

setzungsprodukt kristallisiert langsam aus. Es wird mehrmals aus Methanol umkristallisiert: ganz leicht gelb gefärbte Nadelchen. Ausb. 24 g (53% d. Th.), bezogen auf eingesetztes 2.3.4.6-Tetraacetyl- β -D-glucose-1-isothiocyanat (I). Schmp. 162°; $[\alpha]_D$: -90° (Chlf., $c=0.8$).

$C_{37}H_{47}O_{18}N_5S_2$ (913.9) Ber. C 48.51 H 5.18 N 7.66 S 7.02

Gef. C 48.05 H 5.35 N 7.04 S 6.98

b) aus 4-Amino-benzaldehyd-[4-(2.3.4.6-tetraacetyl- β -D-glucosyl)-thiosemicarbazon] (X) und 2.3.4.6-Tetraacetyl- β -D-glucose-1-isothiocyanat (I): 6.3 g X werden mit 4.7 g I in 100 ccm Dioxan 2 Stdn. erhitzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird aus heißem Methanol umkristallisiert und dies wiederholt. Die Substanz erwies sich nach Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt und IR-Spektrum als identisch mit der nach a) hergestellten. Ausb. 8.8 g (77% d. Th.).

4-[1-Thioureido- β -D-glucosyl]-benzaldehyd-[4-(β -D-glucosyl)-thiosemicarbazon] (entspr. XII): 14 g XII werden wie III verseift. Die Reaktionslösung wird abgedampft und zurückbleibender Sirup aus heißem Wasser umkristallisiert. Umkristallisiert wird aus Wasser oder aus 95-proz. Methanol. Die leicht gelb gefärbten Kristalle sind nahezu unlöslich in absol. Methanol und Äthanol. Ausb. 7.3 g (82% d. Th.); Schmp. 182°; $[\alpha]_D$: +80° (Dimethylformamid, $c=0.9$).

$C_{21}H_{31}O_{10}N_5S_2$ (577.6) Ber. C 43.66 H 5.41 N 12.13 S 11.10

Gef. C 43.31 H 5.21 N 10.91 S 9.50

22. Fritz Micheel und Paul Albers: Chromatographische Analyse mit Cellulose-ester-Papieren (V)¹⁾

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)]

(Eingegangen am 21. Oktober 1955)

Es werden verbesserte Verfahren für die Herstellung von Benzoyl- und Phthalyl-cellulose-Papieren beschrieben, ferner die Darstellung eines Diacetyl-D-tartryl-cellulose-Papiers, eines Palmitoyl-cellulose-Papiers und eines Diäthylamino- und Triäthylamino-acetyl-cellulose-Papiers. Trennungen, die auf Acetylpapier nicht durchführbar sind, können auf anderen Esterpapieren gelingen. Folgende Stoffgemische wurden analysiert: *o*- und *m*-Kresol, männliche und weibliche Sexualhormone, Gallensäuren, aliphatische Amine, Fettsäuren. Für den Nachweis der Fettsäuren wird ein neues Verfahren angewandt, das die Färbung von deren Bleisalzen mit Dithizon benützt.

Die erfolgreiche Trennung hydrophober Substanzen an Papieren, deren Cellulose mit verschiedenen Mono-carbonsäuren partiell verestert ist, und die Trennung von Basen an saurem Phthalylpapier veranlaßte uns, weitere Papiertypen²⁾ herzustellen und Stoffgemische zu untersuchen, die nach anderen

¹⁾ I. Mitteil.: F. Micheel u. H. Schweppe, *Naturwissenschaften* **89**, 380 [1950]; II. Mitteil.: F. Micheel u. H. Schweppe, *Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta* **1954**, 53; III. Mitteil.: F. Micheel u. H. Schweppe, *Angew. Chem.* **66**, 136 [1954]; IV. Mitteil.: F. Micheel u. P. Albers, *Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta* **1954**, 489; der Vortrag F. Micheel, XIV. Internat. Kongreß für reine und angew. Chemie, Zürich, 23. 7. 55, brachte die wesentlichen Ergebnisse dieser V. Mitteilung.

