

*Umwandlung des 2-Methyl-3-amino-4-äthynyl-4-hydroxy-tetralons (X) in 1-Oxo-2-methyl-4-äthynyl-4-hydroxy-1,4-dihydro-naphthalin (IX):* Eine Lösung von 1 g X in 10 ccm Methanol gibt man unter Rühren und unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre zu 20 ccm gesätt. Natriumcarbonatlösung, wodurch eine feine Suspension entsteht. Man hält die Temperatur 1 Stde. auf 60°, kühlt dann ab, versetzt mit 10 ccm Wasser und filtriert das ausgeschiedene IX ab, das aus Benzol umkristallisiert wird. Ausbeute praktisch quantitativ.

*2-Methyl-4-äthynyl-4-hydroxy-tetralon (XI)* erhält man durch Hydrierung von X oder IX mit Palladium/Kohle in alkoholischer Lösung, wobei die erstgenannte Verbindung gleichzeitig NH<sub>3</sub> abspaltet. Aus Benzol/Ligroin farblose Prismen, Schmp. 111–112°.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (204.3) Ber. C 76.43 H 7.89 Gef. C 76.71 H 7.47

FRIEDRICH CRAMER und FRIEDRICH MARTIN HENGLEIN

### Über Einschlußverbindungen, XI<sup>1)</sup>

## GESETZMÄSSIGKEITEN BEI DER BILDUNG VON ADDUKTEN DER CYCLODEXTRINE

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 16. August 1957)

Die Darstellung von Einschlußverbindungen der Cyclodextrine mit organischen Molekülen wird beschrieben. Aus einem großen Versuchsmaterial lassen sich folgende Aussagen treffen: 1. Die Verbindungen zeigen konstante Molverhältnisse. — 2. Entscheidend für die Verbindungsbildung ist die Größe des Gastmoleküls. — 3. Die Ergebnisse stimmen mit unseren gegenwärtigen Vorstellungen über die Raumerfüllung organischer Moleküle und ihre van der Waalschen Radien in allen Einzelheiten überein. — 4. Darüber hinaus besteht in besonderen Fällen eine „chemische Affinität“ zwischen Hohlraum und Gast, die sich in einem ganzzahligen Molverhältnis ausdrückt.

Ausgehend von Arbeiten über die Konstitution der Schardinger-Dextrine<sup>2)</sup> hatten wir gezeigt, daß die cyclischen Dextrine mit 6, 7 und 8 Glucoseresen Einschlußverbindungen<sup>3,4)</sup> zu bilden vermögen, die gut kristallisieren, sich aber auch schon in Lösung ausbilden. Bisher hatten sich unsere Untersuchungen vor allem mit den tiefblauen Jod-Addukten befaßt und dort zu einer quantitativen Deutung der Jod-Stärke-Reaktion geführt<sup>4–7)</sup>. Indessen war das experimentelle Material über die kristallisierten, isolierten Einschlußverbindungen der Cyclodextrine noch verhältnismäßig

<sup>1)</sup> X. Mitteil.: F. CRAMER und H. WINDEL, Chem. Ber. **89**, 354 [1956].

<sup>2)</sup> K. FREUDENBERG, E. SCHAAF, G. DUMPERT und TH. PLOETZ, Naturwissenschaften **27**, 850 [1939]; K. FREUDENBERG und H. BOPPEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 609 [1940]; K. FREUDENBERG und M. MEYER-DELIUS, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1596 [1938]; K. FREUDENBERG, E. PLANKENHORN und H. KNAUBER, Liebigs Ann. Chem. **558**, 1 [1947].

<sup>3)</sup> K. FREUDENBERG und F. CRAMER, Chem. Ber. **83**, 296 [1950].

<sup>4)</sup> F. CRAMER, Einschlußverbindungen, Springer-Verlag, Heidelberg, 1954.

<sup>5)</sup> H. v. DIETRICH und F. CRAMER, Chem. Ber. **87**, 806 [1954]; F. CRAMER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **75**, 891 [1956].

<sup>6)</sup> F. CRAMER und H. WINDEL, Chem. Ber. **89**, 354 [1956].

<sup>7)</sup> F. CRAMER, Angew. Chem. **68**, 115 [1956].

spärlich<sup>8,9)</sup> und erlaubte keine weitgehenden Schlüsse über die Natur der Bindung zwischen den Partnern. Diese Lücken sollen nun ausgefüllt werden.

Schon frühzeitig ist die Adduktbildung der Dextrine mit der Größe des Hohlraumes in den Ringmolekülen in Zusammenhang gebracht worden<sup>2)</sup>, und es galt deshalb, an einem größeren Material einen *Zusammenhang* zwischen der *Größe* des *Gastes* und *Größe* des *Hohlraumes* herzustellen und so die Größe des Hohlraumes, die allerdings aus bekannten Moleküldaten erschlossen werden kann, experimentell abzutasten. Hier bot sich eine günstige Möglichkeit der Prüfung unserer Vorstellungen über die Raumerfüllung von Molekülen<sup>10)</sup>. Weiterhin war die Frage der *Molverhältnisse* in kristallisierten Einschlußverbindungen zu prüfen.

