

126. Friedrich Cramer: Über Einschlußverbindungen, I. Mitteil.: Additionsverbindungen der Cycloamylosen

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]
(Eingegangen am 10. Juli 1951)

Es wurden Einschlußverbindungen von β -Dextrin (= Cyclohepta-amylose) und Desoxycholsäure dargestellt, insbesondere solche mit leicht polarisierbaren und gefärbten Molekülen. Dabei zeigten sich charakteristische Veränderungen der Eigenschaften der eingeschlossenen Moleküle im Sinne einer Lockerung der Elektronensysteme. Die Cyclodextrine bilden auch in Lösung Einschlußverbindungen.

Die Schardinger-Dextreine bilden mit zahlreichen organischen Verbindungen sehr beständige Additionsverbindungen, die als Einschlußverbindungen erkannt wurden¹⁾. Besonders leicht werden Einschlußverbindungen mit lipophilen Molekülen gebildet, die Zahl der herstellbaren Additionsverbindungen ist jedoch äußerst mannigfaltig²⁾. Man erhält sie

- 1.) durch allmähliches Abkühlen einer heiß-gesättigten wäßrigen Lösung des Dextrins und der einzuschließenden Komponente,
- 2.) indem man eine gesättigte wäßrige Lösung des Dextrins mit der in Wasser nicht löslichen, flüssigen Einschlußkomponente durchschüttelt,

3.) durch vorsichtiges Fällen einer wäßrigen Dextrin-Lösung mit einer methanolischen oder acetonischen Lösung der Einschlußkomponente, wobei allerdings auch wechselnde Mengen Methanol bzw. Aceton eingeschlossen werden.

Wenn es die Löslichkeitsverhältnisse gestatten, sind die Wege 1. und 2. vorzuziehen.

In der hier mitgeteilten Untersuchung wurden u.a. Einschlußverbindungen von β -Dextrin (Cycloheptaglucan) und Desoxycholsäure mit leicht polarisierbaren, gefärbten Molekülen hergestellt³⁾. Dabei zeigte sich, daß charakteristische Farbänderungen der eingeschlossenen Moleküle auftreten, die auf eine Lockerung der Elektronensysteme hindeuten.

In Untersuchungen von G. Scheibe⁴⁾ sowie von Th. Förster⁵⁾ ist gezeigt worden, daß bei der Bildung von der Waalscher Additionsverbindungen Verschiebungen der Absorptionsmaxima nach längeren Wellen auftreten können. In den mehrseitig umschlossenen Hohlräumen der Einschlußverbindungen ist die Einwirkung auf die Elektronensysteme besonders stark. Die dort herrschenden Feldkräfte sind offenbar so groß, daß Wirkungen auftreten, die denen in alkalischem Medium vergleichbar sind. *p*-Nitro-phenol wird aus neutraler wäßriger Lösung in der gelben „*aci*-Form“ eingeschlossen. Den Zustand hoher Elektronendichte in einem solchen Molekülhohlraum könnte man also in ganz weit gefaßtem Sinne als „alkalisch“ bezeichnen. So hat Sobotka⁶⁾ schon 1932 gefunden, daß enolisierbare Verbindungen in Choleinsäuren praktisch vollständig enolisiert sind.

¹⁾ K. Freudenberg u. F. Cramer, B. 83, 296 [1950].

²⁾ D. French, M. L. Levine, J. H. Pazur u. E. Norberg, Journ. Amer. chem. Soc. 71, 353 [1949]. ³⁾ Vergl. vorläufig. Mitteil.: F. Cramer, Naturwiss. 38, 188 [1951].

⁴⁾ G. Scheibe u. D. Brück, Ztschr. Elektrochem. 54, 403 [1950].

⁵⁾ Ztschr. Elektrochem. 45, 548 [1939], 54, 42 [1950].

⁶⁾ H. Sobotka u. S. Kahn, Biochem. Journ. 26, 898 [1932].