²⁾ Ein Acetyl-cellulose-Papier kann von der Firma Schleicher & Schüll bezogen werden; es entspricht in seinem Verhalten insofern nicht den von uns beschriebenen Papieren¹⁾, als es zum Nachweis von Zucker-acetaten nach der Hydroxamsäure-Methode (s. II. Mitteil.¹⁾) ungeeignet ist. Während bei unseren Papieren lediglich die

Methoden nicht oder nur schwierig zu trennen sind. Die Gewinnung von Benzoyl-cellulose-Papier, die in der IV. Mitteil.¹⁾ mit Pyridin-Benzoylchlorid nach Vorbehandlung des Papiers mit Benzolsulfonsäure ausgeführt wurde, läßt sich wesentlich vereinfachen und verbilligen, wenn man das Papier (ohne Vorbehandlung) mit Pyridin-Benzoesäure-anhydrid in der Wärme herstellt. Der gewünschte Benzoylgehalt ist gut reproduzierbar. Auch die Darstellung von Phthalylpapier kann ohne Vorbehandlung des Cellulosepapiers mit Benzolsulfonsäure durchgeführt werden (siehe Versuchsteil). Als neues Kationenaustauscher-Papier haben wir ein Diacetyl-D-tartryl-Papier dargestellt. Dazu wird das Cellulosepapier unter den im Versuchsteil beschriebenen Bedingungen mit Diacetyl-D-weinsäure-anhydrid in Dimethylformamid umgesetzt. Eine Veresterung mit Diacetyl-D-weinsäure-anhydrid in Pyridin ist nicht durchführbar, da hierbei Acetoxy-maleinsäure gebildet wird. Für die Trennung von freien Fettsäuren haben wir ein Palmitoylpapier gewonnen (Veresterung des Cellulosepapiers mit Palmitoylchlorid in Pyridin-Chloroform). Dies gestattet es auch, Fettsäuren zu trennen, die sich nur um 1 C-Atom unterscheiden. Nicht bewährt hat sich bisher ein Phthalyl-cellulose-Papier, das durch Acetylierung stärker hydrophob gemacht wurde.

Es wurden ferner basische Papiere hergestellt, die es erlauben, Stoffe mit Anionencharakter zu trennen. Zu diesem Zwecke wurde zunächst ein partiell mit Chloressigsäure verestertes Cellulosepapier gewonnen. Man erhält dies aus Cellulosepapier, das mit Benzolsulfonsäure in Eisessig vorbehandelt ist, durch Verestern mit Chlor-acetanhydrid in Benzol bei Gegenwart von Überchlorsäure. Besser ist jedoch ein anderes Verfahren, das es gestattet, nicht vorbehandeltes Papier in Dimethylformamid mit Chlor-acetanhydrid zu verestern. Aus dem Chlor-acetyl-cellulose-Papier erhält man dann durch Umsetzen mit Diäthylamin in Toluol ein Diäthylamino-acetyl-cellulose-Papier und mit Triäthylamin unter ähnlichen Bedingungen ein Triäthylamino-acetyl-cellulose-Papier. Mit den im vorstehenden beschriebenen Papieren wurden folgende Trennungen durchgeführt:

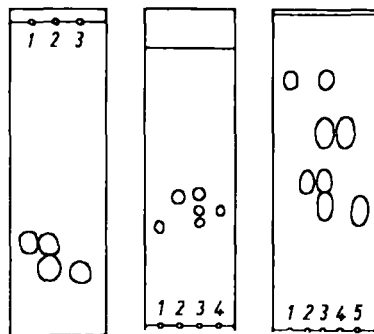
o- und *m*-Kresol konnten bisher papierchromatographisch nicht getrennt werden, während ihre Trennung von *p*-Kresol auf Acetyl-cellulose-Papier gut möglich ist¹⁾. Es gelingt jedoch ohne Schwierigkeiten, *o*- und *m*-Kresol auf Benzoylpapier zu trennen (Abbild. 1).