# 1. DARSTELLUNG DER CYCLODEXTRIN-ADDUKTE

Die Einschlußverbindungen werden so dargestellt, daß man wäßr. Lösungen der Cyclodextrine mit der einzuschließenden Verbindung versetzt. Sofern die Verbindungen wasserlöslich sind (z. B. niedere Fettsäuren), bilden sich die Einschluß-

Tab. 1. Addukte der Cyclodextrine

Lfd. Nr.	Gast- verbindung	Löslichkeit von $\alpha$ -Dextr. i. Gegenw. des Gastes (g/100 ccm)	Mol Gast je Mol $\alpha$ -Dextr.	Löslichkeit von $\beta$ -Dextr. i. Gegenw. des Gastes (g/100 ccm)	Mol Gast je Mol $\beta$ -Dextr.	Löslichkeit von $\gamma$ -Dextr. i. Gegenw. des Gastes (g/100 ccm)	Mol Gast je Mol $\gamma$ -Dextr.
1	reines Dextrin	12.0	0.00	1.48	0.00	22.0	0.00
2	Fluorbenzol	1.14	0.47	0.00	0.32	1.60	0.55
3	Chlorbenzol	1.32	1	0.00	0.42	0.36	0.54
4	Brombenzol	1.62	0.92	0.01	1	1.64	0.44
5	Jodbenzol	3.12	0.8	0.01	1.0	1.67	1
6	Benzol	1.24	0.12	0.075	0.2	1.45	0.3
7	Cyclohexan	0.22	0.5	0.13	1.33	1.63	2
8	Cyclohexanol	1.85	0.58	0.987	—	4.77	1.88
9	Cyclohexylamin	>3	—	0.37	1.75	—	—
10	Naphthalin	>3	—	0.069	0.77	0.981	0.27
11	$\alpha$ -Naphthylamin	1.413	0.5	0.087	0.6	—	—
12	Anthracen	—	—	—	—	2.76	1
13	9.10-Dichlor-anthracen	—	—	0.893	0.05	4.10	0.24
14	Diphenyl	5.7	0.35	0.47	0.52	2.97	0.13
15	4,4'-Dihydroxy-diphenyl	4.41	0.35	1.12	0.42	—	—
16	Terphenyl	5.52	0.23	0.95	0.125	3.585	0.1
17	<i>o</i> -Chlor-phenol	0.813	1	0.168	0.4	0.845	0.77
18	<i>p</i> -Chlor-phenol	—	—	0.73	0.8	—	—
19	Anilin	2.20	1.1	1.215	2	3.065	2
20	Monomethyl-anilin	1.218	0.97	0.175	1.07	0.905	1.5
21	Dimethyl-anilin	—	—	0.062	1	1.04	0.9
22	<i>p</i> -Chlor-anilin	4.7	0.22	0.625	0.53	—	—
23	Äthylbromid	0.58	0.9	0.32	0.35	0.50	0.63
24	Chloressigester	2.94	0.25	0.81	0.256	—	—
25	Propionsäure	0.81	0.5	—	—	—	—
26	Buttersäure	1.74	0.9	0.5	1	>7.5	—
27	Valeriansäure	—	—	0.43	1.06	—	—
28	Capronsäure	2.05	1	0.67	1.09	—	—

<sup>8)</sup> F. CRAMER, Chem. Ber. **84**, 851 [1951].

<sup>9)</sup> D. FRENCH, M. L. LEVINE, J. H. PAZUR und E. NORBERG, J. Amer. chem. Soc. **71**, 353 [1949].

<sup>10)</sup> Vgl. W. SCHLENK JR., Liebigs Ann. Chem. **565**, 204 [1949]; **573**, 142 [1951].

Lfd. Nr.	Gast- verbindung	Löslichkeit von $\alpha$ -Dextr. i. Gegenw. des Gastes (g/100 ccm)	Mol Gast je Mol $\alpha$ -Dextr.	Löslichkeit von $\beta$ -Dextr. i. Gegenw. des Gastes (g/100 ccm)	Mol Gast je Mol $\beta$ -Dextr.	Löslichkeit von $\gamma$ -Dextr. i. Gegenw. des Gastes (g/100 ccm)	Mol Gast je Mol $\gamma$ -Dextr.
29	Caprylsäure	—	—	0.34	0.85	—	—
30	Morpholin	—	—	—	—	—	—
31	Dimethylglyoxim	1.66	0.2	—	—	—	—
32	8-Hydroxy-chinolin	—	—	0.406	0.5	3.195	0.37
33	Diäthyläther	—	—	—	—	—	—
34	Vinyläthyläther	1.566	0.1	0.92	0.4	—	—
35	4,4'-Dichlor-benzoin	—	—	0.1	0.5	—	—
36	Chlor	5.7	0.3	—	—	—	—
37	Brom	4.62	1	0.487	1	—	—
38	Jod (in Äther)	1.29	0.89	0.287	0.91	2.155	0.7
39	Jod (in KJ)	0.6	1.15	—	—	3.45	2.03
40	<i>p</i> -Cymol	2.92	0.35	0.25	0.64	0.147	1
41	Ephedrin	—	—	—	—	3.25	1
42	Luminal	7.2	—	1.37	0.46	—	—
43	Papaverin	—	—	0.5	0.77	3	—
44	Ergosterin	—	—	0.762	1.2	—	—
45	<i>p</i> -Phenylen-diacrolein *)	4.34	0.33	0.85	0.55	—	—
46	<i>p</i> -Phenylen-dipentadienal *)	—	—	0.89	0.33	—	—
47	Hydrochinon-bis-[10-mercapto- dekamethylenäther] *)	7.8	0.1	0.85	0.3	—	—
48	<i>o</i> -Chlor-hydrochinon-bis- [10-mercapto-dekamethylenäther] *)	4.1	0.13	0.52	0.1	—	—
49	<i>o,o'</i> -Dichlor-hydrochinon-bis- [10-mercapto-dekamethylenäther] *)	3.45	0.1	1.2	0.1	—	—
50	1.4-Dibrom-butan	1.0	0.77	0.99	0.82	—	—
51	Butan-dithiol-(1.4)	1.6	1.5	0.85	0.9	—	—
52	1.6-Dibrom-hexan	4.0	2	1.0	0.43	—	—
53	Hexan-dithiol-(1.6)	2.2	0.6	0.89	0.94	—	—
54	Schwefelkohlenstoff	0.8	1.9	0.55	zu instabil	—	—

