

sein dürfte, Getreidefelder, vor allem in späteren Entwicklungsstadien, in geeigneter Weise zu bestäuben.

Eine besonders schwierige Frage stellt das Problem der Bodensterilisation dar. Einige sehr wichtige Pflanzenkrankheiten, vor allem der Kartoffelkrebs, werden in der Weise verbreitet, daß die im Boden befindlichen Keime eine ständige Infektionsquelle darstellen, so daß aus gesundem Saatgut kranke Pflanzen hervorgehen. Im Gewächshaus und in Mistbeeten läßt sich der Boden so weit chemisch sterilisieren, daß eine Ansteckungsgefahr vermieden wird. Im gärtnerischen und landwirtschaftlichen Pflanzenbau aber ist eine solche Bodensterilisation undurchführbar, weil die anzuwendende Menge von Chemikalien in keinem Verhältnis zu dem Wert der landwirtschaftlichen Produktion stehen würde; hier versagen also chemische Mittel aus wirtschaftlichen Gründen. Wir müssen uns in anderer Weise helfen. Was den eben erwähnten Kartoffelkrebs anbetrifft, gelingt es, durch Anbau widerstandsfähiger Sorten einen gesunden Feldbestand zu erzielen; die Frage der Immunitätszüchtung, d. h. der Erzielung resistenter Sorten, hat also für diejenigen Fälle höchste praktische Bedeutung, in denen eine direkte Bekämpfung durch chemische Mittel aus den erwähnten Gründen versagt.

Ganz neue Wege in der Bekämpfung von Bodenschädlingen hat man neuerdings in der Nematodenfrage eingeschlagen. Die Rüben nematode ist in vielen Rübenbaugenden außerordentlich stark verbreitet, so daß sie eine ernste Gefahr für den Rübenbau darstellt. Es hat sich nun gezeigt, daß die Dauerzustände oder Zysten der Nematoden durch gewisse Stoffe zu einer vorzeitigen Entwicklung gebracht werden können. Wenn wir diese Stoffe, zu denen z. B. Chlorkalk gehört, in den Boden bringen, so werden die im Boden vorhandenen Zysten aktiviert. Wenn wir dann dafür sorgen, daß nach dieser Behandlung der Anbau von solchen Pflanzen, die den betreffenden Nematoden als Nährpflanze dienen können, unterbleibt, gehen die aus den Zysten hervorgegangenen Schädlinge zugrunde. Wir bezeichnen dieses Verfahren,

das neuerdings von verschiedenen Seiten sehr empfohlen wird, als Aktivierungsmethode.

Im übrigen aber wird, wie schon erwähnt, in den Fällen, in denen wir eine unmittelbare Bekämpfung der Parasiten durch chemische Mittel nicht vornehmen können, der Anbau widerstandsfähiger Sorten eine entscheidende Rolle spielen. Worauf diese Widerstandsfähigkeit beruht, ist natürlich schließlich ebenfalls eine chemische Frage, die aber mit der Frage der chemischen Pflanzenschutzmittel nicht im Zusammenhang steht, da die Resistenz durch ganz andere Momente bedingt wird als die Wirksamkeit der chemischen Pflanzenschutzmittel.

Bei der Verwendung chemischer Pflanzenschutzmittel spielt naturgemäß auch die Frage der Wirtschaftlichkeit eine besondere Rolle. Auch in dieser Hinsicht liegen bei der Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten größere Schwierigkeiten vor als bei der Bekämpfung und Heilung tierischer und menschlicher Erkrankungen, vor allem deshalb, weil das einzelne Pflanzenindividuum einen ungleich geringeren Wert darstellt als etwa ein Haustier. Wenn der Ertrag der einzelnen Getreidepflanze nur den winzigen Bruchteil eines Pfennigs beträgt, müssen die zur Sicherung oder Erhöhung des Ertrages je Pflanze für Pflanzenschutzmittel aufzuwendenden Kosten noch geringer sein. Daher stellen wirtschaftliche Erwägungen weitgehend einen begrenzenden Faktor bei der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln dar, so daß sich solche Mittel in extensiven Betrieben vielfach überhaupt nicht lohnen. Je intensiver die Wirtschaft, um so eher kann man auch zu kostspieligen Pflanzenschutzmitteln übergehen.

