

*Schrauth* hat ganz besonders als Direktor der Deutschen Hydrierwerke A.-G. im Rahmen des Konzerns Henkel & Co. seine Fähigkeiten als Wirtschaftsführer in uneingeschränktem Maße betätigen können und ist im Rahmen des Vierjahresplanes als Berater auf dem fettwirtschaftlichen Gebiet von den zuständigen Stellen oft herangezogen worden.

Daneben fand *Schrauth* auch für die Heranbildung des Nachwuchses noch genügend Zeit<sup>1)</sup>. Er war a. o. Professor an der Universität Berlin (1924) und Honorar-Professor an der Technischen Hochschule Charlottenburg (1933). Darüber hinaus verfaßte er Bücher und Abhandlungen. Grundlegend und bekannt ist sein „Handbuch über die Seifenfabrikation“ aus dem Jahre 1927. Nebenbei beschäftigte er sich mit rein wissenschaftlichen Problemen, so veröffentlichte er eine Anzahl von Arbeiten über die Konstitution des Lignins.

Es ist vielleicht von Interesse, einen Fachkollegen aus der Industrie, *H. Bertsch*, zu hören, der folgendes über *Schrauth* sagt<sup>2)</sup>:

„Sein allezeit Wissenschaft und Praxis ideal verbindender Geist sieht Möglichkeiten, einen solchen in großen Mengen anscheinend wertlos vorhandenen Rohstoff zu wertvollen Produkten umzuwandeln. Seine näheren Mitarbeiter wissen, daß er gerade in bezug auf das Lignin besonders originelle Ziele im Auge hatte, die ihn bis in seine letzten Tage beschäftigten. Es ist bezeichnend für *Schrauth*, daß er immer Wege fand, aus der wissenschaftlichen Erkenntnis heraus, die für ihn das Fundament aller technischen Entwicklungen bildete, die praktische Verwirklichung dieser Erkenntnisse zu finden. Darüber hinaus aber zeigt die Einfachheit und Originalität seiner Ideen den genial veranlagten Techniker, der die Schwierigkeiten, die immer bei der Verwirklichung wissenschaftlicher Erkenntnisse auftreten, jederzeit zu meistern verstand.“

<sup>1)</sup> Vgl. auch seine vorzügliche Einführung in das Wesen des Chemikerberufs, abgedruckt in „Der Chemiker. Der Nahrungsmittelchemiker“, herausgegeben vom Akademischen Auskunftsamt Berlin in Verbindung mit dem Amt für Berufserziehung und Betriebsführung in der Deutschen Arbeitsfront, Berlin 1938.

<sup>2)</sup> Vgl. Fette u. Seifen 46, 266 [1939].

*Normann* und *Schrauth*, zwei bedeutende Persönlichkeiten auf dem Gebiete der Fettchemie, haben mit ihren Arbeiten eine rege Forschungstätigkeit bei ihren Berufsgenossen ausgelöst, die in beiden Fällen zu neuen Anschaungen und neuen technischen und wirtschaftlichen Auswirkungen führte. Dank dieser Arbeiten kann der Prozeß der Fetthydrierung jetzt in jedem Stadium unterbrochen werden, und man ist in der Lage, Hartfette beliebigen Schmelzpunktes herzustellen, insbesondere die Härtung bis auf eine gewünschte Schmalzkonsistenz zu treiben.

Waren noch vor wenigen Jahrzehnten die widerlich riechenden Tranprodukte infolge unsachgemäßer Behandlung und wegen geringer Haltbarkeit nur beschränkt verwendungsmöglich, so haben sich durch den technischen Ausbau der Ölhärtung die Verhältnisse in der Fettwirtschaft vollständig geändert. Die verbesserten Gewinnungsmethoden sowie das nunmehr steuerfähige Hydrierverfahren haben sowohl die synthetische Ölproduktion außerordentlich gesteigert, als auch die Speisefettgewinnung und somit die Ernährungsbasis der Menschen erweitert.

Seit 1930 hat die katalytische Reduktion der Fette im besonderen durch die Hydrierung bzw. Blockierung der schädlichen Carboxylgruppen der Fettsäuren in der Textilmittelindustrie zu völlig neuen Produkten geführt. Man kann heute durch technische Hydrierungsverfahren jedes beliebige Fett oder jede Fettsäure quantitativ in die entsprechenden Alkohole überführen. Die Sulfonierung dieser Produkte hat zu einer Umwälzung in der Herstellung von Textilhilfsmitteln geführt, die in der Gegenwart zu einer sehr umfassenden Spezialwissenschaft geworden ist. In der Fettindustrie ist man — soweit es die Fettrohstoffe für die Industrie betrifft — auf dem Wege (ähnlich wie bei Kautschuk: Naturkautschuk — Buna), von den natürlichen Rohfetten als Rohstoffgrundlage zu rein synthetisch aufgebauten Produkten zu kommen.

Der Weg von *Normanns* Erfindung bis zu den Arbeiten *Schrauths* auf dem Textil- und Waschmittelgebiet kennzeichnet einen Siegeszug wissenschaftlicher Erkenntnis in früher empirisch arbeitende Industriezweige.

[A. 44.]