Es bedeutet — : Auch bei großem Überschuß von Fällungsmittel keine Einschlußverbindung.

\*) Diese Verbindungen wurden uns freundlicherweise von Herrn Professor A. LÜTTRINGHAUS, Freiburg, überlassen (vgl. A. LÜTTRINGHAUS, F. CRAMER und H. PRINZBACH, Angew. Chem. 69, 137 [1957]).

verbindungen relativ rasch, und man läßt stehen, bis der Niederschlag vollständig ist. Wenn Einschlußverbindungen mit flüssigen, nicht wassermischbaren Verbindungen dargestellt werden sollen, schüttelt man die zweiphasige Mischung, bis die Einschlußverbindung auskristallisiert ist. Eine gewisse Schwierigkeit bedeutet die Darstellung von Einschlußverbindungen mit kristallisierten Gastmolekülen; hier erweist es sich als günstig, die Gastkomponente in der notwendigen Menge Äther zu lösen und die Ätherlösung mit der wäßr. Cyclodextrinlösung zu schütteln. Diäthyläther ist eines der wenigen organischen Lösungsmittel, welches keine Einschlußverbindungen mit Cyclodextrinen bildet; allerdings benötigt die völlige Einstellung des Gleichgewichtes bei diesem Verfahren manchmal mehrere Tage. Zur Analyse der Addukte bestimmt man den Cyclodextringehalt nach dem Auflösen polarimetrisch. Der Gehalt an Gastmolekül kann nicht einfach gleich der Differenz von polarimetrisch ermitteltem Dextringehalt und Gesamtgewicht gesetzt werden, da die Verbindungen wechselnde Mengen Kristallwasser enthalten. Die Menge an Gastmolekül wurde daher nach einem speziellen Verfahren (C-, N- oder Halogen-Bestimmung, Titration, Spektroskopie) aus einer anderen Probe des Adduktes bestimmt. Tab. I gibt eine Übersicht

über die dargestellten Einschlußverbindungen. Die gefundenen Werte differieren zum Teil erheblich von einigen früher mitgeteilten<sup>9)</sup>.

## 2. KONSTANZ DER MOLVERHÄLTNISSE

Bei den Harnstoff-Einschlußverbindungen<sup>10)</sup> gilt für die Zusammensetzung der Addukte das Gesetz der konstanten Proportionen. Leerstellen können im hexagonalen Einschlußgitter des Harnstoffs nicht auftreten. Im Falle der Cyclodextrine sind die Hohlräume von vornherein vorhanden, das Gitter der Cyclodextrine ist deshalb auch bei nicht voller Besetzung stabil. Es wäre somit denkbar, daß Gastmoleküle vom Wert Null bis zu einem Maximalwert eingelagert werden, der durch die räumlichen Verhältnisse des Hohlraumes begrenzt ist. Dann würde das Gesetz der konstanten Proportionen nicht mehr gelten, womit zweifelhaft wäre, ob derartige Addukte noch als Verbindungen angesprochen werden dürften; der Vorgang müßte dann eher als eine Adsorption an die „innere Oberfläche“ des Dextrins aufgefaßt werden. Die Ergebnisse unserer im folgenden beschriebenen Versuche zeigen, daß auch bei den Einschlußverbindungen der Cyclodextrine das Gesetz der konstanten Proportionen erfüllt ist. Versetzt man eine stets gleich konzentrierte Cyclodextrinlösung mit steigenden Mengen eines Fällungsmittels derart, daß im ersten Versuch nur wenig Addukt ausfällt und im letzten die maximal mögliche Menge, so analysiert man dennoch stets das gleiche Molverhältnis im isolierten Addukt, wie Tab. 2 im Versuchsteil zu entnehmen ist. Bei einem Unterschuß an Gastmolekül kristallisiert nur so viel Einschlußverbindung aus, daß stets das konstante Molverhältnis gewahrt bleibt. Die Verhältnisse wurden an den Addukten der Halogenbenzole, der Buttersäure und der Capronsäure untersucht. Ferner wurde bei Jod/ $\alpha$ -Dextrin in verschiedenen Ansätzen mit unterschiedlichen Darstellungsbedingungen (maschinengeschüttelt oder ruhend, Raumtemperatur oder heiße Lösung) derselbe Molanteil gefunden.

