

einbezogen sind (sie sind wahrscheinlich keine „Abfallstoffe“), ist heute noch ungeklärt. Ihre Bedeutung wird aber durch die weite Verbreitung von Polyphenoloxidasen und von Brenzcatechin-Derivaten in Pflanzenblättern unterstrichen. Ihre Anreicherung bei dekompensierter Atmung (*Dufrenoy*) und ihre Umwandlung in stark fungitoxische Chinonkörper (*Banga* und *Seeni Györgyi, Dufrenoy*) könnte eine befriedigende Erklärung des Mechanismus, aber nicht der Ursachen der Resistenzreaktionen darstellen. Die genaue Identifizierung der Resistenzstoffe steht in diesen Fällen auch noch aus.

Gegenüber der einfachen Fragestellung nach „dem“ Resistenzstoff tritt heute mehr die Suche nach dem Zusammenwirken verschiedenartiger Resistenzfaktoren in den Vordergrund, deren Gesamtheit erst die Resistenzreaktion darstellt. In diesem Rahmen ist für die chemischen Resistenzfaktoren die Frage zu stellen, inwieweit sie vielleicht infektiös induzierte, infolge der auf anderem Wege ausgelösten nekrobiotischen Prozesse zwangsläufig entstehende Produkte darstellen, deren Wirkung gegen die Parasiten eine wichtige, aber sekundäre Erscheinung ist. Jedenfalls ist es Aufgabe einer Zusammenarbeit von Genetikern, Pathologen und Chemikern, die Frage der chemischen Resistenzfaktoren auf Grund der neueren physiologisch-chemischen und analytischen Erkenntnisse neu aufzurollen und nicht nur die Natur der antibiotisch wirkenden Stoffe selbst, sondern auch die ihrer Vorstufen, sowie ihre Genese und die Rolle fermentativer Prozesse bei der Resistenzreaktion aufzuklären.

—VB 48—

## Organisch-chemisches Kolloquium der Universität Mainz

Im Winter-Semester 1947/48 wurden unter der Leitung der Herren Prof. Dr. Th. Wieland, Prof. Dr. W. Kern und Doz. Dr. D. Jerchel erstmalig organisch-chemische Kolloquien bei reger Beteiligung abgehalten (50–100 Teilnehmer). Es wurden folgende Vorträge gehalten:

7. November 1947:

TH. WIELAND, Mainz und Heidelberg: *Die B-Vitamine und ihre Funktion als Cofermente.*

Zur Erkenntnis der Funktion von Vitamin-B<sub>1</sub> (-pyrophosphat) als Cocarboxylase, Vitamin B<sub>2</sub> (-phosphat) als wasserstoffübertragender Bestandteil der gelben Fermente und von Nicotinsäureamid als Baustein der Codehydrasen kam in den letzten Jahren die Aufklärung der Funktion weiterer B-Vitamine. Vitamin B<sub>3</sub> (Pyridoxin, Adermin) wirkt in Form seines phosphorylierten Aldehyds (Pyridoxalphosphat) oder Amins (Pyridoxaminphosphat) bei mindestens drei Stoffwechselvorgängen, nämlich der Decarboxylierung bestimmter Aminosäuren in Bakterien und Pflanzen und bei der Bildung von Tryptophan aus Indol und Serin in Neurospora. Auch beim Abbau dieser wichtigen Aminosäure im Säugetierorganismus scheint das Vitamin hereinzuspielen, weiterhin bei der Uaminierung, indem es die Wirkgruppe der Aminophosphasen bildet. Biotin greift bei der reversiblen Reaktion:

Oxallessigsäure  $\rightleftharpoons$  Brenztraubensäure + CO<sub>2</sub> ein, wie aus Versuchen an Mikroorganismen hervorgeht, deren durch „Antibiotine“ gehemmtes Wachstum u. a. durch Bicarbonat gefördert werden kann. Pantothenäure wirkt als kompliziert gebaute Molekel bei mannigfaltigen enzymatischen Acetylierungsvorgängen, wie z. B. der Bildung von Acetylcholin, N-Acetylsulfanilamid und vielleicht auch von Citronensäure aus Oxallessigsäure und „aktivierter“ Essigsäure, sowie der von Threonin aus Serin und einem 2 C-haltigen Körper. Den Angriffspunkt des jüngsten B-Vitamins, der Folsäure kennt man noch nicht.

