

FRIEDRICH CRAMER und FRIEDRICH MARTIN HENGLEIN

Über Einschlußverbindungen, XII<sup>1)</sup>VERBINDUNGEN VON  $\alpha$ -CYCLODEXTRIN MIT GASEN

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 16. August 1957)

$\alpha$ -Cyclodextrin bildet mit Gasen bestimmter Molekülgröße sehr beständige Einschlußverbindungen, bei denen die Gasmoleküle ( $\text{Cl}_2$ , Kr, X,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , Kohlenwasserstoffe) in die Hohlräume der Ringmoleküle eingelagert werden.

Vor einigen Jahren konnte H. M. POWELL<sup>2)</sup> zeigen, daß die Verbindungen des Hydrochinons mit Gasen Einschlußverbindungen\*) sind. Phenol bildet ebenfalls Verbindungen mit Gasen, die ähnlich aufgebaut zu sein scheinen wie die Hydrochinon-Gas-Addukte<sup>3)</sup>. Auch die lange bekannten Gashydrate sind nach v. STACKELBERG<sup>4, 5)</sup> Einschlußverbindungen von Gasen in einem aufgeweiteten Eis-Gitter. Es war deshalb zu erwarten, daß auch die Cyclodextrine mit Gasen geeigneter Größe Einschlußverbindungen bilden. Es hat sich nun gezeigt, daß  $\alpha$ -Cyclodextrin einen Hohlraum enthält, der Gase von bestimmter Molekülgröße einschließen kann. Es wurden Versuche mit zahlreichen Gasen durchgeführt, wobei mit 10 Gasen (vgl. Tab. 1) schön kristallisierte Einschlußverbindungen erhalten wurden<sup>6)</sup>.

Zur Darstellung der Verbindungen werden konzentrierte Dextrinlösungen im Autoklaven unter erhöhtem Druck mit dem jeweiligen Gas 5–8 Tage behandelt. Sämtliche so erhaltenen Gaseinschlußverbindungen sind an der Luft bei Normaltemperatur offensichtlich unbegrenzt stabil. Beim Auflösen des Kristalls wird das Gas im Inneren frei und perlt unter Druck heraus; man kann dies unter dem Mikroskop und in einigen Fällen mit dem bloßen Auge beobachten. Als Beispiel sei hier ein Kristall von  $\alpha$ -Dextrin-Krypton gezeigt. Auch nach 18 Monaten Aufbewahren bei Raumtemperatur und Normaldruck an der Luft ergibt sich das gleiche Bild.

Gasaddukte werden nur von  $\alpha$ -Cyclodextrin (Hohlraum- $\varnothing$  6 Å) gebildet, da der Hohlraum von  $\beta$ -Cyclodextrin ( $\varnothing$  8 Å) zu weit ist. Nur mit Propan und Butan werden Spuren eines Adduktes mit  $\beta$ -Dextrin erhalten, die anfallenden Mengen sind jedoch so gering, daß eine Analyse zur Bestimmung der Zusammensetzung nicht möglich war.

1) XI. Mitteil.: F. CRAMER und F. M. HENGLEIN, Chem. Ber. **90**, 2561 [1957], vorstehend.

2) J. chem. Soc. [London] **1950**, 298, 300, 468. \*) „Clathrates“

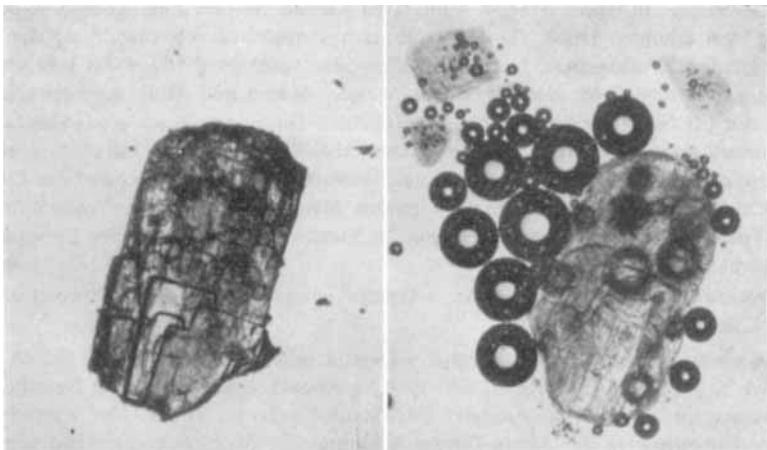
3) J. O. WEHRHAHN und M. v. STACKELBERG, Naturwissenschaften **41**, 358 [1954].

4) M. v. STACKELBERG und Mitarbb., Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58**, 25, 40, 100, 104, 162 [1954].

5) Vgl. auch L. PAULING und R. E. MARSH, Proc. nat. Acad. Sci. USA **38**, 112 [1952]; W. F. CLAUSSEN, J. chem. Physics **19**, 1425 [1951].

6) Vorl. Mitteil.: F. CRAMER und F. M. HENGLEIN, Angew. Chem. **68**, 649 [1956]; inzwischen haben W. LAUTSCH, H. RAUHUT, W. GRIMM und W. BROSER, Z. Naturforsch. **12b**, 307 [1957], ebenfalls Beobachtungen zu diesem Thema mitgeteilt.

