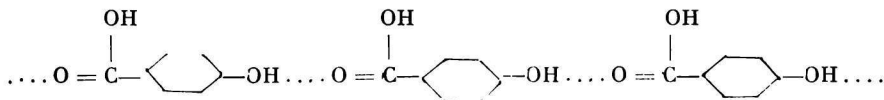


1. **Zipf:** Z. physiol. Chem., **187**, 214 (1936).
2. **Krasnec:** Chem. zvesti, **4**, 105—113 (1948).
3. **Neuberg:** Biochem. Z. **76**, 108, (1916).
4. **Labes:** Arch. exp. Path. Pharm., **158**, 42—44 (1930).
5. **Büsemaker:** Arch. exp. Path. Pharm., **181**, 503—309. (1936).
6. **Schüler:** Arch. exp. Path. Pharm., **105**, 299, (1925).
7. **Paul, Ruprecht:** Arch. Pharmaz., **277**, 105, (1939).
8. **Paul, Rühl:** Arch. Pharmaz., **278**, 299—309. (1940).
9. **Paul, Riedel:** Arch. Pharmaz., **279**, 1—28, (1941).
10. **Nowatke:** Wiadomości Farmaceut., **64**, 502—503, (1938).
11. **Bredig:** Chem. Ztg., **83**, 899, (1900).
12. **Zipf:** Arch. exp. Path. Pharm., **104**, 94, (1926).
13. **Pauling:** The Nature of the Chemical Bond, 2 nd ed., 1940.
14. **Rao, Jatkar:** J. Ind Inst. Sci, 1943, **25 A**, 1—42; British Abstracts, Aug. 1947, **A I**. 240.
15. **Watson:** Modern Theories of Organic Chemistry, 248. (1946).
16. **Stehlik:** Chem. zvesti, **4**, 97—108, (1947).
17. Súbornú literatúru k teoretickej časti viď v referáte **M. Zikmunda:** Chem. zvesti **2**, **119** (1948).

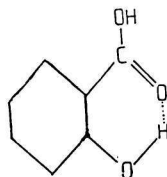
## O polarite vodíkov benzénového jadra v hydroxybenzových kyselinách.

VOJTECH KELLÖ

Kyseliny hydroxybenzoové patria medzi typické látky javiace tzv. *ortho* efekt, spôsobený rôznou tvorbou vodíkových mostíkov. *Kyselina o-hydroxybenzoová (salicylová)* sa nápadne odlišuje od izomérov *meta-* a *para*, lebo kým tieto v kondenzovanom stave tvoria medzimolekulové vodíkové mostíky podľa zjednodušenej schémy:

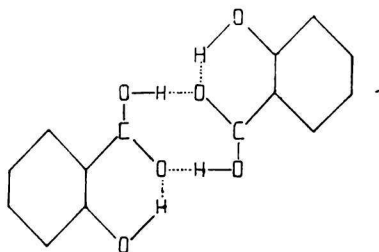


*kyselina salicylová*<sup>1)</sup> vytvára intramolekulový vodíkový mostík, čím vzniká veľmi stály šesťčlenný chelátový kruh:



Preto je *kyselina salicylová* v kondenzovanom stave omnoho me-

nej asociovaná. Podľa L. P a u l i n g a<sup>2)</sup> vzniká pravdepodobne dimér



Bod topenia *kyseliny salicylovej* je preto podstatne nižší (155°C) ako u jej izomérov (*meta*: 200°C, *para* 214°C).

*Kyseliny hydroxybenzoové* sa odlišne chovajú aj v roztoku. Kritériom vzájomnej rozpustnosti dvoch látok je podobnosť medzi molekulových súdržných síl miešajúcich sa látok. Látky, u ktorých molekuly súvisia skoro len disperznými silami (sily, vznikajúce len vzájomným pôsobením molekúl ako elektromagnetických oscilátorov), tzv. n e p o l á r n e rozpúšťadlá, rozpúšťajú najlepšie tie látky, ktoré sú najmenej schopné tvoriť asociované molekuly, spojené súdržnými silami iného druhu (elektrostatické sily, vodíkové mostíky). Rozpustnosť *kyseliny salicylovej* v benzéne, ako predstaviteľovi typicky nepolárneho rozpúšťadla, je pri 25°C 0,92 g v 100 g benzénu, kým u druhých dvoch izomérov je rozpustnosť podstatne nižšia: 0,01 a 0,006 g pre 25°C v 100 g benzénu.<sup>3)</sup> Naopak *voda* ako výslovne p o l á r n e rozpúšťadlo (u súdržných síl medzi molekulami prevládajú sily elektrostatické a vodíkové mostíky) rozpúšťa *kys. salicylovú* omnoho menej (0,18 g pri 20°C v 100 g vody) ako druhé dva jej izoméry (*meta* 0,9 g pri 18°C, *para* 0,49 g pri 20°C v 100 g vody<sup>3)</sup>).