21. November 1947:

D. JERCHEL, Mainz und Heidelberg: *Invertseifen und ihre biochemische Bedeutung.*

Vortr. gab eine Übersicht über die in den letzten Jahren am Heidelberger KWI erhaltenen Ergebnisse. Nach der Beschreibung der verschiedenen Invertseifentypen wurden ihre charakteristischen Wirkungen geschildert. Auch von den Eigenschaften der Tetrazolium-Verbindungen als Farbindikatoren bei biologischen Prozessen wurde berichtet<sup>1)</sup>.

12. Dezember 1947:

K. HULTZSCH, Wiesbaden-Biebrich: *Grundreaktionen der Phenolharzbildung.*

Vgl. den Aufsatz, dieses Heft S. 179.

9. Januar 1948:

H. HAAS, Wiesbaden-Kostheim: *Neuere Arbeiten über die Chemie des Holzes und seiner Komponenten.*

Gegenüber der Anschauung, nach der das Holz aus Cellulose, Holzpolyosen (Hemicellulosen) und Lignin aufgebaut ist, wurde in den letzten Jahren verschiedentlich die Auffassung vertreten, daß das Holz eine einheitliche Verbindung und seine Komponenten, vor allem das Lignin aber auch die Cellulose beim Aufschluß entstehende Reaktionsprodukte seien. Hauptsächlich geht die Diskussion um das Vorkommen des Lignins im nativen Holz. Die Betrachtung des experimentellen Materials zeigt, daß an der Existenz einer dritten Komponente, die sich wesentlich von der Cellulose und den Holzpolyosen unterscheidet, nicht gezweifelt werden kann. Diese kann nicht nur aus den Einwirkungsprodukten konzentrierter Säuren auf empfindliche Zucker, wie sie als Zucker-Humine bis jetzt beschrieben sind, bestehen. Andererseits zeigen neuere Arbeiten, daß das Lignin im Holz — zum mindesten teilweise — andere

Löslichkeitseigenschaften haben muß, als die isolierten Lignine. Alle neueren Ergebnisse lassen sich erklären mit der Annahme, daß das Lignin aus mehreren Komponenten entsteht, von denen eine Kohlenhydrat-, eine weitere aromatischen Charakter besitzen muß. Diese Verbindungen kondensieren zu Lignin mit der bekannten Struktur als Phenylpropan-Derivat. Diese Kondensation ist beim Fichtenholz schon weitgehend im Holz vollendet, bei Buchenholz und vor allem beim Stroh geht sie teilweise erst beim Aufschluß vor sich. Chemische Bindungen des Lignins an die Kohlenhydrate des Holzes werden heute allgemein angenommen. Sie bestehen zwischen dem Lignin und den Holzpolyosen, vielleicht auch der Cellulose. Holzpolyosen und Cellulose werden gemeinsam in der sogenannten Skelettsubstanz erfaßt, aus der das Lignin durch Oxydation entfernt ist. Sie können durch Fraktionierung getrennt werden. Die Holzpolyosen fallen in den Fraktionen mit DP bis 150, die Holzcellulosen in den Fraktionen mit DP über 1000 an. Zwischenfraktionen kommen nur bei einzelnen Hölzern in untergeordneten Mengen vor. Die Holzcellulosen enthalten 1,5 bis 3% Fremdgruppen in Form von Xylose- und Glucuronsäureestern. Diese sind in die Cellulose-Molekeln eingebaut, denn sie lassen sich weder durch Hydrolyse noch durch Alkali-Behandlung daraus entfernen. Die einzelnen Hölzer unterscheiden sich nicht nur in ihrem Cellulose-Gehalt, sondern auch im Fremdgruppengehalt der Cellulose-Anteile.

30. Januar 1948:

H. HOPFF, Ludwigshafen/Rhein: *Neue Ergebnisse der Friedel-Crafts'schen Synthese.*

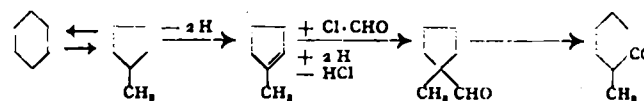
Vortr. hat 1929 gefunden, daß die gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit Acetylchlorid in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid ebenso leicht reagieren, wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe und zwar unter so milden Bedingungen, unter denen eine nachweisbare Dehydrierung des Paraffins nicht eintritt. Aus n-Pentan und Acetylchlorid entsteht 2-Methyl-3-acetylbutan. Aus n-Butan und i-Butan entsteht Methyl-i-butylketon. Daraus ist zu schließen, daß sich n-Butan bei der Reaktion in i-Butan umlagert.