Die weitere Entwicklung der chemischen Pflanzenschutzmittelindustrie hängt also in erster Linie von wirtschaftlichen Erwägungen ab. In der Ausarbeitung und der Neuschaffung von gut wirkenden Pflanzenschutzmitteln sind wir in den letzten Jahrzehnten sehr gut vorwärtsgekommen. Dieses Verdienst gebührt sowohl unseren wissenschaftlichen Instituten als auch, was einmal klar ausgesprochen werden muß, der Mitarbeit der chemischen Industrie, die sich in dieser Hinsicht als treue Helferin der Landwirtschaft erwiesen hat. [A. 89.]

Die Fortschritte in der organischen Chemie seit 1924. (Allgemeiner Teil.)

Von Dr. ERICH LEHMANN, Berlin.

Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule.

(Eingeg. 15. Mai 1929.)

(Fortsetzung und Schluß aus Heft 34, S. 856.)

Inhalt: IV. Stereochemie. 1. Konfiguration. 2. Sterische Hinderung. 3. Rotation. 4. Racemisierung. 5. Ringsysteme.

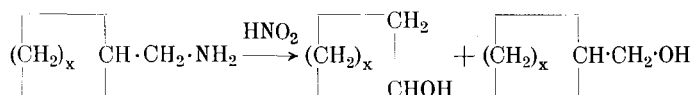
5. Ringsysteme.

Als Maß für die Beurteilung der relativen Ringbeständigkeit hat man das Verhalten gegen Brom, Jodwasserstoff, Wasserstoff usw. benutzt. Drei- und Vierringe addieren diese Agenzien wie die Kohlenstoffdoppelbindung unter Ringöffnung, während Sechs- und Siebenringe nie von ihnen aufgespalten werden, sondern höchstens Ringverweiterung erfahren. Auf Grund seiner Studien über Muscon und Zibeton sowie über den Aufbau hochzahliger Kohlenstoffringe kommt L. Ruzicka¹⁰⁷⁾ zu der Ansicht, daß die Baeyersche Spannungstheorie für höhergliedrige Ringe keine Gültigkeit besitzen könne. Die aus der Baeyerschen Theorie sich ergebende Ablenkung der Kohlenstoffvalenz beträgt beim Siebenring $-9^{\circ} 33'$ und ist annähernd gleich der des Vierrings mit $+9^{\circ} 44'$; die

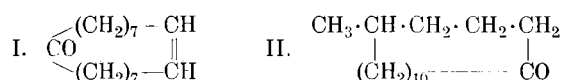
Spannung des Dreirings mit $+24^{\circ} 44'$ sollte erst wieder beim Siebzehnring erreicht werden ($-24^{\circ} 41'$). Aus den Versuchen geht hervor, daß hochgliedrige Ringe bis C_{18} ebenso beständig sind wie die Fünf- und Sechsringe, denn es gelingt nicht, Ringsysteme von C_6 aufwärts nach Verfahren aufzuspalten, die zur Sprengung von Drei- und Vierringen dienen. Beim Vergleich der Dichten und Molekularvolumina der homologen, aliphatischen Verbindungen mit den entsprechenden cyclischen fällt auf, daß die Dichten in der aliphatischen Reihe mit steigendem Molekulargewicht fortlaufend zunehmen, während in der cyclischen Reihe ein Maximum erreicht wird, nach dessen Überschreitung wieder Abnahme eintritt. Die Molekularvolumina der cyclischen Verbindungen sind durchgängig kleiner als die der entsprechenden aliphatischen. Aus diesen Tatsachen ist zu schließen, daß der räumliche Bau niedriger Ringe von demjenigen höherer Ringe verschieden sein muß. Vom Sechsring an aufwärts müssen die Ringglieder auf mehr als eine Ebene

¹⁰⁷⁾ Helv. chim. Acta 9, 230, 249, 339, 399, 499, 715, 1008; 10, 680, 691; Chem. Ztrbl. 26, I, 3029 ff.; II, 184 ff.; II, 2967; 27, I, 998; II, 2450/51.