## 3. GESETZMÄSSIGKEITEN BEI DER VERBINDUNGSBILDUNG

Die Übersicht der Tab. 1 läßt eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten erkennen, bedingt durch die „homologe Reihe“ der Hohlräume der drei Dextrine. Am deutlichsten zeigt dies die Gruppe Benzol, Naphthalin, Anthracen<sup>7) \*)</sup>. Anthracen bildet nur mit  $\gamma$ -Dextrin (Hohlraum- $\varnothing$  10 Å) ein Addukt, Naphthalin noch mit  $\beta$ -Dextrin (Hohlraum- $\varnothing$  8 Å) und Benzol auch mit  $\alpha$ -Dextrin (Hohlraum- $\varnothing$  6 Å).

Dextrin	Hohlraum $\varnothing$ Å	Benzol	Mol Gast : Mol Dextrin Naphthalin	Anthracen
$\alpha$	6	0.12	—	—
$\beta$	8	0.2	0.77	—
$\gamma$	10	0.3	0.27	1

Bei Betrachtung der Gruppe Benzol, Diphenyl, Terphenyl fällt auf, daß bei Benzol der höchste Molanteil beim  $\gamma$ -Dextrinaddukt auftritt, bei Diphenyl beim  $\beta$ -Dextrinaddukt und bei Terphenyl beim  $\alpha$ -Dextrinaddukt.

\*) Abbild. von Molekülmodellen s. I. c.<sup>7)</sup>.

Offensichtlich kann sich Benzol in den größer werdenden Hohlräumen des  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Dextrins immer dichter packen. Das sperrige Terphenyl kann dagegen nur in Richtung der Achse der Röhre liegen, die durch Aufeinanderlegen der Dextrinringe gebildet wird. Terphenyl haftet daher im  $\alpha$ -Dextrin gut, in den höheren Dextrinen schlechter, da es für diese zu schlank ist. Diphenyl nimmt eine Mittelstellung ein.

Dextrin	Benzol	Mol Gast : Mol Dextrin	
		Diphenyl	Terphenyl
$\alpha$	0.12	0.35	0.23
$\beta$	0.2	0.52	0.125
$\gamma$	0.3	0.13	0.1

Ein besonders übersichtliches Beispiel bieten die Halogene: Das kleine Chlor liefert gerade noch mit  $\alpha$ -Dextrin ein Addukt, Brom schon mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dextrin und das große Jod mit  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Dextrin.

Dextrin	Mol Halogen : Mol Dextrin		
	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	J <sub>2</sub>
$\alpha$	0.3	1	1
$\beta$	—	1	1
$\gamma$	—	—	2

Es war schon bekannt, daß halogenhaltige Verbindungen mit Cyclodextrinen leichter Einschlußverbindungen bilden; dies finden wir auch beim Vergleich der Addukte von Benzol und Halogenbenzolen bestätigt. Die Größe der Affinität drückt sich hier in einem ganzzahligen Molverhältnis aus, wobei Jodbenzol schon wieder zu groß ist, um noch eine Verbindung 1:1 mit  $\alpha$ -Dextrin bilden zu können.

Dextrin	Benzol	Mol Gast : Mol Dextrin			
		Fluorbenzol	Chlorbenzol	Brombenzol	Jodbenzol
$\alpha$	0.12	0.47	1	1	0.8
$\beta$	0.2	0.32	0.42	1	1
$\gamma$	0.3	0.55	0.54	0.44	1
Bereich					

Erfährt das Chlorbenzol durch Substitution in *o*-Stellung eine Vergrößerung, so ändert sich das Bild kaum. Steht die hinzugekommene Hydroxylgruppe jedoch in *p*-Stellung, so wird kein  $\alpha$ -Dextrinaddukt gebildet, das  $\beta$ -Dextrinaddukt steigt dagegen auf den doppelten Molanteil.

Dextrin	Chlorbenzol	Mol Gast : Mol Dextrin	
		<i>o</i> -Chlorphenol	<i>p</i> -Chlorphenol
$\alpha$	1	1	—
$\beta$	0.42	0.4	0.8
$\gamma$	0.54	0.77	

Dieses Ergebnis beleuchtet eindringlich die räumliche Spezifität der Bindung; es läßt die Deutung zu, daß das *o*-Chlorphenolmolekül in der Ebene des Dextrinringes

liegt, dann paßt es im Modell gut in den  $\alpha$ -Dextrinring \*). Beim *p*-Chlorphenol ist diese offenbar energetisch günstigste Lage nicht mehr möglich, es findet kein Einschluß statt. In den größeren Raum des  $\beta$ -Dextrins paßt das *p*-Chlorphenol jedoch gut hinein.

Die Untersuchungsergebnisse an Fettsäuren von C<sub>3</sub> bis C<sub>6</sub> lassen sich in das allgemeine Schema gut einordnen: Propionsäure bildet mit  $\alpha$ -Dextrin gerade noch ein Addukt, mit  $\beta$ - und  $\gamma$ -Dextrin nicht mehr. Von der Buttersäure an kann auch  $\beta$ -Dextrin Einschlußverbindungen bilden. Merkwürdig ist das Ausbleiben einer Einschlußverbindung von Valeriansäure und Caprylsäure mit  $\alpha$ -Dextrin.

Dextrin	Mol Gast : Mol Dextrin				
	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>8</sub>
$\alpha$	0.5	0.9	—	1	—
$\beta$	—	1	1	1	0.85
$\gamma$	—	—	—	—	—

Auch Moleküle mit sperrigem Bau, wie etwa Luminal, Papaverin oder Ergosterin liefern Dextrinaddukte.

