

2.7 g (80% d.Th.) zurückläßt. Aus Alkohol kurze prismatische Nadeln, ziemlich wenig löslich in heißem Wasser. Nach 2-maligem UmkrySTALLISIEREN zeigt die Substanz mit Natriumcarbonat + Chloroform nur noch einen rasch vergänglichen, rötlichen Hauch. Geschmack intensiv bitter. Verlust (Präp. aus Alkohol) bei 100°, meist bei 20°, 16%; keine Wiederaufnahme. Schmp. der getrockneten Verbindung 167–168°.

$[C_{25}H_{21}O_2NAs]Br$ (522.2) Ber. C 57.44 H 4.19 Gef. C 57.56 H 4.18 (getr. Präp.).

Mit n NaOH + Chloroform blaßrote Färbung des Chloroforms (möglicherweise von Spuren der *p*-Nitro-Verbindung herrührend).

o-Nitro-benzyl-triphenyl-arsoniumchlorid: Es zeigt sich bei der Reaktion eine äußerst kräftige sterische Hinderung, viel stärker als bei den entsprechenden Phosphonium-Verbindungen.

0.5 g *o*-Nitro-benzylchlorid und 0.5 g Triphenylarsin hält man 18 Stdn. bei 100°, dann 6 Tage bei 20°; Äther fällt danach etwa 30 mg (fast 4% d.Th.). Aus sehr wenig Alkohol gerade abgeschnittene Prismen und Täfelchen vom Schmp. 135°. Mit Natriumcarbonat + Chloroform prachtvoll tiefviolett; die Farbe des Chloroforms verblaßt nach wenigen Sek. – rascher als die der entsprechenden Phosphonium-Verbindung –, kehrt nach dem Schütteln aber wieder zurück. Die Krystalle zeigen beim Übergießen mit 2*n* Na_2CO_3 , weder Farberscheinung noch Pseudomorphose; mit 2*n* NaOH werden sie pseudomorph tiefviolett.

Erhitzt man die Komponenten bei höherer Temperatur, so tritt u. U. eine heftige Reaktion unter Gasentwicklung und starker Bräunung ein.

55. Karl Freudenberg und Friedrich Cramer: Über die Schardinger-Dextreine aus Stärke.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität und dem Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg.]

(Eingegangen am 18. Februar 1950.)

Die Schardinger-Dextreine sind cyclische Glucane. α -Dextrin hat 6, β -Dextrin 7, γ -Dextrin 8 Ringglieder; s- und r-Dextrin sind Addukte von α - bzw. β -Dextrin mit höheren Alkoholen. Der Unterschied in dem optischen Drehungsvermögen zwischen den Cycloglucanen und der Amylose beruht auf der Konstellation der Glucaneinheit, die bei den Cycloglucanen bestimmte Wannenformen einnehmen muß.

Nachdem das α - und β -Dextrin als ringförmige Oligosaccharide der Maltosereihe erkannt waren¹⁾, mußte die Frage beantwortet werden, in welchem Zusammenhang das schön krySTALLISIERENDE γ -Dextrin, das uns bei der Bearbeitung der anderen Dextreine begegnet war²⁾, mit den übrigen Dextrinen steht³⁾. Zunächst zeigte sich nach erneuter Reinigung, daß auch das γ -Dextrin ein Polyglucan ist, und es war zu fragen, ob es ein Ringhomologes des α - und β -Dextrins ist oder sich von diesen durch einen seitlich angehängten Glucoserest unterscheidet.

Mit Perjodsäure liefert γ -Dextrin ebensowenig wie α - und β -Dextrin Ameisensäure; es ist daher als Ringhomologes der anderen Dextreine anzusehen.

¹⁾ K. Freudenberg u. M. Meyer-Delius, B. 71, 1596 [1938].

²⁾ K. Freudenberg u. R. Jacobi, A. 518, 102 [1935]; K. Freudenberg, E. Planckenhorn u. H. Knauber, A. 558, 1 [1941].

³⁾ K. Freudenberg u. F. Cramer, Ztschr. Naturforsch. 3b, 464 [1948].

Dazu paßt, daß die optische Drehung von α - über β - und γ -Dextrin zur Amylose ansteigt. Das Nitrat läßt sich mit Distickstoffpentoxyd in Acetonitril kry stallinisch gewinnen. Sein Molekulargewicht wurde bei verschiedenen Konzentrationsen nach G. Barger durch isotherme Destillation gemessen und auf $c=0$ extrapoliert; es entspricht dem Nitrat eines Oktaglucans. Die von W. Borchert am freien Dextrin ausgeführte röntgenographische Bestimmung⁴⁾ führte gleichfalls zur Formel des Oktaglucans ($C_6H_{10}O_5)_8$ (Abbildung. 1).

