

Nous exprimons à M. le Professeur *Kurt H. Meyer* notre vive reconnaissance pour ses conseils et l'intérêt qu'il a témoigné à ce travail.

Nous remercions également le *Fonds pour l'encouragement des recherches scientifiques* ainsi que la *Rockefeller Foundation* pour l'aide qu'ils nous ont accordée.

#### RÉSUMÉ.

Les propriétés de l' $\alpha$ -amylase d'*Aspergillus oryzae* cristallisée ont été décrites.

Certaines de ces propriétés sont intermédiaires entre celles des  $\alpha$ -amylases cristallisées de malt et de bactérie. Comme ces dernières, l' $\alpha$ -amylase d'*Aspergillus oryzae* est une albumine. Sa solubilité dans l'eau est d'env. 10%. Son optimum de pH d'action se trouve entre 5,5 et 5,9; elle est relativement stable entre les pH 5,5 et 8,5.

Son spectre d'absorption présente un seul maximum à 280 m $\mu$  et un point d'infexion à 292 m $\mu$ . Son coefficient de température a été déterminé entre 0° et 40°. De ces valeurs, une énergie d'activation de 10650 cal/mole a été calculée.

Par contre, l' $\alpha$ -amylase d'*Aspergillus oryzae* se distingue nettement des autres  $\alpha$ -amylases du fait que son activité n'est modifiée en rien par la présence de différents sels. Elle ne subit aucune désactivation, ni par dialyse prolongée, ni en présence de «Complexon II».

L'existence éventuelle d'un composé dissociable de l'enzyme avec une substance quelconque nécessaire à son activité a pu être écartée. Enfin son point isoélectrique, de l'ordre de pH 4,2, est de beaucoup inférieur à celui des autres  $\alpha$ -amylases.

Les propriétés des  $\alpha$ -amylases pures de différentes provenances ont été comparées.

Laboratoire de chimie inorganique et organique  
de l'Université de Genève.

## 241. Über eine Beziehung zwischen Verbrennungswärmen und Symmetriegruppen von Kohlenwasserstoffen

von Georg Karagounis.

(14. VIII. 51.)

Anlässlich einer Untersuchung über das Infrarotspektrum des freien Triphenylmethylradikales, über welche vor kurzem berichtet wurde<sup>1)</sup>, haben wir abgeleitet, dass unter raumisomeren Verbindungen diejenige ein Energieminimum besitzt, welche die maximale Zahl an ultrarot-inaktiven Schwingungen aufweist. Diese Feststellung wurde so

<sup>1)</sup> Helv. **34**, 994 (1951).

gedeutet, dass die Moleküle bei der Ausführung ihrer Schwingungen das Bestreben haben, ihr Dipolmoment und ihre Polarisierbarkeit möglichst konstant zu halten, und dass sie darum bei ihrem Aufbau die Formen bevorzugen, welche die meisten inaktiven Schwingungen besitzen.

In dem Bestreben, die Gültigkeit dieser Beobachtung auch auf andere Verbindungen zu prüfen, welche untereinander nicht unbedingt im Verhältnis der Raumisomeren stehen, haben wir die Verbrennungswärmen einer grossen Anzahl von Kohlenwasserstoffen der verschiedensten Klassen ins Auge gefasst. Wir haben hierbei festgestellt, dass eine eindeutige Beziehung zwischen den Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe und den Symmetriegruppen, welche den Verbindungen zukommen, existiert. Dieser funktionelle Zusammenhang tritt jedoch erst dann in Erscheinung, wenn man die Verbrennungswärmen „stöchiometrisch-kalorisch“ korrigiert, d. h., wenn man sie auf die gleiche Anzahl von kalorisch äquivalenten Atomen, etwa Wasserstoffatomen, reduziert. Diese Reduktion ist für den Vergleich notwendig, weil das Atomverhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff in den Kohlenwasserstoffen wechselt, und der verschiedene Verbrennungswert der Elemente, welcher in den Verbrennungswärmen steckt, für die Symmetrieeigenschaften der Moleküle nicht von Belang ist.