verteilt sein, während für die Drei- bis Fünfringe die Lagerung in einer Ebene anzunehmen ist. Die relative Bildungslosigkeit der Ringe ist der Beständigkeit nicht proportional, da die unbeständigen Drei- und Vierringe sich nach zahlreichen Verfahren synthetisieren lassen, wogegen für die Gewinnung der Ringe von C₇ aufwärts bisher nur die Cyclisierung von Dicarbonsäuren zur Verfügung steht. Nach abnehmender Bildungslosigkeit ergeben sich drei Gruppen: Fünf- und Sechsring; Drei-, Vier- und Siebenring; Acht- und höhergliedrige Ringe. Der Zweiring, die Doppelbindung, bildet sich leichter als alle anderen Ringe. Für die Synthese von zehn- bis achtzehngliedrigen, carbocyclischen Ketonen erweist sich die pyrogene Zersetzung der Thoriumsalze der Dicarbonsäuren mit der nächsthöheren Kohlenstoffzahl als besonders vorteilhaft. So wird Cyclooctanon aus Azelainsäure, Cyclononanon aus Sebacinsäure oder durch Ringvergrößerung aus dem Achtringketon gewonnen. Die Ringvergrößerung geht über das Cyanhydrin, das durch Wasserentziehung und Hydrierung in das um ein Kohlenstoffatom in der Seitenkette reichere Amin verwandelt wird. Dieses Amin läßt sich nach folgendem Schema gemäß dem Ringerweiterungsverfahren von Demjanow in den Neunring überführen.

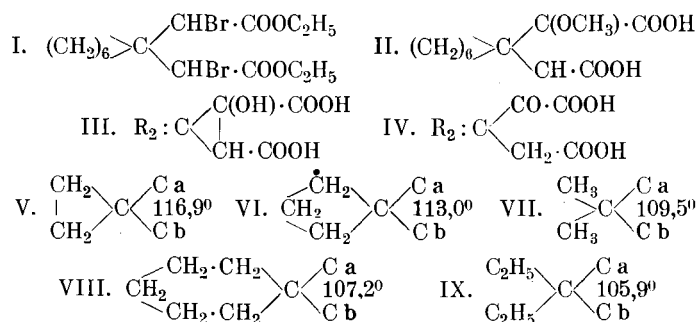


Für das moschusartige riechende Prinzip des Zibets, das Zibeton, C₁₇H₃₀O, wird auf Grund von Abbaustudien bestehende Formel I aufgestellt, nach der das Zibeton als einfaches Umwandlungsprodukt der Ölsäure er-