In der Reihe der Edelgase, deren van der Waalssche Radien 1.61 Å (Ne), 1.9 (Ar), 2.0 (Kr) und 2.2 (X) betragen, beginnt die Verbindungsbildung beim Krypton. Argon, das nur einen um 0.1 Å kleineren Radius hat, liefert noch kein Addukt. Beim Xenon steigt der Molanteil des Edelgases von 0.34 auf 0.85 Mol pro Mol  $\alpha$ -Dextrin stark an.



Kristall der Einschlußverbindung  $\alpha$ -Dextrin-Krypton, links trocken, rechts beim Auflösen in Wasser; 30fache Vergrößerung

Die Hydrochinon-Clathrate besitzen einen Hohlraum kleineren Durchmessers, weshalb dort schon Argon haftfähig ist \*). Die Daten der dargestellten Verbindungen sind der Tabelle zu entnehmen.

Einschlußverbindungen von  $\alpha$ -Dextrin mit Gasen

Gas	Löslichkeit von $\alpha$ -Dextrin in Gegenwart des Gastes g/100 ccm	Mol Gas: Mol $\alpha$ -Dextrin
Chlor *)	5.7	0.3
Stickstoff **)	—	—
Argon **)	—	—
Krypton	11.0	0.34
Xenon	9.08	0.85
Sauerstoff	6.89	0.32
Kohlendioxyd	7.14	1.375
Äthylen	7.12	0.64
Methan	11.85	1
Äthan	11.2	1
Propan	10.4	1
Butan	10.0	1.25

\*) S. XI. Mitteil. 1)

\*\*\*) bildet kein Addukt

\*) Freilich wären hier noch die Polarisierbarkeiten bzw. Siedepunkte der Edelgase zu berücksichtigen; auch diese begünstigen den Einschluß der höheren homologen Edelgase.

Wir erfreuten uns wiederum der Unterstützung zahlreicher Institutionen, ohne die eine Durchführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Allen Förderern sei an dieser Stelle gedankt.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Allgemeines:* In einem 200-ccm-Autoklaven wurden 100 ccm einer 12-proz.  $\alpha$ -Dextrin-Lösung dem erhöhten Druck (7–120 at, je nach verfügbarem Flaschendruck) des Gases 5–8 Tage bei 20° ausgesetzt. Nach dem Öffnen des Autoklaven wurde das krist. Addukt abgesaugt und schnell mit wenig eiskaltem Wasser, Aceton und Äther gewaschen und im Exsikkator bei Normaldruck über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Die so erhaltenen Verbindungen sind vollkommen stabil. Sie zeigen alle die gleiche Kristallform länglicher Stäbchen. Eine Ausnahme in der Art der Darstellung nimmt das Chloraddukt ein, es fällt schon beim Einleiten eines Chlorstromes bei Normaldruck in großen Mengen aus. Besonders vollständig fällt dieser Niederschlag, wenn die Temperatur der Dextrinlösung während des Einleitens auf -2° gesenkt wird.

2. *Argon/ $\alpha$ -Dextrin:* 50 ccm 12-proz.  $\alpha$ -Dextrin unter 40 at Argon (99.9-proz.) ergaben nach 23 Tagen kein Addukt.

3. *Krypton/ $\alpha$ -Dextrin:* 50 ccm 12-proz.  $\alpha$ -Dextrin ergaben nach 7 Tagen bei 15 at Kr ( $\text{X} < 0.1\%$ ,  $\text{N} < 0.2\%$ , sonstige  $< 0.01\%$ ) 0.5 g Addukt. Löslichkeit von  $\alpha$ -Dextrin in der Mutterlauge (polarim.) 11%. Analyse: Dextrinanteil polarim. 91.3%. Der Kryptonanteil wurde volumetrisch in der Mikro-Dumas-Apparatur für Stickstoffbestimmung gemessen. Die Kalilauge der Meßbürette (30 ccm) nahm etwas Krypton auf. Da für die Löslichkeit von Kr in Kalilauge keine Angaben vorlagen, wurde der Wert empirisch ermittelt. Einwaage 4.882 mg, Kr: 0.098 ccm, entspr. 2.31%. Mit Korrekturwert 2.71% Kr. Molverhältnis: 1 Mol  $\alpha$ -Dextrin: 0.34 Mol Kr.

4. *Xenon/ $\alpha$ -Dextrin:* 125 ccm 12-proz.  $\alpha$ -Dextrin ergaben nach 7 Tagen unter 7 at Xenon ( $\text{Kr} < 0.1\%$ ,  $\text{N} < 0.1\%$ ,  $\text{O} < 0.01\%$ , alle übrigen zusammen  $< 0.005\%$ ) 1.047 g Addukt. Löslichkeit von  $\alpha$ -Dextrin in der Mutterlauge (polarim.) 9.08%.

Analyse: Dextrinanteil polarim. 86.2%.

