Abb. 4. Erläuterungen siehe Text auf Seite 806.

aufbewahrt werden. Um beim Auswaschen allzu häufiges Filtrieren zu vermeiden, erwies es sich als zweckmäßig, die Probe in der geöffneten Ampulle zu belassen und jeweils nach erfolgter Sedimentation die überstehende Flüssigkeit mit einer Kapillare abzuziehen. Zum Schluß wird filtriert,

die Probe bei 65 °C getrocknet, sodann mindestens 10 Min. in einer Achatreibschale gut verrieben und anschließend in eine Glaskapillare eingefüllt. Das Präparat wird in der Kapillare bei 60 °C im Vakuum getrocknet, abgeschmolzen und röntgenographisch untersucht.

Zur Kenntnis der innerkristallinen Quellung von Poly-D-mannuronsäure (Alginsäure)

Von ARMIN WEISS und EUGEN MICHEL

Eduard-Zintl-Institut
für anorganische und physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforschg. 15 b, 807–809 [1960]; eingeg. am 13. Oktober 1960)

In früheren Arbeiten wurde darauf aufmerksam gemacht, daß Nucleinsäuren zur geordneten zweidimensionalen innerkristallinen Quellung befähigt sind, und daß Kationen, welche die Mutationshäufigkeit erhöhen können, die Quellung der Desoxyribonucleinsäure besonders auffällig beeinflussen¹. Um die Quellungseigenschaften dieser Faserverbindungen besser verstehen zu können, erschien es zweckmäßig, in Modellversuchen das Quellungsverhalten von kettenförmigen Polyphosphaten und Polysacchariden zu untersuchen. Da bekannt ist, daß für das Auftreten einer weitergehenden innerkristallinen Quellung dissoziationsfähige Gruppen auf den quellungsfähigen Baueinheiten wesentlich sind², wurde als Polysaccharid eine Poly-zuckersäure, die Poly-D-mannuronsäure (Alginsäure), verwendet.

Die freie Poly-D-mannuronsäure kann in Wasser nicht quellen. Nach der Überführung in das Li-, Na- oder K-Salz tritt aber eine starke Quellung in Wasser auf, die bis zur Aufteilung in einzelne Fasern (= Lösung) fortschreiten kann. Da bei einer solchen Aufteilung in einzelne Molekülfäden diese durch innermolekulare Diffusion verknäueln können und die röntgenographische

Verfolgung der Quellung deshalb schließlich unmöglich wird, haben wir als Kationen primäre n-Alkylammoniumionen und große, quartäre Alkylammoniumionen eingeführt, die sich bereits beim Studium der Quellungseigenschaften von Polyphosphaten als besonders günstig erwiesen hatten^{3, 4}.

Die Einführung dieser Kationen ist durch eine einfache Kationen-Austauschreaktion möglich. Die Austauschgleichgewichte stellen sich in wenigen Min. ein. Bei der Verwendung kurzkettiger n-Alkylammoniumionen $C_xH_{2x+1}NH_3^+$ mit $x < 7$ ergeben sich allerdings Schwierigkeiten, denn damit entstehen hochviskose Lösungen bzw. elastische Gele ähnlich wie mit Li^+ -, Na^+ - oder K^+ -Ionen.

Mit den n-Alkylammonium-Salzen erfolgt die innerkristalline Quellung außer in Wasser auch in vielen nichtwässrigen Flüssigkeiten, wie z. B. Alkoholen, Ketonen, Äthern, Aldehyden, Carbonsäuren, Nitrilen sowie aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen. In der Tab. 1 sind die Faserabstände von n-Dodecylammonium-, Trimethylcetylammmonium- und Dimethyldistearylammonium-alginat nach der Quellung unter verschiedenen Flüssigkeiten angeführt. Bei dieser Quellung bleibt unabhängig vom Quellungszustand eine Gitterdimension unverändert (= Faserachse).

Zur Bestimmung des Faserabstandes aus den Röntgenogrammen steht meistens nur eine Interferenzfolge zur Verfügung. Aus ihr ergibt sich, daß der Abstand der Alginsäurefäden mit steigender Alkylkettenlänge der eingelagerten n-Alkylammoniumionen im Mittel um ca. 1,4₂ Å/C-Atom vergrößert wird. Dieser Wert kommt dem direkten C–C-Abstand in einer Alkylkette (1,54 Å)

¹ A. WEISS, E. MICHEL u. A. WEISS, Hydrogen Bonding, Pergamon Press, London, S. 495, 1959.

² A. WEISS, Chem. Ber. 92, 487 [1958].

³ A. WEISS u. E. MICHEL, Z. anorg. allg. Chem. 296, 313 [1958].

