser verdrängt wird, am besten durch Erhitzen der Glycerin-Lösung des Inulins im Vakuum. Beim Verdünnen der Glycerin-Lösung mit absol. Alkohol scheidet sich dann ein Inulin aus, an welchem Glycerin und Alkohol sehr fest adsorbiert sind. Das Produkt kann tagelang im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet werden, ohne die Gesamtmenge des Alkohols abzugeben. Die wäßrige Lösung dieser Substanz

¹⁾ *Helv. chim. Acta* **11**, 215 [1928].²⁾ *B.* **62**, 2378 [1929].³⁾ *B.* **62**, 2980 [1929].⁴⁾ *B.* **63**, 362 [1930].

enthält also außer Inulin auch Glycerin und Alkohol. Bei den kryoskopischen Messungen findet man daher eine große Gefrierpunkts-Depression, der ein scheinbar niedriges Molekulargewicht von 300, 400 oder 500 entspricht; die Werte liegen um so höher, je besser das Präparat im Vakuum vom Alkohol befreit worden ist. Daß es sich tatsächlich so verhält, ließ sich dadurch zeigen, daß ich die Hälfte der wäßrigen Lösung abdestillierte und im Destillat mittels des spezif. Gewichts den qualitativ mittels der Jodoform-Probe nachgewiesenen Alkohol bestimmte. Im Rückstand von der Destillation wurden nach dem Eindampfen reichliche Mengen Glycerin nachgewiesen. In noch überzeugenderer Weise erfolgte der Nachweis der Fremdstoffe in dem nach Pringsheim, Reilly und Donovan mittels Acetamids dargestellten „Inulan“. Es wurde z. B. nach ihrer Vorschrift ein Inulin-Präparat bereitet, das nach dem Trocknen im Vakuum über Calciumchlorid das scheinbare Molekulargewicht von 245 zeigte. Bei fortgesetztem Trocknen stieg das Molekulargewicht auf 319. Einige Gramm dieser Substanz wurden dann in Wasser gelöst, die Hälfte des Wassers abdestilliert und das spezif. Gewicht des Destillats bestimmt, woraus sich die Alkohol-Menge ergab. Im Rückstand wurde das Acetamid durch Destillieren mit Natronlauge und Titrieren des Ammoniakts ermittelt. Auf diese Weise ergab sich ein Gehalt des „Inulans“ an 10.2% Alkohol und 2.1% Acetamid. Bringt man nun bei dem Gefrierpunkts-Versuch die von diesen Mengen Alkohol und Acetamid hervorgerufenen Depressionen von den beobachteten in Abzug, so erhält man für das Inulin selbst eine Depression, die einem Molekulargewicht von 3300 entspricht, also ungefähr demselben Wert, den ich für reines Inulin gefunden habe. Schließlich habe ich zum Überfluß noch mittels reinen Inulins, reinen Äthylalkohols und reinen Acetamids eine Lösung bereitet, welche diejenigen Mengen dieser Substanzen enthielt, die aus meiner Analyse hervorgingen. Aus den kryoskopischen Messungen an dieser Lösung ergab sich ein scheinbares Molekulargewicht von 326.

Auch die gewöhnlichen Präparate von Inulin enthalten bedeutende Mengen Alkohol. Bei der Reinigung wird das Inulin meistens, um es in lockerer, fein verteilter Form zu erhalten, zuletzt aus seiner wäßrigen Lösung mittels Alkohols ausgefällt. Dabei werden reichliche Mengen Alkohol adsorbiert, die selbst durch Trocknen im Vakuum bei 78° nicht entfernbar sind. Erst mehrstündiges Erhitzen bis auf 110° im Vakuum beseitigt die letzten Reste Alkohol. Aber auch beim Ausfrieren des Inulins aus wäßrigen Lösungen, die kleine Mengen Alkohol enthalten, wird Alkohol von dem Inulin adsorbiert. Die meisten Inulin-Präparate sind daher alkohol-haltig, und ich finde hierin die Erklärung für die höchst wechselnden Werte für das Molekulargewicht des Inulins, die von verschiedenen Forschern ermittelt worden sind. Dieses Verhalten geht zur Evidenz aus folgendem Versuch hervor: Ein sorgfältig gereinigtes und getrocknetes Inulin-Präparat, das nach dem Einkauf nicht in Berührung mit Alkohol gewesen war (das Präparat sei mit B I bezeichnet), ergab in Wasser das Molekulargewicht 2800. Ein Teil dieses Präparats wurde dann in Wasser gelöst, das Inulin mit Alkohol gefällt, mehrmals mit Alkohol gewaschen und schließlich 2 Stdn. bei 78° im Vakuum getrocknet (Präparat B II). Das Molekulargewicht dieses Präparates wurde zu 1500 bestimmt. Das Präparat B II wurde nun in Wasser gelöst und die Alkohol-Menge, wie früher beschrieben, durch Destillation zu 1.5% des Inulins bestimmt. Die bei der Destillation zurückgebliebene wäßrige Lösung