Aus der Reihe der Steroide beschreiben wir Trennungen von männlichen und weiblichen Sexualhormonen. Hier erweisen sich Acetyl- und Benzoyl-cellulose-Papiere als ähnlich wirksam. Abbild. 2 zeigt die Trennung von Androsteron, Testosteron und 5-Dehydro-androsteron. Wie man aus Abbild. 2 ersieht, gelingt die Trennung ausgezeichnet.

Die Strukturunterschiede zwischen Androsteron und 5-Dehydro-androsteron (*epi*-Stellung der Hydroxylgruppe und Doppelbindung im Ring B) reichen hier

Acetylgruppen der Zucker-acetate, nicht die des Papiers mit Hydroxylamin reagieren, tritt bei dem Papier von Schleicher & Schüll, vermutlich wegen Gehaltes an acetylierten Cellulose-Abbauprodukten, bei der Hydroxamsäure-Reaktion Rotfärbung des gesamten Papiers ein. Für andere Zwecke, auch für die Trennung von fertigen Hydroxamsäuren, können die Papiere jedoch gut gebraucht werden.

für eine Trennung aus. Zur Farbentwicklung diente Phosphormolybdänsäure. Von den weiblichen Steroidhormonen lassen sich Östron, Östradiol, Progesteron und (das biologisch inaktive) Pregnandiol gut trennen³⁾, wie Abbild. 3 zeigt (Farbreagens: Phosphormolybdänsäure). Daß auch Gallensäuren sich trennen lassen, soll hier nur erwähnt werden.



Abbild. 1. Abbild. 2. Abbild. 3.

Abbild. 1. *o*- und *m*-Kresol. Benzoylpapier. Farbreaktion: Pauly. 1. *o*-Kresol, 2. Gemisch, 3. *m*-Kresol. Lösungsmittel: Butylacetat-Pyridin-Wasser 1:5:10 (absteigend)

Abbild. 2. Sexualhormone ♂. Acetylpapier. Farbreaktion: Phosphormolybdänsäure. 1. Androsteron, 2. Testosteron, 3. Gemisch, 4. Dehydroandrosteron. Lösungsmittel: Essigester-Tetrahydrofuran-Wasser 0.6:3.5:4.7 (aufsteigend)

Abbild. 3. Sexualhormone ♀. Acetylpapier. Farbreaktion: Phosphormolybdänsäure. 1. Pregnandiol, 2. Progesteron, 3. Gemisch, 4. Östradiol, 5. Östron. Lösungsmittel: Trichloräthylen-Isopropylalkohol-Wasser 1:11.5:15 (aufsteigend)

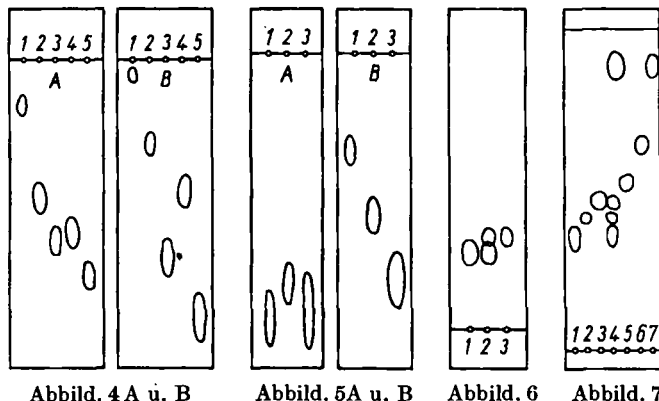
Aus der Reihe der primären und sekundären aliphatischen Amine wurden einige Beispiele gewählt, die eine schwierige Trennbarkeit von vorneherein erwarten ließen. Die betreffenden Amine werden zunächst mit 1-Fluor-2,4-dinitro-benzol zu den betreffenden Dinitrophenyl-Derivaten (DNP-Derivaten) umgesetzt. Für die Chromatographie war hier das Benzoylpapier dem Acetylpapier stark überlegen, obwohl auch mit Acetylpapier in vielen Fällen sich Trennungen erzielen lassen. Jedoch ist die Trennung von DNP-Dimethylamin und DNP-Äthylamin oder von langkettigen aliphatischen DNP-Aminen nur auf Benzoylpapier durchführbar. Die Abbild. 4 und 5 zeigen die Ergebnisse und den Unterschied der beiden Papierarten. Es wurden untersucht (als DNP-Verbindungen):

Methylamin	Dimethylamin	Benzylamin	Tridecylamin
Äthylamin	Diäthylamin	Undecylamin	Heptadecylamin.