⁴ A. WEISS u. E. MICHEL, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Quellungszustand	Faserabstand in Å			Identitätsperiode in der Faserachse in Å
	$[n-C_{12}H_{25}NH_3]^+$	$[n-C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]^+$	$[(n-C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2]^+$	
bei 50°C u. 0,1 Torr getrocknet	30,4; 29,6; 27,7; 24,6	38,2	38,5	4,1 ₀ bis 4,2 ₄
unter:				
Äthanol	26,1	29,5	35,7	
n-Propanol	27,0	30,6	—	
n-Butanol	27,7	31,7	—	
n-Pentanol	29,4	32,2	—	
n-Hexanol	30,0	34,6	—	
n-Heptanol	31,0	35,8	—	
n-Octanol	32,8	38,9	—	
n-Nonanol	34,6	41,1	—	
n-Decanol	36,9	43,5	47,8	
n-Undecanol	37,6	44,7	—	
n-Dodecanol	40,3	45,3	—	
n-Tetradecanol	43,4	49,3	—	
n-Hexadecanol	46,2	52,1	—	
n-Octadecanol	—	55,5	—	
Wasser	36,0	45,2	37,0	
Toluol	33,1	46,6	47,6	
Xylol	31,2	—	47,6	
Butylacetat	32,1	44,3	35,4	
Decan	31,7	—	50,3	
Benzin	—	40,3	—	
Nitrobenzol	—	—	35,2	
Acetonitril	—	—	35,4	
Butyronitril	—	—	35,4	
Valeronitril	—	—	35,4	
Caprylsäurenitril	—	—	34,6	
Capronsäurenitril	—	—	34,7	
Caprinsäurenitril	—	—	49,6	

Tab. 1. Zweidimensionale innerkristalline Quellung von Alginat mit n-Dodecyl-, Trimethylcetyl- und Dimethyl-di-n-octadecylammoniumionen.

nahe. Da es sich aber um einen Mittelwert über längere Alkylketten handelt, sollte die maximale Zunahme jeweils nur 1,26 Å betragen.

Eine so regelmäßige und starke Vergrößerung des Abstandes mit zunehmender Alkylkettenlänge spricht gegen die Annahme verknäuelter Alkylketten. Man

könnte daher eine Anordnung der Alginsäurefäden in „Schichten“ mit bimolekularen Schichten von n-Alkylammoniumionen dazwischen annehmen. Die Längsachse der weitgehend gestreckten Alkylketten müßte dann unter ca. 30° zu den „Alginatschichten“ geneigt sein (vgl. Abb. 1).

Daß die Kettenanionen über Wasserstoffbrücken-Bindungen zu „Schichten“ vernetzt und daß diese Schichten dann zur eindimensionalen innerkristallinen Quellung befähigt sein können, hatte sich bereits bei den kettenförmigen Polyphosphaten gezeigt³.

Abb. 1. Schematische Darstellung der Zusammenlagerung von Alginatfäden zu Schichten mit Doppelschichten von n-Alkylammoniumionen dazwischen (die Alginatfäden laufen senkrecht zur Zeichenebene).

Da die beobachtete Schichtaufweitung sich zur maximalen theoretisch möglichen Aufweitung annähernd wie die Basis eines gleichseitigen Dreiecks zu seiner Höhe verhält ($1,42 : 1,26 \approx a : \frac{1}{2} a \sqrt{3}$), könnte man auch eine pseudo-hexagonale Zusammenlagerung der Alkylammonium-alginat-Fäden annehmen, wie sie die Abb. 2 zeigt. Diese Darstellung ist allerdings stark idealisiert. Die einzelnen Gruppierungen sollten nicht so regelmäßig auftreten, sondern in Richtung der Faserachse nur statistisch anzutreffen sein.

Ein Beweis für eine trigonale Anordnung ergibt sich aus der Beobachtung, daß in manchen Quellungszuständen außer den (h00)- bzw. (hk0)-Interferenzen auch andere (hk0)-Interferenzen, wie z. B. (110), (320) etc. auftreten. Besonders deutlich sind derartige Interferenzen nach der Quellung unter dem den eingetauchten n-Alkylammoniumionen entsprechenden n-Alkanol zu beobachten.

Aus der innerkristallinen Quellung von Schichtsilicaten ist bekannt, daß eine besonders hohe Ordnung der Schichten zueinander erreicht wird, wenn die Alkylketten der Quellungsflüssigkeit die gleiche Länge wie die der eingelagerten Alkylammoniumionen haben. In diesem Fall kann man selbst bei Montmorillonit bequem bis zu 40 (001)-Interferenzen beobachten, während sonst bei ähnlichen Schichtabständen nur 4–8 deutlich zu erkennen sind. Offensichtlich bewirken auch bei der quellenden Faserbindung Alkylketten gleicher Länge in der Quellungsflüssigkeit und im Kation eine besonders gute Ordnung.

Abb. 2. Wahrscheinliche trigonale Anordnung der Alginatfäden in den zur zweidimensionalen innerkristallinen Quellung und zur zeolithischen Flüssigkeitsaufnahme befähigten Alkylammonium-Verbindungen.