Zaujímavá je skutočnosť, že *alkoholy*, ktoré sú rozpúšťadlami skôr polárneho charakteru, rozpúšťajú viac *kys. salicylovú* ako jej izoméry, hoci u niektorých látok vykazujúcich ortoefekt (*nitrofenoly*) je tomu naopak. Rozpustnosť *kys. salicylovej* v *n-butanol*e je pri 38°C 28,88 g v 100 g roztoku. *Kys. m-hydroxybenzoová* pri 36,5°C má rozpustnosť 20,7 g v 100 g, *kys. p-hydroxybenzoová* pri 32,5°C 19,5 g v 100 g roztoku<sup>4)</sup>. Podobné sú pomery aj u *etanolu*. Naproti tomu rozpustnosť *m-* a *p-nitrofenolu* v alkohole je 221 g pri 17°C a 150,9 g pri 14°C, kým *o-nitrofenol* sa rozpúšťa len 24,5 g pri 15°C.

Použitelnosť merania osmózy trstinovou blanou na osvetlenie štruktúry molekúl ukázal B. S t e h l í k<sup>5)</sup>. Trstinová blana v Úleňovom osometri indikuje molekulové slúčeniny, v ktorých na jednu molekulu „vodíkatej“ slúčeniny pripadá určitý počet molekúl jednomocných alkoholov, daný tzv. trstinovým číslom látky pre daný alkohol. Tieto molekulové slúčeniny sa môžu vysvetliť vytvorením vodíkových mostíkov (A. T k á č<sup>6)</sup>). Jeden atom

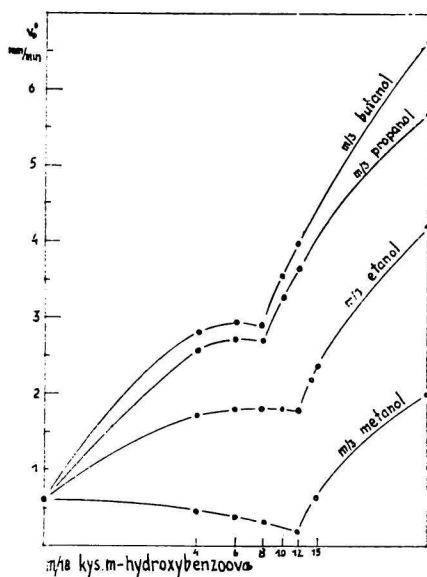
vodíka môže pritom *koordinovať* rôzny počet alkoholov. Trstinové číslo  $x$  sa dá potom rozložiť podľa rovnice<sup>7)</sup>

$$x = \sum h_i(k_i - 1),$$

kde  $h_i$  značí počet vodíkových atomov s funkčným významom i-tého druhu v slúčenine (*koordinačné centrá*) a  $k_i$  sú príslušné typické koordinačné čísla pre rôzne alkoholy rôzne (1, 2, 3, 4, 6...).

Výsledky meraní trstinového čísla *kyselín hydroxybenzoových* sú zrejmé z tabuľky.

*Meta-hydroxybenzoová* (obr. 1.) i *para-hydroxybenzoová kyselina* majú v podstate tie isté trstinové čísla. Izomér *meta*:  $x = 12$  pre *metanol* a *etanol* a  $x = 8$  pre *propanol* a *butanol*; izomér *para*:  $x = 12$  pre *metanol*, *etanol*, *propanol* a  $x = 8$  pre *butanol*. Ak v smysle prác B. Stehlik a<sup>8)</sup> a autora<sup>9)</sup> pripadne na hydroxylový vodík 1 alkohol a na karboxylový vodík 3 alkoholy potom zvyšky trstinových čísel 8 a 4 ukazujú na 4 vodíky, schopné adovať po dvoch molekulách *metanolu*, *etanolu* prípadne *propanolu* alebo po 1 molekule *butanolu* resp. *propanolu*.