Ein besonders bemerkenswertes Ergebnis war die durch Dr. Schweppe ausgeführte Trennung der DNP-Derivate der beiden 9-Amino-dekalin (*cis* und *trans*) (Abbild. 6).

³⁾ Über den in diesem Zusammenhange durchgeführten papierchromatographischen Nachweis der Hormone aus normalem weiblichem und aus Schwangerenarn wird Herr Thomas-Lorente (Madrid) berichten.

Die schon früher beschriebene sehr einfache Analyse von Fetten sei am Beispiel einer Margarine gezeigt⁴⁾: das Fett wird unmittelbar durch kurze Behandlung mit alkoholischer Hydroxylaminlösung unter Lösung der Esterbindung in das Gemisch seiner Hydroxamsäuren⁵⁾ zerlegt. Letzteres kann



Abbild. 4 A u. B

Abbild. 5 A u. B

Abbild. 6

Abbild. 7

Abbild. 4. DNP-Amine. A: Acetylpapier, B: Benzoylpapier. 1. DNP-Benzylamin, 2. DNP-Diäthylamin, 3. DNP-Dimethylamin, 4. DNP-Äthylamin, 5. DNP-Methylamin. Lösungsmittel: Essigester-Wasser-Tetrahydrofuran 0.6:4.7:12.5 (absteigend)

Abbild. 5. DNP-Amine. A: Acetylpapier, B: Benzoylpapier. 1. DNP-Heptadecylamin, 2. DNP-Tridecylamin, 3. DNP-Undecylamin. Lösungsmittel: Essigester-Wasser-Tetrahydrofuran 0.6:4.7:29.9 (absteigend)

Abbild. 6. DNP-Dekalylamine. Acetylpapier. 1. 2,4-Dinitrophenyl-9-amino-*cis*-dekalin, 2. Gemisch von 1+3, 3. 2,4-Dinitrophenyl-9-amino-*trans*-dekalin. Lösungsmittel: Butylacetat-Pyridin-Wasser 1:5:10 (aufsteigend)

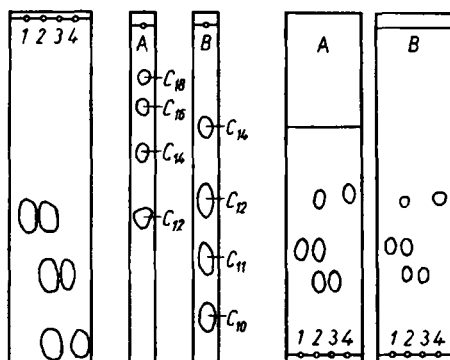
Abbild. 7. Hydroxamsäuren. Acetylpapier. 1. C₁₆-Hydroxamsäure, 2. C₁₄-Hydroxamsäure, 3. C₁₂-Hydroxamsäure, 4. Hydroxamsäuren aus Margarine, 5. C₁₀-Hydroxamsäure, 6. C₈-Hydroxamsäure, 7. C₄-Hydroxamsäure. Lösungsmittel: Essigester-Aceton-Wasser 1:2:2.75. Farbreaktion: FeCl₃ (aufsteigend)

weiterhin unmittelbar chromatographiert werden⁴⁾ (Abbild. 7). Aber auch die Trennung von freien Fettsäuren kann schnell und erfolgreich mit Acetyl- oder zweckmäßiger mit Benzoyl-cellulose-Papier durchgeführt werden. Zur Sichtbarmachung der höheren Fettsäuren werden diese auf dem Papier in ihre schwer löslichen Bleisalze übergeführt und das Blei-Ion sehr empfindlich mit Dithizon nachgewiesen (Abbild. 8). Noch besser für die Trennung von freien Fettsäuren ist ein Palmitoyl-cellulose-Papier geeignet (Abbild. 9). Die R_F-Werte liegen bei diesem so weit auseinander, daß auch Fettsäuren, die sich nur um 1 C-Atom unterscheiden, zu trennen sind*). Schließlich sei noch die Verwen-