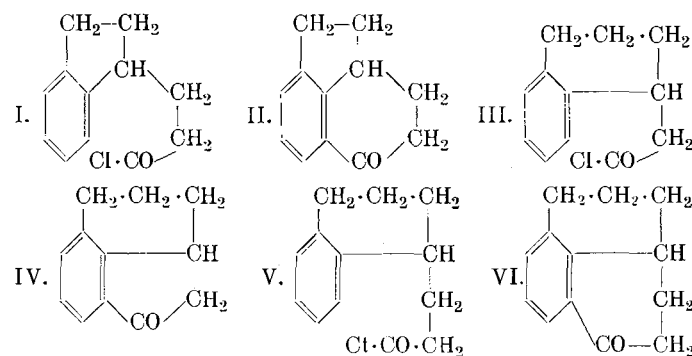


scheint. Das Muscon, C₁₆H₃₀O, ist ein niederes Homologes des Dihydrozibetons; zufolge seiner Synthese hat es die Konstitution II. — Im Gegensatz zu dieser Auffassung der Ringstrukturen vertreten C. K. Ingold, J. F. Thorpe und Mitarbeiter¹⁰⁸⁾ die Ansicht, daß die Ringglieder cyclischer Verbindungen erst vom Siebenring an auf mehrere Ebenen verteilt sind. Die ihren Untersuchungen über die Bildung und Stabilität von Spiroverbindungen und über die Hydrolyse von cyclischen und offenkettigen Malonestern zugrunde liegende Hypothese besagt, daß, wenn zwei Valenzen eines Kohlenstoffatoms in einem Ring eingeschlossen sind, die beiden anderen Valenzen den Raum außerhalb des Ringes möglichst gleichmäßig auf sich zu verteilen suchen. Für die multiplanare Struktur des Cycloheptanringes ist das Verhalten der Verbindungen I und II gegenüber hydrolysierenden Agenzien beweisend. Es entstehen Säuren vom Typus III und IV, deren relative Beständigkeit auf die Spannungsverhältnisse des Cycloheptanringes schließen läßt. Wäre dieser uniplanar, so müßte die Oxysäure III stabiler sein als ihr Analogon aus der Cyclohexanreihe. Ist der Cyclohexanring multiplanar und somit nahezu spannungsfrei, so wird die Analogie mehr nach der Cyclopentanreihe vorhanden sein und die Ketosäure IV wäre die stabilere Modifikation. Die Ergebnisse lassen klar erkennen, daß der Cycloheptanring multiplanar sein muß, da die Cyclopropanoxysäure wenig beständig ist und leicht in die offene Ketosäure übergeht. — Einen weiteren Beitrag zu diesem Fragenkomplex liefert die Verseifungs-

geschwindigkeit von Estern der Typen V bis IX, die um so geringer wird, je mehr der Winkel zwischen den beiden Kohlenstoffatomen a und b sich verkleinert. Die



Ergebnisse zeigen ferner, daß eine Verkleinerung des Winkels tatsächlich eintritt, wenn der Winkel zwischen den beiden anderen Valenzen des zentralen Kohlenstoffatoms durch Ringbildung oder Einfügung von Gruppen größeren Volumens vergrößert wird. — W. Hückel¹⁰⁹⁾ spricht sich neuerdings in einer Abhandlung über den gegenwärtigen Stand der Spannungstheorie ganz entschieden gegen die Ingold'sche Annahme des ebenen Sechsrings aus. Er sagt folgendes: „Die Ingold'sche Einzelkrafthypothese bietet für die Betrachtung polycyclischer und spirocyclischer Systeme Vorzüge; sie steht und fällt aber mit der willkürlichen Annahme des ebenen, gespannten Sechsrings, während er den Siebenring als nicht eben annehmen muß, um mit den Versuchsergebnissen im Einklang zu bleiben.“ — J. v. Braun und Mitarbeiter¹¹⁰⁾ zeigen ebenfalls in ihren Arbeiten über Benzopolymethylenverbindungen, daß die Anordnung der Kohlenstoffatome in Sechsringen nicht uniplanar sein kann. Dafür sprechen die leicht durchführbaren Ringschlüsse von I zu II, III zu IV, V zu VI.



Dagegen vollzieht sich die Bildung des Benzosuberorings nicht annähernd so leicht, wie nach der Spannungstheorie zu erwarten wäre. Ebenso gelingt die Angliederung eines hydrierten Siebenringes an einen schon bestehenden Fünf- (VII) oder Sechsring (VIII) nur mit geringer Ausbeute, obwohl das Modell lehrt, daß kaum Spannung vorhanden sein kann. Auch in optischer Beziehung verhalten sich die Siebenringe abnorm, so daß man mit Hückel zu der Ansicht kommt, daß die mit regulären Tetraedern arbeitende Spannungstheorie wenigstens im Gebiete der bi- und tricyclischen Verbindungen zur restlosen Erklärung des Beobachtungsmaterials ausreicht. —

W. Hückel¹¹¹⁾ gründet diese Ansicht auf seine Studien über die Stereochemie bicyclischer Ringsysteme.

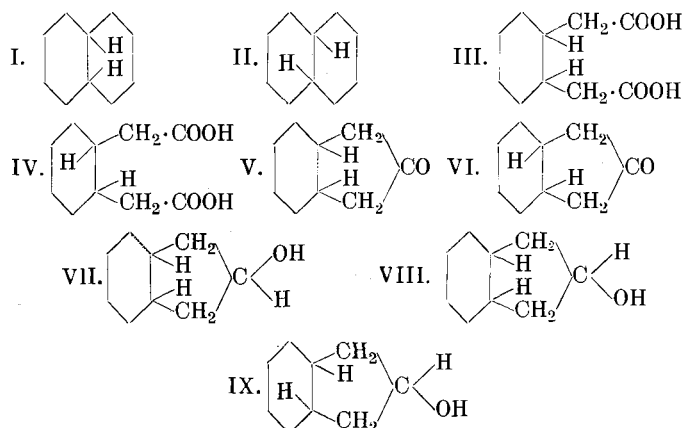
¹⁰⁹⁾ Fortschr. Chem. Physik u. physikal. Chem. 19, 1; Chem. Ztrbl. 28, I, 2037.

