

riecht man deutlich das entweichende Ammoniak. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit 2-n. Salzsäure gegen Lackmus eben sauer gemacht. Der dabei ausfallende, weiße Stoff wurde abgesogen, mit 50 ccm Wasser aufgeköcht und so analysiert. Sehr schwer in Wasser, kaum in organischen Lösungsmitteln löslich. Ausbeute 1.5 g. Über 300° tritt unter allmählicher Zersetzung Braunfärbung, aber kein Schmelzen ein.

0.1001 g Sbst.: 0.1337 g CO₂, 0.0102 g H₂O. — 0.0941 g Sbst.: 29.0 ccm N (19°, 751 mm, 23-proz. Lauge).

C₆H₉O₃N₅. Ber. C 36.2, H 4.5, N 35.2. Gef. C 36.4, H 4.5, N 34.9.

Bicyclisches Isomeres des 5-Methyl-6-[methyl-carbaminy]-ammelins (XIII).

1.8 g 5-Methyl-6-[methyl-carbaminy]-ammelins (XI) wurden in kleinen Anteilen in konz. Schwefelsäure, die auf etwa 80—100° gehalten wurde, eingetragen. Die entstandene Lösung wurde unter guter Kühlung mit Wasser auf das Fünffache verdünnt und ungefähr 5 ccm 70-proz. Überchlorsäure-Lösung hinzugefügt. Beim Ankratzen der Wandung fiel ein weißes, mehliges Pulver aus. Zers.-Pkt. 250°. Durch Kochen mit 2-n. Natriumcarbonat-Lösung wurde die Base XIII, ein bicyclisches Isomeres des 5-Methyl-6-[methyl-carbaminy]-ammelins, daraus in Freiheit gesetzt. Kaum in Wasser, leicht in Säuren, in Laugen nur in der Wärme löslich. Ausbeute 0.4 g. Die mit Natriumcarbonat-Lösung gefällte Base wurde mit Wasser ausgekocht und so analysiert. Zers.-Pkt. 320°.

0.1013 g Sbst.: 0.1360 g CO₂, 0.0489 g H₂O. — 0.0662 g Sbst.: 24.7 ccm N (18°, 750 mm, 23-proz. Lauge).

C₈H₁₀O₂N₆. Ber. C 36.4, H 5.0, N 42.4. Gef. C 36.6, H 5.4, N 42.4.

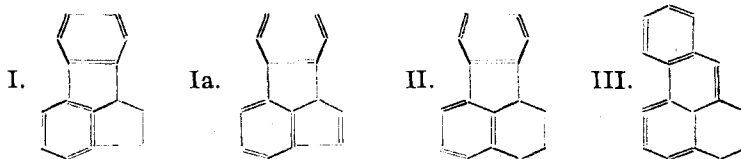
18. Julius v. Braun und Ernst Anton: Über Benzopolymethylenverbindungen, XV.: Zusammensetzung, Konstitution und Synthese des Fluoranthens.

(Aus d. Chem. Institut d. Univers. Frankfurt a. M.)

(Eingegangen am 29. November 1928.)

Die in der XII. und XIII. Abhandlung¹⁾ theoretisch im Sinne der Sachsé-Mohrschen Auffassung abgeleitete und experimentell bestätigte Bildungsmöglichkeit von solchen tricyclischen Gebilden, in denen an einem Benzolkern benachbart zueinander ein 5- und ein 6-gliedriger, ein 6- und ein 7-gliedriger Ring und endlich zwei 6-gliedrige Ringe, nicht aber zwei 5-gliedrige Ringe angefügt sind, hatte zur Voraussetzung die heute fest begründete Annahme, daß die Entfernung benachbarter C-Atome im Benzolkern fast gleich der in aliphatischen Ketten ist. Daraus kann weiter gefolgert werden, daß auch Ringgebilden wie I nur eine äußerst geringe Bildungstendenz und wohl auch Beständigkeit innewohnen wird, während Stoffe mit den Kohlenstoff-Skeletten II, III und ähnlichen dem Aufbau nicht allzu schwer zugänglich sein sollten.

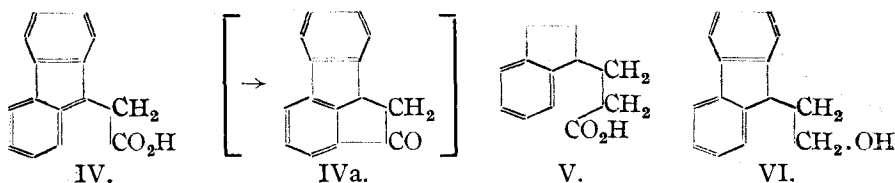
¹⁾ B. 59, 1922 [1926], 60, 1182 [1927].



In einem schwer überbrückbaren Widerspruch zu diesen Schlußfolgerungen standen nun zwei Tatsachen: einmal die Existenz des seit langem aus dem Steinkohlenteer und aus dem Stuppfett von Idria isolierten Fluoranthens, dessen Formel $C_{15}H_{10}$ nach den mustergültigen Versuchen Fittigs und Goldschmiedts²⁾ kaum eine andere Auflösung als nach Ia zuließ, und das sich zu einem, wie es scheint, recht beständigen Dihydroprodukt — wohl mit dem Skelett I — hatte reduzieren lassen, und auf der anderen Seite Versuche, die vor 15 Jahren von F. Mayer³⁾ ausgeführt worden sind. Mayer stellte nämlich fest, daß weder das Chlorid der 9-Fluorenyl-essigsäure (IV), noch das Chlorid der homologen β -9-Fluorenyl-propionsäure (VII) unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid eine intramolekulare Friedel-Craftssche Reaktion erleiden, während im Sinne der oben mitgeteilten Überlegung IV zwar zur Ringschluß-Reaktion zweifellos unfähig sein mußte, VII dagegen sie in nicht wesentlich geringerem Umfang als das Chlorid der β -Hydrindyl-propionsäure (V) eingehen sollte.