Auch hydroaromatische Kohlenwasserstoffe reagieren mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid glatt zu Ketonen, die sich aber nicht von Cyclohexan, sondern von dem Methylcyclopentan ableiten. Das aus Cyclohexan und Acetylchlorid entstehende Keton ist, wie *Nenitzescu* nachgewiesen hat, identisch mit 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentan. Auch die der *Gattermann-Koch'schen* Synthese entsprechende Reaktion ließ sich auf die aliphatische und hydroaromatische Reihe übertragen, wobei aber Aldehyde und keine Ketone gebildet werden.

Bei dieser Reaktion wird angenommen, daß das Kohlenoxyd in Form von Formylchlorid HCOCI reagiert. Tatsächlich konnte gezeigt werden, daß Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff unter einem Druck von ca. 100 Atm. bei 80° in Gegenwart von metallischem Kupfer mit Aluminiumchlorid eine braun gefärbte flüssige Molekel-Verbindung der ungefähren Zusammensetzung AlCl<sub>3</sub> · CuCl · HCOCI bilden.

Unter Benutzung dieser Tatsache konnte auch Propan, das unter normalen Bedingungen nicht mit CO und Aluminiumchlorid reagiert, zur Reaktion gebracht werden. Von den zu erwartenden Produkten wurde tatsächlich Methyl-äthylketon und i-Buttersäure gebildet. Anstelle des erwarteten Diisopropylketons wurde aber ein Keton der Formel C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>CO · C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> erhalten, das bei 145–148° siedet und ein aus Aceton in schneeweißen Nadeln kristallisierendes Semicarbazon vom Fp 148° liefert. Dieses Keton erwies sich als i-Propyl-i-butylketon, da es mit dem aus i-Butyl-magnesiumchlorid und i-Buttersäureanhydrid hergestellten Keton identisch ist. Unter den Reaktionsbedingungen findet also eine Synthese von Butan aus Propan statt.

Auch hydroaromatische Kohlenwasserstoffe ließen sich mit Kohlenoxyd in Gegenwart von Aluminiumchlorid leicht zur Reaktion bringen. Das aus Cyclohexan und CO entstehende Produkt ist 1-Methyleyclohexanon-2. Für die Bildung dieses Produkts konnte folgender Reaktionsmechanismus durch *Nenitzescu* nachgewiesen werden:



Auch die bisher nur in der aromatischen Reihe beschriebene Synthese von Suifinsäuren aus Kohlenwasserstoffen mittels SO<sub>2</sub> und Aluminiumchlorid ließ sich auf aliphatische Kohlenwasserstoffe übertragen.

Eine direkte Synthese von höheren Alkoholen wurde in der Einwirkung von Äthylenoxyd auf aromatische Kohlenwasserstoffe gefunden. Aus Benzol und Äthylenoxyd entsteht mit Aluminiumchlorid als Katalysator in guter Ausbeute der als Riechstoff geschätzte Phenyläthylalkohol. In analoger Weise reagieren andere aromatische Kohlenwasserstoffe zu den entsprechenden Alkoholen. Aliphatische Kohlenwasserstoffe sind dieser Reaktion ebenfalls zugänglich, liefern aber nur sehr geringe Ausbeuten.

Die elegante Carbonsäureamid-Synthese von *Gattermann* durch Einwirkung von Carbaminsäurechlorid NH<sub>2</sub>COCl auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von AlCl<sub>3</sub> hat für präparative Zwecke bisher keine praktische Bedeutung erlangt, obwohl sie mit sehr guten Ausbeuten verläuft und direkt die schön kristallisierenden Carbonsäureamide liefert. Der Grund hierfür ist die leichte Zersetzlichkeit des Carbaminsäurechlorids, die schon

<sup>1)</sup> Vgl. D. Jerchel, FIAT Review, Biochemistry, Part I, S. 59, im Druck.

