

geruch ziemlich lange, aber das Metall selbst nimmt keinen Geruch an. Eine scheinbare Ausnahme unter den reaktionsträgen Metallen bildet das auf Messing direkt aufgetragene Chrom. Bei dieser Probe gibt aber das Ergebnis nicht eine Reaktion des Chroms, sondern des Messings an, denn die Verchromung ist stets porös und vermag das Grundmetall nicht vollständig abzudecken. Durch die Poren wirken die Schwefelverbindungen auf das Messing und veranlassen dadurch den festgestellten Geruch. Wird, wie ein weiterer Versuch der Zusammenstellung zeigt, das Messing vor der Verchromung mit einer genügend starken Unternickelung versehen, so bleibt die Einwirkung auf das Messing aus und damit auch der Geruch.

Die geschilderten Versuchsergebnisse decken sich mit praktischen Erfahrungen; z. B. kann man an einer Silbermünze, die längere Zeit im Umlauf war, stets den charakteristischen unangenehmen Geruch deutlich wahrnehmen, bei einer Nickelmünze beobachten wir dagegen keinen oder nur einen kaum merklichen Geruch. Nach dem Anfassen von Messing, z. B. Messingtürklinken, haben wir an den Fingern häufig den „Messinggeruch“,

bei gut vernickelten Materialien ist nichts Derartiges zu bemerken.

#### Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Metalle und ihre Legierungen haben im Gegensatz zu einer vielfach ausgesprochenen Behauptung keinen Eigengeruch und auch keinen Eigengeschmack.

Einige Metalle (Silber, Kupfer und die Legierungen dieser beiden Metalle) können jedoch durch die Bildung chemischer Verbindungen einen Geruch und einen Geschmack annehmen, wenn sie mit Schwefelverbindungen der Mercaptan- und der Thioäther-Schwefelgruppe in Beührung kommen.

Durch die üblichen mechanisch wirkenden Reinigungsmittel lassen sich die Geruch und Geschmack verursachenden Stoffe nicht von der Metalloberfläche beseitigen. Es gelingt jedoch unschwer, sie mit stark verdünnter Salzsäure oder starken Reduktionsmitteln, insbesondere naszierendem Wasserstoff (schwieriger durch scharfe Oxydation) zu zerstören und damit auch die Metalle wieder von Geruch und Geschmack frei zu machen.

[A.99.]

## Beiträge zur Chemie der Stärke und anderer Polysaccharide.

Von Prof. KARL FREUDENBERG, Heidelberg.

(Eingegeg. 2. Juni 1934.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für organische Chemie auf der 47. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Köln, 25. Mai 1934.

Zu Beginn des Jahrhunderts hat Schardinger die Entdeckung gemacht, daß bei dem Abbau der Stärke mit dem von ihm aufgefundenen *Bacillus macerans* kristallisierte Dextrine entstehen, die mit Jod grünblaue bis braune Färbungen geben. Das am leichtesten lösliche hat er  $\alpha$ -, ein schwerer lösliches  $\beta$ -Dextrin genannt. Einer in geringer Menge auftretenden, noch schwerer löslichen Fraktion hat er die Bezeichnung „Schlamm“ beigelegt. Diese Substanzen haben vor zehn Jahren in der Polysaccharidchemie viel Interesse gefunden, da man in ihnen Depolymerisationsprodukte und niedermolekulare Grundformen der Stärke zu erkennen glaubte. Inzwischen ist in der Polysaccharidchemie bekanntlich die Vorstellung von langen Ketten zur Anerkennung gekommen<sup>1)</sup>, und es ist an der Zeit, die Schardingerschen Dextrine neu zu untersuchen.