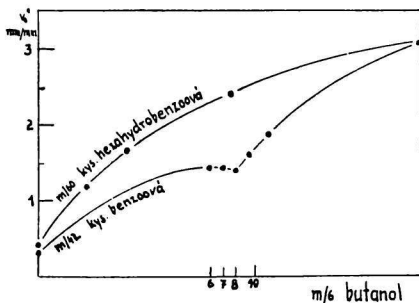


Obr. 1.

*Kyselina o-hydroxybenzoová* sa však aj tu podstatne líši. Pre všetky jednomocné alkoholy je  $x = 15$ . Keď karboxylový vodík koordinuje 3 alkoholy a hydroxylový vodík považujeme za blokováný vodíkovým mostíkom, potom zvyšok trstinového čísla 12 sved.

čí, že jeden vodík na benzénovom jadre koordinuje 3 alkoholy. Intramolekulový vodíkový mostík u *kys. salicylovej* z vyššie je teda schopnosť adovať alkoholy, čím sa vysvetľuje aj to, prečo je *kys. salicylová* v alkoholoch rozpustnejšia ako jej izoméry. Ako potvrdenie tohoto výkladu možno uviesť výsledok práce B. Stehlika<sup>7)</sup> s *nitrofenolmi*: *o-nitrofenol*, hoci má tiež intramolekulovým vodíkovým mostíkom uzavretý chelátový kruh, neaduje nijaký alkohol, kým *p-nitrofenol* a *m-nitrofenol* adujú na benzénové jadro 4 resp. 8 jednomocných alkoholov. Preto je rozpustnosť *o-nitrofenolu* v alkohole podstatne nižšia ako u jeho izomérov. Na potvrdenie týchto úvah vykonali sa merania s ďalšími slúčeninami:

*Kyselina benzoová* reaguje s *butanolom* i *metanolom* v pomere 1:8, čo ukazuje, že karboxylovému vodíku treba pričítať 3 alkoholy a ostatným vodíkom na benzénovom jadre po jednom. Pretože podľa B. Stehlika<sup>7)</sup> je trstinové číslo *fenolu*  $x \doteq 1$ , možno súdiť, že polaritu vodíkov benzénového jadra vyvoláva karboxylová skupina, ktorá kombinovaným účinkom ďalších substituentov túto polaritu pozmenňuje (zosilňuje). Podľa W. Andera<sup>10)</sup> je táto zvýšená reaktivnosť benzénového jadra vyvolaná aromatickou väzbou, t. j. existenciou voľných  $\pi$ -elektrónov, ktoré svojimi posuvmi vyvolávajú polaritu jadra. Toto potvrdzuje aj osmotické meranie *kys. hexahydrobenzoovej*, teda slúčeniny bez  $\pi$ -elektrónov, s *butanolom*. Tieto dve látky skutočne neprejavili nijakú reakciu (obr. 2.).



Obr. 2.

Správnosť uvedeného rozkladu trstinového čísla ukazuje aj meranie s *pyrogalolom* a s *kyselinou galovou*. *Pyrogalol* má pre *butanol* a *propanol*  $x = 3$ , pre *etanol*  $x = 4$  a *metanol*  $x = 6$ . *Kyselina galová*: pre *metanol*  $x = 11$ , pre *etanol*  $x = 9$ , pre *propanol* a *butanol*  $x = 6$ . Po odpočítaní alkoholov, pripadajúcich na 3 hydroxylové vodíky a 3 alkoholov, pripadajúcich na karboxylový vodík, dostávame pre počet alkoholov, koordinovaných na vodíky v jadre, po 1 *metanole* a *etanole*. *Propanol* a *butanol* sa na jadro už nevojdú.

