

und der Acetonrückstand mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit wenig CaCl_2 verblieb ein bräunlich verfärbter Rückstand, der, bei 3×10^{-2} mm (Ölbad 90°) sublimiert, 138.6 mg farblose kristallisierte Masse aus 161.2 mg Hydrolysenprodukt lieferte.

3.798 mg Sbst.: 9.88 ccm $n_{D^{20}}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 2.635 mg Sbst.: 6.87 ccm $n_{D^{20}}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
Gef. OCH_3 44.84, 44.94.

Das Reaktionsprodukt wurde anschließend einer fraktionierten Mikrosublimation unterworfen:

1. Anteil bei 2×10^{-3} mm 53.4 mg mit 44.93%, 44.81% OCH_3 ,
2. Anteil bei 2.2×10^{-3} mm 42.4 mg mit 46.23%, 46.52% OCH_3 ,
3. Rest (Kolbenrückstand) 30.2 mg mit 42.9% OCH_3 .

Die Substanz ist in Wasser spielend löslich und zeigt gegen Lackmus stark saure Reaktion. Bromwasser wird nicht entfärbt. Für eine Säure der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6$ (Trimethoxy-butanoncarbonsäure) berechnet sich ein Methoxygehalt von 45.02% OCH_3 und für den Methylester einer derartigen Säure 57.7% OCH_3 .

136. W. Philippoff und K. Hess: Das viscosimetrische Verhalten von Methylstärke-Lösungen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 19. März 1938.)

1) Einleitung.

Nachdem in der vorangehenden Untersuchung von K. Hess und K.-H. Lung¹⁾ festgestellt worden ist, daß der Endgruppengehalt der Stärke (Methylstärke) unabhängig von der „Kettenlänge“ ist, so daß in den Lösungen der verschieden hoch viscosen Präparate von Methylstärke keine Moleküle (mit verschiedenen Kettenlängen), sondern sehr wahrscheinlich Molekülaggregate verschiedener Größen vorliegen, war es von Interesse, die Viscositätseigenschaften auch dieser Präparate in der früher erprobten Weise²⁾ (Bestimmung der Strömungsform, Fließkurve, Konzentrationsabhängigkeit von η_0) näher festzulegen und mit den Eigenschaften anderer hochpolymerer Stoffe zu vergleichen.

Ausführung der Versuche: Es wurden die drei Präparate von Methylstärke verwendet, deren Eigenschaften in Tafel 3 der Abhandlung von Hess und Lung (S. 819) zusammengestellt sind (Bezeichnung der Präparate wie dort). Die Präparate waren nach dem Umfällen aus Chloroform bzw. Benzol mit Petroläther praktisch aschefrei. Als Lösungsmittel wurde Chloroform verwendet, in dem H. Staudinger und E. Husemann³⁾ durch osmotrische Messungen für Methylstärke die Konstante zu $K_m = 0.5 \times 10^{-4}$ bestimmt haben. Die Messungen wurden bei Konzentrationen unterhalb 1%

¹⁾ B. 71, 815 [1938].

²⁾ W. Philippoff u. K. Hess, Ztschr. physik. Chem. (B) 81, 237 [1936]; W. Philippoff, Cellulosechem. 17, 57 [1936]; Kautschuk 12, 102, 126 [1936]; 13, 149 [1937]; W. Philippoff u. K. Hess, B. 70, 1808 [1937].

³⁾ A. 527, 195 [1937]

⁴⁾ K. Hess u. W. Philippoff, B. 68, 688 [1935].

in dem früher beschriebenen⁴⁾ Überlaufviscosimeter ausgeführt, die Aufnahme der Fließkurven erfolgte mit den beschriebenen Viscosimetern mit auswechselbaren Capillaren und Drucken bis zu 100 at⁵⁾.

2) Versuchsergebnisse.

Da sich entsprechend Abbild. 1 die Messungen als Fließkurve darstellen lassen, ist die Strömungsform ähnlich wie bei den Lösungen von Cellulosederivaten und anderen Hochpolymeren laminar und stationär⁶⁾. Die Bestimmung der Fließkurven bei mehreren Konzentrationen ergibt für Trimethylstärke trotz der verhältnismäßig geringen Viscositätskonstanten (Präparat Nr. 2 $[\eta] = 2.30$) eine sehr deutlich ausgeprägte Strukturviscosität, die sich auffallenderweise bereits in verdünnten Lösungen bei außerordentlich niedrigen Schubspannungen bemerkbar macht, indem schon unterhalb 10 dyn/cm² anomales Fließen (Elastizitätsmodul γ) nachweisbar ist.