### Das Molekulargewicht der kristallisierten Dextrine von Schardinger.

Molekulargewichtsbestimmungen in gefrierendem Wasser oder Eisessig kommen nach den neueren Erfahrungen der Polysaccharidchemie nicht in Betracht. Dagegen ist die Mikromethode in Campher oder dem neuerdings empfohlenen Camphenilon<sup>2)</sup> besser zu verwenden, da hier Störungen wie Kristallisierungsverzögerung weit weniger in Betracht kommen, und man insbesondere

beim Camphenilon in der Lage ist, durch Abdunsten eines Teiles der Lösung miteingeführtes Wasser oder niedermolekulares Lösungsmittel zu entfernen. Zur Anwendung kamen die Acetate.  $\alpha$ -Dextrin ist ein Gemisch von Kettenmolekülen mit 4 und 5 Glucoseeinheiten. Das  $\beta$ -Dextrin ist ebenfalls ein Gemisch, und zwar von etwas höheren Oligosacchariden. Für weitere Versuche wurde das Verfahren von Brintzinger gewählt<sup>3)</sup>, dessen Vorteil vor allem darin besteht, daß niedermolekulare Verunreinigungen weniger ins Gewicht fallen, da die Dialysiergeschwindigkeit des Hauptanteils durch eine geeichte Membran gemessen wird. Als solche diente Cellophan, zur Eichung wurden Mono- bis Tetrasaccharide herangezogen. Auch nach diesem Verfahren wurde für die Dextrine ein ansteigendes Molekulargewicht gefunden in Übereinstimmung mit den Bestimmungen in Campher und Camphenilon. Genaue Zahlen lassen sich nicht angeben, da die verschiedenen Dextrine Gemische von Molekülen ähnlicher Kettenlänge sind.

### Kinetik des Abbaus.

Von den Dextrinen macht das  $\beta$ -Dextrin den Eindruck der größeren Einheitlichkeit; es wurde daher in erster Linie für die Messungen herangezogen. In 50%iger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und ebenso in  $\frac{1}{2}$  normaler Säure bei  $70^\circ$  erfährt die an sich hohe Rechtsdrehung des  $\beta$ -Dextrins einen Anstieg, durchläuft ein flaches Maximum, um schließlich auf den Endwert abzusinken, der dem der Glucose gleichkommt. Während die abfallende Kurve in ihrem späteren Teil der Kurve der Stärke gleicht, überlagert sich ihr zu Anfang ein Drehungsanstieg. Man kann, natürlich nur näherungsweise, die Drehungskurve in zwei Drehungsvorgänge gliedern. Der langsam verlaufende Hauptvorgang besteht im Abfall von dem extrapolierten Anfangswert + 185 auf den Endwert + 52 der Glucose. Der zweite Vorgang besteht in einem rasch verlaufenden Drehungsanstieg, der bei dem gefundenen Ausgangspunkt + 160°

<sup>1)</sup> Über die historische Entwicklung der Polysaccharidchemie und insbesondere die Begriffsbildung sind sehr viel irrtümliche Ansichten verbreitet. Ich beschränke mich hier auf die Bemerkung, daß 1921 die Vorstellung einer fortlaufenden Kette von Glucoseresten, die sämtlich nach dem Bindungsprinzip der Cellulose verknüpft sind, entwickelt war. Die damals gegebene experimentelle Begründung hat sich späterhin als viel beweiskräftiger erwiesen, als ursprünglich angenommen wurde. Auch die Röntgenoptik hat bereits damals die durchlaufenden Ketten für möglich erklärt. Ich verweise auf die Darstellung S. 91 ff. meiner Schrift „Tannin, Cellulose, Lignin“, Berlin 1933. Unter Berufung auf diese Darstellung weise ich auch die Angriffe zurück, die K. Hefz (Naturwiss. 22, 471 [1934]) gegen meine auf strukturchemische Versuche gestützten Ansichten über die Cellulose richtet.

<sup>2)</sup> J. Pirsch, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1694 [1933].