Vodné roztoky látok uvedených v tabuľke pod písmenami A a B, s molárnymi koncentraciami *m* sa miešaly v rôznych pomeroch a merala sa počiatočná rýchlosť osmózy trstinovou blanou. Pretože išlo o veľmi zriedené roztoky, u ktorých bola extrapolovaná počiatočná rýchlosť nepatrná, korigovala sa táto o rýchlosť klesania menisku, spôsobený hydrostatickým tlakom kvapalinového stĺpca v kapiláre. Grafickým znázornením závislosti počiatočnej rýchlosti na složení roztoku vznikol nový typ kriviek (obr. 1). Složení vznikajúcej molekulovej slúčeniny je charakterizované priesečníkom oboch oblúkov v grafe.

A	m	B	m	A : B	x
metanol	1/3	kys. salicylová	1/81	15:27	15
etanol	1/3	„	1/81	15:27	15
propanol	1/6	„	1/81	30:27	15
butanol	1/6	„	1/81	30:27	15
metanol	1/3	kys. m-hydroxybenzoová	1/18	12:6	12
etanol	1/3	„	1/18	12:6	12
propanol	1/3	„	1/18	8:6	8
butanol	1/3	„	1/18	8:6	8
metanol	1/3	kys. p-hydroxybenzoová	1/30	12:10	12
etanol	1/3	„	1/30	12:10	12
propanol	1/3	„	1/30	12:10	12
butanol	1/6	„	1/30	8:5	8
metanol	1/3	kys. benzoová	1/45	8:15	8
butanol	1/6	kys. benzoová	1/45	16:15	8
butanol	1/6	kys. hexahydrobenzoová	1/60	— —	0
metanol	2/3	pyrogalol	1/6	6:4	6
etanol	1	„	1/3	4:3	4
propanol	1/3	„	1/9	1:1	3
butanol	1/3	„	1/9	1:1	3
metanol	1/3	kys. galová	1/18	11:6	11
etanol	1/3	„	1/18	9:6	9
propanol	1/3	„	1/18	1:1	6
butanol	1/3	„	1/18	1:1	6

### S ú h r n.

Potvrďuje sa odlišný typ *orto*-izoméru kys. hydroxybenzoových, spôsobený intramolekulovým vodíkovým mostíkom a rôznou polaritou vodíkových atomov na benzénovom jadre, ktorá má tiež vplyv na fyzikálne vlastnosti látok.

Ústav fyzikálnej chémie  
Slovenskej vysokej školy technickej  
v Bratislave.

## Выводы.

О полярности водородов бензолового кольца в гидроксibenзоовых кислотах. Подтверждается отличной тип гидроксibenзоовой кислоты орто, причиненный внутримолекулярной водородной связью и различной полярностью атомов водорода в бензоловом кольце которая тоже оказывает влияние на физикальные свойства веществ.

*Институт физикальной химии  
Словацкого политехникума  
в Братиславе.*

## Literatúra :

1. G. Briegleb, Z. f. Elektroch. **50**, 45 (1944).
2. L. Pauling, Nature of Chemical Bond, New York (1947), str. 308.
3. J. d'Ans—E. Lax: Taschenbuch für Chemiker u. Physiker, Berlin, 1943.
4. A. Seidell, Solubilities, 1941.
5. B. Stehlik, Chem Zvesti **2**, 81 (1948).
6. A. Tkáč, Chem. listy **42**, (1948).
7. B. Stehlik, Chem. listy **42**, (1948).
8. B. Stehlik, Chem. Zvesti **1**, 97 (1947).
9. V. Kellö, Chem. Zvesti, **1**, 205 (1947).
10. W. Anderau, Theoretische Chemie, Basel, 1944.

## Antibiotický efekt Actinomycety M - VII

PAVEL NEMEC

*(Predbežná zpráva.)*

Po stanovení antibiotického účinku výluhu niektorých vyšších húb, o ktorom Chemické zvesti už referovaly (1), pokúšal sa autor pestovať niektoré z týchto vyšších húb na obvyklých substrátoch. Pri tejto príležitosti zistil sa nepochybný brzdiaci efekt vodného výluhu trusu niektorých bľožravcov, ktorý bol ponechaný niekoľko dní v sterilnom prostredí a primerane vlhkej atmosfére tak, až sa na ňom objavily hyfy Ascomycet, plodničky Phycomycety Pilobolus a vlákna Actinomycet.

Pri pátraní po pôvodcovi tohto bakteriostatického účinku izolovalo sa niekoľko druhove zatiaľ neurčených Actinomycet, z