*M. Pflücke.*

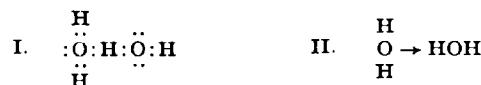
## Wasserstoffbindungen in organischen Verbindungen

Von Prof. Dr. K. KUNZ, Organisch-chemisches Institut der T. H. Darmstadt

Eingeg. 20. September 1938

Der Begriff der Wasserstoffbindung wurde besonders von angelsächsischen Chemikern entwickelt, und zwar ausgehend von den Eigenschaften einfacher anorganischer Verbindungen, z. B. des Wassers. Im flüssigen Wasser sind die Moleküle bekanntlich assoziiert. Der Zusammenhalt in diesen Assoziationsprodukten kann nun entweder verursacht sein durch reine Coulombsche Kräfte, wie sie sich aus dem Dipolcharakter des Wassers ergeben, mit überlagertem Dispersionseffekt oder durch Änderungen im Bindungszustand einzelner Atome. Die Tatsache, daß beim Wasser beim Übergang aus dem dampfförmigen, nicht assoziierten Zustand in den flüssigen, assoziierten Zustand starke Verwaschungen und Verschiebungen im Raman- und Ultrarotspektrum auftreten, weist darauf hin, daß die Assoziation mit Änderungen im Bindungszustand verbunden und durch sie wohl auch im wesentlichen bedingt ist. Da Assoziation sowohl beim Wasser als auch bei Alkoholen, ROH, nicht aber, oder nur in schwachem Maße bei Äthern, ROR, zu beobachten ist, muß man annehmen, daß die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen die Zusammenlagerung der Moleküle vermitteln, daß es sich also um eine Änderung im Bindungszustand der Wasserstoffatome der

Hydroxylgruppen handelt. *Huggins* hat im Zusammenhang mit der Oktetttheorie für das assozierte Wasser die Formel I angenommen.

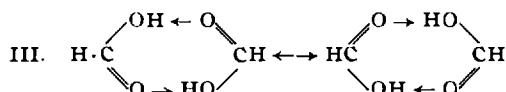


Die Bindung kommt dabei dadurch zustande, daß der Wasserstoff an den Sauerstoff des anderen Moleküls angelagert wird, und zwar wird diese Anlagerung ermöglicht durch eines der einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffs, in das sich beide Elemente im Assoziationsprodukt teilen. Der Unterschied gegenüber einem normalen Bindungsmechanismus besteht darin, daß in diesem Falle der Sauerstoff beide Elektronen liefert, während normalerweise jedes Atom ein Elektron zum gemeinsamen Elektronenpaar beisteuert. Eine derartige Bindungsart wurde als „Wasserstoffbindung“ oder „Wasserstoffbrücke“ (hydrogen bond, hydrogen bridge) bezeichnet (*Huggins*). H-Bindungen können also zustande kommen zwischen dem Wasserstoff von Hydroxylgruppen (oder auch NH<sub>2</sub>- oder NH-Gruppen) und einem Atom mit einsamen Elektronenpaaren, mit

starker Anziehungs kraft für Wasserstoff, wie Sauerstoff oder Stickstoff. Die Bindung erfolgt durch ein Hinüber ziehen des Wasserstoffs zum anderen Atom, und die angenommene Formulierung in der Sprache der Oktetttheorie mit zweibindigem Wasserstoff ist zwar in dieser Form nicht befriedigend, kann jedoch als Veranschaulichung einer derartigen Affinitätsbeziehung dienen. Als Symbol für die H-Bindung wird ein Pfeil verwendet, der von dem Atom, welches die Elektronen zur Verfügung stellt, zum Wasserstoff weist (Formel II).

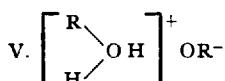
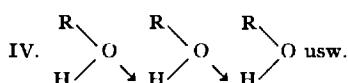
H-Bindungen sind möglich zwischen mehreren Molekülen — sind die Moleküle gleich, dann bedeutet dies Assoziation, sind sie verschieden, so kommt es zur Bildung von Molekülverbindungen — oder aber innerhalb eines Moleküls.

Ein besonders bekannter Fall von Assoziation liegt bei den einfachen Fettsäuren vom Typ der Ameisensäure und Essigsäure vor, die sowohl im flüssigen als auch im dampfförmigen Zustand und gelöst in nicht polaren Lösungsmitteln dimer sind. Es lag nahe, auch hier neben der Wirkung von Dipol- und Dispersionskräften eine Elektronenbindung zwischen dem Sauerstoff und dem Wasserstoff der Hydroxylgruppe des anderen Moleküls anzunehmen<sup>1)</sup>, eine Vorstellung, die durch Elektronenbeugungsmessungen bestätigt wurde<sup>2)</sup>. Es zeigte sich, daß in den Dimeren die Moleküle sich auf inneratomare Entfernung genähert haben, was sonst nicht der Fall ist.



Aus theoretischen Gründen, die mit der Schwierigkeit zusammenhängen, vier Elektronen in der Schale des Wasserstoffs unterzubringen, müssen hier, wie auch in allen anderen Fällen, zwei Grenzzustände formuliert werden, die grobbläufig durch ein Hin- und Herpendeln der Wasserstoffatome, durch eine Elektronenverschiebung im Sinne eines quantenmechanischen Austauschresonanzeffektes, ineinander übergehen<sup>3)</sup>.

Die einfachen Alkohole sind in flüssigem Zustand und gelöst in nichtpolaren Lösungsmitteln stärker assoziiert als nur bis zu Dimeren, wie sich aus kryoskopischen Messungen ergibt. Die Ergebnisse der Röntgenstrahlenuntersuchung von flüssigem Methylalkohol weisen darauf hin, daß nahezu jedes Molekül mit zwei anderen durch unsymmetrische H-Brücken verknüpft ist im Sinne des Schemas IV.