⁴⁾ Bearbeitet von Dr. H. Schweppe; Literatur über die chromatographische Analyse von Fettsäuren siehe III. Mitteil.¹⁾ ⁵⁾ III. Mitteil.¹⁾

*) Anm. b. d. Korr.: Führt man die Chromatographie der Fettsäuren an Acetylpapier nicht bei ca. 18°, sondern bei ca. 25° aus, so werden die Trenneffekte wesentlich besser. Es lassen sich dann auch um 1 C-Atom verschiedene Fettsäuren trennen.

dung des Diacetyl-D-tartryl-cellulose-Papiers zur Trennung basischer Aminosäuren genannt. Es zeigt bei der Analyse eines Gemisches von Lysin, Arginin und Histidin eine ähnliche Wirksamkeit wie das früher beschriebene Phthalyl-cellulose-Papier⁶) (Abbild. 10). Zur Prüfung auf ihre Eignung zur Trennung



Abbild. 8 Abbild. 9 A u. B Abbild. 10 A u. B

Abbild. 8. Fettsäuren. Benzoylpapier. Farbreaktion: Bleiacetat + Dithizon. 1. Stearinsäure, 2. Gemisch, 3. Palmitinsäure, 4. Myristinsäure. Lösungsmittel: Essigester-Dioxan-Wasser 2.0:4.5:4.6 (absteigend)

Abbild. 9 A. Fettsäuren. Palmitoylpapier. Farbreaktion: Bleiacetat + Dithizon. Gemisch von Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure. Lösungsmittel: Essigester-Dioxan-Wasser 2.0:4.5:4.6 (absteigend)

Abbild. 9 B. Fettsäuren. Palmitoylpapier. Farbreaktion: Bleiacetat + Dithizon. Gemisch von Caprinsäure, Undecylsäure, Laurinsäure und Myristinsäure. Lösungsmittel: Essigester-Dioxan-Wasser 2.0:4.5:4.6 (absteigend)

Abbild. 10. Basische Aminosäuren. A: Phthalsäure-Papier, B: Diacetylweinsäure-Papier. 1. Lysin, 2. Gemisch, 3. Arginin, 4. Histidin. Lösungsmittel: $m/_{20}$ Ammoniumformiat-Puffer vom p_H 9.0 (aufsteigend)

von Anionen werden das Di- (bzw. Tri-)methylamino-acetyl-cellulose-Papier in die Hydrochloride übergeführt; dann können z.B. *o*- und *m*-Hydroxybenzoesäure in $n/_{10}$ NaCl bequem getrennt werden:

o-Hydroxy-benzoesäure R_F 0.29, *m*-Hydroxy-benzoesäure R_F 0.39
(an Dimethylamino-acetyl-cellulose-Papier)

Ferner wurde die Abhängigkeit der R_F -Werte vom Veresterungsgrad der Papiere an einer Reihe von Beispielen untersucht⁴). Abbild. 11 zeigt, daß bei den 3 isomeren Nitranilinen entsprechend dem stärker werdenden hydrophoben Charakter des Papiers mit wachsendem Acetylgehalt die R_F -Werte kleiner werden, ihre Differenzen jedoch angenähert konstant bleiben. Ganz anders verhalten sich einige Zuckerderivate (Abbild. 12). Während hier der R_F -Wert des β -Pentaacetyl-D-glucosamins sich nur recht wenig mit steigendem Veresterungsgrade des Papiers vermindert, ist diese Abnahme bei der

⁶) IV. Mitteil.¹).