Es interessierte weiterhin die Adduktbildung mit Verbindungen, die an einen Benzolkern längere Reste angefügt haben<sup>11)</sup> (Tab. 1, Nr. 45—49). Der Molanteil der langkettigen Verbindungen wird mit steigender Kettenlänge trotz zusätzlicher Chlorsubstitution kleiner, entsprechend der Vorstellung, daß die Ringe auf die Kette „aufgefädelt“ sind. Die gefundenen Molverhältnisse stimmen mit den aus Modellen zu entnehmenden ungefähr überein.

Herrn Professor RAMDOHR und Herrn Privatdozenten Dr. SEELIGER vom Mineralogischen Institut der Universität Heidelberg danken wir für Rat und Hilfe.

Die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und der VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE — Chemiefonds — haben diese und die folgenden Arbeiten wirkungsvoll unterstützt. Die BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen, hat uns viele Chemikalien überlassen. Allen sei gedankt.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 1. Darstellung und Analyse der Einschlußverbindungen

Die Darstellung richtet sich nach der Art des Gastmoleküls. Vorhandensein einer wäßrigen Phase zum Lösen des Dextrins ist Bedingung.

*Verfahren A* wenn Gast wasserlöslich: In gemeinsamer wäßriger Phase zusammengeben.

*Verfahren B* wenn Gast lipophil und flüssig: Dextrin in wäßriger Lösung, Gast als zweite Phase überschichtet.

*Verfahren C* wenn Gast lipophil und fest: Dextrin in wäßriger Lösung, Gast in ätherischer Lösung als zweite Phase überschichtet.

Die Ansätze blieben 5—8 Tage unter gelegentlichem Schütteln oder Rühren stehen. Maschinelles Schütteln führte zum gleichen Ergebnis; es wurde aber nur bei größeren Ansätzen benutzt. Nach Ende der Reaktion wurde die ausgefallene Verbindung abgesaugt, mit eiskühlem Wasser, Aceton und Äther gewaschen, um anhaftende Teile von Dextrin und

\*) Abbildungen von Molekülmodellen s. F. CRAMER, Angew. Chem. **68**, 118 [1956].

11) A. LÜTTRINGHAUS, F. CRAMER und H. PRINZBACH, Angew. Chem. **69**, 137 [1957].

Gastkomponente zu entfernen. Das trockene Kristallpulver wurde im Exsikkator 24 Stdn. über  $\text{CaCl}_2$  bei Normaldruck getrocknet.

Der Dextrinanteil wurde durch Polarimetrie in wäßriger Lösung bestimmt. Die Gastkomponente wurde nach Möglichkeit über die Heteroatome oder über spezifische Gruppen bestimmt. War dies nicht möglich, so wurde der Gesamt-C-Gehalt ermittelt, davon der C-Anteil des durch Polarimetrie erhaltenen Dextringehaltes abgezogen und aus dem bekannten Kohlenstoffgehalt des Gastmoleküls sein Molanteil berechnet. Wegen des in wechselnden Mengen vorhandenen Kristallwassers können die H-Werte hierfür nicht benützt werden. Die Ergebnisse zeigt Tab. 2.

Tab. 2. Darstellung und Analyse der Einschlußverbindungen

Bemerkungen:

Spalte 1: Die Ziffern beziehen sich auf Tab. 1.

Spalte 2: Das Gastmolekül wurde immer in der Menge von 1 g zugegeben.

Spalte 3: Bezogen auf Gramm wasserfreies Dextrin.

Spalte 6: Die Verfahren sind auf Seite 2566 beschrieben.

Spalte 8: Konzentration polarimetrisch bestimmt.

Spalte 9: Konzentration polarimetrisch bestimmt. Vor der Messung muß das Gastmolekül durch Aufkochen entfernt werden, da die Drehung sehr stark von der Gegenwart anderer Moleküle abhängig ist (Einschlußverbindung in Lösung!).

Spalte 10: Die Elemente wurden nach üblichen analytischen Verfahren bestimmt.