¹¹⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1922; 60, 1182, 1257; Chem. Ztrbl. 26, II, 2586; 27, II, 821, 831.

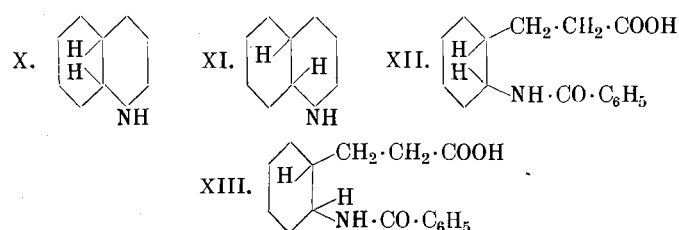
¹¹¹⁾ LIEBIGS Ann. 441, 1; 451, 109, 132; 453, 163; Chem. Ztrbl. 25, I, 956; 27, I, 1014, 1016, 2549.

¹⁰⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 115, 320; 123, 3140; 127, 1678; 1926, 10, 2011; Chem. Ztrbl. 19, III, 671; 24, I, 1175; 25, II, 2139; 26, I, 1980; II, 2576.

Es wird einwandfrei bewiesen, daß es zwei Dekahydronaphthaline gibt (I und II), die aus den entsprechenden β -Dekalonen durch Reduktion sowie aus den Dekalolen durch Wasserentziehung und Hydrierung gewonnen werden. Die cis- und trans-Cyclohexan-1,2-diessigsäuren III und IV, die durch Oxydation der entsprechenden Dekalole (Schmp. 105° und 75°) gewonnen werden, besitzen zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Da die Transsäure spaltbar ist, muß die trans-Konfiguration dem Dekalol vom Schmp. 75° zukommen, womit auch die Konfiguration der Dekaline bewiesen ist. Aus den Säuren III

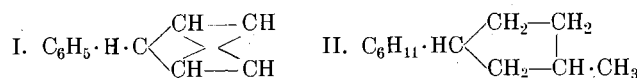


und IV werden die cis- und trans- β -Hydrindanone V und VI hergestellt. Bei der Reduktion dieser Ketone zu den Alkoholen tritt in der cis-Verbindung ein neues Asymmetriezentrum auf, so daß zwei Mesoformen VII und VIII entstehen. Dagegen kann sich aus den trans-Ketonen nur ein racemischer (IX) Alkohol bilden. Ferner zeigt sich, daß cis- und trans- β -Hydrindanon beständige Verbindungen sind, deren Verhalten keinen Anhaltspunkt für das Vorhandensein von Spannung bietet, die nach der B a y e r s c h e n Theorie bei der trans-Verbindung vorhanden sein müßte. Ausgehend von den cis- und trans-Dekalonen, gelingt die Auffindung von zwei neuen stereoisomeren β -Dekalolen und vier neuen β -Dekalylaminen. Auch das Dekahydrochinolin besteht aus der flüssigen cis- und der festen trans-Form X und XI. Der Beweis wurde durch oxydative Überführung der

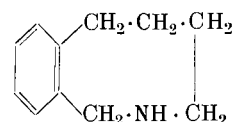


Benzolverbindungen in die Säuren XII und XIII und in die Octahydrocarbostyrole erbracht. — H. L e u c h s und Mitarbeiter¹¹²⁾ stellen das (Benzo-*A*-suberen-1-on)-2,2'-spiran dar, eine spiranartige Verknüpfung zweier Siebenringe. — N. Z e l i n s k y¹¹³⁾ bringt mit der Dehydrierung von Cyclohexyl-cyclopentan, $C_6H_{11} \cdot C_5H_9$ und 1-Cyclohexyl-3-methyl-cyclopentan, typische Beispiele für die Ansicht, daß die katalytischen Vorgänge auf Deformation der Moleküle und auf der Bildung von Zwischenprodukten unter vorübergehender Beteiligung des Katalysators beruhen. Aus dem erstgenannten wird bei der Dehydrierung der Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{10}$, der bei seinem völlig gesättigten Verhalten kein Phenyl-cyclopentadien sein kann. Der Fünfring muß eine tiefgreifende Deformation