Der Xenonanteil wurde wie unter 3. bestimmt. Einwaage 31.100 mg, Xenon: 0.449 ccm. Korrigierter Wert 9.9% X.

Molverhältnis: 1 Mol  $\alpha$ -Dextrin: 0.85 Mol X.

5. *Sauerstoff/ $\alpha$ -Dextrin:* 20 ccm einer 12-proz.  $\alpha$ -Dextrinlösung ergaben nach 23 Tagen unter 30 at  $\text{O}_2$  0.980 g Addukt. Löslichkeit von  $\alpha$ -Dextrin in der Mutterlauge (polarim.) 6.89%.

Analyse: Dextrinanteil polarim. 94.1%.

Der Sauerstoffanteil wurde nach L. WINKLER<sup>7)</sup> bestimmt. 4.48 mg  $\text{O}_2$ /g Addukt, entspr. 0.5%  $\text{O}_2$ .

Molverhältnis: 1 Mol  $\alpha$ -Dextrin: 0.32 Mol Sauerstoff.

6. *Kohlendioxid/ $\alpha$ -Dextrin:* 50 ccm 12-proz.  $\alpha$ -Dextrin ergaben nach 3 Tagen unter 32 at  $\text{CO}_2$  1 g Addukt. Löslichkeit von  $\alpha$ -Dextrin in der Mutterlauge (polarim.) 7.14%.

Analyse: Dextrinanteil polarim. 87.9%.

$\text{CO}_2$ -Anteil: C-Bestimmung, C = 40.58%. In 87.9 Tln.  $\alpha$ -Dextrin sind enthalten 39.06% C. Damit bleiben für  $\text{CO}_2$  1.52% C, d. h. 5.57%  $\text{CO}_2$ .

Molverhältnis: 1 Mol  $\alpha$ -Dextrin: 1.375 Mol  $\text{CO}_2$ .

<sup>7)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 2843 [1888].

7. *Äthylen/α-Dextrin*: 100 ccm 9-proz. α-Dextrin ergaben nach 5 Tagen unter 42 at Äthylen 1.9 g Addukt. Löslichkeit von α-Dextrin in der Mutterlauge (polarim.) 7.12 %.

Analyse: Dextrinanteil polarim. 89.6 %.

Äthylenanteil: C-Bestimmung, C = 41.29 %. In 89.6 Tln. α-Dextrin sind enthalten 39.82 % C. Damit bleiben für Äthylen 1.47 % C, d. h. 1.71 % Äthylen.

Molverhältnis: 1 Mol α-Dextrin: 0.64 Mol Äthylen.

8. *Methan/α-Dextrin*: 50 ccm 12-proz. α-Dextrin ergaben nach 4 Tagen unter 120 at Methan 0.072 g Addukt. Löslichkeit von α-Dextrin in der Mutterlauge (polarim.) 11.85 %.

Analyse: Dextrinanteil polarim. 87.9 %.

Methananteil: C-Bestimmung, C = 40.65 %. In 87.9 Tln. α-Dextrin sind enthalten 39.06 % C. Damit bleiben für Methan 1.59 % C, d. h. 1.4 % Methan.

Molverhältnis: 1 Mol α-Dextrin: 1 Mol Methan.

9. *Äthan/α-Dextrin*: 50 ccm 12-proz. α-Dextrin ergaben nach 5 Tagen unter 7 at Äthan 0.405 g Addukt. Löslichkeit von α-Dextrin in der Mutterlauge 11.2 %.

Analyse: Dextrinanteil polarim. 87.9 %.

Äthananteil: C-Bestimmung, C = 41.10 %. In 87.9 Tln. α-Dextrin sind enthalten 39.06 % C. Damit bleiben für Äthan 2.04 % C, d. h. 2.04 % C, d. h. 2.55 % Äthan.

Molverhältnis: 1 Mol α-Dextrin: 1 Mol Äthan.

10. *Propan/α-Dextrin*: 50 ccm 12-proz. α-Dextrin ergaben nach 6 Tagen unter 7 at Propan 0.804 g Addukt. Löslichkeit von α-Dextrin in der Mutterlauge (polarim.) 10.4 %.

Analyse: Dextrinanteil polarim. 86.2 %.

Propananteil: C-Bestimmung, C = 41.73 %. In 86.2 Tln. α-Dextrin sind 38.31 % C enthalten. Damit bleiben für Propan 3.42 % C, d. h. 4.18 % Propan.

Molverhältnis: 1 Mol α-Dextrin: 1 Mol Propan.

11. *Butan/α-Dextrin*: 100 ccm 12-proz. α-Dextrin ergaben nach 11 Tagen unter 7 at Butan 2.136 g Addukt. Löslichkeit von α-Dextrin in der Mutterlauge (polarim.) 10 %.

Analyse: Dextrinanteil polarim. 87.9 %.

Butananteil: C-Bestimmung, C = 44.51 %. In 87.9 Tln. α-Dextrin sind enthalten 39.06 % C. Damit bleiben für Butan 5.45 % C, d. h. 6.6 % Butan.

Molverhältnis: 1 Mol α-Dextrin: 1.25 Mol Butan.

---