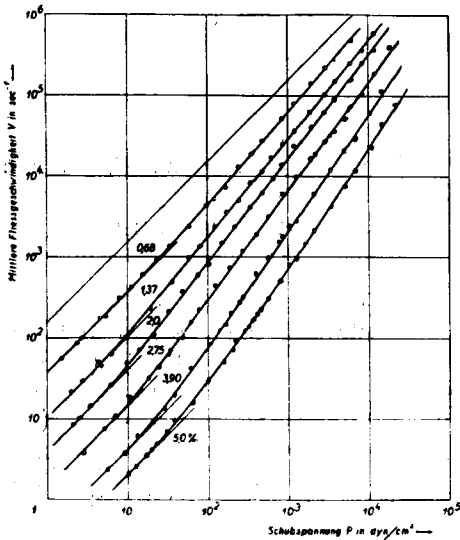


Abbildung 1. Fließkurven von Trimethylstärke Präp. Nr. 2 in Chloroform bei 19,5° und verschiedenen Konzentrationen.

Tafel 1. Konzentrationsabhängigkeit der relativen Viscosität η_{rel} für die Trimethylstärke Nr. 2 in Chloroform bei 19,5°.

C Gew.-%	η_{rel}	$[\eta]$
0.020	1.047	2.35
0.040	1.097	2.33
0.070	1.167	2.23
0.100	1.246	2.23
0.180	1.483	2.26
0.300	1.940	2.31
0.490	2.86	2.30
0.685	4.20	2.30
0.75	4.85	2.33
1.00	7.71	2.33
1.37	15.0	2.35
2.0	39.0	2.32
2.75	107	2.30
3.90	370	2.26
[5.0	760	2.08]⁷)
		$[\eta] \sim 2.30 \pm 0.06$ (3%)

Aus den Tafeln 1, 2 und 3 geht hervor, daß bei den untersuchten Präparaten von Trimethylstärke im ganzen untersuchten Konzentrationsbereich von 0.02 bis 5% das früher von uns angegebene 8. Potenz-Gesetz⁸⁾ mit einer Genauigkeit von $\pm 3\%$ gilt. In Abbild. 2, Kurven 2, 4 und 5, entsprechen die ausgezogenen Linien der Berechnung, die eingetragenen Kreuze den beob-

⁴⁾ W. Philippoff, Kolloid-Ztschr. **75**, 155 [1936].

⁵⁾ W. Philippoff, Kolloid-Ztschr. **75**, 142 [1936].

⁷⁾ Der bei 5% etwas herausfallende Wert ist auf eine experimentelle Ungenauigkeit zurückzuführen.

⁸⁾ K. Hess u. W. Philippoff, B. **70**, 639 [1937].

Tafel 2. Konzentrationsabhängigkeit der relativen Viscosität η_0 für die Trimethylstärke Nr. 1 in Chloroform bei 19.5°.

C Gew.-%	η_{rel}	$[\eta]$
1.00	4.45	1.65
0.50	2.19	1.65
0.20	1.390	1.68
0.10	1.221	2.14
0.05	1.117	2.22

$[\eta] \sim 1.65$

Trimethylstärke Nr. 1 in Anisol bei 19.5°.

C Gew.-%	η_{rel}	$[\eta]$
1.00	2.290	0.87
0.50	1.500	0.83
0.25	1.210	0.77
0.125	1.092	0.71
0.05	1.055	1.10

$[\eta] \sim 0.85$

achteten Werten. Kurve 6 in Abbild. 2 entspricht dem Verhalten des Präparats Nr. 1 in Anisol. Auch in diesem Lösungsmittel gilt das 8. Potenz-Gesetz, was deshalb von einem gewissen Interesse ist, weil die Hochmethylierung dieses Präparats zu Präparat Nr. 3 in Gegenwart von Anisol erfolgte und hierbei ein Abfall der Viscosität (etwa 1:2) eintrat. Aus der Gültigkeit des 8. Potenz-Gesetzes auch für die Anisol-Lösung ist zu folgern, daß die Wechselwirkung der Teilchen in der Lösung aufeinander durch das Anisol keine Änderung erleidet und daß der Viscositätsabfall nach der Hochmethylierung lediglich auf eine Änderung der Teilchengröße vermutlich infolge einer Wirkung des bei der Nachmethylierung verwendeten Natrium-Ammoniums zurückzuführen ist.