des Inulins wurde ausgefroren, nach dem Auftauen des Eises das Inulin mit Wasser gewaschen und 3 Stdn. bei 100° im Vakuum getrocknet. Es zeigte dann das Molekulargewicht 3500. Nach diesem Befunde mußte auch das Ausgangsprodukt (B I), trotzdem es vorher 3 Stdn. bei 100° im Vakuum getrocknet war, noch ein wenig Alkohol enthalten. Dies hat sich bestätigt, denn durch Destillation in der oben erwähnten Weise und Bestimmung des spezifischen Gewichts habe ich eine Alkohol-Menge von 0.23 % des Inulins gefunden. Das Inulin wurde auch diesmal aus der bei der Destillation zurückgebliebenen Lösung durch Gefrieren ausgeschieden, gewaschen und wie vorher getrocknet. Das Molekulargewicht wurde nun wieder zu 3500 bestimmt. Dieser Wert stimmt mit dem von H. D. K. Drew und W. N. Haworth⁵⁾ für das Molekulargewicht des Inulins gefundenen gut überein. Ich möchte hier noch einfügen, daß ich voriges Jahr, als ich einige Zeit in dem Laboratorium von Prof. Haworth über Inulin arbeitete, mittels direkter Messungen des osmotischen Druckes für Inulin ein Molekulargewicht von ungefähr 3600 gefunden habe.

Pringsheim, Reilly und Donovan⁶⁾ haben beobachtet, daß Inulin, in geschmolzenem Acetamid gelöst, eine Gefrierpunkts-Depression hervorruft, die mit einer Molekulargröße von 2-mal $C_6H_{10}O_5$ übereinstimmt. Nach dem im voranstehenden dargelegten Verhalten des Inulins darf man annehmen, daß die gefundene große Gefrierpunkts-Depression des Inulins in Acetamid von Fremdstoffen hervorgerufen wurde. Das von den genannten Forschern benutzte Inulin-Präparat hatte, nach ihren eigenen Angaben, ein Molekulargewicht in Wasser von ungefähr 1200. Daraus berechnet sich, unter Zugrundelegung eines Molekulargewichts des reinen Inulins von 3500, ein Alkohol-Gehalt ihrer Präparate von 2.5 %. Bedenkt man außerdem, daß auch das Entfernen des Wassers aus dem Inulin Schwierigkeiten bietet, so läßt sich leicht das scheinbar niedrige Molekulargewicht von Inulin in Acetamid erklären. Auch bei den von L. Schmid und B. Becker⁷⁾, sowie von H. Reihlen und R. Th. Nestle⁸⁾ ausgeführten Molekulargewichts-Bestimmungen von Inulin in flüssigem Ammoniak, die gleichfalls eine Molekulargröße von 2-mal $C_6H_{10}O_5$ ergeben haben, läßt sich wohl dieses auffallende Resultat am einfachsten auf den Einfluß von Fremdstoffen, wie Wasser und Alkohol, zurückführen.

Beschreibung der Versuche.

Reinigung von Inulin.