Damit in Übereinstimmung stehen Effekte, die von Errera<sup>4)</sup> im Ultrarot-Spektrum von Alkoholen beobachtet worden sind. Beim Verdünnen von Alkoholen mit Lösungsmitteln, wie  $\text{CCl}_4$ , treten charakteristische Veränderungen im UR-Spektrum ein, und es erscheint schließlich bei starker Verdünnung, die naturgemäß zu einem Auseinanderfallen der Assoziationsprodukte führt, eine neue Bande, die der Hydroxylgruppe des freien Alkoholmoleküls zugeschrieben wird, die vorher durch Assoziation maskiert war. Umgekehrt läßt sich nach Untersuchungen von P. Wulff<sup>5)</sup> der Vorgang der Assoziation durch Leitfähigkeitsmessungen direkt wahrnehmbar machen. Die in Lösungen von Alko-

<sup>1)</sup> Latimer u. Rodebush, J. Amer. chem. Soc. **42**, 1419 [1920].

<sup>2)</sup> Pauling u. Brockway, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **20**, 336 [1934].

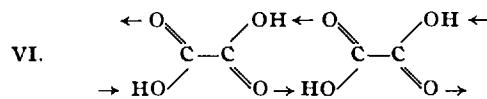
<sup>3)</sup> Sidgwick, Chem. Soc. Ann. Dep. **80**, 115 [1934]; Gillette u. Sherman, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1135 [1936].

<sup>4)</sup> Errera u. Mollet, Nature, London, **138**, 882 [1936]; C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **204**, 259 [1937].

<sup>5)</sup> Diese Ztschr. **51**, 191 [1938].

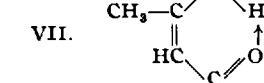
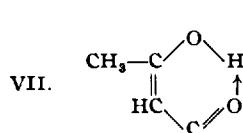
hlen in nicht polaren Lösungsmitteln, wie Hexan, mit zunehmender Alkoholkonzentration auftretende anomale Zunahme der Leitfähigkeit findet ihre Erklärung in der Bildung eines Assoziationsproduktes mit H-Bindung (V), das nach Art der Oxoniumverbindungen dissoziert.

H-Bindungen dürften auch beim Aufbau der Kristalle eine große Rolle spielen, sie werden z. B. angenommen beim Eis,  $\text{NaHCO}_3$  und  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Ein Beispiel aus der organischen Chemie ist die Oxalsäure; aus Röntgenstrahlenuntersuchungen<sup>6)</sup> ist zu schließen, daß die Verknüpfung der Moleküle in analoger Weise wie bei den dimeren Fettsäuren erfolgt, wobei jedoch bei der Oxalsäure unter Beteiligung der beiden Hydroxylgruppen eines Moleküls eine beliebige Verlängerung möglich ist. In der  $\beta$ -Oxalsäure ist dabei jedes Molekül mit zwei anderen verknüpft (VI), es liegen Ketten vor, die durch den ganzen Kristall hindurchgehen, während in der  $\alpha$ -Form jedes Molekül mit vier anderen bei flächenförmiger Ausbreitung verbunden ist.



In diesem Zusammenhang ist auch der von Grimm u. Brill durch Fourier-Analyse erbrachte Nachweis von H-Bindungen im Hexamethylentetramin zu erwähnen<sup>8)</sup>.

Von besonderem Interesse sind in der organischen Chemie H-Bindungen innerhalb eines Moleküls. Man wurde aufmerksam auf diese Erscheinung durch ein anomales Verhalten bestimmter Verbindungen, sie zeigten andere physikalische und physikalisch-chemische Eigenschaften, als man auf Grund allgemeiner Erfahrungen bei Berücksichtigung der in ihnen enthaltenen Gruppen erwarten sollte. Das gilt z. B. für den Acetessigester<sup>7)</sup>, der bekanntlich in zwei tautomer Formen, als Keto- und Enolform vorliegt. Entgegen den Erwartungen zeigt die Enolform, als Alkohol einen niederen Siedepunkt als die Ketoform. Man sollte weiter erwarten, daß die Enolform als Hydroxylverbindung in Wasser leichter und in Petroläther schwerer löslich wäre. In Wirklichkeit ist die Enolform in Wasser etwa 20mal schwerer und in Petroläther 10mal leichter löslich als die Ketoform. Man muß daraus den Schluß ziehen, daß der Charakter der Enolform als Hydroxylverbindung maskiert ist, und dem wurde Rechnung getragen durch die Annahme einer intramolekularen H-Bindung (VII).



Ähnliche Verhältnisse liegen beim Acetylaceton vor, das weitgehend enolisiert ist. Auch hier wurden die beobachteten anomalen Eigenschaften, wie schwere Löslichkeit in Wasser und relativ leichte in Petroläther und Benzol, als Maskierung der Hydroxylgruppe durch eine intramolekulare H-Bindung gedeutet (VIII). Die Annahme einer derartigen Brückenbindung war hier besonders berechtigt, da in den Metallverbindungen des Acetylacetons ( $\text{OMe}$  statt  $\text{OH}$ ) bestimmt ein solcher Ring vorliegt; sie sind innere Komplexsalze mit einer Bindung des Metalls an den Sauerstoff der Carbonylgruppe durch „Nebenvalenzen“.

<sup>6)</sup> Hendricks, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **91**, 48 [1935].

<sup>7)</sup> Sidgwick, J. chem. Soc. London **127**, 907 [1925].