In Übereinstimmung mit amerikanischen Autoren⁵⁾ war durch kryoskopische Messung der Methyläther in Cyclohexanol das α - und β -Dextrin als Hexa- und Heptaglucan erkannt³⁾. Die 3 Dextrine bilden also eine polymerhomologe Reihe von Ringen, deren Grenzfall ein unendlich großer Ring wäre, der einem gestreckt gedachten Fadenmolekül der Amylose gleichkäme. Man könnte daher erwarten, daß die 3 Dextrine und die Amylose dieselbe optische Drehung besäßen. Das ist aber, wie die Tafel 1 zeigt, nicht der Fall.

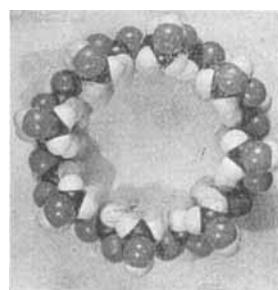


Abbildung. 1. Modell des Oktaglucans.

Tafel 1. Spezifische Drehungen von α -, β - und γ -Dextrin und Amylose.

Verbindung	freie Substanz	Nitrat in Chloroform	Stickstoffgehalt des Nitrats
α -Dextrin	+149.0 (± 1)	+78° (± 5)	14.2 % (ber. 14.1)
β -Dextrin	+158.8 (± 1)	+94° (± 5)	13.2 % ..
γ -Dextrin	+170.0 (± 2)	+98° (± 5)	12.7 % ..
Amylose	+195.0		

Die Drehung eines hypothetischen Cyclopentaglucans in Wasser kann durch Extrapolation auf +134 bis +142° geschätzt werden (molekulare Drehung der Glucaneinheit +217 bis +230°). Die molekulare Drehung der Glucoseeinheit in der Amylose beträgt +316°. Der Unterschied röhrt ohne Zweifel daher, daß im Dextrin eine bestimmte Konstellation des Sechsringes der Glucopyranose erzwungen ist, während in der Amylose verschiedene der 8 möglichen Konstellationen im Gleichgewicht vorkommen (s.u.).

Daß die optische Drehung von der Konstellation beeinflußt wird, ist zu erwarten. Wir glauben, daß dieser Effekt zum erstenmal an den Schardinger-Dextrinen angetroffen wird. Wir möchten hier darauf hinweisen, daß der Ausdruck Konstellation 1933 von F. Ebel eingeführt wurde zur Bezeichnung der verschiedenen Gestalten, die ein Molekül dank der freien Drehbarkeit ein-

⁴⁾ W. Borchert, Ztschr. Naturforsch. **3b**, 464 [1948].

⁵⁾ D. French u. R. E. Rundle, Journ. Amer. chem. Soc. **64**, 1651 [1942]; N. S. Gruenhut, M. L. Cushing u. G. V. Caesar, Journ. Amer. chem. Soc. **70**, 425 [1948].

nehmen kann⁶⁾). Dem Ausdruck „Konstellation“ gebührt die Priorität vor „Conformation“ wie dieselbe Erscheinung in der neueren amerikanischen Literatur genannt wird.

Mit Modellen kann man Cycloglucane mit α -1,4-Bindung vom Pentaglucan aufwärts konstruieren. Das Glucosemolekül nimmt dabei streng die Wannenform B 1 an⁷⁾ (s. Abbild. 2), in der die C-O-Bindungen an den C-Atomen 1 und 4

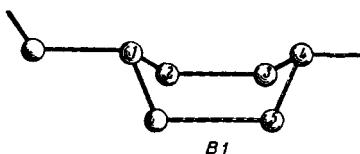


Abbildung 2. Wannenform der Glucose im hypothetischen Cyclopentaglucan.

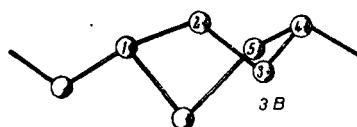


Abbildung 3. Mögliche Wannenform der Glucose in der Amylose.

auf einer Geraden liegen. Maßgebend für die Spannung im Ring ist der Winkel am Sauerstoffatom. Wenn er größer ist als der Winkel des 5-Ecks (108°), so entsteht Spannung; vielleicht ist dies die Ursache für das Fehlen des Cyclopentaglucans unter den Schärdinger-Dextrinen.

