

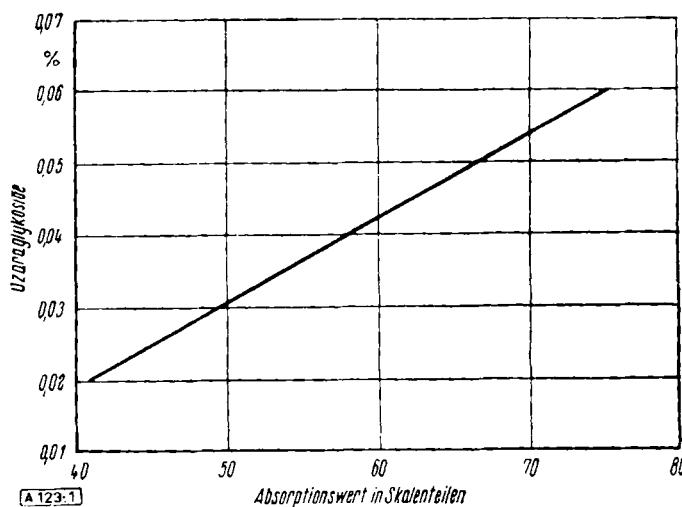
kolorimetrischen oder photometrischen Bestimmung geeignet sind. Darüber soll später berichtet werden.

Versuche

Folgendes Verfahren zur quantitativen Bestimmung der wirksamen Bestandteile von Uzara hat sich am besten bewährt. Als Reagenzien werden verwendet: 1. 0,5%ige Lösung von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol in 96%igem Äthanol, 2. 10%ige Lösung von KOH in 45%igem Äthanol. Beide Lösungen werden stets frisch angesetzt.

7,5 ml einer 0,02–0,07%igen Lösung des Uzaraglykosids in 45%igem Äthanol werden in einem Reagenzglas mit 15 ml der Chlordinitrobenzol-Lösung versetzt. In einem zweiten Reagenzglas werden 7,5 ml 45%igen Äthanols in gleicher Weise mit 15 ml der Chlordinitrobenzol-Lösung gut vermischt. Jetzt gibt man mit einem Schuß gleichzeitig in beide Gläser je 6 ml KOH-Lösung und mißt sofort im Becherglas-Kolorimeter abwechselnd beide Lösungen. Während die alkalische Chlordinitrobenzol-Lösung langsam von farblos nach gelb umschlägt, geht der Versuchsansatz über rot und blauviolett rasch in ein reines Blau über; diese blaue Farbe, welche allein maßgebend für die Messung ist, hält sich etwa 20 sec, dann schlägt sie über blaugrün in grün um.

Bei der Messung selbst wird wie folgt verfahren. Nach Anschluß des Kolorimeters an die Steckdose wird so lange gewartet, bis einigermaßen konstante Zeigereinstellung eingetreten ist. Darauf wird nach Einsetzen der Vergleichslösung der Zeiger auf Skalenteil 100 eingestellt; nach Herausnahme des Glases wird der „Leerwert“ abgelesen. Nun setzt man die Versuchslösung ein und liest den Zeigerausschlag als „Skalenwert“ ab. Diese Messungen müssen wegen der im allgemeinen unvermeidlichen Stromschwankungen in kurzen Abständen mehrmals wiederholt werden, solange die Blaufärbung des Versuchsansatzes besteht. Die Differenz zwischen „Skalenwert“ und „Leerwert“ ergibt den



[A 123:1]

„Absorptionswert“. Nach Prüfung von Lösungen der drei Uzarglykoside verschiedener Konzentration ergab sich die Eichkurve, aus der bei unbekannten Lösungen auf Grund des gefundenen Absorptionswertes die gesuchte Konzentration abgelesen werden kann. Im Uzaron, dem nach einem besonderen Verfahren aus der Uzara-Droge gewonnenen Extrakt, ist das Verhältnis von Uzarin zu Uzardin + Uzaren nach Gürber wie 2:3. Daraus folgt ein mittlerer Gehalt von 42% Uzarglykoside im Uzaron⁵⁾.

Die Prüfung verschiedener Chargen von Uzaron aus den Jahren 1939 bis 1947 ergab Konstanz des Gehalts an wirksamen Uzara-Glykosiden.

Herrn H. Schaefer, dem Leiter des Uzara-Werkes, danke ich für liebenswürdige Unterstützung.

Eingeg. am 21. Juni 1948. [A 123]

⁵⁾ Caubach, Chem. Abstr. 41, 7054 [1947].