<sup>8)</sup> Brill, diese Ztschr. **51**, 277 [1938].

Die Arbeiten über die H-Bindung wurden zunächst nicht überall beachtet, wohl deshalb, weil diese Vorstellung nur entwickelt worden war, um anomale Eigenschaften zu erklären und ein objektiver Beweis für die angenommene Bindungsänderung fehlte. Dieser Beweis wurde erst in den letzten Jahren erbracht, und zwar durch Untersuchungen im Ultrarot-Spektrum<sup>9)</sup>. Die OH-Gruppe ist im Ultrarot durch eine charakteristische Absorption bei  $2,7 \mu$  ausgezeichnet. Die Prüfung des Acetylacetons und anderer Verbindungen, bei denen auf Grund anomaler Eigenschaften eine H-Bindung vermutet worden war, ergab, daß diese charakteristische Absorption fehlt, sie enthalten also tatsächlich keine normale Hydroxylgruppe. Nach neuesten Untersuchungen<sup>10)</sup> tritt an die Stelle der normalen Hydroxylabsorption sowohl bei den dimeren niederen Fettsäuren als auch bei intramolarer H-Bindung eine starke Bande bei  $\sim 3,3 \mu$ . Sie fällt zwar zufällig mit einer CH-Bande zusammen, kann aber durch Austausch des Hydroxylwasserstoffs gegen Deuterium von ihr abgelöst werden, wobei infolge des Isotopeneffektes eine Verschiebung nach  $4,3 \mu$  eintritt. Auch in den Raman-Spektren von Oxy-carbonylverbindungen mit Wasserstoffbindung sind starke Verschiebungen der charakteristischen OH- und CO-Frequenzen festgestellt worden<sup>11)</sup>. Damit war zunächst einmal die Vorstellung der H-Bindung auf eine sichere Grundlage gestellt und gleichzeitig ein wertvolles Hilfsmittel gegeben, H-Bindungen nachzuweisen bzw. zweifelhafte Fälle zu kontrollieren.

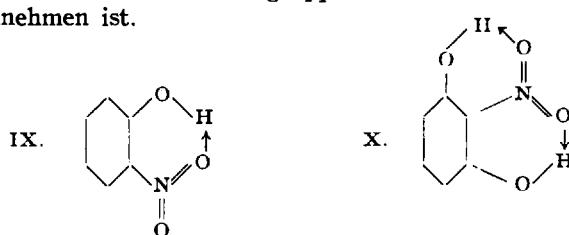
Bei der intramolekularen H-Bindung kommt es zur Ausbildung eines Ringes. In der englischen Literatur wird ein derartiger Vorgang als „chelation“ bezeichnet<sup>12)</sup>, ein Ausdruck, der abgeleitet ist von chela, womit die Schere bei Krebsen usw. bezeichnet wird. Chelation kann also mit „Scherenbindung“ übersetzt werden. Es ist dabei im englischen Sprachgebrauch gleichgültig, wie es zu einem derartigen Ringschluß kommt, und dementsprechend wird auch die Bildung innerer Komplexsalze oder z. B. die Addition von Äthylendiamin an Schwermetallsalze als „chelation“ bezeichnet.

Die Untersuchung einer größeren Anzahl organischer Verbindungen hat ergeben, daß folgende Faktoren für das Zustandekommen eines Chelatringes mit H-Bindung maßgebend sind: Es müssen zunächst einmal die allgemeinen geometrischen Voraussetzungen für das Zustandekommen eines ebenen Rings gegeben sein, der Abstand des Wasserstoffs vom anderen Atom muß klein sein (um  $2,6 \text{ \AA}$ ). Wichtig ist die Anzahl der Ringglieder; mit einer Ausnahme sind starke H-Brücken nur in 6-Ringen festgestellt worden. Die Ausnahme betrifft das Derritol, das keine normale Hydroxylabsorption im Ultrarot zeigt und demnach einen 7-Ring enthalten sollte. In 5-Ringen können offenbar nur sehr schwache H-Bindungen vorliegen; aus der geringen Verschiebung der Ultrarotbande wurde beim o-Chlorphenol eine Bindungsenergie von 1400 cal berechnet<sup>13)</sup>, während sie bei starken H-Brücken 5000—8000 cal beträgt. Es hat sich weiter ergeben, daß die intramolekulare H-Bindung sehr begünstigt ist, wenn der Ring eine konjugierte Doppelbindung, also ein Resonanzsystem enthält. Es lassen sich für derartige Systeme zwei mesomere Grenzzustände formulieren, die durch Elektronenverschiebung innerhalb des Ringes ineinander übergehen. Das Aldol

z. B., das kein derartiges Resonanzsystem enthält, zeigt die normalen Eigenschaften einer Hydroxylverbindung und auch ihre Absorption.

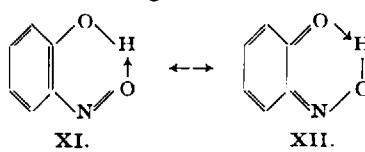
Es sollen nun noch einige weitere Beispiele angeführt werden, bei denen auf Grund anomaler Eigenschaften eine intramolekulare H-Brücke angenommen und später durch spektroskopische Untersuchungen bestätigt wurde.