Um die Reduktion durchzuführen, dividieren wir die molare Verbrennungswärme durch die Summe von Wasserstoffatomen und Kohlenstoffatomen, nachdem letztere durch Multiplikation mit dem Faktor 7,67 in eine kalorisch äquivalente Anzahl von Wasserstoffatomen verwandelt werden. Die so erhaltene Summe der Atome  $z$ , die keine ganze Zahl zu sein braucht, nennen wir „Wasserstoffzahl“. Der Faktor 7,67 ist das Verhältnis der Verbrennungswärme des gasförmigen Kohlenstoffes zu der Verbrennungswärme des Wasserstoffes, zu dessen Berechnung wir die kürzlich bekanntgegebene Sublimationswärme des Kohlenstoffes von ca. 168 Kcal/Mol benutzen<sup>1)</sup>. Die durch Division der molaren Verbrennungswärme der Verbindung mit ihrer Wasserstoffzahl  $z$  erhaltene stöchiometrisch reduzierte Verbrennungswärme bezeichnen wir mit  $W_r$ . So errechnet sich beispielsweise für Äthan:

$$W_r = 386,4/(6 + 2 \cdot 7,67) = 17,26$$

und für Äthylen:

$$W_r = 331,6/(4 + 2 \cdot 7,67) = 17,14$$

Auf diese Weise wurden die stöchiometrisch reduzierten Verbrennungswärmen von insgesamt 70 Kohlenwasserstoffen, welche den verschiedensten, gesättigten und ungesättigten, aromatischen und hydroaromatischen Körperklassen angehören, berechnet und gegen die Wasserstoffzahl aufgetragen (Figuren 1, 2, 3 und 4). Die Werte der Verbrennungswärmen wurden den Tabellen von *Landolt-Börnstein* entnommen.

<sup>1)</sup> Norton & Marshall. Am. Soc. **72**, 2166 (1950).

Man ersieht aus den Figuren 1, 2, 3 und 4, dass die stöchiometrisch reduzierten Verbrennungswärmen  $W_r$  linear mit der Wasserstoffzahl Z abnehmen. Die Konstanten der Geraden besitzen charakteristische Werte für die Symmetriegruppen, welchen die Kohlen-

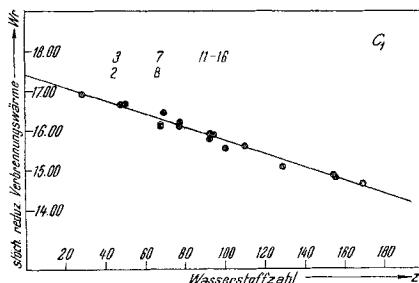


Fig. 1.

1. Methyläthylen;
2. Trimethyläthylen;
3. Amylen;
4. n-Pantan;
5. Methylcyclohexan;
6. Cycloheptan;
7. Pentamethyläthan;
8. Diäthyl-dimethylmethan;
9. Cyclooctan;
10. Methylcycloheptan;
11. d-Limonen;
12. Camphen;
13. Sylvistren;
14.  $\gamma$ -Terpinen;
15.  $\alpha$ -Phellandren;
16. Cyclen;
17. Thujan;
18. Pentamethylbenzol;
19. Hexamethylbenzol;
20.  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenylstyrol;
21. Diphenylhexatrien;
22. Reten;
23. Diphenylstyrol.

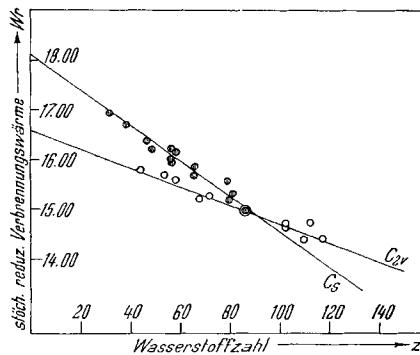


Fig. 2.