Das Inulin enthält bekanntlich immer mineralische Beimengungen, die sehr schwer zu entfernen sind. Die Asche besteht hauptsächlich aus Kieselsäure und, was besonders wichtig ist, sie reagiert alkalisch. Selbst nach mehrfachem Ausfrieren des Inulins aus reinem Wasser wird diese alkalische Reaktion der Asche nicht beseitigt, was wahrscheinlich daher kommt, daß Inulin Alkali bindet; es bildet, wie bekannt, mit KOH eine Verbindung. Setzt man aber vor dem Ausfrieren zu der Inulin-Lösung die aus der Alkalität der Asche berechnete Menge Salzsäure zu, so läßt sich das Alkali vollständig entfernen. Ich habe in dieser Weise sowohl aus einem Inulin Präparat von T. Kerfoot & Co., das ursprünglich 1.6 % Asche enthielt, wie aus einem

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 2690.

⁶⁾ loc. cit., S. 2380. ⁷⁾ B. 58, 1968 [1925].

⁸⁾ B. 59, 1159 [1926].

Präparat nach Kiliani von Dr. Theodor Schuchardt mit 0.04% Asche den Aschen-Gehalt auf weniger als 0.01% heruntergebracht. Die Asche enthält dann keine Spur von Alkali. Bei den letzten Reinigungs-Operationen wurde immer doppelt destilliertes Wasser benutzt, und die Lösungen kamen nur mit Pyrexglas in Berührung. Das reinste Präparat habe ich aus dem Inulin von Schuchardt durch 4-maliges Ausfrieren erhalten. Es enthielt nur 0.007% Asche und wurde bei der vorliegenden Untersuchung benutzt.

Erhitzen von Inulin mit Glycerin auf 120° nach Vogel und Pictet.

10 g Inulin und 15 g im Vakuum frisch destilliertes Glycerin wurden 3 Stdn. im Vakuum auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten im Vakuum wurde die Glycerin-Lösung in Methylalkohol aufgenommen und das Inulin mit wasser-freiem Äther gefällt. Der Niederschlag wurde mit absol. Alkohol verrieben, auf der Nutsche filtriert und mehrmals mit absol. Alkohol gewaschen. Nach 2-tägigem Trocknen im Vakuum über Calciumchlorid wog das Produkt 9.9 g und war leicht löslich in kaltem Wasser.

0.3299 g Sbst. in 20 g Wasser gaben eine Gefrierpkt.-Depress. von 0.1035°; 0.3627 g Sbst. in 20 g Wasser gaben eine Gefrierpkt.-Depress. von 0.1145°.

Das scheinbare Molekulargewicht ist entsprechend 303 und 301, im Mittel 302.

Das Präparat wurde weiter 1 Tag im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet.

0.3703 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.105^\circ$. Molgew. = 335.

5 g von diesem Präparat wurden in 50 ccm Wasser gelöst und 25 ccm abdestilliert. Das Destillat hatte das spezif. Gew. $d_4^{20} = 0.99616$ und zeigte starke Jodoform-Reaktion. Es gab mittels der Resorcin-Probe auch schwache Reaktion auf Methylalkohol. Rechnet man nur mit Äthylalkohol, so entspricht das gefundene spezif. Gew. einem Gehalt des Präparats an 5.5% Alkohol. Die bei der Destillation zurückgebliebene Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und ein kleiner Teil mit Kaliumbisulfat erhitzt. Das dabei entstandene Acrolein wurde sowohl durch den Geruch, wie mittels des Schiffschens Reagenses und der Spiegel-Abscheidung in ammoniakalischer Silberlösung nachgewiesen.

Erhitzen des Inulins mit Glycerin nach H. Vogel.

5 g Inulin und 25 g wasser-freies Glycerin wurden 1 Stde. auf 95° erhitzt. Das Inulin löste sich dabei schon in wenigen Minuten klar auf. Die noch heiße Lösung wurde langsam unter kräftigem Rühren in 150 ccm absol. Alkohol eingegossen. Das ausgeschiedene Produkt wurde mit wenig absol. Alkohol verrieben und dann mit mehr absol. Alkohol 2 Stdn. durchgerührt. Dann wurde auf der Nutsche filtriert, mehrmals mit absol. Alkohol und zuletzt mit wasser-freiem Äther gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum über konz. Schwefelsäure wog das Produkt 4.2 g.

0.3061 g in 20 g Wasser: $\Delta = 0.047^\circ$. Molgew. = 620.