Beim Vergleich der o-, m- und p-Isomeren der Benzolreihe ergibt sich in vielen Fällen eine weitgehende Ähnlichkeit der Eigenschaften der drei Verbindungen, in anderen fallen jedoch die o-Verbindungen aus dieser Übereinstimmung heraus und verhalten sich überdies anders, als man bei Berücksichtigung der in ihnen enthaltenen Gruppen erwarten sollte. Derartige anomale Eigenschaften treten immer auf, wenn in o-Stellung zu einer Hydroxylgruppe eine C=O-, NO<sub>2</sub>-, N=O-, N=N-Gruppe steht, allgemein, wenn die Möglichkeit für die Bildung einer intramolekularen H-Brücke gegeben ist<sup>14)</sup>. Ein besonders charakteristisches Beispiel sind die Nitrophenole. Während die drei Nitrophenolmethyläther ähnliche Eigenschaften (etwa gleiche Siedepunkte, Löslichkeiten usw.) haben, hat das o-Nitrophenol einen sehr viel tieferen Siedepunkt als die m- und p-Verbindung und ist im Gegensatz zu diesen mit Wasserdämpfen flüchtig. Weiter ist o-Nitrophenol wider Erwarten in Wasser schwer löslich, dagegen verhältnismäßig leicht löslich in Petroläther, während die m- und p-Verbindung sich wie normale Hydroxylverbindungen umgekehrt verhalten. Die zur Erklärung dieser anomalen Eigenschaften beim o-Nitrophenol angenommene H-Brücke (IX) wurde durch die spektroskopische Prüfung bestätigt, es zeigt im Gegensatz zu seinen Isomeren keine normale Hydroxylabsorption. Damit in Übereinstimmung ist das o-Nitrophenol, in Benzol gelöst, monomolekular, die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung liefert normale Werte (v. Auwers); die intramolekulare H-Bindung bedingt eine stärkere innere Absättigung der Moleküle und wirkt stets der Assoziation entgegen. Dagegen sind die m- und p-Verbindung wie normale Hydroxylverbindungen in nichtpolaren Lösungsmitteln teilweise assoziiert, wobei eine intermolare H-Brücke zwischen dem Hydroxylwasserstoff des einen und der Nitrogruppe des anderen Moleküls anzunehmen ist.



Ein besonders interessanter Fall liegt im 2-Nitroresorcin (X) vor, das sowohl auf Grund seiner Eigenschaften als auch des spektroskopischen Befundes einen doppelten Chelatring enthält<sup>15)</sup>, wobei beide Sauerstoffatome der Nitrogruppe als Elektronengeber wirken.

Auch bei den o-Nitrosophenolen ist eine intramolekulare H-Brücke anzunehmen. Wegen der auch hier gegebenen Resonanzbeziehung erscheinen die beiden formulierbaren Grenzzustände (XI u. XII) als Mesomere, und damit ist auch die alte Streitfrage nach der Konstitution dieser Verbindungen, ob Nitrosophenole (XI) oder Chinonoxime (XII) entschieden, beide Schreibweisen charakterisieren dieselbe Verbindung.



<sup>9)</sup> Bawn, J. chem. Soc. London 1932, 1189; Hilbert, Wulf, Hendricks, Liddel, Nature, London 1935, 147 [1935]. J. Amer. chem. Soc. 58, 548, 1991 [1936]; Errera u. Mollet, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 200, 814 [1935].

<sup>10)</sup> Bonner u. Mitarb., J. chem. Physics 6, 531, 534, 540 [1938]; Buswell u. Mitarb., ebenda 5, 501 [1937]; J. Amer. chem. Soc. 60, 2239 [1938].

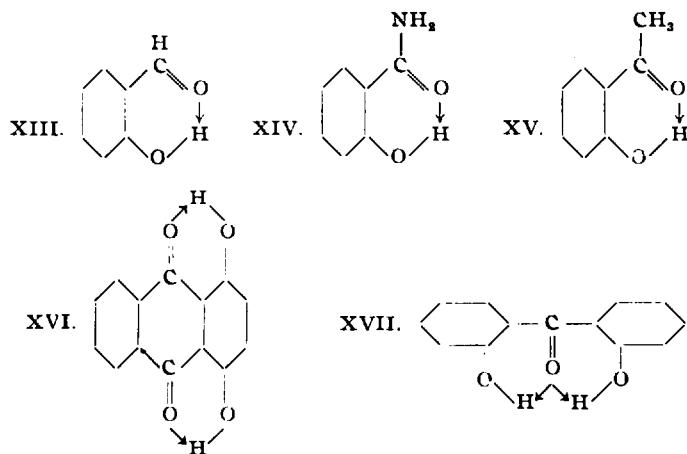
<sup>11)</sup> Kahovec u. Kohlrausch, Z. physik. Chem. 88, 119 [1937]; Bonino u. Mitarb., Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. [2] 8, 346, 348, 349, 352 [1937].

<sup>12)</sup> Morgan, J. chem. Soc. London 117, 1457 [1920].

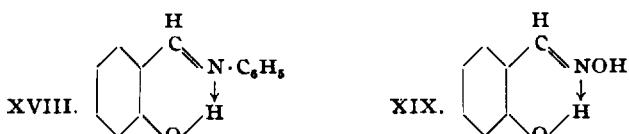
<sup>13)</sup> Pauling, J. Amer. chem. Soc. 58, 94 [1936].

<sup>14)</sup> Sidgwick u. Callow, J. chem. Soc. London 125, 527 [1924].  
<sup>15)</sup> Baker, ebenda 1934, 1684.