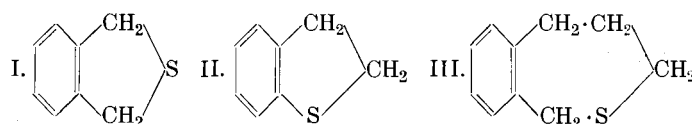
erfahren haben, vielleicht entsprechend Formel I. Das zu erwartende $C_6H_5 \cdot C_5H_9$ entsteht nicht. Dieses wurde



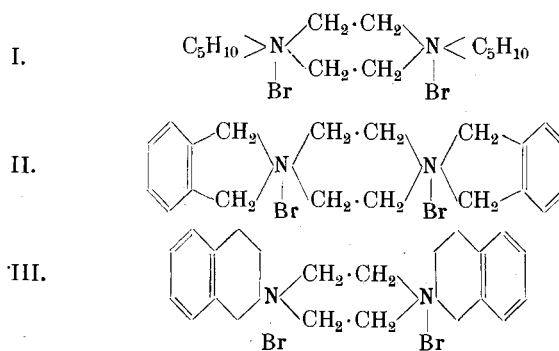
besonders dargestellt und läßt sich auf keine Weise dehydrieren. Daraus folgt, daß nur bei Kombination der beiden hydrierten Ringe Dehydrierung möglich ist (konjugierte Dehydrogenisation). Die Dehydrierung von II führt zum Diphenyl: das asymmetrische System geht in das symmetrische über. — J. v. B r a u n und Mitarbeiter¹¹⁴⁾ synthetisierten im 7,8-Benzoheptamethylenimin einen achthgliedrigen Ring. Bei den monocyclischen Verbindungen geht die Existenzmöglichkeit nur bis zur Zahl 7 der Ringglieder. Derselbe Autor¹¹⁵⁾ teilt die



Darstellung cyclischer Disulfide von verschiedener Ringgliederzahl mit, und zwar die Verbindungen I, II und III.



Für die Ringbildung scheint die Zahl der Glieder im schwefelhaltigen Ring keine Rolle zu spielen, wohl aber die unmittelbare oder mittelbare Verknüpfung des Schwefels mit dem aromatischen Kern, im Gegensatz zu den Polymethylenimininen, deren basischer Charakter sich beim Übergang der Amingruppe von aromatischer zu aliphatischer Bindung grundlegend ändert. — Zur Fortsetzung seiner Untersuchungsreihe über die relative Festigkeit cyclischer Basen liefert der Genannte¹¹⁶⁾ mehrere Beiträge. Als Ergebnis läßt sich für den Piperidinring der Satz aufstellen, daß die Alkylierung der Kohlenstoffatome sein Gefüge festigt; schon die einmalige Einführung der Methylgruppe bringt diese Wirkung hervor. Die Öffnung des Piperazinringes in dem Bromid I durch Ammoniak, das Verhalten des N,N'-Dimethylpiperazins gegen Bromcyan, die Spaltung von II



und III lehren, daß der Piperazinring ein sehr lockeres Gefüge besitzt und in bezug auf Festigkeit hinter allen bisher untersuchten Ringsystemen zurückbleibt. Weiterhin werden die beiden Ringhomologen Äthylentrimethylen-bisimin und Bis-trimethylenimin zum Vergleich mit dem Tetrahydroisochinolin herangezogen; die erst erwähnte Base wird außerdem mit dem Piperidinring

¹¹²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2200; Chem. Ztrbl. 26, I, 640.