In Abbild. 2 ist in Kurven 1 und 3 zum Vergleich die Konzentrationsabhängigkeit der von K. Hess und F. Neumann⁹⁾ für die Endgruppenbestimmung bei Cellulose benutzten Trimethylcellulose¹⁰⁾ in Chloroform und Benzol wiedergegeben. Der Vergleich ist deshalb von besonderem Interesse, weil die Viscositätskonstante der Trimethylcellulose ($[\eta] = 2.44$) bei gleichem Lösungsmittel (Chloroform) annähernd dieselbe ist wie bei Trimethylstärke Präparat Nr. 2 ($[\eta] = 2.30$).

3) Schlußbetrachtung und Folgerungen.

Bekanntlich macht die viscosimetrische Untersuchung von hydrophilen Solen von organischen Kolloiden infolge der sehr großen Elektrolytempfindlichkeit und der oft leichten Gelatinierung derartiger Sole vielerlei Schwierigkeiten. Man ist daher mit Vorteil dazu übergegangen, die Viscositätsbestimmungen zur Charakterisierung der Stoffe an den wesentlich stabileren Derivaten

Tafel 3. Konzentrationsabhängigkeit der relativen Viscosität η_0 für die Trimethylstärke Nr. 3 in Chloroform bei 19.5°.

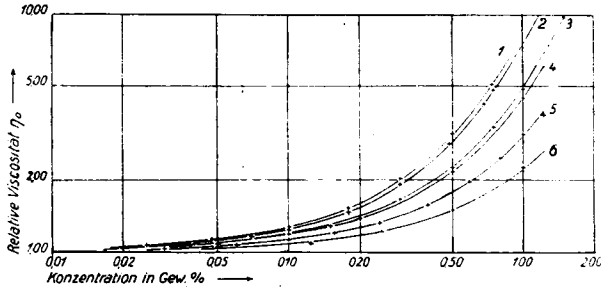
C Gew.-%	η_{rel}	$[\eta]$
1.21	3.80	1.20
1.00	3.11	1.22
0.80	2.49	1.21
0.594	1.965	1.19
0.395	1.566	1.17
0.245	1.325	1.17
0.158	1.198	1.16
0.100	1.120	1.15
0.060	1.074	1.23
0.030	1.0365	1.22

$[\eta] \sim 1.19$
 ± 0.04 (3%)

⁹⁾ B. 70, 732 [1937].

¹⁰⁾ K. Hess u. F. Neumann, l. c. Präparat Nr. 4 in Taf. 1, S. 732.

(Ester, z. B. Nitrate oder Acetate, und Äther, z. B. Methylate) in organischen Lösungsmitteln durchzuführen. So bietet z. B. die Untersuchung der Cellulosenitrate in Butylacetat große Vorteile gegenüber den Cellulose-Lösungen etwa in Kupferoxyd-Ammoniak; Pektinacetate bzw. -nitrate sind stabiler als



Abbild. 2. Konzentrationsabhängigkeit von η_0 für verschiedene Präparate Trimethylstärke und Trimethylcellulose in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Kurvenlinien entsprechen der Berechnung nach dem 8. Potenz-Gesetz.

Kurve	Stoff	Lösungsmittel	$[\eta]$
1	Trimethylcellulose	Chloroform	2.44
2	Trimethylstärke Präp. Nr. 2	Chloroform	2.30
3	Trimethylcellulose	Benzol	1.74
4	Trimethylstärke Präp. Nr. 1	Chloroform	1.65
5	Trimethylstärke Präp. Nr. 3	Chloroform	1.19
6	Trimethylstärke Präp. Nr. 1	Anisol	0.85

wäßrige Pektin-Lösungen¹¹⁾. Dasselbe gilt für Methylstärke gegenüber der natürlichen Stärke (Stärkekleister). Allerdings nimmt man dabei die Unsicherheit in Kauf, daß die Teilchen der natürlichen Stoffe durch die Substitution nach Form und Größe verändert werden, so daß Rückschlüsse von den Derivaten auf die Ausgangsstoffe nur mit Einschränkungen möglich sind.