3 g des getrockneten Produktes wurden in 50 ccm Wasser gelöst. 25 ccm Destillat hatten das spezif. Gew. $d_4^{20} = 0.99751$, woraus sich ein Alkohol-Gehalt des Produktes von 4.5% ergab. Im Rückstand von der Destillation wurde Glycerin nachgewiesen.

Inulin und Glykol.

Wie schon erwähnt, habe ich gefunden, daß sich Inulin bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Glycerin löst. Der Lösungsvorgang erfordert 3–4 Tage; die Lösung bildet dann einen vollständig klaren, dicken Sirup, aus dem mittels absol. Alkohols ein in Wasser leicht lösliches Inulin gefällt wird. Viel besser zum Auflösen des Inulins ist jedoch Äthylenglykol geeignet. Ein Gw.-Tl. Inulin löst sich z. B. bei Zimmer-Temperatur in 5 bis 10 Min. in 2 Tln. Glykol. Falls es sich wirklich um eine desaggregierende Wirkung dieses Lösungsmittels handelte, müßte dies sich durch kryoskopische Messungen an Lösungen der Inulin-Glycerin- oder Inulin-Glykol-Sirupe in Wasser nachweisen lassen. Ich habe 2 Versuche a) und b) ausgeführt, die aber nur das hohe Molekulargewicht des Inulins ergaben.

Zuerst wurde die von dem verwendeten reinen Glykol hervorgerufene Gefrierpunkts-Depression bestimmt:

0.2353 g Glykol in 19.91 g Wasser: $\Delta = 0.358^{\circ}$; 0.4614 g Glykol in 19.91 g Wasser: $\Delta = 0.701^{\circ}$.

Die Depression einer 1-proz. Lösung von Glykol ist folglich 0.308° .

a) 1.9859 g Inulin wurden in 5.5640 g Glykol gelöst. Die Lösung enthielt also 73.70% Glykol. 0.6192 g dieser Lösung in 19.95 g Wasser: $\Delta = 0.711^{\circ}$. Für die Glykol-Menge (0.4563 g) berechnet sich: $\Delta = 0.705^{\circ}$; also bleibt für 0.1629 g Inulin eine Depression von 0.006° , die ein Molekulargewicht $M = \text{ca. } 2600$ ergibt.

b) 1.1091 g Inulin wurden in 1.9211 g Glykol gelöst; die Lösung enthielt mithin 63.40% Glykol. 0.5287 g dieser Lösung in 19.87 g Wasser: $\Delta = 0.525^{\circ}$; für die Glykol-Menge (0.3352 g) berechnet sich: $\Delta = 0.5195^{\circ}$; für 0.1935 g Inulin bleiben: $\Delta = 0.0055^{\circ}$, die einem Molekulargewicht $M = \text{ca. } 3400$ entsprechen.

Auch die Lösung von Inulin in Glykol gibt beim Füllen mit absol. Alkohol ein in Wasser leicht lösliches Inulin, das ein scheinbar niedriges Molekulargewicht besitzt. Zum Beispiel wurde beim Lösen von 2 g Inulin in 10 g Glykol bei gewöhnlicher Temperatur, Ausfällen mit Alkohol, Filtrieren, Waschen und Trocknen ein Präparat mit dem scheinbaren Mol.-Gew. 450 erhalten.

Bei einem anderen Versuch wurde, vor dem Füllen mit Alkohol, die Hälfte des Glykols im Hochvakuum (zum Entfernen des Wassers) abdestilliert. Das erhaltene Produkt zeigte nach 1-tägigem Trocknen über CaCl_2 im Vakuum das Mol.-Gew. 405. Nach weiterem 3-tägigen Trocknen war das Mol.-Gew. auf 434 gestiegen. Durch Destillation der wäßrigen Lösung dieses Produktes wurde die Alkohol-Menge im ausgefallten Inulin zu 7.85% bestimmt. Durch Berechnung läßt sich ermitteln, welcher Alkohol-Gehalt nötig ist, um ein scheinbares Mol.-Gew. des Inulins von 434 zu geben. Die Berechnung ergab in diesem Fall 9.4% Alkohol. Da die experimentelle Bestimmung 7.85% ergab, so enthält aller Wahrscheinlichkeit nach das Produkt auch etwas Glykol. Den qualitativen Nachweis des Glykols habe ich jedoch nicht durchgeführt.