Beim Hexaglucan fällt diese Schwierigkeit fort. Hier kann das einzelne Glucosemolekül die Form B 1 streng beibehalten, wenn die 6 Sauerstoffatome, welche die Glucoseeinheiten miteinander verbinden, wie die Kohlenstoffatome im Cyclohexan in 2 Ebenen gelagert sind. Oder, was sehr viel wahrscheinlicher ist, die Form B 1 gibt nach. Dann liegen die C-O-Valenzen an den Kohlenstoffatomen 1 und 4 nicht mehr auf einer Geraden und der Winkel zwischen zwei Glucosen des Cycloglucans kann größer als 108° (Winkel des $-\text{O}-$ und Winkel im 5-Eck) werden, ohne daß Spannung auftritt. Am Modell des Pentamethylenoxydes (Pyranoseringes) kann man sehen, daß die 6 Wannenformen ohne Energieaufwand ineinander übergeführt werden können und daß dazwischen alle Übergangsformen möglich sind.

Somit haben wir uns vorzustellen, daß im α -Dextrin die Einheiten von der strengen B 1-Form um ein Geringes, im β -Dextrin mehr und im γ -Dextrin noch mehr abweichen, und zwar in Richtung auf die 3 B-Form⁷⁾ hin (Abbildung. 3). Da aber das Molekül der Amylose kein gestreckter Faden, sondern geknäuelt ist, wird auch hier die 3 B-Form nicht einheitlich vorkommen.

Bei der Form B 1 bilden die OH-Gruppen an den Kohlenstoffatomen 2 und 3 der Glucose einen Winkel von 120° . Dieser Winkel sollte keine Komplexbildung mit Kupferoxyd-Ammoniak-Lösung erlauben^{7a)}. Im Experiment zeigt sich für die Schärdinger-Dextrine tatsächlich keine Drehungsänderung, die auf Komplexbildung hinwiese. Beim Übergang in die Form 3 B verkleinert sich der Winkel zwischen den OH-Gruppen und beträgt beim β -Dextrin etwa 105° (kein Komplex), beim γ -Dextrin etwa 90° (kein Komplex) und schließlich bei der Amylose (3 B) 60° , wodurch jetzt eine Komplex-Bildung ermöglicht wird.

⁶⁾ F. Ebel, in K. Freudenberg, Stereochemie, S. 533, 825 usw., Leipzig und Wien [1933]. ⁷⁾ Bezeichnung nach R. E. Reeves, Journ. Amer. chem. Soc. 71, 215 [1949].

^{7a)} Vergl. R. E. Reeves, Fußn. 7).

Tafel 2. Spez. Drehung der Glucaneinheit in Ammoniak- und Kupferoxyd-Ammoniak-Lösung.

Verbindung	$[\alpha]_{D35}$ in Ammoniak-Wasser	$[\alpha]_{D35}$ in CuO-NH ₃	Δ
α -Dextrin	+267° (± 10)	+280° (± 10)	13
β -Dextrin	+290° (± 10)	+290° (± 10)	0
γ -Dextrin	+300° (± 10)	+300° (± 10)	0
Amylose ⁸⁾	+375°	-715°	1090

Die Frage der Konstellation ist von Interesse bei der modellmäßigen Darstellung von Polysacchariden. Von der Cellulose her hat man sich daran gewöhnt, auch die Stärkette digonal zu schreiben. Hierfür scheint uns kein Grund vorzuliegen. Die Ergebnisse amerikanischer Autoren beziehen sich nur auf die Alkaliamylose⁹⁾. Die Periode von 9.3 Å lässt sich auch mit einer Kette deuten, in der die Atome 6 auf derselben Seite liegen. Durch leichte Knickung lässt sich ein Abstand von 9.3 Å anschaulich machen. Wir wollen nicht behaupten, daß alle Gruppen 6 auf einer Seite liegen, ebenso wenig wie wir an eine alternierende Anordnung glauben können.

Während in den geordneten Teilen der Cellulose die Sesselform glauhaft gemacht ist, gibt es für die Stärke keine Anzeichen, ob die Sessel- oder Wannenform überwiegt. Gewöhnlich wird in Analogie zur Cellulose eine Sesselform angenommen. Wir halten eine Entscheidung für verfrüht.

Im Gegensatz zu den 6 Wannenformen der Glucose, die am Modell ohne nennenswerten Energieaufwand ineinander übergehen können, sind die beiden Sesselformen des Modells starr und nur mit einer gewissen Arbeitsleistung ineinander oder in eine der Wannenformen überführbar. Beachtenswert ist folgendes: Wenn man ein Kekulé-Modell¹⁰⁾ der Cellulose (Sesselform C 1¹¹⁾) aufhängt und ausschwingen lässt, stellt es sich als flaches Band in die diagonale Anordnung ein.