Für die  $C_{2v}$ -Gerade: 1. Cyclobutadien; 2. Dihydrobenzol; 3. Diallyl (eis-Form); 4. Phenylacetylen; 5. p-Xylool; 6.  $\Delta_2$ -Dihydro-naphthalin; 7. Diphenyl (Phenylgruppen  $\perp$ ); 8. Acenapthen; 9. Fluoren; 10. Diphenylmethan; 11. Phenantren.

Für die  $C_s$ -Gerade: 1. n-Propan; 2. Isobutylen; 3. Isopren; 4. Methylcyclobutan; 5. Bicyclohexan; 6. Methylen-dimethylcyclopropan; 7. Tetrahydro-benzol; 8. Methylcyclopentan; 9. Methylencyclohexan; 10. Bicycloheptan; 11. Allylbenzol; 12.  $\alpha$ -Methylstyrol; 13. Mesitylen; 14.  $\Delta_1$ -Dihydro-naphthalin.

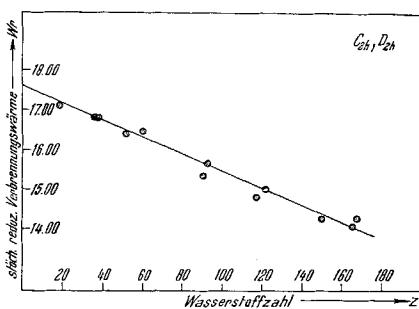


Fig. 3.

1. Äthylen;
2. Butadien;
3. Dimethyläthylen-(1,2);
4. Dipropargyl;
5. n-Hexan;
6. 1,2,4,5-Tetramethylbenzol;
7. 9-10-Octahydro-naphthalin;
8. Tolan (Diphenylacetylen);
9. Dibenzyl (bei trans-Stellung);
10. Chrysene;
11. Perylen;
12.  $\alpha$ -Dinaphthyl.

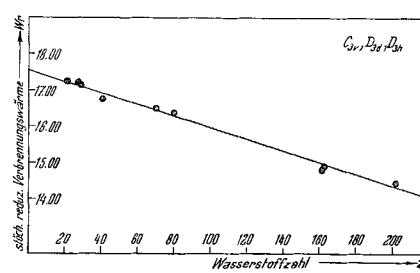


Fig. 4.

1. Äthan;
2. Methylacetylen;
3. Cyclopropan;
4. Trimethylmethan;
5. Triäthylmethan;
6. Hexamethyläthan;
7. Triphenylmethyl;
8. Triphenylmethan;
9. 1,3,5-Triphenylbenzol.

wasserstoffe zuzuordnen sind. Die Symmetriegruppen sind auf Grund der Konstitutionsformeln abgeleitet und in vielen Fällen durch die Infrarotspektren bestätigt<sup>1)</sup>. In Tabelle 1 sind die Werte der Konstanten A und B der Gleichung

$$W_r = A - Bz$$

für die Symmetriegruppen  $C_1$ ,  $C_s$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_{2h}$ ,  $D_{2h}$ ,  $C_{3v}$ ,  $D_{3v}$ ,  $D_{3h}$  zusammengestellt. Jeder Punkt in den Figuren entspricht dem  $W_r$  von Verbindungen, deren Namen unterhalb angegeben sind, wobei die Bezifferung auf die Reihenfolge der Punkte von links nach rechts sich bezieht. Wenn die Werte von zwei oder mehreren Verbindungen zusammenfallen, so ist das in den Figuren durch Anschrift ihrer Zahlen angegeben.