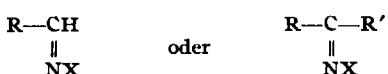
Intramolekulare H-Brücken mit dem Sauerstoff einer benachbarten C=O-Gruppe liegen z. B. vor im Salicylaldehyd (XIII), Salicylsäureamid (XIV), o-Oxyacetophenon (XV), ebenso in Verbindungen vom Typ des Naphthazarins, 1-Oxy-anthrachinons, Chinizarins (XVI) usw. Einen doppelten Chelatring besonderer Art enthält nach den spektroskopischen Befunden das o,o'-Dioxy-benzophenon (XVII), wobei der Sauerstoff der Carbonylgruppe seine beiden einsamen Elektronenpaare zur Verfügung stellt.



In den seither behandelten Fällen lagen H-Brücken zwischen einer Hydroxylgruppe und Sauerstoffatomen vor, es sollen nun noch einige Beispiele für H-Brücken zu Stickstoffatomen angeführt werden. Derartige Verbindungen wurden besonders von *Hendricks* u. Mitarb.<sup>16)</sup> untersucht, als Kriterium diente die Absorption im Ultrarot. H-Bindungen sind danach z. B. anzunehmen im Salicylaldehyd-anil (XVIII) und -phenylhydrazen (XIX).

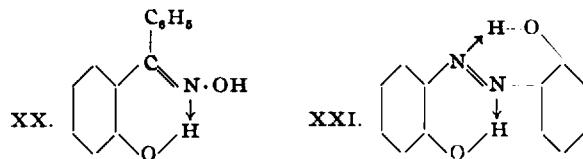


Die Prüfung, ob Körper dieser Art cheliert sind, entscheidet gleichzeitig auch das Problem ihres sterischen Baues. Bei Verbindungen vom allgemeinen Typ

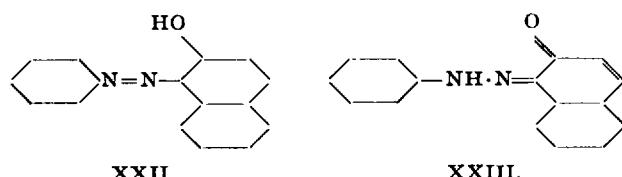


ist bekanntlich geometrische Isomerie möglich, sie können als syn- oder anti-Form vorkommen; das gilt z. B. für die Aldoxime und Ketoxime ( $\text{X} = \text{OH}$ ). Beide Isomere sind manchmal bekannt. Die Frage, ob in einem bestimmten Falle syn- oder anti-Konfiguration vorliegt, blieb lange Zeit offen, sie wurde schließlich auf Grund chemischer Umsetzungen entschieden (*Meisenheimer*). Die Prüfung auf das Vorhandensein einer H-Bindung in Verbindungen bestimmter Zusammensetzung bedeutet eine neue wertvolle Möglichkeit, die Aufgabe zu lösen. Als Beispiel sei das o-Oxy-benzophenonoxyd angeführt, bei dem beide Isomere bekannt sind. Die Untersuchung des Ultrarotspektrums, die, um eine Störung durch die am Stickstoff sitzende Hydroxylgruppe auszuschließen, mit der Acetylverbindung (=NOOCCH<sub>3</sub>) durchgeführt wurde, ergab, daß die eine Form keine Hydroxylabsorption zeigt; ihr muß also die anti-Konfiguration (XX) zukommen. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der *Beckmannschen* Umlagerung der Verbindung im Sinne der *Meisenheimerschen* Vorstellungen. Aus den gleichen Gründen muß der stabile Form des Salicylaldehyd-oxims (XIX),

ebenso dem oben genannten Salicylaldehyd-anil und -phenylhydrazen anti-Konfiguration zukommen. Keine Hydroxylabsorption zeigt auch das o,o'-Dioxy-azobenzol, das ebenfalls anti-Konfiguration hat (XXI).



Die Anwesenheit von H-Bindungen in o-Oxy-azoverbindungen entscheidet auch das Problem ihrer chemischen Konstitution, das lange Zeit bearbeitet worden ist. Die o-Oxy-azofarbstoffe, etwa das Benzol-*azo*- $\beta$ -naphthol (XXII), unterscheiden sich in auffallender Weise von den p-Oxy-azoverbindungen; sie sind in Alkali unlöslich und zeigen bedeutende Unterschiede im Absorptionspektrum. Die Diskussion wurde noch besonders angeregt durch die Feststellung, daß der angeführte Farbstoff auch aus Phenylhydrazin und  $\beta$ -Naphthochinon erhalten werden kann und nach dieser Darstellungsmethode die chinoide Konstitution XXIII haben sollte. Der Charakter des Ultraviolet-Spektrums hatte noch in neuerer Zeit *Kuhn* und *Bär*<sup>17)</sup> veranlaßt, ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen mit starker Verschiebung zugunsten der chinoiden Form anzunehmen. *Pfeiffer*<sup>18)</sup> hatte früher auf Grund chemischer Tatsachen einen Restvalenzaustausch zwischen dem Wasserstoff der Hydroxylgruppe und dem Stickstoff der Azogruppe vermutet. Das Fehlen der charakteristischen OH- und NH-Absorption in Ultrarot bestätigt und präzisiert die von *Pfeiffer* angenommene Valenzbeziehung durch die Feststellung einer H-Bindung, die, auf die beiden Formeln XXII und XXIII angewendet, zu mesomeren, miteinander in Resonanz stehenden Grenzzuständen führt; auch hier liegt der mittlere Zustand des Moleküls zwischen den beiden Grenzformeln.