Neben α -, β - und γ -Dextrin treten regelmäßig in geringer Menge 2 weitere Produkte auf, die wesentlich schwerer löslich sind. Es handelt sich um Addukte der Cycloglucane.

Das eine der beiden, von uns als s-Dextrin bezeichnet, hat als α -Hexamamylose vor 30 Jahren bei H. Pringsheim eine erhebliche Rolle gespielt. P. Karrer fand, daß es eine höhere Verbrennungswärme als α - und β -Dextrin besitzt, und wir konnten feststellen, daß der Kohlenstoffgehalt höher ist, als er einem Glucan zukommt. Wir können jetzt die früher von uns ausgesprochene Vermutung bestätigen, daß es sich um ein Addukt des α -Dextrins handelt, obwohl es sich beliebig oft aus Wasser umkristallisieren lässt.

Mit Wasserdampf lässt sich eine geringe Menge eines teilweise in Wasser löslichen Öles übertreiben, das nach höheren Alkoholen riecht. Aus ihm wurde mit p-Nitro-benzoylchlorid ein Gemisch von Nitrobenzoaten höherer Alkohole erhalten.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation ist α -Dextrin. Sek. Octanol bildet mit α -Dextrin sofort die 6-seitigen Bättchen des s-Dextrins. Auch andere Alkohole und Ketone von ungefähr derselben Molekulargröße vermögen dasselbe.

Das r-Dextrin ist das Addukt aus β -Dextrin mit einem Gemisch höherer Alkohole. s- und r-Dextrin sind demnach als Individuen aus der Literatur zu streichen, ebenso wie ϵ - und δ -Dextrin und α -Hexamamylose.

⁸⁾ R. E. Reeves, Journ. biol. Chem. 154, 49 [1944].

⁹⁾ F. R. Senti u. L. P. Witnauer, Journ. Amer. chem. Soc. 70, 1438 [1948].

¹⁰⁾ Ausführung der Physikal. Werkstätten (Göttingen).

Das künstliche „s-Dextrin“ enthält auf 2 Mol. α -Dextrin 1 Mol. Octanol. Die Nachbildung des τ -Dextrins verhält sich entsprechend. Hier konnte an Einkristallen gezeigt werden, daß durch den Hinzutritt des Octanols die aus 2 Mol. bestehende Elementarzelle des β -Dextrins nicht aufgeweitet wird. Das Octanol schlüpft offenbar zur Hälfte in das eine, zur Hälfte in das andere cylindrische Molekül des β -Dextrins.

Das Addukt von Trichloräthylen an α -Dextrin hat, frisch bereitet, die Zusammensetzung 1 : 1. An der Luft bei Zimmertemperatur aufbewahrt, gibt es in einer Woche nur 10% des Trichloräthylens ab. Bei 60° i. Vak. entsteht ein ziemlich beständiges Addukt von 1 Mol. Trichloräthylen an 2 Mol. α -Dextrin.

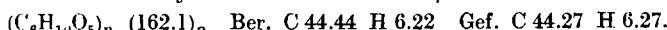
Unlängst hat W. Schlenk¹¹⁾ Addukte von Kohlenwasserstoffen an Harnstoff beschrieben. Um den Kohlenwasserstoff legen sich Harnstoffmoleküle zu einer röhrenartigen Anordnung; bei den Dextrinen sind die hohlen Cylinder bereits vorgebildet, die lipophile Komponente (Trichloräthylen, Octanol und viele andere) fügt sich in die fertige Röhre.

Beschreibung der Versuche.

Wassergehalt der Dextrine.

Verbindung	gef.	pro Glucaneinheit ber.	
α -Dextrin	10.0%	1 H ₂ O	10.0%
β -Dextrin	14.6%	$\frac{3}{2}$ H ₂ O	14.3%
γ -Dextrin	16.9%	2 H ₂ O	18.2%

Analyse des wasserfreien γ -Dextrins.



Oxydation der Dextrine mit Perjodat.

Die angewendeten Reaktionsbedingungen waren im wesentlichen die von A. L. Potter und W. Z. Hassid vorgeschlagenen¹²⁾. Zur Verwendung kam Natrium-metaperjodat, das in Wasser löslich ist; es wurde dargestellt nach A. Hill¹³⁾.