Tabelle 1.

| Symmetriegruppe                    | A     | B                     |
|------------------------------------|-------|-----------------------|
| $C_1$ . . . . .                    | 17,40 | $1,668 \cdot 10^{-2}$ |
| $C_s$ . . . . .                    | 18,09 | $3,527 \cdot 10^{-2}$ |
| $C_{2v}$ . . . . .                 | 16,56 | $1,887 \cdot 10^{-2}$ |
| $C_{2h}$ , $D_{2h}$ . . . .        | 17,59 | $2,140 \cdot 10^{-2}$ |
| $C_{3v}$ , $D_{3h}$ , $D_{3d}$ . . | 17,58 | $1,623 \cdot 10^{-2}$ |

Die Streuung der Punkte um die Geraden übersteigt selten den Betrag von 1% bis 1,5%. Obwohl diese Abweichungen erheblich mehr sind, als es der Genauigkeit der Verbrennungswärmen entspricht, welche meistens auf 1% genau bekannt sind, so ist es nicht anders zu erwarten, weil die Verbrennungswärmen von verschiedenen Autoren gemessen sind, deren Ergebnisse systematische Abweichungen voneinander aufweisen, und die Werte sich nicht auf den gleichen Aggregatzustand beziehen. Dann haftet der Wasserstoffzahl jeder Verbindung in ungleicher Masse die Unsicherheit der Sublimationswärme des Kohlenstoffs an, welche um so mehr ins Gewicht fällt, je grösser das Verhältnis Kohlenstoff zu Wasserstoff, d. h. je ungesättigter die Verbindung ist.

Ausser diesen experimentellen Gründen dürfte die Streuung auch aus einem anderen Grunde nicht geringer zu erwarten sein. Es ist kaum möglich, die Verbindungen mit freier innerer Rotation einzelner Gruppen zu einer bestimmten, scharf definierten Symmetriegruppe zuzuordnen. Durch die Rotation beispielsweise der  $\text{CH}_3$ -Gruppen nimmt die Molekel periodisch verschiedene Symmetrieeigenschaften an, womit ihre Struktur zwischen verschiedenen Symmetriegruppen pendelt. So lassen sich für das Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol) je nach Einstellung der  $\text{CH}_3$ -Gruppen folgende Symmetriegruppen ableiten:

<sup>1)</sup> G. Herzberg. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules.

1.  $C_{3h}$ , wenn die Methylgruppen so orientiert sind, dass je ein Wasserstoffatom in der Phenylebene liegt, indem die Methylgruppen um  $30^\circ$  gegeneinander gedreht sind.

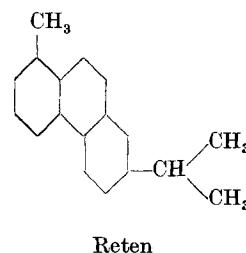
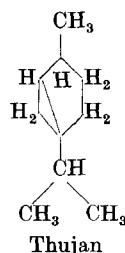
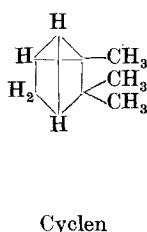
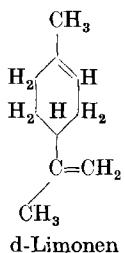
2.  $C_{3v}$ , wenn die Methylgruppen so orientiert sind, dass je zwei C—H-Valenzrichtungen symmetrisch mit der Phenylebene je einen Winkel von  $30^\circ$  bilden.

3.  $C_s$ , wenn nur zwei Methylgruppen in der im Falle 1 beschriebenen Stellung verharren, und die dritte wie im Falle 2 eingestellt ist, so dass die Moleköl keine 3zählige Achse mehr besitzt, sondern als einziges Element nur noch eine Symmetriebene.

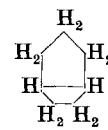
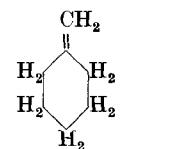
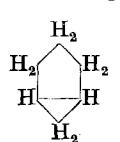
4.  $C_1$ , wenn alle Methylgruppen regellos eingestellt sind, wodurch die Moleköl kein Symmetrieelement mehr besitzt.

Bei ungehinderter Rotation der  $\text{CH}_3$ -Gruppen haben wir uns vorzustellen, dass das Mesitylen periodisch alle diese Symmetriegruppen annimmt. Der experimentelle  $W_r$ -Wert des Mesitylens beträgt jedoch 15,35 und stimmt mit dem Wert 15,23 der  $C_s$ -Geraden überein<sup>1)</sup>.