Nr.	Gastmolekül	Dextrin in			Verfahren	Addukt in g	Konz. Restlsg. %	Analyse des Adduktes			
		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$				Dextrin %	Gast Art der Best.	% Heteroatom	% Gast
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2	Fluorbenzol	$\alpha$	3	100	B	1.78	1.14	87.9	F	0.8	4.04
		$\beta$	1	100	B	1.04	0.00	85.0	F	0.4	2.07
		$\gamma$	1	20	B	0.71	1.6	84.8	F	0.7	3.5
3	Chlorbenzol	$\alpha$	3	100	B	1.7	1.32	75.8	Cl	2.79	8.93
		$\beta$	1	100	B	1.01	0.00	87.5	Cl	1.11	3.55
		$\gamma$	0.2	20	B	0.13	0.36	82.7	Cl	1.21	3.83
4	Brombenzol	$\alpha$	3	100	B	1.15	1.62	86.5	Br	6.59	12.92
		$\beta$	1	100	B	1.13	0.01	87.5	Br	4.85	9.57
		$\gamma$	1	20	B	0.69	1.64	92.2	Br	2.52	5.25
5	Jodbenzol	$\alpha$	3.5	100	B	0.32	3.12	79.3	J	8.36	13.38
		$\beta$	1	100	B	1.09	0.12	82.7	J	9.21	14.7
		$\gamma$	1	20	B	0.68	1.66	81.8	J	7.8	12.5
6	Benzol	$\alpha$	3	100	B	1.77	1.24	96.5	C		0.92
		$\beta$	1	100	B	0.98	0.075	86.0	C		1.11
		$\gamma$	1	20	B	0.71	1.45	92.7	C		1.7
7	Cyclohexan	$\alpha$	1	100	B	0.88	0.22	96	C		3.83
		$\beta$	1	100	B	0.99	0.13	85	C		8.3
		$\gamma$	1	20	B	0.67	1.64	78.8	C		10.25
8	Cyclohexanol	$\alpha$	3	100	B	1.20	1.85	91.3	C		4.6
		$\beta$	1	100	B	0.002	0.98				
		$\gamma$	1	20	B	0.03	4.78	77.4	C		6.37
9	Cyclohexylamin	$\beta$	1	100	B	0.74	0.37	87.5	N	1.92	13.57
10	Naphthalin	$\beta$	1	100	C	0.98	0.07	84.37	C		7.25
		$\gamma$	0.3	10	C	0.19	0.98	87.7	C		2.35
11	$\alpha$ -Naphthylamin	$\alpha$	3	100	C	1.6	1.41	93.1	N	0.62	6.33
		$\beta$	1	100	C	0.96	0.09	89	N	0.66	6.74
12	Anthracen	$\gamma$	1.6	50	C	0.18	2.76	81.8	C		11.88
13	9.10-Dichlor-anthracen	$\beta$	1	100	C	0.102	0.893	88.8	Cl	0.25	0.88
		$\gamma$	1	20	C	0.172	4.1	81.8	Cl	1.09	3.82

Nr.	Gastmolekül	Dextrin in			Ver- fah- ren	Addukt in g	Konz. Rest- lösg. %	Analyse des Adduktes			
		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$				g	ccm	Dex- trin %	Gast Art der Best.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
14	Diphenyl	$\alpha$	6	100	C	0.2	5.7	87.9	C		4.81
		$\beta$	1	100	C	0.51	0.47	87.5	C		6.08
		$\gamma$	1	20	C	0.42	2.97	90.7	C		1.33
15	4.4'-Dihydroxy-diphenyl	$\alpha$	3	50	C	0.83	4.41	89.6	C		6.00
		$\beta$	1.4	100	C	0.28	1.12	87.5	C		5.97
16	Terphenyl	$\alpha$	6	100	C	0.26	5.5	87.9	C		4.91
		$\beta$	1	100	C	0.05	0.95	89.1	C		2.3
		$\gamma$	1	20	C	0.41	3.07	87.8	C		1.5
17	o-Chlor-phenol	$\alpha$	3	100	B	2.32	0.8	88	Cl	3.08	11.26
		$\beta$	1	100	B	0.85	0.17	89	Cl	1.07	3.91
		$\gamma$	1	20	B	0.88	0.85	83.3	Cl	1.72	6.29
18	p-Chlor-phenol	$\beta$	1	100	B	3.06	0.73	87.5	Cl	2.14	7.82
19	Anilin	$\alpha$	1	25	B	0.44	2.2	94.8	N	1.68	11.16
		$\beta$	1.5	100	B	0.11	1.22	86	N	2.03	13.5
		$\gamma$	1	20	B	0.38	3.07	80.35	N	1.71	11.36
20	Monomethyl-anilin	$\alpha$	3	100	B	1.82	1.22	93.1	N	1.29	9.86
		$\beta$	1	100	B	0.87	0.18	89	N	1.18	9.01
		$\gamma$	1	20	B	0.89	0.91	80.3	N	1.28	9.77
21	Dimethyl-anilin	$\beta$	1	100	B	1.00	0.08	87.5	N	1.08	9.33
		$\gamma$	1	20	B	0.67	1.04	84.8	N	0.82	7.08
22	p-Chlor-anilin	$\alpha$	2	20	C	1.02	4.7	91.3	N	0.28	2.54
		$\beta$	1	100	C	0.36	0.62	85.9	N	0.56	5.08
23	Äthylbromid	$\alpha$	3	100	B	2.62	0.58	93.1	Br	6.74	9.18
		$\beta$	1	100	B	0.72	0.32	89	Br	2.18	2.97
		$\gamma$	1	20	B	0.95	0.51	89.2	Br	3.39	4.62
24	Chloressigester	$\alpha$	3	100	B	0.053	2.94	93	Verseif.	Titration	2.45
		$\beta$	1	100	B	0.20	0.81	89	Verseif.	Titration	2.45
25	Propionsäure	$\alpha$	3	100	A	2.39	0.82	93	Titration		3.4
26	Buttersäure	$\alpha$	3	100	A	1.27	1.74	93	Titration		7.6
		$\beta$	1	100	A	0.54	0.59	93	Titration		7.04
27	Valeriansäure	$\beta$	1	100	B	0.528	0.43	90.6	Titration		8.67
28	Capronsäure	$\alpha$	3	100	B	0.96	2.05	89.6	Titration		9.7
		$\beta$	1	100	B	0.40	0.67	93	Titration		10.4
29	Caprylsäure	$\beta$	1	100	B	0.72	0.34	89	Titration		9.5
31	Dimethylglyoxim	$\alpha$	3	100	C	1.31	1.66	93	N	0.51	2.11
32	8-Hydroxy-chinolin	$\beta$	1	100	C	0.67	0.41	94.8	N	0.51	6
		$\gamma$	1	20	C	0.34	3.2	83.3	N	0.34	3.52
34	Vinyläthyläther	$\alpha$	3	100	B	1.48	1.56	94.8	C		0.54
		$\beta$	1	100	B	0.78	0.92	92	C		2.29
35	4.4'-Dichlor-benzoin	$\beta$	1	100	C	0.90	0.1	84.3	Cl	2.35	9.4
36	Cl <sub>2</sub> (Einleiten)	$\alpha$	13	100		8.3	5.8	98.2	Cl	Titration	1.06
37	Br <sub>2</sub>	$\alpha$	10	100	B	6.25	4.62	96.5	Br		7.36
		$\beta$	1	100	B	0.54	0.49		Br		7.19
38	J <sub>2</sub>	$\alpha$	3	100	C	1.67	1.29	87.9	J		10.15
	J <sub>2</sub> /KJ	$\alpha$	3	100	A	3.12	0.6	86.2	J		13
	J <sub>2</sub>	$\beta$	1	100	C	0.73	0.29	81.2	J		8.25
	J <sub>2</sub>	$\gamma$	1.5	30	C	1.05	2.16	74.4	J		5.08
	J <sub>2</sub> /KJ	$\gamma$	1	20	A	0.33	3.45	77.3	J		15.24