Zum Schluß sollen noch die chemischen Konsequenzen des behandelten Problems berührt werden. Es ist zu erwarten, daß die Maskierung des Wasserstoffs, wie sie beim Zustandekommen einer H-Bindung erfolgt, sich auch in einer verringerten chemischen Reaktionsfähigkeit bemerkbar machen sollte. Tatsächlich läßt sich in bestimmten Fällen eine derartige Feststellung machen. So geben z. B. die o-substituierten Phenole, in denen eine H-Bindung anzunehmen ist, im Gegensatz zu den m- und p-Verbindungen keine Additionsprodukte mit Triphenylchlormethan. Ein anderer Fall mangelnder Additionsfähigkeit war von *Pfeiffer* u. *Bar*<sup>14)</sup> bei den o-Oxy- (und o-Amino-)Azofarbstoffen festgestellt worden und hatte Veranlassung zu den erwähnten Konstitutionsbetrachtungen gegeben. Diese Körper geben im Gegensatz zu den p-Verbindungen keine Additionsprodukte mit Sarkosin-anhydrid, ebenso addieren Verbindungen wie Naphthazarin, 1-Oxy-anthrachinon und Chinizarin kein Sarkosin-anhydrid oder Pyridin, während z. B. Alizarin entsprechend seiner „freien“ Hydroxylgruppe ein Mol addiert. Bekannt ist weiter, daß die Methylierung von phenolischen Hydroxylgruppen sehr erschwert sein kann, wenn sich in o-Stellung bestimmte Gruppen, z. B. eine Carbonylgruppe, befinden, eine Tatsache, die ebenfalls einen gegenseitigen Valenz-

<sup>17)</sup> Liebigs Ann. Chem. 516, 143 [1935].

<sup>18)</sup> J. prakt. Chem. 126, 97 [1930].

austausch nahelegte. Besonders charakteristische Beispiele dieser Art sind das 1-Oxy-anthrachinon und 1-Oxyflavon. Eine eingehende Prüfung dieser Fragen steht noch aus, aber es ist anzunehmen, daß sich noch in größerem Umfange Zusammenhänge nachweisen lassen.

Das vorliegende Referat sollte einen Überblick bieten über die beim Zustandekommen einer H-Bindung gegebenen Möglichkeiten und zeigen, daß diese Vorstellung nicht nur geeignet ist, bestimmte physikalische und chemische Eigenschaften zu deuten, sondern auch für Konstitutionsaufklärungen, und zwar sowohl strukturchemischer als auch sterischer Art, von Bedeutung ist. Das Gebiet einschließlich seiner theoretischen Grundlagen ist in den letzten Jahren

im Ausland sehr stark bearbeitet und immer mehr erweitert worden. Es wird z. B. auch die Auffassung vertreten, daß die Querverbindungen, die in Cellulose, Eiweißstoffen usw. zwischen den einzelnen Molekülen bestehen, als H-Brücken zu formulieren sind. Es wäre wünschenswert, wenn der H-Bindung auch in Deutschland mehr Aufmerksamkeit entgegengebracht würde, als dies im allgemeinen bisher der Fall war<sup>19)</sup>. [A. 18.]

<sup>19)</sup> Eine umfangreiche Zusammenfassung der seitherigen Ergebnisse mit Literaturzusammenstellung hat Huggins (J. Org. Chemistry 1, 407 [1937]) gegeben. Vgl. auch Errera, Helv. chim. Acta 20, 1373 [1937], u. Lassettre, The Hydrogen Bond and Association, Chem. Reviews 20, 259 [1937].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Münchener Chemische Gesellschaft.

479. Sitzung, München, den 19. April 1939,  
im chemischen Universitätslaboratorium.

Vorsitzender: K. Clusius.

F. Wille: „Die Synthese der 1,4-Diketoadipinsäure und ihre biologische Bedeutung.“

Die 1,4-Diketoadipinsäure wurde vor einigen Jahren von E. Toenniessen und E. Brinkmann als Zwischenprodukt beim biologischen Abbau der Brenztraubensäure angenommen. Es gelang, den Ester dieser bisher unbekannten Säure durch Spaltung des Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-dimethylesters mit  $H_2O_2$  unter dem katalytischen Einfluß von  $OsO_4$  in guter Ausbeute zu erhalten. Entsprechend seinen Ketofunktionen gibt der Ester ein Bis-2,4-dinitrophenylhydrazone und ein Bisphenylhydrazone. Er schmilzt bei 98—100° und geht bei dieser Temperatur in die Dienolform, den 1,4-Dioxymuconsäure-dimethylester, über. In diesen beiden Verbindungen liegt der einfachste Fall von Keto-Enol-Tautomerie vor, in dem Keto- und Enolform rein isolierbar sind. Der Diketoester läßt sich mit Barytlauge leicht verseifen. Durch Eindampfen der von Ba befreiten Lösung erhält man ein Gemisch von Diketoadipinsäure und Dioxymuconsäure. Die Diketosäure spaltet beim Erhitzen über 110° langsam  $CO_2$  ab. Die Dioxymuconsäure zerstetzt sich bei 225—226°. Die letztere ist in kaltem Wasser schwer löslich, ihre wäßrige Suspension reduziert Jod- und Methylenblaulösung. Hierdurch erinnert sie an die Reduktone, mit denen sie auch in ihrer Konstitution eine gewisse Ähnlichkeit aufweist; denn an Stelle der für jene

charakteristischen Gruppe  $\text{C}=\text{C}-\text{CO}$  ist die folgende  

$$\begin{array}{c} \text{OH} & \text{OH} \\ | & | \\ \text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{CO} \\ | & | \\ \text{OH} & \text{OH} \end{array}$$

getreten:  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CO}$ , in der die Doppelbindung zwischen den beiden die OH-Gruppen tragenden C-Atomen durch ein konjugiertes System ersetzt ist. Beim Erwärmen löst sich die Dioxymuconsäure in Wasser und geht in die in Wasser leicht lösliche Diketosäure über, die das eben erwähnte Reduktionsvermögen nicht mehr besitzt. In den gelben alkalischen Lösungen der Diketosäure liegt ebenfalls die Dienolform vor. Sie nehmen rasch molekularen Sauerstoff auf. Mit Hilfe dieser Reaktion gelingt es, die Diketosäure quantitativ zu bestimmen.