1-Isopropyl-azulen erfährt eine Verschiebung des Hauptmaximums um 300 Å nach längeren Wellen. Die Feinstruktur kann bei der spektroskopischen Untersuchung an festem Material nicht erfaßt werden.

Malachitgrün und Kristallviolett bilden mit β -Dextrin und Desoxycholsäure Einschlußverbindungen. Bei Behandlung dieser Verbindungen mit konz. Salzsäure tritt auch nach Tagen keine Entfärbung durch Salzbildung ein, solange das Kristallgitter der Einschlußverbindung erhalten bleibt. Die wäßrigen Lösungen von Malachitgrün und Kristallviolett in einer gesättigten β -Dextrin-Lösung erscheinen stärker blau als die in reinem Wasser oder einer Glucose-Lösung gleicher Konzentration. Es findet also offensichtlich auch schon in Lösung eine Aufnahme des Farbstoffmoleküls in den Hohlraum des Dextrins statt (vergl. die folgende Mitteil.). Die spektroskopische Untersuchung zeigt eine Verbreiterung und Verschiebung der Banden etwa im Sinne einer Vermehrung der Chromophore.

Ähnliche Verhältnisse zeigen sich nach Zugabe von β -Dextrin zu einer Pelargonidin- oder Cyanin-Lösung; die Farbe der Lösungen erscheint für das Auge wesentlich nach blau verschoben. Möglicherweise sind die blauen Blütenfarben auf Einschlußverbindungen der Anthocyane zurückzuführen. Wie M. F. Perutz⁷⁾ gezeigt hat, können Eiweißstoffe ebenfalls Einschlußverbindungen bilden. Die Additionsverbindung β -Dextrin-Farbstoff wäre dann ein einfaches Modell des Systems:

Blütenfarbstoff = Anthocyan + Copigment.

Die Mol.-Verhältnisse in den Einschlußverbindungen der Cycloamylosen können im Gegensatz zu denen der Harnstoff-Addukte von W. Schlenk jr.⁸⁾ stark variieren. Da die Hohlräume im Molekül von vornherein vorgebildet sind und da das Dextrin mit leeren Löchern das gleiche Kristallgitter besitzt, sind alle Verhältnisse von 0 bis zu einem Grenzwert denkbar, der nur durch die räumlichen Bedingungen, also durch die Größe der eingeschlossenen Moleküle bedingt ist. Bei den Harnstoff-Addukten ist eine Mindestbesetzung erforderlich, um das Gitter zu stabilisieren.

α -Dextrin (Cyclohexaglucan) mit seinem verhältnismäßig kleinen Hohlraum bildet mit Jod- oder Brombenzol keine Addukte, da diese nicht in den Hohlraum hineinpassen⁹⁾. Höhere aliphatische Alkohole werden dagegen glatt eingelagert, wobei die Kohlenstoffketten der Addenden dann durch die Hohlräume mehrerer Dextrinmoleküle verlaufen. Auf einen Glucanring kommen etwa 4 C-Atome der Alkoholkette.

β -Dextrin neigt am meisten zur Bildung von Einschlußverbindungen, auch mit größeren Molekülen wie Dekalin, Jodbenzol und anderen. Mit Nitrosobenzol bildet es eine grüne Einschlußverbindung, in der das Nitrosobenzol offenbar in der monomeren grünen Form festgehalten wird.

γ -Dextrin (Oktaglucan) kann in seinem verhältnismäßig großen Hohlraum nur größere Moleküle festhalten. Seine Neigung zur Bildung von Einschlußverbindungen ist daher ziemlich gering.

⁷⁾ Trans. Farad. Soc. **42**, 187 [1946]; Proc. Roy. Soc. (London) [A] **185**, 474 [1949]; Res. 2, 52 [1949]. ⁸⁾ A. **565**, 204 [1949].

⁹⁾ K. Freudenberg, E. Plankenhorn u. H. Knauber, A. **558**, 1 [1947].