Nr.	Gastmolekül	Dextrin in			Ver- fah- ren	Addukt in g	Konz. Rest- lösg. %	Analyse des Adduktes			
		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$				Dextrin %	Gast Art der Best.	% Hetero- atom	% Gast
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
40	<i>p</i> -Cymol	$\alpha$	2.5	50	B	1.17	2.92	89.6	C		4.34
		$\beta$	1	100	B	0.80	0.25	90	C		6.78
		$\gamma$	0.6	20	B	0.64	0.147	89	C		8.09
41	Ephedrin	$\gamma$	0.5	10	C	0.32	3.25	80.3	N	0.92	10.84
42	Luminal	$\beta$	1.7	100	C	0.62	1.37	90.6	N	1.03	8.54
43	Papaverin	$\beta$	1	100	C	0.51	0.5	85	N	0.8	19.3
44	Ergosterin	$\beta$	1	100	C	0.21	0.76	86	C		3.66
45	<i>p</i> -Phenylen-diacrolein	$\alpha$	5	100	C	0.705	4.34	91.3	C		4.51
		$\beta$	1	100	C	0.35	0.84	84.3	C		7.66
46	<i>p</i> -Phenylen-di- pentadienal	$\beta$	1	100	C	0.27	0.89	84.3	C		6.06
47	Hydrochinon-bis- [10-mercapto-deka- methylenäther]	$\alpha$	12	100	C	4.22	7.89	82.7	S	0.55	3.75
		$\beta$	1.35	100	C	0.50	0.85	78.1	S	1.26	8.93
48	<i>o</i> -Chlor-hydrochinon- bis-[10-mercapto-deka- methylenäther]	$\alpha$	3	50	C	0.97	4.1	89.6	S	0.43	5.85
		$\beta$	1.4	100	C	0.95	0.52	84.37	S	0.29	3.95
49	<i>o,o'</i> -Dichlor-hydro- chinon-bis- [10-mercapto-deka- methylenäther]	$\alpha$	3	50	C	1.39	3.54	87.9	S	0.37	3.02
		$\beta$	2.8	200	C	0.44	1.29	84.3	S	0.37	3.02
50	1.4-Dibrom-butan	$\alpha$	3	50	B	2.56	1.00	82.7	Br	10.55	14.24
		$\beta$	0.7	50	B	0.46	0.99	84.3	Br	9.72	13.12
51	Butan-dithiol-(1.4)	$\alpha$	3	50	B	2.28	1.6	82.7	S	8.39	15.99
		$\beta$	0.7	50	B	0.57	0.85	89.7	S	4.01	7.64
52	1.6-Dibrom-hexan	$\alpha$	3	50	B	1.10	4.0	62	Br	21.77	33.2
		$\beta$	0.7	50	B	0.44	1.0	84.4	Br	5.26	8.02
53	Hexan-dithiol-(1.6)	$\alpha$	3	50	B	2.14	2.2	87.9	S	3.43	8.03
		$\beta$	0.7	50	B	0.576	0.89	82.8	S	4.43	10.38
54	Schwefelkohlenstoff	$\alpha$	3	50	B	1.23	0.8	87.9	S	5.29	7.27

## 2. Konstante Molverhältnisse

a) *Buttersäure*/ $\beta$ -Dextrin: 5 Proben von je 100 ccm 1-proz.  $\beta$ -Dextrinlösung wurden mit 2 ccm Buttersäure versetzt. Nach 3 Tagen wurde die Einschlußverbindung isoliert.

	g Addukt isoliert	mg Einwaage	Verbrauch ccm n/10 NaOH
1.	0.505	200	1.74
2.	0.502	200	1.74
3.	0.515	200	1.74
4.	0.486	200	1.74
5.	0.480	200	1.74

Indikator Phenolphthalein. Die Verbindung enthält 7.7 % Buttersäure.

b) *Buttersäure/β-Dextrin*: Wie a), jedoch wechselnde Mengen Säure in je 100 ccm 1-proz. Lösung.