nach wenigen Minuten beginnt und nach einigen Stunden eine Verarbeitung des Produktes nicht mehr erlaubt. Wie Vortr. gefunden hat, läßt sich das Carbonsäurechlorid in einem indifferenten Verdünnungsmittel, wie Methylchlorid zu einer Molekel-Verbindung vereinigen, die jahrelang beständig ist und beim Erhitzen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen die entsprechenden Carbonsäureamide liefert. Damit ist diese Methode für präparative Zwecke ausgezeichnet geeignet. Sie kann sowohl zur Einführung von einer wie mehrerer CONH<sub>2</sub>-Gruppen in aromatische Kohlenwasserstoffe dienen. Aus Diphenyl läßt sich in quantitativer Ausbeute Diphenyl-p,p'-dicarbonsäurediamid, aus Acenaphthen das Acenaphthendicarbonimid gewinnen, das durch Oxydation mit Permanganat in Naphthalin-1,4,5,8-tetra-carbonsäure übergeht. In ähnlicher Weise reagieren die polycyclischen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers wie Chrysen, Pyren, Benzantracen u. a.

Die Reaktion läßt sich auch mit hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen durchführen, z. B. entsteht aus Cyclohexan und der erwähnten Molekel-Verbindung 1-Methyl-cyclopentan-2-carbonsäureamid. Auch aliphatische Kohlenwasserstoffe bilden mit der Molekel-Verbindung aus Harnstoffchlorid und Aluminiumchlorid beim Erhitzen die entsprechenden Carbonsäureamide. Aus n-Butan entsteht bei 130–150° ein Carbonsäureamid vom Schmelzpunkt 1124°, das bei der Verseifung eine Carbonsäure der Formel C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> vom Kp 70–175° liefert. Die Säure ist identisch mit Methyl-äthyl-essigsäure, die auch bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf n-Butan entsteht. Unter den gleichen Bedingungen gibt i-Butan mit Harnstoffchlorid eine Carbonsäure, die ebenfalls bei 170–175° siedet und deren Amid bei 128° schmilzt und mit i-Valeriansäureamid identisch ist. Dieser Befund ist insofern überraschend, als bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf i-Butan Trimethylessigsäure entsteht.

Auch technisches Paraffin vom Fp 51–52° liefert ein Gemisch flüssiger und fester Fettsäuren, deren Alkalisalze softe Seifen darstellen.

K. —VB 39—

## Münchener Chemische Gesellschaft

Sitzung am 6. Dezember 1947.

K. FREUDENBERG, Heidelberg: *Chemie des Lignins*.

Vortr. gab eine Übersicht über die Konstitutionsforschung am Lignin unter besonderer Berücksichtigung eigener und fremder Beweise für die Auffassung, daß Lignin im Holz als aromatische Substanz vorgebildet ist<sup>1)</sup>.

Sitzung am 18. Dezember 1947.

B. BÖTTCHER, Kronach: *Über Trithione*.

Die Konstitutionsermittlung dieses schwefelhaltigen Heterocyclus wurde gemeinsam mit Prof. Lüttringhaus<sup>2)</sup> und Mitarbeitern und der Schering AG, Berlin, durchgeführt.

Die Voraussetzungen für die Bildung sind:

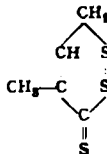
1. in einem Dreikohlenstoffsystem eine genügend reaktionsfähige Doppelbindung;
2. ein primäres C-Atom, an welchem 3 Bindungen durch S belegt werden können;
3. wenigstens 4 H-Atome in der Kette.

Es wurde eine Reihe von Herstellungsmethoden ausgearbeitet:

1. Direkte Einwirkung von elementarem Schwefel auf organische Verbindungen, die den oben angeführten Bedingungen entsprechen;
2. Einwirkung von S auf die von Baumann und Fromm hergestellten Disulfide, z. B. aus Zimtsäureäthylester usw.;
3. Einwirkung von S auf ungesättigte Merkaptane, Di- und Trisulfide. (Gemeinschaftsarbeit mit Lüttringhaus und Mitarbeitern).

Die Trithione sind luft- und säurebeständig, tief orangerot bis orangegelb gefärbt und geben gelbe Monoxime. Durch starkes Alkali werden sie zu den um 2 C-Atome ärmeren Carbonsäuren abgebaut. Isomere wie Anethol-Estragol, Eugenol-Isoeugenolmethyläther, Safrol-Isosafrol, Allyl- und Propenylbenzol, geben das gleiche Trithion.