Tetraacetyl- β -D-xylose erheblich. 2.3.4.6-Tetraacetyl- β -D-glucose liegt zwischen beiden Stoffen. Dies möchten wir folgendermaßen deuten: Im Gegenteil zum Cellulosepapier, in dem die Cellulose lediglich der Träger für die stationäre Flüssigkeitsphase ist, ist die Acetyl-cellulose gemeinsam mit dem

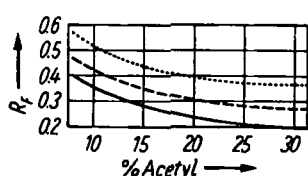


Abbildung 11

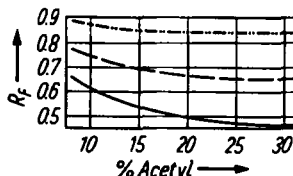


Abbildung 12

Abbildung 11 u. 12. Abhängigkeit der R_F -Werte vom Veresterungsgrad

Abbildung 11. Nitro-aniline: *p*-Nitro , *m*-Nitro , *o*-Nitro ———

Abbildung 12. Acetylzucker: β -Pentaacetyl-D-glucosamin , 2.3.4.6-Tetraacetyl- β -D-glucose , Tetraacetyl- β -D-xylose ———

hydrophoben Lösungsmittelgemisch eine stationäre Lösungsmittelphase, die mit wachsendem Acetylgehalt der Cellulose bei gewissen Stofftypen zu einer erheblichen Veränderung des Verteilungskoeffizienten und damit der R_F -Werte führen kann. Weitere Versuche darüber sind im Gange.

Für die Unterstützung der Arbeiten sind wir dem Wirtschaftsministerium Nordrhein-Westfalen zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Benzoyl-cellulose-Papier: Das gegenüber der IV. Mitteil.¹⁾ verbesserte Verfahren arbeitet folgendermaßen:

Benzosäure-anhydrid und Pyridin werden im Verhältnis 1:5 gemischt. Das nicht vorbehandelte Filtrierpapier²⁾ wird in eine genügende Menge dieser Lösung unter den früher beschriebenen technischen Bedingungen eingebracht und auf 95° erhitzt. Nach 8 Stdn. erhält man ein Produkt mit einem Benzoylgehalt von 8%. Aufgearbeitet wird wie früher beschrieben. Das angewandte Pyridin läßt sich weitgehend zurückgewinnen.

Palmitoyl-cellulose-Papier: 3 Streifen Cellulosepapier von 4 cm Breite werden in ein frisch bereitetes Gemisch von 15 ccm Palmitoylchlorid, 25 ccm Chloroform und 45 ccm absol. Pyridin eingelegt und darin etwa $\frac{1}{4}$ Sde. auf dem Dampfbad erhitzt. Man wäscht die Streifen anschließend mit heißem Aceton und Methanol und trocknet. Das Papier enthält 5% Palmitoylreste. Papiere mit höherem Gehalt an Palmitoylresten sind wegen ihres extrem hydrophoben Charakters für die beschriebenen Trennungen wenig geeignet.

Phthalyl-cellulose-Papier: Die gegenüber der IV. Mitteil.¹⁾ verbesserte Vorschrift arbeitet folgendermaßen: In einem Weck-Glase werden 15 nicht vorbehandelte Papierstreifen von 7,5 cm Breite in ein Gemisch von 650 ccm Pyridin und 150 g Phthal-säure-anhydrid eingetragen. Man erhält bei Zimmertemperatur nach 3 Stdn. ein Papier mit einem Phthaloylgehalt von 8,5%, was etwa $3\frac{1}{2}\%$ an Carboxylgruppen entspricht. Man wäscht kurze Zeit mit $n/2$ H_2SO_4 und arbeitet, wie beschrieben, auf. Bei Verwendung von größeren Papierbogen verfährt man analog.

Diacetyl-D-tartryl-cellulose-Papier: 15 Streifen Papier (10 cm breit) werden in einem Gemisch von 150 g [O,O-Diacetyl-D-weinsäure]-anhydrid³⁾ und 750 ccm

¹⁾ Bei den Versuchen wurde meist Whatman-Papier Nr. 1 angewandt.

³⁾ A. Wohl u. C. Oesterlin, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 1144 [1901].