Inulin in Acetamid.

Nach der Vorschrift von Pringsheim, Reilly und Donovan (l. c.) wurden 5 g Inulin in 100 g frisch destilliertem, geschmolzenem Acetamid gelöst und 2 Stdn. auf der Schmelztemperatur des Acetamids gehalten. Nach dem Abkühlen wurde in absol. Alkohol gelöst und das Inulin durch weiteren Zusatz, insgesamt von 1 l, Alkohol ausgefällt. Nach dem Absetzen des Nieder-

schlages wurde der Alkohol abgehoben und durch neuen ersetzt. Dies wurde 2-mal wiederholt und der Niederschlag jemals gut umgerührt. Am nächsten Tage wurde auf der Nutsche filtriert und mehrmals mit absol. Alkohol gewaschen. Nach dem 8-stdg. Trocknen im Vakuum über Calciumchlorid wog das Produkt 5.0 g und war sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

Kryoskopische Messung: 0.3441 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.135^\circ$. Scheinbares Molgew. $M = 242$.

Das Produkt wurde nun weitere 10 Stdn. im Vakuum über frischem Calciumchlorid getrocknet. Der Gewichtsverlust war 6.5%.

Die kryoskopische Messung ergab nun: 0.3361 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.100^\circ$; Mol gew. = 319.

3 g des so getrockneten Produktes wurden in 50 ccm Wasser gelöst und 25 ccm abdestilliert. Spezif. Gew. des Destillates $d_4^{20} = 0.99594$. Positive Jodoform-Probe. Das Produkt enthält folglich 10.2% Alkohol. Nach Zusatz von 10 ccm 25-proz. NaOH zu der Lösung wurde das Ammoniak abdestilliert und in $n/_{10}$ -HCl aufgefangen. Die Menge des Ammoniaks entsprach 10.5 ccm $n/_{10}$ -HCl oder 0.062 g Acetamid. Das ausgefällte Produkt enthält also 2.07% Acetamid.

Bei dem oben angeführten Gefrierpunkts-Versuch, bei welchem 0.3361 g Sbst. in 20 g Wasser eine Depression von 0.100° ergaben, läßt sich nun die Depression des Alkohols und des Acetamids in Abzug bringen. 10.2% Alkohol = 0.0343 g in 20 g Wasser rufen eine Depression von 0.071° hervor. Die von Acetamid in Wasser bewirkte Depression wurde in einem besonderen Versuch bestimmt:

0.0177 g Acetamid in 20 g Wasser: $\Delta = 0.0515^\circ$.

0.3361 g Sbst. enthalten 2.07% oder 0.00695 g Acetamid. Diese Menge wird mithin eine Depression von 0.0205° geben. Der Alkohol und das Acetamid zusammen sollten eine Depression von 0.0915° hervorbringen, während 0.100° beobachtet wurde. Für 0.295 g Inulin bleibt also eine Depression von 0.0085° übrig, die ein Molekulargewicht von 3300 ergibt.

Es wurde nun, von reinen Präparaten von Inulin, Alkohol und Acetamid ausgehend, eine Lösung bereitet, die auf 20 g Wasser die bei der Analyse gefundenen Mengen dieser Substanzen enthält, also 0.295 g Inulin, 0.0343 g Alkohol und 0.00695 g Acetamid. Die kryoskopische Messung an dieser Lösung gab eine Gefrierpunkts-Depression von 0.098° , die einem scheinbaren Molekulargewicht der gelösten Substanzmenge von 326 entspricht.

Inulin und Alkohol.

Von Schuchardt bezogenes und von mir gereinigtes Inulin (B I) mit einem Aschen-Gehalt von 0.007% wurde 3 Stdn. im Vakuum bei 100° getrocknet.

Molekulargewichts-Bestimmung: 0.4106 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.014^\circ$, Molgew. = 2790; 0.5399 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.0185^\circ$, Molgew. = 2770.