Eine Anordnung mit weitgehend gestreckten Alkylketten wie in Abb. 2 erscheint zunächst unwahrscheinlich und man möchte erwarten, daß die Alkylketten mehr oder weniger stark verknäueln. Mit verknäuelten Ketten wäre aber nicht mehr verständlich, daß der Faserabstand in Richtung der Diagonalen (110) um den theoretisch errechneten Betrag von 1,26 Å/C-Atom ansteigt. Jede Abweichung von der gestreckten Form müßte diesen Wert verkleinern.

Mit verknäuelten Ketten wäre darüber hinaus eine dichtere Packung zu erwarten. Diese Anordnungsmöglichkeit und die in Abb. 1 gezeichnete sollten sich daher durch eine größere Dichte von der Anordnung entsprechend der Abb. 2 wesentlich unterscheiden. Bei der trigonalen Anordnung mit gestreckten Alkylketten müßte eine außerordentlich lockere Packung vorliegen. Eine Dichtebestimmung ist experimentell sehr schwierig, weil mit praktisch allen Flüssigkeiten eine Quellung erfolgen kann. Ein direkter Beweis für eine derartige lockere

Aufgenommene Verbindung	Aufgenommene Menge in Mol/Mol Dodecylammonium-alginat	Aufgenommenes Volumen in cm ³ /Mol Dodecylammonium-alginat	Faserabstand in Å
60°C; 0,1 Torr getrocknet	—	—	29,5
Acetonitril	1,1 ₇	61	29,5
Propionitril	1,1 ₃	80	29,5
Aceton	7,6 ₀	560	29,5
Methanol	4,0 ₃	162	25,6
Äthanol	2,6 ₉	157	26,0
n-Propanol	2,3 ₉	179	27,2
iso-Propanol	2,1 ₅	165	27,2

Tab. 2. Zeolithische Flüssigkeitsaufnahme von n-Dodecylammonium-alginat aus der Gasphase.

Packung ergab sich aber aus dem Nachweis, daß von polaren Verbindungen mit kleinen Molekülen, wie z. B. Acetonitril, Propionitril oder Aceton beträchtliche Mengen aus der Gasphase aufgenommen werden können, ohne daß der Faserabstand verändert wird (Tab. 2). Auch Methanol, Äthanol, Propanol-1 und Propanol-2 werden aufgenommen. Dabei wird der Faserabstand sogar kleiner als bei der im Vakuum getrockneten Ausgangsprobe. Über diese dichtere Packung nach der Aufnahme kleiner polarer Moleküle wird in einer gesonderten Arbeit berichtet.

Die Hohlräume im sperrigen Alkylammonium-alginat scheinen nur mit Aceton vollständig aufgefüllt zu werden. Das aufgenommene Volumen entspricht recht gut der Summe aus der Volumenverringerung mit den kurzkettigen n-Alkanolen und dem aufgenommenen Alkanolvolumen. Daß mit den Nitrilen wegen der sperrigen, linearen $\text{>C-C}\equiv\text{N}$ -Gruppierung keine völlige Auffüllung der Hohlräume erfolgen kann, ist verständlich.

Man könnte eventuell daran denken, daß auch eine Änderung in der Ganghöhe der Alginatschrauben den Faserabstand beeinflusst. Man müßte bei einer solchen Deutung aber zusätzlich annehmen, daß die Ganghöhe mit steigender Alkylkettenlänge linear abnimmt, obwohl die Pseudoidentitäts-Periode in der Faserrichtung konstant bleibt. Dies erscheint recht unwahrscheinlich.

Thiodan und analoge Verbindungen IV¹ Zur Kenntnis der Thiodan-Isomerie

Von R. RIEMSCHNEIDER und J.-C. HILSCHER²

Freie Universität, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforsch. 15 b, 809–810 [1960]; eingeg. am 21. September 1960)

Vom Thiodan sind bisher die beiden bei 108–110° und 208–210° schmelzenden Isomeren der Summenformel $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3\text{SCL}_6$ bekannt, die als 1.4.5.6.7.7-Hexachlor-bicyclo(2.2.1)-hepten-(5)-bis-[hydroxymethylen-

(2.3)]-cyclosulfite der Formel I angesehen werden. Sie entstehen bei der Umsetzung des Diols III mit SOX_2 ($\text{X} = \text{Hal}, \text{OCH}_3$ u. a.).

Die im folgenden beschriebenen Reaktionen beweisen:

1. daß keine Sulfonester-Sulfit-Isomerie vorliegt; die beiden Isomeren sind — wie auch auf Grund ihrer Ent-

¹ 3. Mitt.: Z. Naturforsch. 15 b, 552 [1960]; 1. Mitt.: Z. analyt. Chem. 165, 278 [1959].

² Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. RIEMSCHNEIDER, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.