<sup>3)</sup> Ebenda 65, 988 [1932]. Z. anorg. allg. Chem. 168, 150 [1927]; 196, 33 [1931].

spez. Drehung beginnt, also einem Anstieg von etwa  $25^\circ$  gleichkommt. Das  $\alpha$ -Dextrin zeigt eine entsprechende Erscheinung.

#### Deutung der Ergebnisse.

Ein  $\delta$ -lactonartiger Abschluß der Kette des  $\beta$ -Dextrins, das *Fehlingsche* Lösung nicht reduziert, würde den geschilderten Effekt nicht erklären können. Außerdem hat sich gezeigt, daß die Dextrine kein Alkali verbrauchen. Die naheliegende Annahme, daß ein reduziertes Endstück, z. B. Sorbit, vorläge, hat sich ebenfalls nicht bestätigen lassen, da Sorbit nach der Vergärung der Spaltstücke nur andeutungsweise festgestellt werden konnte. Auch hiermit würde übrigens der optische Effekt nicht erklärbar sein. Eine Deutung ist jedoch möglich, wenn man einen anhydrischen Abschluß annimmt, z. B. einen solchen nach der Art des Lävoglucosans. Glücklicherweise liegt durch die Untersuchungen von *P. Karrer* das erste Glied einer solchen Kette in seinem kristallisierten Maltoseanhydrid vor, dessen spez. Drehung  $+79^\circ$  beträgt und bei der Verwandlung in reine Gleichgewichtsmaltose auf  $+129^\circ$  ansteigen würde. Wenn man auf der anderen Seite bedenkt, daß ein Oligosaccharid der Stärke von beispielsweise sieben Gliedern höher als die von *Waldschmidt-Leitz* aufgefundenen Malto-hexose ( $+182,5^\circ$ ) und niedriger als die Stärke ( $+210^\circ$ ) drehen müßte, nämlich bei  $186^\circ$ , so kommt man auf den extrapolierten Anfangswert des optischen Hauptvorganges. Die Durchrechnung nach den für die Polysaccharide gefundenen Regeln der Superposition würde für ein durchschnittlich siebengliedriges Dextrin mit Lävoglucosanabschluß eine Anfangsdrehung von  $+173^\circ$  ergeben, also nicht unbeträchtlich höher als gefunden ( $160^\circ$ ). Hier liegt eine noch nicht geklärte Unstimmigkeit vor. Auf der anderen Seite läßt sich mit der Annahme eines solchen anhydrischen Abschlusses die Geschwindigkeit der Aufspaltung des vermuteten Anfangsgliedes vereinigen, die um eine Größenordnung die Geschwindigkeit der Stärke oder Maltoseabspaltung übertrifft. Das Lävoglucosan und das Maltoseanhydrid verhalten sich ebenso. Die Hauptreaktion verläuft mit der Geschwindigkeit des Abbaus der Maltose oder Stärke. Die Abtrennung des vermuteten anhydrischen Spaltstückes, das möglicherweise, aber nicht notwendig, Lävoglucosan sein kann, ist bis jetzt noch nicht gelungen, da von den Fermenten vorerst nur die sehr unvollkommen wirkende Takadiastase zur Aufspaltung in Betracht kommt.

#### Folgerungen für die Stärke.

Nachdem die kristallisierten Dextrine *Schardingers* als Bruchstücke mittlerer Kettenlänge erkannt sind, ist ihre unmittelbare Beziehung zur Stärke selbst offenbar geworden. Es besteht kein Zweifel, daß die Mehrzahl der Bindungen Maltosebindungen sind. Die Frage ist nun, ob die Endgruppe während der Einwirkung des Bazillus gebildet oder ob sie bereits in der Stärke präformiert ist. Beides ist möglich. Die Entscheidung kann aber noch nicht getroffen werden. Für den anhydrischen Abschluß der Stärke, der schon früher gefordert wurde<sup>4)</sup>, spricht ein ganz schwacher Drehungsanstieg in den allerersten Stadien des Stärkeabbaus. Es wird aber einer eigenen Beweisführung bedürfen, ob diese Erscheinung wirklich der bei den Dextrinen gefundenen entspricht.