Bei der Oxydation wurde ein 2½-facher Überschuß an Perjodat benutzt. Die Reaktionslösungen, die auf 2° gehalten wurden, waren in bezug auf Dextrin 0.01 molar. Die Reaktion wurde durch Abpipettieren und Austitrieren von Proben 48 Stdn. verfolgt. Sie war nach 24 Stdn. beendet, danach wurde bei Testmessungen keine weitere Ameisensäure mehr gebildet. Die Ameisensäure wurde mit $n/100$ NaOH und Phenolphthalein als Indicator titriert, nachdem das überschüss. Perjodat durch Zusatz von Glykol zerstört worden war. Geringe Blindwerte wurden abgezogen. Die Methode ist in dieser Form jedoch praktisch blindwertfrei. Die Genauigkeit beträgt +3 bis -1%, bez. auf Millimol freigemachte Ameisensäure. Die Einwaagen lagen zwischen 0.1 und 0.6 g. Aus keinem der drei Dextrine wurde Ameisensäure gebildet.

Methyläther: Die Darstellung erfolgte nach K. Freudenberg und M. Meyer-Delius¹⁾.

Einkristalle des Methyläthers des β -Dextrins wurden folgendermaßen erzeugt: Das Minimum der Löslichkeit in Wasser liegt etwa bei 80°. Eine Lösung, die bei 80° nicht ganz gesättigt ist, wird in einer fast ganz zugedeckten Schale bei 80° aufbewahrt. Nach einer Woche haben sich schöne Krystalle abgeschieden.

¹¹⁾ A. 565, 204 [1950].

¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 70, 3488 [1948].

¹³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 50, 2679 [1928].

1 g α -Dextrin-methyläther wurde in 30 g Amylalkohol gelöst. Nach 2–3 Monaten war das Lösungsmittel weitgehend eingedunstet; es hatten sich schöne Einkristalle abgeschieden.

Salpetersäureester: 1 g entwässertes α -Dextrin wird bei -20° zu einem Überschuß von Distickstoffpentoxyd, gelöst in Acetonitril, gegeben. Zunächst hält man die Mischung bei -20° und läßt dann langsam auf 0° steigen. Dann gießt man in Eiswasser und krystallisiert aus einem Gemisch von Eisessig und Essigester um. Lange, gut ausgebildete Nadeln.



Bei γ -Dextrin wurden nur 12.66% N erreicht, bei Amylopektin 13.4, bei Nitrocellulose 13.9% N.

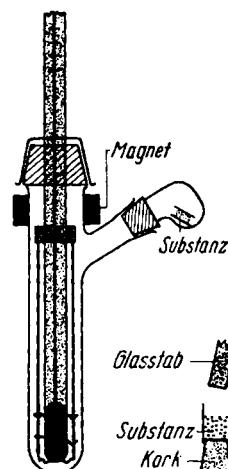
Auch aromatische Stoffe lassen sich auf diesem Wege nitrieren.

Molekulargewichtsbestimmungen.

a) Kryoskopisch: Die kryoskopischen Messungen wurden in Cyclohexanol ausgeführt. Dieser Stoff hat eine molekulare Gefrierpunktserniedrigung von 38.5° , die damit fast ebenso groß ist wie die des Camphers. Da bei hat Cyclohexanol den Schmelzpunkt 24° , so daß man die Messungen gut in einem Thermostaten und mit einem genauen Beckmann-Thermometer vornehmen kann. Kryoskopische Messungen in Cyclohexanol wurden bisher von E. Schreiner und O. Frivold¹⁴⁾ und von J. Lange¹⁵⁾ an anorganischen Stoffen ausgeführt. Das für die Zwecke der Kryoskopie zu verwendende Cyclohexanol muß sehr sorgfältig gereinigt und von Wasserspuren befreit werden. Zu diesem Zweck wird es sorgfältig destilliert, dann mehrere Wochen über Calciumoxyd auf 90° erwärmt und anschließend noch einmal i. Vak. an einer Kolonne fraktioniert. Der Schmelzpunkt dieses Präparates liegt über 24° ; es ist sehr hygrokopisch. Da 1 mg Wasser in 10 g Cyclohexanol bereits eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.2° bewirkt, muß unter strengem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit gearbeitet werden. Die verwendete Apparatur ähnelt einer von F. Klages angegebenen Ausführung¹⁶⁾ und ist in der Abbild. 4 dargestellt.

