

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

$\text{OH} \quad \text{OH}$

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-Enzyme 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].