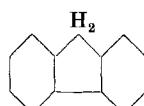
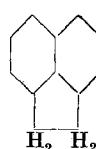
Aus diesem Grunde wurde bei der Berechnung der Konstanten der Geraden nach der Ausgleichsmethode der kleinsten Quadrate den Werten von Molekülen mit starrer Struktur, die aus doppelten und dreifachen Ringen aufgebaut sind, das grösste Gewicht gegeben. Als solche Moleküle sind die folgenden gewählt worden. Für die Symmetriegruppe  $C_1$ :



für die Symmetriegruppe  $C_s$ :



für die Symmetriegruppe  $C_{2v}$ :



<sup>1)</sup> Vgl. Diskussion des Ultrarotspektrums von K. S. Pitzer & D. W. Scott, Am. Soc. 65, 803 (1943).

Bei m- und p-substituierten Benzolderivaten lassen sich in vielen Fällen Reaktions- und Gleichgewichtskonstanten nach der empirisch ermittelten Gleichung von *L. P. Hammett*<sup>1)</sup>

$$\log K = \log K_0 + \sigma \cdot \varrho$$

ermitteln. Diese Beziehung kann aber bei Naphtolsulfosäuren nicht angewandt werden, da sie bei Naphtalinderivaten nur in wenigen Fällen gilt und ausserdem ein Wert für  $\sigma$ , wenn als Substituent eine Sulfogruppe figuriert, nicht ermittelt wurde. Ferner haben einige kritische Vergleiche dieser Formel mit experimentell gefundenen Daten ergeben, dass sie gerade in dem uns interessierenden Fall der Dissoziationskonstanten von Phenolen nur beschränkt anwendbar ist<sup>2)</sup>.

*G. E. K. Branch & M. Calvin*<sup>3)</sup> haben die Faktoren, welche die Säurestärke bei Einführung von Substituenten beeinflussen, zusammengestellt. Die Differenz der pK-Werte der unsubstituierten und substituierten Säure wird danach als Summe dieser verschiedenen Effekte ausgedrückt:

$$\Delta \log K = I + R + H + P + S,$$

$$\Delta \log K = \log K_u - \log K_0$$

Dabei entsprechen  $K_u$  und  $K_0$  den Bezeichnungen  $K_u$  bzw.  $K$  von *Hammett*, während  $I$  den Induktions-,  $R$  den Resonanzeffekt,  $H$  den Effekt einer sterischen Hinderung,  $P$  denjenigen der Polarisierbarkeit und  $S$  den Einfluss des Lösungsmittels bedeutet. Aus diesem Ansatz entwickeln *Branch & Calvin* empirische Gleichungen, die bei vielen anorganischen Säuren, gesättigten und ungesättigten Carbonsäuren zu befriedigenden Resultaten führen. *Branch & Calvin's* eingehende Behandlung der aromatischen Säuren der Benzolreihe zeigt jedoch, dass dort die Schwierigkeiten der rechnerischen Erfassung bedeutend grösser sind. Es ist deshalb verständlich, dass es bei den hier untersuchten Verbindungen der Naphtalinreihe noch weniger möglich sein dürfte, die Effekte streng quantitativ zu bestimmen. Immerhin wurde es möglich, einige dieser Einflüsse in ihrer Stärke gröszenordnungsgemäss zu erfassen, worauf nun näher eingegangen werden soll.

Die beiden möglichen Stellungen der Hydroxylgruppe am Naphtalinkern haben für sich allein keinen grossen Einfluss auf die Säurestärke: Die Dissoziationskonstanten von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol sind nur wenig voneinander verschieden<sup>4)</sup>. Die etwas grössere Dissoziation des  $\alpha$ -Naphtols beruht vielleicht auf einem Orthoeffekt des benachbarten aromatischen Ringes. Dieser Einfluss ist auch bei andern aromatischen Säuren (vor allem in der Benzolreihe) mit Substituenten in o-Stellung bekannt<sup>5)</sup>.