Die Substanz wird in ein einseitig mit einem kleinen Kork verschlossenes kurzes Glasrohr mit einem Glasstab eingeschmolzen und so eingewogen. Das Röhrchen mit Substanz wird noch einmal scharf getrocknet und dann nach Abziehen des Korken in den seitlichen Ansatz des Meßgefäßes gebracht. Nun wartet man, bis der Schmelzpunkt des Cyclohexanols konstant geworden ist, was meist 2 Tage dauert. Wenn sich danach ein volliger Feuchtigkeitsausgleich innerhalb des Meßgefäßes eingestellt hat, kippt man den Schliffansatz, so daß das Röhrchen hinabgleitet, und löst die Substanz durch kräftiges Rühren.

Während des Meßvorganges, also während des Auskristallisierens der Schmelze, dürfte theoretisch keinerlei Wärmeabgabe an die Umgebung stattfinden. Deshalb befindet sich die Apparatur in einem Thermostaten, der 0.5° unter den jeweiligen Schmelzpunkt der Lösung eingestellt ist. Außerdem steht die ganze Apparatur im thermokonstanten Raum bei 20° . Unter diesen Bedingungen wird nur eine geringe Wärmemenge aus dem Meßgefäß abgeführt. Beim Rühren, das in regelmäßigen Abständen geschieht, wird während des Messens Reibungswärme frei, so daß dem System ein geringer Wärmebetrag zugeführt wird. Man kann nun mit F. M. Raoult eine „Konvergenztemperatur“¹⁷⁾ definieren, der das System bei gleichzeitigem Rühren und schwacher Wärmeableitung zustrebt.



Abbild. 4. Apparatur zur Kryoskopie in Cyclohexanol.

¹⁴⁾ Ztschr. physik. Chem. **124**, 1 [1926].

¹⁵⁾ Ztschr. physik. Chem. [A], **161**, 80 [1932].

¹⁶⁾ A. **541**, 25 [1939].

¹⁷⁾ Ztschr. physik. Chem. **27**, 621 [1898].

Die Konvergenztemperatur liegt aus den angeführten Gründen einige Zehntelgrade über der Badtemperatur. Konvergenztemperatur und Gefriertemperatur sollten bei genauer Messung zusammenfallen.

Praktisch geht man so vor: Man läßt die Lösung um 0.2 Grad unter den erwarteten Gefrierpunkt unterkühlen. Dabei werden an den Außenwänden nur einzelne Krystallisationszentren sichtbar. Dann erst beginnt man den magnetischen Rührer in regelmäßigen Abständen zu betätigen, wobei die Krystallisation sich rasch ausbreitet. Das Freiwerden der Schmelzwärme bedingt ein Ansteigen des Thermometers, das auf seinem Maximum abgelesen wird.

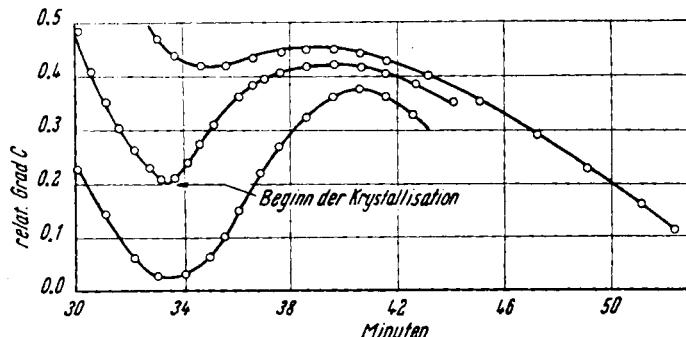
Durch Wärmeableitung und Unterkühlung entstehen Wärmeverluste, die die Gefrierpunktserniedrigung zu hoch erscheinen lassen. Wenn beim Auskristallisieren eine große Schmelzwärme frei wird, wie etwa beim Wasser, treten die Wärmeverluste dagegen zurück. Cyclohexanol hat aber nur eine Schmelzwärme von 4 cal, hier muß daher die Ableitung der Wärme nach dem Aufheben der Unterkühlung berücksichtigt werden. Gleichzeitig ist zu berücksichtigen, daß sich beim Erstarren zunächst reines Cyclohexanol ausscheidet, wodurch die Lösung ein wenig konzentrierter wird. Man mißt hierdurch ebenfalls ein zu großes ΔT , das um so stärker vom geforderten Wert abweicht, je größer die Unterkühlung ist. Zur Eliminierung dieser Fehlerquellen bei Präzisionsmessungen ist von Raoult eine verhältnismäßig einfache Formel angegeben worden¹⁸⁾:

$$\Delta T = \Delta T_{\text{abgelesen}} \cdot \left(1 - \frac{C_{\text{Gefäß}}}{C_{\text{Lösungsm.}}} \cdot \frac{L}{U} \right),$$

worin C die Wärmekapazität, L die Schmelzwärme des Lösungsmittels und U die Unterkühlung bedeuten. Für die verwendete Apparatur und Cyclohexanol lautet dann die Gleichung:

$$\Delta T = \Delta T_{\text{abgelesen}} \cdot (1 - 0.5 \cdot U).$$

Daraus geht hervor, daß die Abweichung um so kleiner wird, je geringer man die Unterkühlung werden läßt.