Sieht man von der esterartig gebundenen Phosphorsäure ab, von der die chemische Struktur der Polysaccharidkette unabhängig ist, so besteht die Stärke nach *Samec* aus einem Gemisch von Amylo-amylose und

<sup>4)</sup> K. Freudenberg, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 50, 287 [1931].

Erythro-amylose. Die erstere erzeugt eine blaue, die letztere eine rote Jodfärbung. Sollte die Amylo-amylose das ursprüngliche Produkt sein und die Erythro-amylose von ihr (außer vielleicht in der Kettenlänge, über die Zuverlässiges nicht bekannt ist) dadurch unterschieden sein, daß der empfindliche Kettenabschluß nicht mehr intakt ist? Eine solche Deutung steht im Einklang mit den beiden Grundtatsachen der Stärkechemie:

daß alle Glucoseeinheiten bis auf die Endgruppen der Ketten strukturremisch<sup>5)</sup> und konfigurativ<sup>6)</sup> (nur  $\alpha$ -Bindungen!) gleichartig ineinandergeschaltet sind.

An die Erkenntnis, daß die Dextrine von *Schardinger* kettenförmige Bruchstücke mit besonderem Kettenabschluß sind, schließt sich demnach die Folgerung an, daß der Abschluß der Ketten für die verschiedenen Bestandteile der Stärke von Bedeutung ist. Die noch nicht endgültig beantwortete Frage, ob der Kettenabschluß in den Dextrinen wirklich anhydrisch ist oder nicht, scheint weniger wichtig zu sein als die gelungene Einordnung dieser Abbauprodukte in das gesamte Problem der Stärke und die gewonnenen Ausblicke auf dieses Polysaccharid selbst.

#### Andere Polysaccharide.

Es ist beachtenswert, daß der Abschluß der Celluloseketten vorläufig kein besonderes Interesse erweckt hat, da hier keine Eigenschaften bekannt sind, die eine andere Erklärung verlangen als das offene, d. h. halbacetalartige Ende der Kette. Das nie zu vermeidende geringe Reduktionsvermögen der Cellulose steht mit der bisher am besten verbürgten durchschnittlichen Kettenlänge von mindestens 200 Einheiten in Einklang<sup>7)</sup>. Das von *E. Schmidt* angegebene Carboxyl<sup>8)</sup> (1 auf 100 Glucoseeinheiten) kann wohl nicht endständig sein, sonst hätte sich bei der wiederholten Suche nach den Endgruppen<sup>9)</sup> 2,3,6-Trimethyl-glucolacton finden müssen. Die Cellulose ist wie die Stärke ein gleichmäßiges Polysaccharid, aber im Gegensatz zur Stärke ohne hervorgehobene Endgruppen.

#### Serologisch wirksame Polysaccharide.

Daß es auch gänzlich andere Polysaccharid-substanzen gibt, lehren die neueren Arbeiten über serologisch-spezifische Kohlenhydrate der Bakterien<sup>10)</sup> oder der Blutgruppen<sup>11)</sup>. Die letzteren sind die wichtigsten Faktoren für die Zuordnung eines Menschen zur Gruppe A, B, AB oder Null. Adsorbiert an die Blutkörperchen sowie in Körperflüssigkeiten finden sich diese Polysaccharide in geringer Menge. Wir isolierten sie aus dem Harn von Individuen der Gruppe A, B oder Null. Der Test ist ein serologischer und erlaubt den direkten Nachweis von  $1\text{--}2\%$   $\gamma$  des Saccharids A. Dieses ist aufgebaut aus Galaktose und Aminozucker, der außerdem N-Acetyl enthält. Nachdem an Hand des A-Tests das Isolierungsverfahren ausgearbeitet war, fand sich auch

<sup>5)</sup> W. N. Haworth, E. L. Hirst u. J. J. Webb, J. chem. Soc. London 1928, 2681.