Übermoleküle

Von Prof. Dr. K. L. WOLF und Dr. R. WOLFF, Kirchheimbolanden/Rheinpfalz

- I. Übermoleköl, Moleköl-Verbindung und Assoziation.
- II. a) Bildung einheitlicher Übermoleküle
- b) Bildung von Übermoleköl-Ketten (Kettenassoziation)
- c) Bildung von Übermolekülen aus verschiedenenartigen Molekülen (Moleköl-Verbindungen)
- d) Weitere Verfahren zur Bestimmung des Grades der Übermolekölbildung
- III. Die Bindungskräfte
- IV. Bedingungen der Übermolekölbildung
- V. Intramolekulare Assoziation

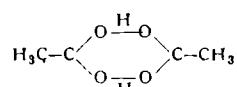
Es war stets ein Lieblingsgedanke von Hans Meerwein, daß Additionsverbindungen von valenzmäßig in sich abgesättigten Molekülen als Zwischenprodukt im Ablauf von (Nichtionen-)Reaktionen eine vorzügliche Bedeutung zukomme. Als die beginnende Dipolforschung Ende der 20er-Jahre der Untersuchung solcher Additionsverbindungen in theoretischer und experimenteller Hinsicht neue Gesichtspunkte und exakte Hilfsmittel bot, war es nicht zuletzt das fast tägliche Gespräch mit H. Meerwein, das den einen von uns veranlaßte, sich vom Standpunkt der neuen Erkenntnisse über die Dipolnatur der organischen Moleküle aus einer genaueren Behandlung dieses Problems zu wenden. Nachdem in vorbereitenden Untersuchungen^{1), 2)} die nötige Basis gefunden war, wurde auf Grund von Hinweisen Meerweins über auffällige Erscheinungen bei der Bildung der Monoalkoholate und Hydrate der Aldehyde und Ketone zunächst das Verhalten von Aldehyden und Ketonen in Alkoholen untersucht. Dabei zeigte sich alsbald, daß eine scheinbar so einfache Reaktion wie die Bildung von Halbacetalen in alkoholischen Lösungen von Aldehyden auf Grund eines offenbar recht komplexen Verhaltens der Alkohole keineswegs dem primitiven bimolekularen Reaktionstypus angehört³⁾. Diesbezügliche Beobachtungen führten zu einer langjährigen und weitläufigen Beschäftigung mit der Übermolekölbildung, zunächst zwischen gleichartigen und dann auch zwischen verschiedenenartigen Molekülen. Da diese Untersuchungen jetzt in den wesentlichen Punkten als in erster Stufe abgeschlossen gelten können, mag der 70. Geburtstag Meerweins berechtigten Anlaß geben, über das Ergebnis dieser Untersuchungen von Grad, Art und Festigkeit organischer Übermoleküle und deren innermolekulares Analogon (die intramolekulare Assoziation) abschließend zu berichten.

I.

Übermoleköl, Moleköl-Verbindung und Assoziation

Übermoleküle sind durch Vereinigung zweier oder mehrerer hauptvalenzmäßig abgesättigter Moleküle gebildete „kinetische“ Einheiten höherer Organisation. Sind die molekularen Bausteine

solcher Übermoleküle verschiedener Art, so spricht man von ihnen auch als von Moleköl-Verbindungen; sind sie gleichartig, so bezeichnet man das Zusammentreten zu Übermolekülen auch als Assoziation. Der Zusammenschluß der Moleküle im übermolekularen Verband geschieht grundsätzlich durch zwischenmolekulare Kräfte („Nebenvalenzkräfte“); dabei mag sekundär eine Symmetrierung stattfinden, die wir beim Salmiak im Übergang von der Doppelmoleköl des Typus $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$ zum in sich geschlossenen Komplex $\text{NH}_4^+ \text{Cl}^-$, bei der Essigsäure im Übergang von der Doppelmoleköl des Typus $(\text{H}_3\text{C}-\text{COOH})_2$ zu dem in sich ausgeglichenen Komplex



zum Ausdruck kommt⁴⁾. Das Gewicht solcher Übermoleküle ist stets gleich der Summe der Gewichte der im übermolekularen Verband vereinigten Moleküle. Hinsichtlich Grad, Art und Festigkeit des Zusammenschlusses herrscht dagegen eine große Mannigfaltigkeit.

* Speziell in Fällen, in denen – wie bei den Carbonsäuren und Alkoholen – an der Verknüpfung zur Übermoleköl Wasserstoffatome beteiligt sind, ist es Mode geworden, eine eigene Bindung, die „Wasserstoffbindung“, einzuführen. Das mag heuristisch gerechtfertigt sein; grundsätzlich handelt es sich indes auch hier um eine Wirkung der auch sonst auftretenden zwischenmolekularen Kräfte, von denen in diesen Fällen (merkliches, freiliegendes permanentes Dipolmoment) Dipolrichtkräfte den primären Zusammenschluß, Induktionskräfte die Symmetrierung besorgen. Der Umstand, daß die für die Rechnung leichter zu handhabenden Richtkräfte für eine größerenordnungsmäßige Abschätzung der Bindfestigkeit ausreichen und somit Stabilitätsbetrachtungen allein zugrunde gelegt werden können, hat offenbar weithin verdeckt, daß die in den Zahlenwerten für die Bindfestigkeiten nur als Korrekturgrößen auftretenden Induktionskräfte die Symmetrieverhältnisse weitgehend bestimmen.

¹⁾ K. L. Wolf, Z. physikal. Chem. (B) 2, 39 [1929].

²⁾ H. Meerwein u. W. Burneleit, Ber. dtsch. Chem. Ges. 61, 1840 [1928].

³⁾ K. L. Wolf u. W. Herold, Z. physik. Chem. (B) 12, 165 [1931]; W. Herold u. O. Grabowsky, ebenda (B) 28, 290 [1935]; I. Gauditz, ebenda (B) 48, 228 [1941].