Tafel 4. Konzentrationsabhängigkeit der relativen Viscosität η_0 für Trimethylcellulose (Baumwolle) in Chloroform bei 20°. Trimethylcellulose (Baumwolle) in Benzol bei 20°

C Gew.-%	η_{rel}	$[\eta]$	C Gew.-%	η_{rel}	$[\eta]$
0.025	1.062	2.43	[0.05	1.085	1.65]
0.0476	1.122	2.44	0.10	1.185	1.71
0.10	1.275	2.46	0.15	1.285	1.70
0.18	1.530	2.43	0.30	1.660	1.74
0.30	2.02	2.45	0.50	2.28	1.74
0.50	3.13	2.45	0.75	3.36	1.74
0.74	5.10	2.44	1.00	4.87	1.76
		$[\eta] \sim 2.44$	1.50	9.85	1.77
		± 0.02 (1%)			$[\eta] \sim 1.74$
					± 0.03 (2%)

¹¹⁾ vergl. zusammenfassende Darstellung bei G. G. Schneider u. H. Bock, Angew. Chem. 51, 94 [1938].

In Tafel 5 sind die von verschiedenen Seiten bisher ermittelten Viscositätskonstanten für Stärke und ihre Derivate zusammengestellt, und zwar die von den verschiedenen Autoren jeweils gemessenen Maximalwerte. Danach besitzt die Trimethylstärke (Präparat Nr. 2) von K. Hess und K.-H. Lung die weitaus größte Viscosität von den bisher untersuchten Präparaten der Methylstärke, was auf die besonders schonende Behandlung der Stärke bei ihrer Gewinnung sowie der Methylierung zurückzuführen ist. Mit der Methylstärke

Tafel 5. Viscositätskonstanten für Stärke und ihre Derivate.

	Lösung in	$[\eta]_g^{12)}$	$[\eta]_v$	η_{sp}/C_{gm}
Stärke				
H. Staudinger und E. Husemann ²⁾	Formamid	—	—	9.00
O. Lamm ¹³⁾	40 % ZnCl ₂	—	1.0	16.2
M. Samec und L. Knop ¹⁴⁾	Wasser	—	1.13	18.3
Stärketriacetat				
W. N. Haworth ¹⁵⁾	<i>m</i> -Kresol	—	—	35.0
H. Staudinger und E. Husemann	Chloroform	—	—	25.3
I. Sakurada und S. Lee ¹⁶⁾	Chloroform	—	1.74	50.0
M. Samec und L. Knop	Chloroform	—	0.62	18.0
Stärketrimethylat				
W. N. Haworth	<i>m</i> -Kresol	—	—	20.0
H. Staudinger und E. Husemann ¹⁷⁾	Chloroform	—	—	5.16
K. Hess und K.-H. Lung Präp. Nr. 1	Chloroform	1.65	1.11	22.6
K. Hess und K.-H. Lung Präp. Nr. 2	Chloroform	2.30	1.55	31.6
K. Hess und K.-H. Lung Präp. Nr. 3	Chloroform	1.19	0.80	16.3
K. Hess und K.-H. Lung Präp. Nr. 1	Anisol	0.85	0.94	19.0

von Hess und Lung vergleichbar ist die sehr viscose Triacetylstärke von I. Sakurada und S. Lee, die ebenfalls von möglichst schonend behandelter Stärke ausgegangen sind und die die Acetylierung unter milden Reaktionsbedingungen durchführten. Es ist wahrscheinlich, daß die an diesen hochviscosen Derivaten festgestellten Viscositätseigenschaften qualitativ auch für die natürliche Stärke näherungsweise zutreffen.

Die Möglichkeit der Darstellung der Viscositätsmessungen bei Trimethylstärke als Fließkurve zeigt, daß der mechanische Zustand dieser Lösungen genau so wie für die Lösungen von Cellulosederivaten, Naturkautschuk, Buna und Natriumoleat-Lösungen¹⁸⁾ dem einer nicht-Newtonschen Flüssigkeit mit einer deutlich konstanten Anfangsviscosität η_0 entspricht. Dies bedeutet, daß typische micellare Lösungen wie die der Seifenkolloide und die Lösungen der Methylstärke, in denen nach den Feststellungen von Hess und Lung ebenfalls keine Einzelmoleküle vorliegen können, sich in bezug auf die mechanischen Eigenschaften grundsätzlich genau so verhalten wie die Lösungen von Cellulosederivaten, Naturkautschuk und Buna. Falls Cellulose

¹²⁾ g bezogen auf Volumprocente, v bezogen auf Gewichtsprocente.