Abbild. 5. Abhängigkeit der abgelesenen Gefriertemperatur von der Unterkühlung.

Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurde immer eine Unterkühlung von 0.2° gewählt. Bei dieser Unterkühlung krystallisiert die Lösung am raschesten aus.

Die Testmessungen wurden mit Oktamethyl-cellulose durchgeführt und stimmten sehr genau:

Ber. Mol.-Gew. 454 Gef. Mol.-Gew. 448, 454, 440.

Es wurden nun die Mol.-Gewichte der Methyläther der Schardinger-Dextrine α und β gemessen.

¹⁸⁾ Ztschr. physik. Chem. 27, 648 [1898].

Methyl- α -Dextrin	
Konzentrat.%	Mol.-Gew.
2.04	1008
2.08	1021
2.60	1003
3.28	910
3.88	865

Methyl- β -Dextrin	
Konzentrat.%	Mol.-Gew.
2.61	1217
2.70	1197
3.35	1170
3.79	1160
4.87	995

Die erhaltenen Werte zeigen eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit, die in Abbild. 6 wiedergegeben ist.

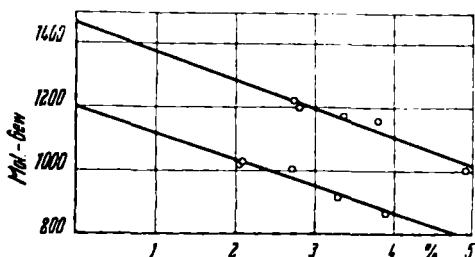


Abbildung. 6. Konzentrations-Abhängigkeit des gef. Mol.-Gew. der methylierten Schardinger- α - u. β -Dextrine.

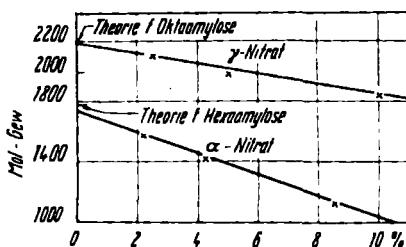


Abbildung. 7. Konzentrations-Abhängigkeit des Mol.-Gew. der Dextrin-nitrates nach d. Methode von Barger.

Bei der Extrapolation auf die Konzentration 0 ergeben sich folgende Werte für die tatsächlichen Molekulargewichte:

α -Dextrin-methyläther 1193 Ber. für Hexaglucan 1224

β -Dextrin-methyläther 1462 Ber. für Heptaglucan 1430.

Die Abweichung vom normalen osmotischen Verhalten bei endlicher Konzentration liegt in der gleichen Richtung wie bei anderen hochmolekularen Stoffen, ist jedoch nicht so extrem.

Aus den kryoskopischen Messungen ergibt sich, daß α -Dextrin aus 6 Glucose-Einheiten und β -Dextrin aus 7 Glucose-Einheiten besteht.

b) Nach der Methode von G. Barger¹⁹⁾: Das Mol.-Gew. des γ -Dextrins wurde an dessen Nitrat nach der Methode von Barger in der Ausführung nach Pregl-Roth gemessen²⁰⁾. Bei diesem Verfahren werden Tröpfchen der zu untersuchenden Lösung mit Tropfen bekannten Dampfdrückes in Capillaren eingeschmolzen und die Größenänderungen der Tropfen beobachtet. Als Lösungsmittel diente Essigester, dessen Dampfdruck es gestattet, die Ableitung nach etwa 6 Std. vorzunehmen. Zur Ausschaltung der Abweichung bei endlicher Verdünnung wurde bei drei verschiedenen Konzentrationen gemessen und auf die Konzentration 0 extrapoliert. Die Darstellung des γ -Dextrin-nitrates ist auf Seite 301 beschrieben. Das verwendete Präparat konnte nur auf einen Stickstoffgehalt von 12.66% gebracht werden. Das entspricht einem Cyclosaccharid mit 2.5 Nitrogruppen pro Glucose. Bei Annahme einer Cyclooktaamylose (= Cyclooktaglucan) berechnet sich daraus das Mol.-Gewicht zu 2195. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbild. 7 niedergelegt. Danach führt die Extrapolation auf die Konzentration 0 zu dem Wert 2180, der mit dem berechneten Wert 2195 gut übereinstimmt.