Hrn. Professor K. Freudenberg danke ich aufrichtig für wertvolle Ratschläge und Unterstützung dieser und der folgenden Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Addukte von α - und β -Dextrin mit höheren Alkoholen erhält man bei flüssigen Alkoholen durch Schütteln einer wässr. Lösung, bei festen durch allmähliches Abkühlen einer heißen wässr. Lösung oder Emulsion. Die Kristallgitter sind die gleichen wie die der reinen Substanz¹⁰.

α -Dextrin-*n*-Hexanol-, *n*-Octanol- u. *n*-Dodecanol-Verbindung:

$$a = 14.95 \text{ \AA}, \quad b = 31.10 \text{ \AA}, \quad c = 9.5 \text{ \AA}$$

β -Dextrin-*n*-Hexanol-, *n*-Octanol- u. *n*-Dodecanol-Verbindung:

$$a = 14.85 \text{ \AA}, \quad b = 10.01 \text{ \AA}, \quad c = 20.40 \text{ \AA}, \quad \beta = 70^\circ$$

β -Dextrin-*p*-Nitro-phenol: 0.5 g β -Dextrin und 0.2 g *p*-Nitro-phenol werden in 5 ccm Wasser warm gelöst. Beim allmählichen Abkühlen scheiden sich gelbe rhombische Tafeln der Einschlußverbindung ab, die durch wiederholtes Waschen mit Alkohol von überschüss. *p*-Nitro-phenol befreit werden; es wird bei 65° i. Vak. über Di-phosphorpanoxyd getrocknet.



β -Dextrin-1-Isopropyl-azulen: 5 ccm einer gesätt. wässr. β -Dextrin-Lösung werden mit 0.2 g öligem 1-Isopropyl-azulen¹¹ $\frac{1}{2}$ Stde. geschüttelt. Blaugrüne rhombische Plättchen. Die Verbindung entfärbt sich auch nach 6 Monaten am Licht nicht, während ein auf Glucose niedergegeschlagenes Azulenpräparat nach dieser Zeit eine schmutzigrüne Zersetzungsfarbe angenommen hat. Es wurde bei 65° i. Vak. über Di-phosphorpanoxyd getrocknet.

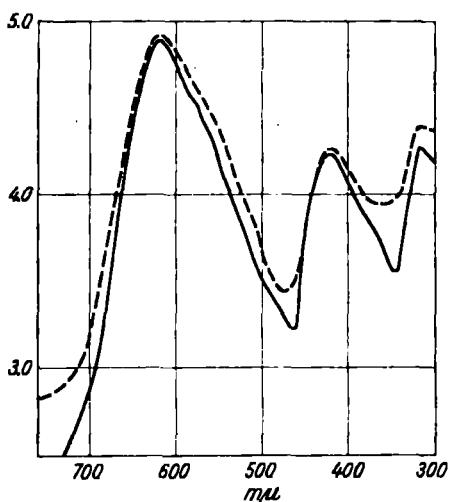


Abbildung 1. Absorptionspektrum von Malachitgrün ($1.47 \cdot 10^{-5}$ Mol/l in einer 1-proz. wässr. Glucose-Lösung ——, in einer 1-proz. β -Dextrin-Lösung -----)

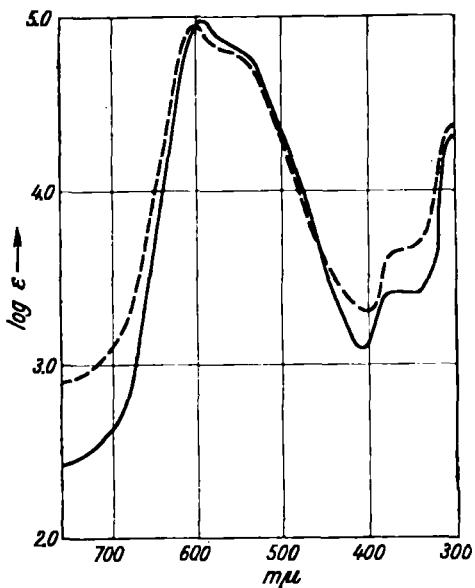


Abbildung 2. Absorptionspektrum von Kristallviolett ($1.43 \cdot 10^{-5}$ Mol/l in einer 1-proz. wässr. Glucose-Lösung ——, in einer 1-proz. β -Dextrin-Lösung -----)

¹⁰) W. Borchert, Ztschr. Naturforsch. 3b, 464 [1948].