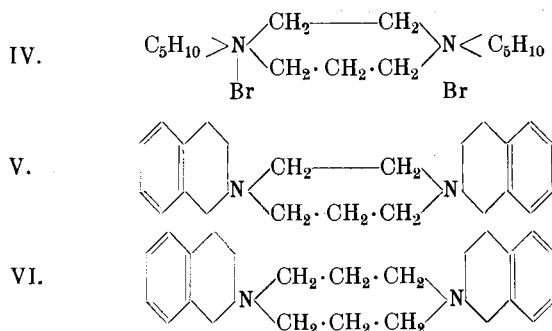
¹¹³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2755; Chem. Ztrbl. 26, I, 1501.

¹¹⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1257; Chem. Ztrbl. 27, II, 831.

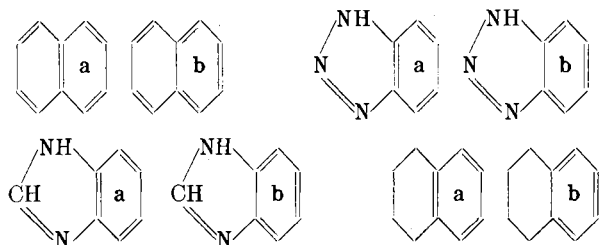
¹¹⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2165; Chem. Ztrbl. 26, I, 684.

¹¹⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1786, 2330; 60, 339; Chem. Ztrbl. 26, I, 3551; II, 2598; 27, I, 289, 1680.

verglichen. Für die Verbindung IV ergibt sich, daß der Äthylen-trimethylenbisiminring weniger stabil ist als der Piperidinring. In V ist der Tetrahydroisochinolinring fester als der Homopiperazinring, ebenso in VI. Die Spaltung erfolgt ebenso symmetrisch wie beim Piperazin

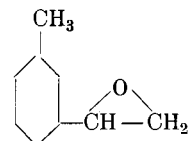


selbst. — Die beiden Typen cyclischer Basen: 1. $R = N(CH_3)_2 \cdot Hal$ und 2. $R = N(Hal) : R'$ werden darauf hin geprüft, ob eine Abnahme der Ringfestigkeit in der Reihe Piperidin, Pyrrolidin, Dihydroisochinolin, Morpholin, Tetrahydroisochinolin, Piperazin zu konstatieren ist. Für die erste Reihe zeigt sich, daß bei allen genannten Verbindungen die Methylgruppen so locker sitzen, daß sie beim Kochen mit Benzylamin, Piperidin und Diäthylamin abgespalten werden, ohne daß die Ringssysteme gesprengt werden. Für die zweite Reihe, die Spirane, ergeben sich Resultate, die mit den durch andere Methoden erzielten übereinstimmen. Die nach der längeren CH_2 -Kette liegende Stickstoffbindung ist schwächer. — K. Fries und Mitarbeiter¹¹⁷⁾ setzten ihre Untersuchungen über das chemische Verhalten zweikerniger anellierter Systeme mit einem Benzolkern, deren Struktur figürliche Ähnlichkeit mit dem Naphthalin hat, fort und dehnen sie auf weitere Reaktionen aus, die in der Benzol- und Naphthalinreihe verschieden verlaufen, z. B. Kuppelung primärer Amine mit Diazoniumsalzen, Umwandlung der Amine in Chinoline nach Skraup usw. Es ergibt sich, daß Beispiele für bicyclische Verbindungen mit naphthoidem Charakter selten sind; sie finden alle ihre Deutung darin, daß im Naphthalin die β, β' - im Gegensatz zur α, β' -Stellung keine o-Stellung im gewöhnlichen Sinne ist. Naphthoid sind nur diejenigen Bicyclen, die ungleichwertige o-Stellungen haben. Rein benzoiden Charakter besitzen die Bicyclen mit einem hydrierten Kern. Beim Benzimidazol, Benzthiazol und Benzisothiazol deuten die meisten Versuchsergebnisse auf benzoiden Charakter; es sind aber auch naphthoide Eigenschaften bei ihnen vorhanden. Sie ähneln hierin dem Indazol, nur daß bei diesem der naphthoide Charakter stärker hervortritt. Die Frage, ob benzoid oder naphthoid, fällt nach Ansicht des genannten Autors mit der anderen Frage zusammen, ob von zwei durch bestehende Formeln versinnbildlichten Zuständen nur der eine in Erscheinung tritt wie beim Naphthalin, oder ob sie es beide tun. In den mit b bezeichneten Symbolen sind die heterocyclischen Ringssysteme Dihydroderivate der in den Symbolen a vor-