Wie die Abbildung zeigt, wird bei endlichen Konzentrationen ein zu niedriger Wert für das Mol.-Gew. gefunden. Das gleiche Verhalten zeigten die Methyläther bei den vorher geschilderten Untersuchungen.

¹⁹⁾ Journ. chem. Soc. London 85, 286 [1904].

²⁰⁾ Pregl-Roth, Mikroanalyse, Wien 1947, S. 297.

Gruenhut und Mitarbb. haben die Molekulargewichte von α - und β -Nitrat ebenfalls nach der Methode von Barger bestimmt²¹⁾. Merkwürdigerweise finden die Autoren jedoch ein steigendes Mol.-Gewicht mit steigender Konzentration. Die Extrapolation auf 0 ist trotzdem die gleiche wie bei uns. Die andersartige Konzentrations-Abhängigkeit ist insofern besonders merkwürdig, als offenbar hier wie dort unter den gleichen Bedingungen gearbeitet wurde²²⁾.

Aus unseren Messungen geht hervor, daß γ -Dextrin ein Cyclooktaglucan ist.

Über die röntgenographischen Messungen wird Herr W. Borchert an anderer Stelle berichten; sie stimmen mit unseren Ergebnissen überein.

56. Richard Kuhn, Friedrich Zilliken und Heinrich Trischmann: 2-Oxy-4-aminomethyl-benzoësäure; Synthese, Umsetzung mit Redukton und Einwirkung auf aviäre Tuberkelbazillen.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg,
Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 20. Februar 1950.)

Durch katalytische Hydrierung von 4-Cyan-salicylsäure wurde 2-Oxy-4-aminomethyl-benzoësäure (Pamsa) gewonnen. Pamsa hemmt die Atmung und unterdrückt das Wachstum (totale Hemmung) von Tuberkelbazillen in der gleichen Größenordnung wie die bekannte 2-Oxy-4-amino-benzoësäure (Pas), doch wird die Hemmung durch 4-Amino-benzoësäure (Paba) nicht aufgehoben. Pamsa und Pas geben mit Redukton krystallisierende Kondensationsprodukte. Von diesen erleidet nur die Pas-, nicht aber die Pamsa-Verbindung beim Erhitzen mit Paba in wäßriger Lösung eine „trans-Schiffisierung“ zum orangefarbenen, grün-gelb-fluoreszierenden Paba-Redukton-Kondensationsprodukt von O’Meara.

Es gibt Beobachtungen, die darauf deuten, daß der Stoffwechsel von Tuberkelbazillen unter gut aeroben Bedingungen (in Oberflächenkulturen) ein anderer ist als bei weniger guter Sauerstoffversorgung (in Tiefenkulturen). Dieser Unterschied verdient bei der Prüfung von Verbindungen auf tuberkulostatische Wirkung Beachtung. H. Erlenmeyer, H. Noll und E. Sorkin¹⁾ fanden, daß 2-[*p*-Amino-phenyl]-thiazol auch in Gegenwart von Serum Oberflächenkulturen von Tuberkelbazillen hemmt, während Tiefenkulturen durch die gleichen Mengen dieses Thiazols nicht beeinflußt werden. Bei 14 weiteren Verbindungen, die daraufhin geprüft wurden, ergab sich, daß für totale Hemmung in Oberflächenkulturen nach Lockemann eine Konzentration von 1 : 10000 bis 1 : 10000000 (Mol/l) ausreichend war, während in Tiefenkulturen nach Kirchner dieselben Stoffe erst in einer Konzentration von 1 : 1000 (Mol/l) völlig hemmten.

Auf dem Gebiete der Sulfonamide ist im Marfanil²⁾, dem salzauren Salz des *p*-Aminomethyl-benzolsulfonamids (I) durch G. Domagk³⁾ eine Verbindung bekannt geworden, die eine „geradezu spezifische Wirkung gegenüber

²¹⁾ N. S. Gruenhut, M. L. Cushing u. G. V. Caesar, Journ. Amer. chem. Soc. **70**, 424 [1948]. ²²⁾ Privatmitteil. von Mrs. N. S. Gruenhut.

¹⁾ Helv. chim. Acta **32**, 1674 [1949]. ²⁾ M. Klarer, Klin. Wschr. **20**, 1250 [1941].

³⁾ Les Prix Nobel en 1947, S. 146.