¹¹) Für die Überlassung dieses Präparates sei Hrn. Dr. H. Pommer, Techn. Hochschule Braunschweig, herzlich gedankt.

β -Dextrin-Nitrosobenzol: Eine mit β -Dextrin und Nitrosobenzol heiß gesättigte Lösung läßt man langsam erkalten. Man wäscht mit Alkohol und erhält grüne rhombische Plättchen. Zur Analyse wurde bei 65° i. Vak. über Diphosphorpentoxyd getrocknet.
 $(C_6H_{10}O_5)_7 \cdot \frac{1}{2}C_6H_5ON$ (188.6) Ber. N 0.59 Gef. N 0.59

Desoxycholsäure-Nitrosobenzol: 1 g Desoxycholsäure und 0.5 g Nitrosobenzol werden in 4 ccm absol. Alkohol gelöst. Beim allmählichen Abkühlen entstehen grüne Kristalle. Man trocknet bei 65° i. Vak. über Diphosphorpentoxyd.
 $C_{45}H_{80}O_4 \cdot C_6H_5ON$ (892.2) Ber. C 72.69 H 9.60 N 1.57 Gef. C 72.88 H 9.66 N 1.73

Absorptionsspektren: Die Absorptionsspektren von Malachitgrün und Kryallviolettt in β -Dextrinlösungen wurden mit dem Beckman-Spektrophotometer vermessen (Abbild. 1 und 2). Um einen eventuellen unspezif. Effekt der alkohol. Zuckerguppen zu eliminieren, wurden auch die Spektren in Glucose-Lösungen aufgenommen. Die Messung der Reflexionsspektren fester Stoffe (Addukte von β -Dextrin und *p*-Nitrophenol bzw. 1-Isopropyl-azulen) wurde mit dem Hardy-Apparat ausgeführt¹²⁾. Die feinkristallinen Pulver waren zwischen Glasplatten gepreßt und wurden gegen Standardweiß gemessen. Zum Vergleich mit der 1-Isopropyl-azulen-Einschlußverbindung wurde das Spektrum eines auf Glucose niedergeschlagenen 1-Isopropyl-azulen-Präparates aufgenommen (s. Abbild. 3).

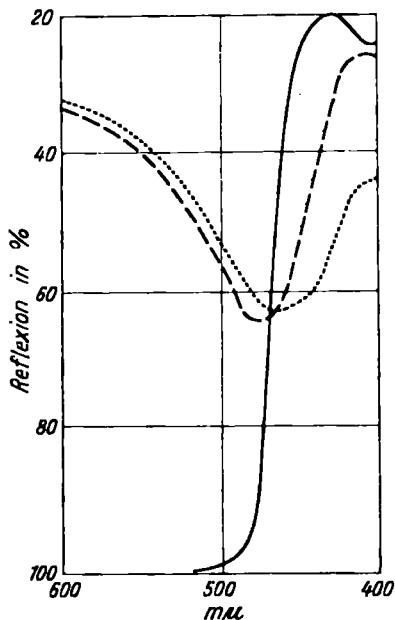


Abbildung 3. Reflexionsspektren fester Einschlußverbindungen
 Verschiebung der Reflexionsminima (Absorptionsmaxima)
 nach längeren Wellen

β -Dextrin-*p*-Nitro-phenol - Einschlußverbindung ———,
 β -Dextrin-1-Isopropyl-azulen - Einschlußverbindung - - -,
 1-Isopropyl-azulen an Glucose adsorbiert

Die Analysen wurden im Mikrolaboratorium des Chemischen Instituts Heidelberg ausgeführt, wofür ich Hrn. Dr. A. Götz danke.

¹²⁾ Hierfür danke ich Hrn. Dr. A. Zieger von der Bad. Anilin- u. Soda-fabrik, Ludwigshafen.