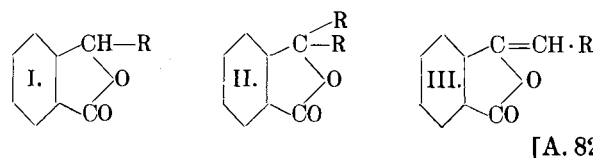


¹¹⁷⁾ LIEBIGS Ann. 454, 121; Chem. Ztrbl. 27, II, 689.

liegenden. Die Antwort auf die Frage wird davon abhängen, ob solche Dihydroderivate existieren können, wenn ihnen die Möglichkeit gegeben ist, sich durch Bindungsverschiebung in das dehydrierte System umzuwandeln. Da die Benzoldihydride große Neigung haben, in echte Benzolverbindungen überzugehen, so wird dieser Übergang sicher eintreten, wenn er durch Bindungsverschiebung möglich ist. Der Naphthalinkern wird daher nur unter einem Zwang aus dem Zustand a herauszureißen sein, womit die meisten Besonderheiten des Naphthalins sich erklären. Dagegen sind das Imidazoldihydrid und das Thiazoldihydrid beständig. Sie bilden sich leicht und zeigen keine Neigung, in den dehydrierten Zustand überzugehen. Anders verhält sich das C,C-Dihydrotriazol. Deshalb wird das Benztriazol wie das Naphthalin im Zustand a festgehalten und hat ausgesprochen naphthoiden Charakter. Beim Indazol, Benzimidazol, Benzisothiazol und Benzo- α -pyron besteht dagegen kein Hindernis für Übergang von a in b. Doch muß auch bei ihnen der Zustand a vorherrschen, denn bei Substitution von β -Oxy- und Aminoderivat wird die benachbarte α -Stellung gegenüber der β -Stellung bevorzugt. Nimmt man Gleichgewichtszustände zwischen a und b an, so ist naphthoide Charakter zu erwarten, wenn die Konzentration von b verschwindend klein ist. Bei rein benzoiden Bicyclen wird sich die Gleichgewichtskonstante der 1 nähern, während die anderen Fälle zwischen diesen Extremen liegen. — J. v. Braun und Mitarbeiter¹¹⁸⁾ suchen in mehreren Arbeiten nach Beziehungen zwischen Geruch und molekularer Asymmetrie. Untersuchungen an d, l- und d, l-3,7-Dimethyloctanol und 4,8-Dimethylnonanol zeigten, daß optische Isometrie sich in der Geruchnuance bemerkbar machen kann. Ebenso unterscheiden sich das inaktive und das linksdrehende m-Methylcyclohexyl-äthylenoxyd im Geruch voneinander. Die beiden Oxyde unterscheiden sich nur durch die Konfiguration des die Methylgruppe



tragenden Ringkohlenstoffatoms. 1,3-Dimethyl-cyclohexanon-5 wurde durch Oximierung in zwei Bestandteile zerlegt. Das eine Keton muß dem Mesotypus entsprechen und die Methylgruppen in cis-Stellung enthalten; das andere der Racemform mit den Methylgruppen in trans-Stellung. Sie unterscheiden sich in Dichte, Lichtbrechung und Geruch. — Dieselben Beziehungen zwischen Konstitution und Geruch studiert S. Berlingozzi¹¹⁹⁾ an substituierten Hydrophthaliden. Das nichthydrierte Phthalid zeigt Geruch nach bitteren Mandeln, die Di-, Tetra- und Hexahydroderivate haben Terpengeruch. Monoalkylphthalide I strömen den stärksten Sellerieduft aus, Dialkylverbindungen II riechen nur schwach, Alkylidenphthalide III intensiver. Die Intensität wächst mit der Größe des Substituenten. Arylphthalide besitzen keinen Sellerieduft.



¹¹⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 2268; 59, 1999; 58, 2210; Chem. Ztrbl. 24, I, 638; 26, II, 2716; 26, I, 641.

¹¹⁹⁾ Gazz. chim. Ital. 57, 264; Chem. Ztrbl. 27, II, 257.