¹³⁾ Kolloid-Ztschr. **69**, 44 [1934]; Naturwiss. **24**, 508 [1936].

¹⁴⁾ Kolloid-Beih. **39**, 438 [1934].

¹⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **1935**, 1201, 1299.

¹⁶⁾ Kolloid-Ztschr. **82**, 67 [1938].

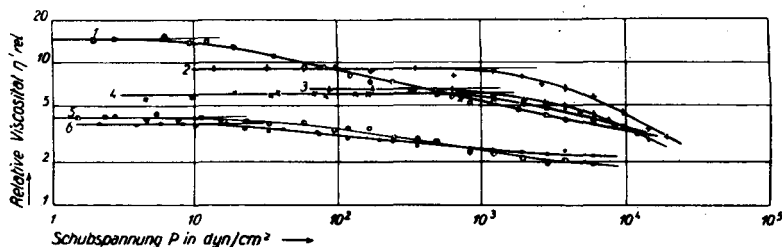
¹⁷⁾ „Stärkedimethylat“ mit 28 % OCH₃;

¹⁸⁾ W. Philippoff u. K. Hess, B. **70**, 1808 [1937].

derivate, Naturkautschuk und Buna in ihren Lösungen in molekulardisperser Form vorliegen, was hier zunächst dahingestellt bleiben möge, so würde sich ein Unterschied im Lösungszustand durch die mechanischen Eigenschaften der Lösungen *nicht* zu erkennen geben.

Es ist weiterhin bemerkenswert, daß trotz der großen Ähnlichkeit im Fließverhalten Methylcellulose und Methylstärke ein grundsätzlich verschiedenes Verhalten in der Filmbildung zeigen: Methylcellulose liefert normale Filme mit hoher Festigkeit, während Methylstärke im allgemeinen nur sehr spröde und bröcklige Filme beim Abdunsten ihrer Lösungen hinterläßt.

In Abbild. 3 ist vergleichsweise für eine Reihe von Methylstärken und Cellulosederivaten in verschiedenen Lösungsmitteln die Abhängigkeit der Schubspannung von der relativen Viscosität zusammengestellt. Dabei be-



Abbild. 3. Schubspannungsabhängigkeit der Viscosität η_{rel} bei Cellulose- und Stärke-derivaten in verschiedenen Lösungsmitteln.

Kurve	Stoff	Lösungsmittel	Konz.	$[\eta]$
1	Trimethylstärke Präp. Nr. 2	Chloroform	1.37	2.30
2	Cellit L Fraktion 1 ¹⁹⁾	Dioxan	1.00	2.50
3	Cellit L, unfrakt. ¹⁹⁾	Methylgly- kolacetat	1.00	2.15
4	Trimethylcellulose	Chloroform	0.74	2.44
5	Trimethylstärke Präp. Nr. 2	Chloroform	0.685	2.30
6	Trimethylstärke Präp. Nr. 3	Chloroform	1.21	1.19

sitzen sämtliche Präparate näherungsweise²⁰⁾ dieselbe Viscositätskonstante $[\eta] = 2-2.5$. Es ergibt sich, daß die Stärkepräparate 100-mal schubspannungsempfindlicher sind als die entsprechenden Cellulosederivate.

Wie aus Versuchen an künstlichen Mischungen früher²¹⁾ gefolgert werden konnte, wird durch eine Heterodispersität der Präparate nur die Form der Fließkurve, nicht aber die Konzentrationsabhängigkeit von η_0 beeinflusst. Aus dem Verlauf der Kurven in Abbild. 3 ist demgemäß zu schließen, daß die Stärkepräparate verhältnismäßig sehr heterodispers sind.

Die Folgerung steht mit den Untersuchungen von O. Lamm¹³⁾ mit der Ultrazentrifuge von Svedberg in guter Übereinstimmung, der ebenfalls zu der Auffassung gekommen ist, daß die Stärke im Gegensatz zu Cellulose sehr heterodispers ist. Es ist wahrscheinlich, daß diese Eigenschaft auf den Aufbau des Stärkekorns aus der Hüllsubstanz (Amylopektin) und der Inhalts- substanz (Amylose) zurückzuführen ist, indem das Amylopektin äußerst

¹⁹⁾ Nach M. Ulmann u. K. Hess, B. 69, 1448 [1936].

²⁰⁾ Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß es sehr schwierig ist, Präparate verschiedener Stoffe herzustellen, die in verschiedenen Lösungsmitteln exakt dieselbe Viscosität zeigen.