Isopren ergibt bei der Einwirkung von Schwefel unter den „Trithionierungsbedingungen“ nicht das erwartete Trithion (4 Atome H weniger als das Ausgangsmaterial), sondern eine Verbindung, der wahrscheinlich die Konstitution



zukommen dürfte.

Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf „Disulfide“ und „Trithione“ werden vorläufige Ergebnisse mitgeteilt. Ferner werden Hinweise auf Arbeiten gegeben, die französische und englische Autoren zum gleichen Thema veröffentlicht haben.

Sitzung am 5. Februar 1948.

TH. WIELAND, Heidelberg: *Das Vitamin Pantothensäure*.

Beim Fehlen der Pantothensäure (PS) in der Nahrung von Versuchstieren stellt sich eine große Zahl von Mangelercheinungen ein: Wachstumsstillstand, histologische Nebennierenveränderungen, Nierenblutungen, Fettleber, entzündliche Veränderungen der Respirationsorgane, ekzematöse Hautaffektionen, Entzündung der Harderschen Drüsen (Ausscheidung eines Koproporphyrin-haltigen Sekrets durch den ductus nasolacrimalis = „oaked whiskers“),

Grauerwerden des Felles schwarzer Ratten. Diese Erscheinungen lassen sich durch PS-Gabe vermeiden.

Die PS stellt eine peptid-artige Verbindung aus β-Alanin und d-α,γ-Dioxy-β,β-dimethyl-buttersäure (Pantonsäure) dar, als Lacton isoliert. Aus den beiden Spaltstücken, die altbekannte Verbindungen sind, gelingt leicht die Synthese in vitro, ebenso mit Hilfe verschiedener Mikroorganismen in vivo (Hefe, *Clostridium sept.*). Die Biosynthese wurde in verschiedenen Laboratorien genauer untersucht. β-Alanin scheint in *Escherichia coli* durch Decarboxylierung von Asparaginsäure zu entstehen, eine Reaktion, die sich durch die strukturell verwandte Cysteinsäure nach W. Shive reversibel hemmen läßt. Die Pantoyl-Hälfte leitet sich möglicherweise vom Valin ab, das nach oxydativer Desaminierung in Dimethyl-brenztraubensäure übergeht, die durch Reaktion mit Formaldehyd in α-Keto-β,β-dimethyl-γ-oxy-buttersäure verwandelt wird. Letztere läßt sich durch gärende Hefe leicht zum d-Pantolacton hydrieren (R. Kuhn und Th. Wieland). Die biochemische Verknüpfung der Spaltstücke gelang mit einem Präparat aus Hefezellen (Th. Wieland und E. F. Möller) sowie mit gewaschenen Kulturen von *Clostridium sept.* (F. J. Ryan).

Von der Hypothese ausgehend, daß Isoleucin die Vorstufe einer „Homo-PS“ sein könne, hat Vortr. aus Methyl-äthyl-brenztraubensäure durch Kondensation mit Formaldehyd die α-Keto-β-methyl-β-äthyl-γ-oxy-buttersäure dargestellt und in die Antipoden gespalten. Nach der phytochemischen Reduktion lieferten diese bei der Kondensation mit β-Alanin zwei diastereomere PS-Homologe, die das Wachstum von Milchsäurebakterien mit 25 bzw. 50% der PS-Wirkung förderten. Damit ist zum ersten Mal ein kräftig wirksames Homologes erhalten worden; bislang geprüfte, andere PS-ähnliche Verbindungen waren viel weniger wirksam. Lediglich α,γ-Dioxy-β-methyl-β-oxy-methyl-butryl-β-alanin besitzt mit ca. 20% nennenswerte Aktivität. Die biologische Spezifität der Pantoyl-Hälfte ist also recht hoch.

An zahlreichen Stellen wurden Anti-PS synthetisiert, um Einblick in den Wirkungsmechanismus zu gewinnen. Sowohl durch Abänderung der β-Alaninhälfte (Pantoylaurin nach R. Kuhn, Th. Wieland und E. F. Möller sowie McIlwain, β-Amino-buttersäure nach Nielsen und Hartelius) als auch des anderen Spaltstücks (z. B. α,γ-Dioxy-β,β-dimethyl-valeryl-β-alanin nach W. Drell und M. S. Dunn, α,γ-Dioxy-β-methyl-β-hexyl-butryl-β-alanin nach Th. Wieland) erhält man spezifische Antagonisten, die anscheinend durch kompetitive Hemmung der Synthese eines komplexen Wirkstoffs oder durch Einbau in einen solchen den Stoffwechsel lahmlegen.