Biologische Versuche mit Ratteniere, Rattenleber und Taubenbrustmuskel zeigten, daß die Diketosäure langsamer abgebaut wird als Brenztraubensäure. Es ist deshalb nicht wahrscheinlich, daß der Hauptabbauweg der Brenztraubensäure über die Diketoadipinsäure geht. Trotzdem ist aber die Möglichkeit, daß der Diketoadipinsäure eine physiologische Bedeutung zukommt, etwa als Vorstufe des Ornithins, nicht auszuschließen.

F. Lynen: „Über den Stoffwechsel der Hefe nach dem Einfrieren in flüssiger Luft.“

Wird Hefe in flüssiger Luft eingefroren, einige Zeit bei der tiefen Temperatur belassen und dann wieder aufgetaut, dann hat sie die Fähigkeit, Alkohol zu veratmen und Zucker zu vergären, nahezu vollständig verloren. Durch die Kältevorbehandlung wird die Membran der Hefe zerstört, so daß

die löslichen Inhaltsstoffe der Zelle bei der Messung (die Hefe wird in wäßriger Suspension geschüttelt und der Gasstoffwechsel manometrisch verfolgt) sehr stark verdünnt werden. Da ein Teil dieser Stoffe integrierende Bestandteile des Atmungs- bzw. Gärungssystems sind, hat ihre Verdünnung das Versagen des ganzen Systems zur Folge. Wird daher bei der Messung des Stoffwechsels die gefrorene Hefe anstatt in Wasser in Hefekochsaft suspendiert, dann bleibt die Verdünnung der thermostabilen Komponenten aus, und es können nahezu die Umsatzgrößen der frischen Hefe erreicht werden.

Durch Zentrifugieren der aufgetauten Hefe kann eine Trennung in Zellsaft und Zelltrümmer durchgeführt werden. In beiden Fraktionen wurden die Alkoholapodehydrase und die Milchsäuredehydrase bestimmt. Dabei ergab sich, daß von ersterer 10% im Zellsaft (Lyo-Enzym) und 90% in den Zelltrümmern (Desmo-Enzym) vorliegen, während von der Milchsäuredehydrase nur 5% als Lyo-Enzym gefunden wurden.

Der Zellsaft ist mit dem Buchnerschen Preßsaft wesensgleich. Dementsprechend besitzt er auch die Fähigkeit, Zucker zu vergären. Er zeigt dabei die Besonderheiten der zellfreien Gärung: die lange Angärungsperiode, die starke Gärung, bis — bei Gegenwart ausreichender Phosphatmengen — ungefähr die der Hälfte des zugesetzten Zuckers entsprechende  $CO_2$ -Menge entbunden ist, und die langsame Gärperiode, die sich anschließt. Lebende Hefe zeigt dagegen nur eine kurze Angärungsperiode und daran anschließend eine gleichbleibende Gärung bis zum vollständigen Verbrauch der zugesetzten Glucose. Wodurch kommen diese Unterschiede in den Gärkurven zustande? In der lebenden Hefe kommen die Enzyme der Gärung in genau aufeinander abgestuften Mengen vor; die Verteilung des einzelnen Enzyms auf Lyo- und Desmoanteil kann jedoch sehr verschieden sein. Im Gefriersaft ist daher das Verhältnis der Enzyme zueinander gestört; manche Enzyme fehlen nahezu vollständig, da sie zum größten Teil in den Zelltrümmern als Desmo-Enzym gebunden sind. Setzt man daher dem Gefriersaft die Zelltrümmer zu, welche die fehlenden Enzyme enthalten, dann werden die Mängel der zellfreien Gärung aufgehoben. Der Gärverlauf dieser Kombination zeigt große Ähnlichkeit mit dem Verlauf der Gärung durch lebende Hefe.

### Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Colloquium am 2. Mai 1939.

Th. Schoon u. R. Haul: „Bestimmung von Kristallitgrößen aus der Verbreiterung von Elektroneninterferenzen.“ (Vorgetragen von Th. Schoon.)

Theoretisch ist die Möglichkeit, Kristallitgrößen aus der Verbreiterung von Elektroneninterferenzen zu ermitteln, schon lange bekannt; jedoch ist bisher noch kein Verfahren beschrieben worden, nach dem eine solche Bestimmung in der Praxis durchzuführen wäre. Die Hauptschwierigkeit besteht dabei in der Feststellung der natürlichen Linienbreite (d. h. derjenigen Linienbreite, die ohne den Teilchengrößeneinfluß auf Grund der apparativen Anordnung auftreten würde) für die verbreiterte Interferenzen ergebende Substanz. Indem man ein Verfahren, das F. W. Jones<sup>1)</sup> für Röntgenstrahlen

<sup>1)</sup> Proc. Roy. Soc., London, Ser. A. 166, 16 [1938].