Die Stärke anorganischer wie organischer Säuren wird wesentlich durch Coulomb'sche Kräfte, die zwischen dem dissoziierenden

<sup>1)</sup> Am. Soc. **59**, 96 (1937).  $K$  = Reaktions- oder Gleichgewichtskonstante der substituierten Verbindung,  $K_0$  = entsprechende Grösse der nicht substituierten Verbindung,  $\sigma$  = vom Substituenten und seiner Stellung am Aromaten abhängige Konstante,  $\varrho$  = von der betreffenden Reaktion bzw. dem Gleichgewicht abhängige Konstante.

<sup>2)</sup> Vgl. *G. Schwarzenbach & E. Rudin*, Helv. **22**, 369 (1939); *F. H. Westheimer*, Am. Soc. **61**, 1977 (1939).

<sup>3)</sup> *The Theory of Organic Chemistry* (New York 1947), S. 192ff.

<sup>4)</sup> Zum Beispiel nach *K. Lauer*, B. **70**, 1289 (1937):  $\alpha$ -Naphtol: pK 9,84 (20°);  $\beta$ -Naphtol: pK 9,91.

<sup>5)</sup> Eine eingehende Zusammenfassung der Stärke o-substituierter Säuren findet sich z. B. bei *Branch & Calvin* (loc. cit.), S. 257 ff.; ein Beispiel für den Orthoeffekt in  $\alpha$ -Naphtalinderivaten ebendort in Fig. 37, S. 253 (Dissoziationskonstanten von  $\alpha$ -Naphtalincarbonäure und  $\alpha$ -Naphtalinborsäure im Gegensatz zu den entsprechenden  $\beta$ -Säuren).

chungen von der Linearität zwischen den  $W_r$ - und z-Werten auftreten werden.

Über die Deutung dieser Gesetzmässigkeiten, ihre Erweiterung auf andere thermische Daten und andere Körperklassen soll demnächst berichtet werden.

### Zusammenfassung.

Es wird an Hand der Verbrennungswärme von 70 Kohlenwasserstoffen der verschiedensten Klassen gezeigt, dass diese als eindeutige Funktionen ihrer Symmetriegruppe dargestellt werden können, so dass man in vielen Fällen aus der Verbrennungswärme auf den sterischen Bau von Molekülen unbekannter Struktur wird Schlüsse ziehen können.

Zürich, Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule.

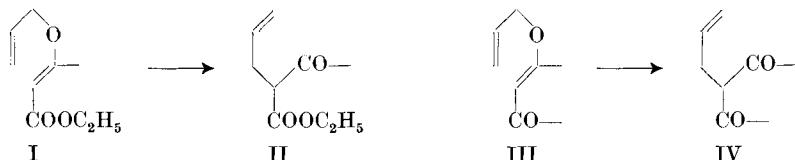
## 242. Über die Claisen-Umlagerung beim Dimethyl-allyl-enoläther des Acetessigesters

von K. Brack<sup>1)</sup> und H. Schinz.

(14. VIII. 51.)

### Allgemeines.

Die Claisen-Umlagerung tritt allgemein bei Allyl-enol- und Allyl-phenol-äthern auf. Diese Umlagerung wurde 1912 von L. Claisen<sup>2)</sup> entdeckt, als er Allyl-enoläther von Acetessigester (I) mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erhitzte. Dabei erhielt er als Reaktionsprodukt  $\alpha$ -Allyl-acetessigester (II).



Auf dieselbe Art gelang es ihm, Allyl-enoläther von Acetylacetone (III) bzw. Allyl-enoläther von Oxymethylencampher (V) in IV bzw. VI umzulagern.

In der Folge gelangte die Claisen-Umlagerung in der aromatischen Chemie zu grosser Bedeutung, während aus der aliphatischen Chemie bis heute nur wenige weitere Beispiele bekannt sind.

<sup>1)</sup> Vgl. Diss. K. Brack, ETH. (erscheint demnächst).

<sup>2)</sup> B. 45, 3157 (1912).