Über den Wirkungsort des Vitamins geben neuere amerikanische Arbeiten (Nachmansohn, Lipmann) Aufschluß, nach denen PS in chemischer Bindung mit Phosphorsäure, Adenin und Pentose das Coferment der Acetylase darstellt, welche aktivierte Essigsäure mit Hydroxyl- (Cholin) oder Amino-Gruppen (Sulfonamide) verknüpfen. Auch die biologische Synthese der Citronensäure, bei der aktivierte Essigsäure mit Oxallessigsäure reagiert (C. Martius), ist PS-abhängig, was durch die enthemmende Wirkung von Citrat bei Cysteinsäure-gehemmten *Escherichia coli* durch Shive dargetan wurde.

Sitzung am 4. März 1948.

F. SEEL, München: *Über eine neuartige Klasse von Elektrolyten in flüssigem Schwefeldioxyd<sup>1)</sup>*.

Es wurde über die Ergebnisse neuerer Leitfähigkeitsuntersuchungen an den „Acylsalzen“ der Art [CH<sub>3</sub>CO]<sup>+</sup>[AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO]<sup>+</sup>[SbCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup> [NO]<sup>+</sup> [SbCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup> berichtet, welche in verflüssigtem Schwefeldioxyd starke Elektrolyte sind. Durch doppelte Umsetzungen konnten bisher unbekannte Acyl-Derivate dargestellt werden, unter anderen ein Dinitrosyl-nitroprussiat (NO)<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO], welches dadurch interessant ist, daß in ihm die NO-Gruppe sowohl innerkomplex, als auch im Kation als Ion NO<sup>+</sup> vorliegt.

Sitzung am 8. Juni 1948.

EMMA WOLFFHARDT, Heidelberg: *Zusammenhang zwischen Molekelbau und Verlauf ausgewählter organischer Reaktionen*.

Vortr. zeigte an Hand der StUARTschen Atommodelle für eine Reihe von Beispielen aus der präparativen und analytischen organischen Chemie den Einfluß sterischer Faktoren auf die Bildungsmöglichkeit und die Eigenschaften organischer Verbindungen. Vor allem wurden die Darstellungsmöglichkeiten stärker verzweigter Isoparaffine, insbesondere die des Triptans (2,2,3-Trimethylbutan) behandelt. Dieser wegen seiner motorischen Eigenschaften interessante Kohlenwasserstoff entsteht bei Synthese aus kürzeren Molekeln, wie z. B. durch Grignardsche Reaktion oder durch Alkylierung von Olefin mit einem Isoparaffin als sterisch stark behinderte Verbindung nur in sehr geringer Ausbeute, da sich durch „Ausweichreaktionen“ hauptsächlich räumlich weniger behinderte Produkte bilden.

Im Gegensatz zu diesen Befunden erhält man ausgezeichnete Ausbeuten an Triptan von ca. 90% durch partielle Entmethylierung von 2,2,3-Trimethylpentan nach V. Haensel und N. V. Ipatieff<sup>2)</sup>, wobei als Nebenprodukt geringe Mengen von 2,3-Dimethylpentan gefunden wurden. Der Abbau der räumlich behinderten Molekel erfolgt also vorwiegend von dem frei beweglichen Ende her unter Erhaltung des kompakten Molekelteiles.

Manche Eigenschaften stark verzweigter Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate lassen sich mit den StUARTschen Modellen und unter Benützung von Analogiebetrachtungen zwanglos erklären, so das starke Rußen von hochverzweigten Isoparaffinen beim Verbrennen und der typisch campher-artige Geruch dieser Verbindungen.

Der Einfluß sterischer Faktoren wurde auch für andere Stoffklassen und Reaktionen gezeigt, so für die Bildung von Aldehyden bei der Oxosynthese, für die Veresterung substituierter Säuren und Alkohole, wobei der Valenzwinkel des Sauerstoffs (110°) besonders beachtet werden muß. —VB 47—

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 60, 125 [1948].

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 557, 89 [1947]; vgl. ergänzend diese Ztschr. 59, 244 [1947] sowie 60, 71 [1948].

<sup>1)</sup> Vgl. F. Seel, Z. Naturforsch. 28, 397 [1947].

<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. 68, 345 [1946].