	ccm Buttersäure	g Addukt isoliert	Verbrauch ccm n/10 NaOH
1.	0.05	—	—
2.	0.1	—	—
3.	0.25	0.339	1.74
4.	0.5	0.460	1.74
5.	1.0	0.521	1.74

c) *Capronsäure/α-Dextrin*: Steigende Mengen Capronsäure zu je 100 ccm 3-proz. α-Cyclodextrinlösung, 3 Tage.

	ccm Capronsäure	g Addukt isoliert	Verbrauch ccm n/10 NaOH pro 200 mg Einwaage
1.	0.2	0.210	1.64
2.	0.4	0.395	1.64
3.	0.6	0.620	1.62
4.	0.8	0.605	1.65
5.	1.0	0.632	1.65

Die Verbindung enthält 9.53 % Capronsäure.

d) *Brombenzol/β-Dextrin*: Steigende Mengen Brombenzol zu je 100 ccm einer 1-proz. β-Dextrinlösung.

	g Brombenzol	g Addukt isoliert	%-Gehalt an Brombenzol
1.	0.2	0.426	12.37
2.	0.4	0.744	12.01
3.	0.8	0.793	12.66

e) *Jodbenzol/β-Dextrin*: Wie unter d).

	g Jodbenzol	g Addukt isoliert	%-Gehalt an Jodbenzol
1.	0.2	0.467	15.42
2.	0.4	0.817	16.64
3.	0.6	1.092	14.32
4.	0.8	1.123	13.36
5.	1.0	1.179	13.36

#### *Zur Kristallographie der Cyclodextrin-Addukte\*)*

*α-Dextrin*: Von 25 untersuchten Addukten zeigen 11 die Form hexagonaler Blättchen, 11 die Form von Rechtecken, 3 andere Formen.

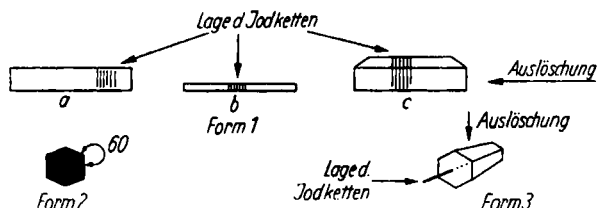
*β-Dextrin*: Von 34 untersuchten Addukten zeigen 30 die Form rhombischer Blättchen, 4 andere Formen.

*γ-Dextrin*: Von 28 untersuchten Addukten zeigen 19 lange rechteckige Formen, 5 die Form quadratischer Plättchen, 4 Mischungen beider Formen.

\*) Mikraufnahmen der Kristalle s. Diplomarbeit F. M. HENGLEIN, Univ. Heidelberg 1956.

**Jod-Addukte:** Die besonders aufschlußreichen Jod-Addukte wurden eingehender untersucht. Sie zeichnen sich durch einen ausgeprägten Dichroismus aus<sup>12)</sup>. Dies läßt darauf schließen, daß die eingeschlossenen Jodketten alle parallel liegen und so als Analysator wirken. Man kann daher aus der Auslöschung auf die Lage der Jodketten schließen.

a) **Jod- $\alpha$ -Dextrin-Addukt:** Die Verbindung zeigt drei verschiedene Kristallformen. 1. Die häufigste ist die längliche Prismenform, die in verschiedenen Stärken auftritt (a und b). Mitunter findet man in einem Ansatz vorwiegend das Prisma mit aufgesetztem Doma (c). Das polarisierte Licht wird in der Längsrichtung des Kristalls ausgelöscht, so daß die Jodketten querliegend angenommen werden müssen. 2. Häufig wandelt sich Form 1 spontan in eine hexagonale, undurchsichtige um, die keinen Dichroismus zeigt. Hier wird der außerordentliche Strahl absorbiert, vollkommen dunkel. Die Jodketten liegen in mehreren Richtungen in der Ebene des Plättchens, was sich auch mit dem Ergebnis der Röntgenuntersuchung deckt<sup>5)</sup>. 3. Als dritte Form findet man eine hexagonale Säule, die gegenüber dem durch den Polarisator gelaufenen Licht Auslöschung senkrecht zur Längsachse zeigt; der ordentliche Strahl wird absorbiert.



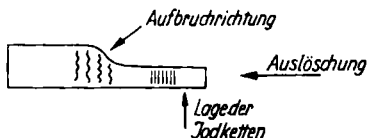
Die erste Form ist dem rhombischen System zuzuordnen, vermutlich  $C_{2v}$ . Die zweite Form ist nicht mit der dritten identisch, die letztere zeigt einen pseudosymmetrischen Habitus, von Nr. 1 wahrscheinlich nur in der äußeren Tracht verschieden.

b) **Jod- $\beta$ -Dextrin-Addukt:** Zeigt Prismen mit nur schwachem Dichroismus in derselben Art wie  $\alpha$ -Dextrin.

c) **Jod- $\gamma$ -Dextrin-Addukt:** Dichroismus in derselben Richtung wie Form 1 bei z. Überwiegend längliche Prismen.



Daneben treten aber große Kristalle auf, die nach kurzer Zeit in Gegenwart von Mutterlauge einen charakteristischen Verfall in Richtung der Jodketten erleiden. In der Zerfallsrichtung ist ein Anhalt für die Lage der Kanäle im Kristall zu sehen.



<sup>12)</sup> F. CRAMER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **75**, 899 [1956]; E. LAND und C. D. WEST, Colloid Chem. **6**, 160 [1946].