<sup>6)</sup> K. Freudenberg, W. Kuhn, W. Dürr, F. Bolz u. G. Steinbrunn, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1510 [1930]. K. Freudenberg, K. Friedrich u. J. Bumann, Liebigs Ann. Chem. 494, 41 [1932].

<sup>7)</sup> Größere Kettenlänge ist möglich, aber nicht ganz sicher bewiesen.

<sup>8)</sup> E. Schmidt, Cellulosechem. 13, 129 [1932].

<sup>9)</sup> J. C. Irvine; K. Freudenberg; W. N. Haworth. Vgl. Freudenberg, Tannin, Cellulose, Lignin, Berlin 1933, S. 101.

<sup>10)</sup> O. T. Avery u. Mitarb., z. B. J. exp. Medicine 58, 731 [1933].

<sup>11)</sup> Fr. Schiff; ferner K. Freudenberg u. H. Eichel, Liebigs Ann. Chem. 510, 240 [1934].

im Harn von B-Individuen eine entsprechende Substanz und ebenso bei Null-Individuen. Merkwürdigerweise fehlt bisher ein chemisches Unterscheidungsmerkmal für die A-, B- und Nullsubstanz (allenfalls liegen Unterschiede im Acetylgehalt vor); wir haben also einen weitverbreiteten Polysaccharidtypus vor uns, dessen serologische Unterschiede durch bisher unerkannte, mengenmäßig wahrscheinlich sehr geringe prosthetische Gruppen verursacht sind. Hier ist also das extreme Gegenstück zur Cellulose gegeben: ein aus verschiedenen Bausteinen

zusammengesetztes Polysaccharid, das obendrein noch spezifische Gruppen trägt.

Aus allem geht hervor, daß die Polysaccharidchemie noch viele Aufgaben zu lösen hat. Vor zwölf Jahren konnte zum ersten Male die Auffassung von der Cellulose begründet werden, die sich seither bewahrheitet hat. Nach der grundsätzlichen Aufklärung dieses Prototyps der Polysaccharide ist die Bahn offen für die Erforschung der übrigen. [A. 102.]

## Über synthetische Schmieröle aus Kondensationsprodukten des Äthylen.

Von Dr. H. SCHILDWÄCHTER.

Aus dem Institut für Kraftfahrwesen an der Technischen Hochschule Dresden.

(Eingeg. 6. Juni 1934.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 47. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Köln, 25. Mai 1934.

Bei der Hydrierung des Steinkohlenteeres werden bekanntlich Schmieröle gewonnen, die zwar eine ausreichende Viscosität besitzen, jedoch infolge geringer Temperaturbeständigkeit, ungenügender Asphaltfreiheit und Neigung zu Asphaltneubildung Schwierigkeiten in der Verwendung bereiten<sup>1)</sup>. Ein anderer Weg zur Erzeugung von Schmierölen aus Steinkohlenteer besteht in der Kondensation bestimmter Teerprodukte mit Äthylen unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid. So ist z. B. die Alkylierung des Naphthalins, die zu viscosen Ölen führt, Gegenstand mehrerer Patentschriften<sup>2)</sup>. Unter anderem konnte C. Wulff zeigen, daß zur Ausführung der Reaktion an Stelle von wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  rückgewinnbares Borfluorid verwendet werden kann, mit dem Erfolg, daß dieses längst nicht so stark abbauend und kondensierend wirkt. Um die Bildung und die Eigenschaften solcher Öle festzustellen, wurden zunächst entsprechende Versuche mit Naphthalin ausgeführt und diese dann weiterhin auf Tetralin und ein zwischen 200 und 300° siedendes Steinkohlenteeröl ausgedehnt.