20 g dieses Präparates wurden in 80 ccm Wasser gelöst und nach dem Erkalten unter gutem Umrühren mit 1 l Alkohol gefällt. Nach Absetzen des Inulins wurde der Alkohol abgehoben und mehrmals, zuletzt durch absoluten, ersetzt. Dann wurde filtriert, mit absol. Alkohol gewaschen und 2 Stdn. im Vakuum bei 78° getrocknet. Präparat B II.

Molekulargewichts-Bestimmung: 0.4917 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.0315^\circ$, Molgew. = 1480; 0.4996 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.033^\circ$. Molgew. = 1440.

15 g von B II wurden in 75 ccm Wasser gelöst und 25 ccm abdestilliert. Kräftige Jodoform-Reaktion. Das Destillat hatte das spezif. Gew. $d_4^{20} = 0.99657$ und enthielt folglich 8.67 g Alkohol pro Liter; in 25 ccm Destillat war die Alkohol-Menge 0.2208 g oder 1.48% des Inulins.

Die bei der Destillation zurückgebliebene Lösung wurde ausgefroren, das Inulin mit Wasser gewaschen und 3 Stdn. im Vakuum bei 100° getrocknet.

Molekulargewichts-Bestimmung: 0.4306 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.0115^\circ$, Molgew. = 3550; 0.4704 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.013^\circ$. Molgew. = 3440.

4 g von dem Ausgangspräparat (B I) mit dem Molekulargewicht 2780 wurden in 50 ccm Wasser gelöst und die Hälfte des Wassers abdestilliert. Das Destillat hatte das spezif. Gew. $d_4^{20} = 0.99816$ und enthielt dementsprechend 0.37 g/l Alkohol. Hieraus berechnet sich ein Alkohol-Gehalt des Inulin-Präparates B I von 0.23%. Um den Alkohol auch qualitativ nachzuweisen, wurde das Destillat noch einmal destilliert. In den zuerst überdestillierten 5 ccm erzeugte der Zusatz von Kalilauge und Jod einen deutlichen Geruch nach Jodoform. Auch diesmal wurde das Inulin aus der zurückgebliebenen Lösung durch Ausfrieren isoliert, mit Wasser gewaschen und 3 Stdn. im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.4109 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.011^\circ$. Molgew. = 3540.

Institut für organ. Chemie, Norges Tekniske Høiskole, Trondhjem, Norwegen.

203. A. Wanscheidt und B. Moldavski: Über die Einwirkung von Zinnchlorür auf aromatische Carbinole.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Medizin. Instituts in Leningrad.]

(Eingegangen am 23. April 1930.)

Obgleich sich viele organische Verbindungen mittels Zinnchlorürs reduzieren lassen, finden wir über die Einwirkung dieses Chlorürs auf Carbinole fast gar keine Angaben, was sich offenbar dadurch erklärt, daß sich die meisten Carbinole gegen Zinnchlorür indifferent verhalten. Zieht man jedoch in Betracht, daß es Carbinole gibt, die sich sehr leicht reduzieren lassen, z. B. die Triaryl-carbinole¹⁾, und daß andererseits Vanadiumchlorür viele aromatische Carbinole unter Radikal-Bildung leicht reduziert²⁾, so lag es nahe zu vermuten, daß diese Eigenschaft, wenn auch in vermindertem Maße, dem Zinnchlorür ebenfalls zukommen würde. Deswegen prüften wir das Verhalten mehrerer aromatischer Carbinole gegen dieses Reduktionsmittel, und zwar in essigsaurer Lösung und in Gegenwart von Salzsäure. Dabei fanden wir nun, daß, obgleich Benzhydrol mit Zinnchlorür in Eisessig sogar beim Sieden nicht reagiert, eine analoge Behandlung von Xanthydrol, Triphenyl-carbinol, 9-Phenyl-fluorenol, 9-*p*-Anisyl-fluorenol und 9- α -Naphthyl-fluorenol nach kurzem Erwärmen reduzierend

¹⁾ Herzog u. Wengraf, Monatsh. Chem. **22**, 612 [1912]; Tschitschibabin, B. **44**, 441 [1911]; Acree, B. **37**, 616 [1904]; Kaufmann, B. **45**, 766 [1912] usw.

²⁾ Conant, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 2466 [1923], **47**, 1959 [1925].