Dimethylformamid 1 Stde. auf 90° erhitzt. Anschließend wird das Papier mit heißem Methanol und sodann kurz mit $n/2$ H_2SO_4 gewaschen. Aufgearbeitet wird wie üblich. Das so gewonnene Papier enthält 7% Diacetyl-weinsäure-Reste (bestimmt durch Wägung und durch Ermittlung des Acetylgehalts), was einem Gehalt von etwa 1.5% Carboxylgruppen entspricht.

Chlor-acetyl-cellulose-Papier: Zur Gewinnung des Chlor-acetyl-cellulose-Papiers wurden zwei Wege beschritten: a) Die Papierstreifen werden zunächst, wie in der IV. Mitteilung beschrieben¹⁾, mit Eisessig-Benzolsulfonsäure vorbehandelt und an der Luft getrocknet. 10 Streifen dieses Papiers werden in ein Gemisch von 90 g Chlor-acetanhydrid, 300 ccm absol. Benzol und 0.25 ccm 70-proz. Überchlorsäure eingegeben und 1 Tag aufbewahrt. Aufgearbeitet wird wie üblich.

b) Folgendes Verfahren arbeitet besser: Das nicht vorbehandelte Papier wird in einem Gemisch von Chlor-acetanhydrid und Dimethylformamid 1:5 10 Stdn. auf 80° erhitzt. Aufgearbeitet wird wie üblich.

Diäthylamino-acetyl-cellulose-Papier: Das erhaltene Chlor-acetyl-cellulose-Papier mit einem Chlorgehalt von 2–6% wird 1 Stde. in eine 20-proz. Lösung von gut getrocknetem und dest. Diäthylamin in Toluol auf 80° erhitzt. Anschließend wird das Papier mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Papiere, wie sie zu Trennungen verwendet wurden, enthielten 1.3–2% Stickstoff. Ein Teil der Estergruppen wird beim Umsetzen mit Diäthylamin verseift.

Triäthylamino-acetyl-cellulose-Papier: Die Gewinnung dieses Papiers aus Chlor-acetyl-cellulose-Papier erfolgt analog der des vorstehend beschriebenen mit Triäthylamin. Es wird jedoch 15 Stdn. auf 90° erhitzt.

23. Herbert Hoyer: Vergleich der Stabilität einiger innerer Wasserstoffbrücken

[Aus den Farbenfabriken Bayer A.G. Leverkusen]

(Eingegangen am 24. Oktober 1955)

Auf Grund einiger Infrarotspektren wird bewiesen, daß innermolekulare Wasserstoffbrücken-Sechsringe, an denen sich Hydroxygruppen beteiligen, fester sind als der Fünfring zwischen Hydroxygruppe und einem orthoständigen Chloratom.

Eine Reihe steigender Bindungsfestigkeiten zwischen Hydroxygruppen und benachbarten polaren Gruppen an aromatischen Kernen wird aufgestellt.

Nur wenige Tatsachen lassen sich zur Beurteilung der Bindungsfestigkeit innermolekularer Wasserstoffbrücken heranziehen. Seit längerer Zeit liegen quantitative Angaben vor über die Änderung der freien Energie¹⁾ beim Übergang von der wasserstoffbrückenfreien zu der Wasserstoffbrückenform für *o*-Halogenphenole in Tetrachlorkohlenstofflösung²⁾. Diese Werte sind jedoch

¹⁾ Prinzipiell muß auch im Gebiet der Wasserstoffbrückenbindung die Ermittlung anderer Energiegrößen (Bindungsfestigkeit, Umordnungsenergie, Trennungsenergie) angestrebt werden als die hier erwähnten thermodynamischen Größen (s. z. B. G. Briegleb, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 49, 97 [1943]; E. Wicke, ebenda 54, 27 [1950]; H. A. Stuart, Die Struktur des freien Moleküls (Springer 1952), S. 23). Die Voraussetzungen für eine solche Verfeinerung sind zur Zeit jedoch noch nicht gegeben.

²⁾ L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. 58, 94 [1936]; M. M. Davies, Trans. Faraday Soc. 34, 1427 [1940]; 36, 333 [1940]; R. Linke, Z. physik. Chem., Abt. B 46, 261 [1940]; L. R. Zumwalt u. R. M. Badger, J. Amer. chem. Soc. 62, 305 [1940].