²¹⁾ W. Philippoff, B. 70, 827 [1937].

schubspannungsabhängig ist²²⁾ im Gegensatz zu Amylose, die diese Eigenschaft nicht so ausgeprägt zeigt²³⁾.

Die starke Strukturviscosität bei den Stärkepräparaten deutet möglicherweise darauf hin, daß Stoffe mit näherungsweise kugeligen Teilchen unter Umständen auch nicht-Newtonisch fließen können, indem diese Teilchen entsprechend den Vorstellungen von W. Haller²⁴⁾ und W. Kuhn²⁵⁾ beim Fließen eine Deformation zu länglichen bzw. ellipsoiden Teilchen erleiden.

137. Hermann Rudy: Über Pyridino-alloxazine und Alloxan-aminochinoly-l-imid.

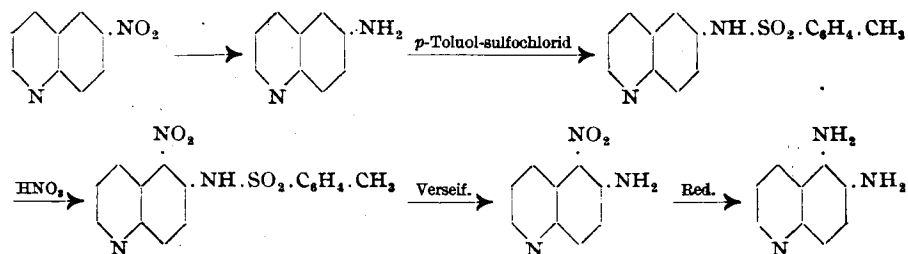
[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 8. März 1938.)

Die mineralsauren Salze von *o*-Diamino-benzolen und ihren *N*-Mono-substitutionsprodukten bilden mit Alloxan unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser tricyclische Alloxazine bzw. Flavine (O. Kühling¹⁾, R. Kuhn²⁾, P. Karrer³⁾), während aus den freien Basen unter Austritt von nur 1 Mol. Wasser bicyclische Verbindungen entstehen (O. Hinsberg⁴⁾, O. Kühling⁵⁾).

Analoge Alloxan-Abkömmlinge heterocyclischer *o*-Diamine waren, von einer Ausnahme abgesehen⁶⁾, bis jetzt unbekannt. Da mir ihre Darstellung aus verschiedenen Gründen wünschenswert erschien, habe ich eine Untersuchung über die Anwendbarkeit der Alloxankondensation auf stickstoffhaltige Heterocyklen begonnen und berichte im folgenden zunächst über die Alloxan-Abkömmlinge des 5.6-Diamino-chinolins.

Das 5.6-Diamino-chinolin wurde aus dem nach A. Knueppel⁷⁾ dargestellten 6-Nitro-chinolin nach H. Kaufmann und O. Zeller⁸⁾ auf folgendem Weg gewonnen:



²²⁾ vergl. dazu die Beobachtungen von K. Hess u. B. Rabinowitsch an Stärkekörnern, Kolloid-Ztschr. **64**, 257 [1933].

²³⁾ vergl. die Messungen P. Karrer u. E. v. Kraus, Helv. chim. Acta **12**, 1144 [1929].

²⁴⁾ Kolloid-Ztschr. **61**, 26 [1932].

²⁵⁾ Ztschr. physik. Chem. (A) **161**, 427 [1932].

¹⁾ B. **24**, 2363 [1891].

²⁾ R. Kuhn u. H. Rudy, B. **67**, 1826 [1934]; R. Kuhn u. H. W. Cook, B. **70**, 761 [1937]; R. Kuhn u. F. Weygand, B. **67**, 1409 [1934]; R. Kuhn, Angew. Chem. **49**, 6 [1936].

³⁾ P. Karrer, H. Salomon, K. Schöpp u. E. Schlittler, Helv. chim. Acta **17**, 1165 [1934].

⁴⁾ A. **292**, 247 [1893].

⁵⁾ B. **26**, 540 [1893].

⁶⁾ R. Robinson u. M. L. Tomlinson haben gelegentlich das Alloxazin des 4.5-Diamino-2-thio-uracils beschrieben, Journ. chem. Soc. London **1935**, 467.

⁷⁾ B. **29**, 703 [1896].

⁸⁾ B. **50**, 1626 [1917].