### Darstellung der synthetischen Schmieröle.

Die Ausführung der Alkylierung geschah in einem liegenden 2-Liter-Hochdruckautoklav mit Propellerrührwerk. Die benutzten Rohstoffe bestanden aus technischem Naphthalin und Tetralin sowie einem Steinkohlenteeröl, dem zuvor die basischen und sauren Körper und durch Fällen mit Normalbenzin die asphaltischen Anteile entzogen worden waren. Das verwendete Äthylen war 96%ig (Gehalt an Olefinen). Es wurden jeweils 300 g der Substanz mit 5% wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  in den Autoklav gebracht und Äthylen bis zu einem Anfangsdruck von etwa 60 atü aufgepreßt. Die Anheizgeschwindigkeit be-

trug etwa 5° in der Minute. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Abb. 1 zeigt außerdem den Verlauf der Druck-Temperaturkurve für Naphthalin und Tetralin. Im Falle des Naphthalins setzte die

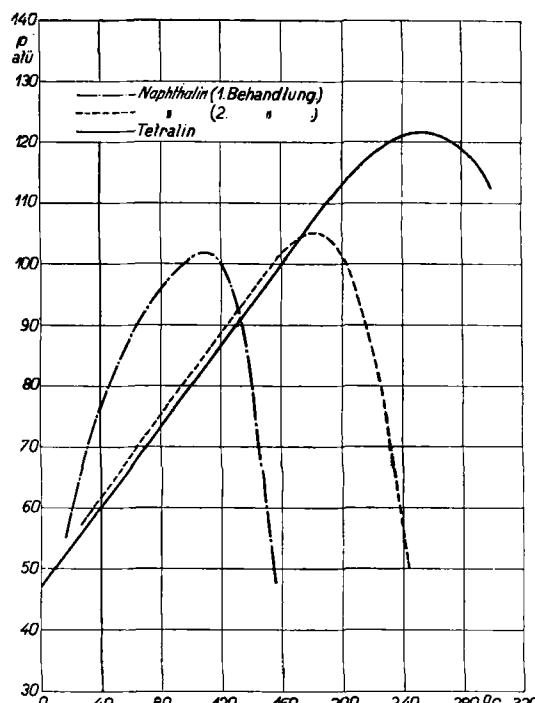


Abb. 1. Verlauf der Druck-Temperaturkurven bei Behandlung mit Äthylen.

Reaktion schon unter 100°, deutlich sichtbar bereits bei 100—110° ein; im Verlauf des einviertelstündigen weiteren Erhitzen bis auf 190° fiel der Druck schnell und ständig bis auf etwa 5 atü, um sich beim Abkühlen noch weiter zu verringern. Beim nochmaligen Behandeln mit Äthylen ging der Druck merkbar erst bei 180—190° zu-

Tabelle 1. Einwirkung von Äthylen auf Naphthalin, Tetralin und Steinkohlenteeröl.

|                      | An-gewandte Menge in g | Anfangsdruck des Äthylen in atü bei 20° C | Reaktions-temperatur ° C | Maximal-temperatur ° C | Maximal-druck atü | Erhitzungs-dauer h | End-druck atü bei 20° C | Rohprodukt-ausbeute in g | Bemer-kung |
|----------------------|------------------------|---|--------------------------|------------------------|-------------------|--------------------|-------------------------|--------------------------|------------|
| Naphthalin . . . . . | 300                    | 58  | ~ 100                    | 190                    | 102               | 0,5                | 1                       | —                        | *)         |
|                      | —                      | 58  | ~ 180                    | 250                    | 105               | 2                  | 1                       | 645                      |            |
| Tetralin . . . . .   | 300                    | 49  | ~ 250                    | 305                    | 122               | 6                  | 7                       | 436                      |            |
| Steinkohlenteeröl .  | 350                    | 54  | ~ 290                    | 300                    | 195               | 6                  | 40                      | —                        | *)         |
|                      | —                      | 58  | ~ 310                    | 330                    | 210               | 3,0                | 6                       | 464                      | *)         |

\*) Bei zweimaligem Aufpressen von Äthylen.