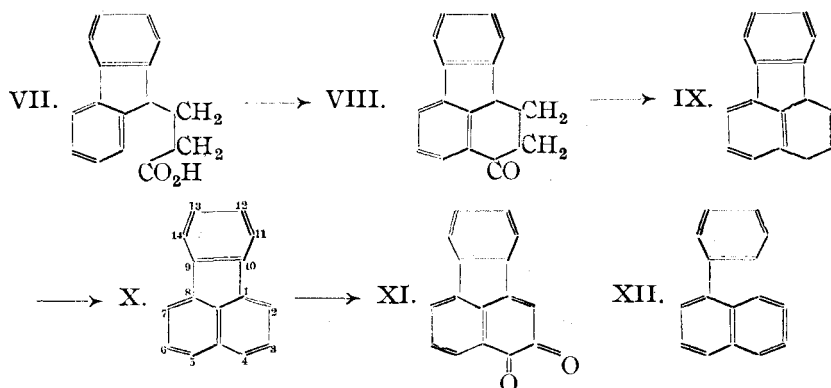
Bei einer Durchmusterung der auf das Fluoranthens bezüglichen Tatsachen fiel uns nun auf, daß die analytischen Werte sowohl für den Kohlenwasserstoff, als auch für sein erstes, ohne Kohlenstoff-Austritt aus ihm faßbares Oxydationsprodukt, das sog. Fluoranthenchinon, $C_{15}H_8O_2$, sich nur wenig ändern, wenn man das Molekül um ein Kohlenstoffatom vergrößert ($C_{15}H_{10}$. Ber. 94.74 C, 5.26 H; $C_{16}H_{10}$. Ber. 95.05 C, 4.95 H; $C_{15}H_8O_2$. Ber. 81.82 C, 3.64 H; $C_{16}H_8O_2$. Ber. 82.05 C, 4.27 H). Das führte uns zu der Vermutung, daß die bisherige Auffassung des Fluoranthens als eines Inden-Derivats vielleicht gar nicht richtig sei und durch eine Formulierung mit dem Naphthalin als Grundbaustein (X) ersetzt werden müsse; daß die Oxydation neben dem Chinon, für das sich dann Formel XI ergab, genau wie bei Annahme von Formel Ia, die Fluorenon-1-carbonsäure liefern konnte, war ganz klar.

Wir entschlossen uns infolgedessen, die Versuche von F. Mayer zu wiederholen, denn wenn der von uns mit großer Wahrscheinlichkeit erwartete Ringschluß von VII sich tatsächlich realisieren ließ, so war im weiteren Verfolg auch die Synthese des Fluoranthens zu erwarten.



²⁾ A. 193, 142 [1878], 200, 1 [1880]; B. 10, 2022 2141, [1878]; Monatsh. Chem. 1, 221 [1880], 2, 7 [1881].

³⁾ B. 46, 2579 [1913].



Unsere Versuche führten uns nun zum vollen Erfolg. Während das Chlorid der Säure IV sich auch nicht spurenweise in das Keton IVa überführen ließ, zeigte sich — im Gegensatz zu F. Mayers Resultat —, daß das Chlorid von VII etwa im selben Umfang wie das Chlorid von V mit Hilfe von Aluminiumchlorid eine Cyclisierung erleidet. Das schön krystallisierende, ungemein leicht zu fassende Keton VIII gestattete eine glatte Reduktion zu IX, und dessen Dehydrierung lieferte uns endlich mit quantitativer Ausbeute das um 4 H ärmere Produkt $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$, das sich in jeder Beziehung mit Fluoranthen identisch erwies, ebenso wie das aus ihm entstehende Chinon (XI) völlige Übereinstimmung mit dem seit langer Zeit bekannten Fluoranthenchinon zeigte.

Damit scheint uns die Fluoranthen-Frage endgültig geklärt zu sein, und ebenso glauben wir, daß die nunmehrige Auffassung seines Baues auch auf die Bildung des Kohlenwasserstoffs bei der Steinkohlen-Destillation ein Licht wirft: wir halten es für sehr denkbar, daß er durch gemeinsame pyrogene Dehydrierung von Naphthalin und Benzol — vielleicht auf dem Wege über das α -Phenyl-naphthalin (XII) —, also durch einen recht einfachen Reaktions-Mechanismus, zustande kommt. Es wird gleichzeitig klar, warum die mit dem 9-Äthyl-fluoren von einem Meister in der Kunst des Dehydrierens, wie es Graebe war, ausgeführten Versuche⁴⁾, zu keiner Synthese des Fluoranthens führen konnten.

Beschreibung der Versuche.

(z. T. mitbearbeitet von H. Wagner.)

Die für unsere Versuche benötigte 9-Fluorenyl-essigsäure (IV) stellten wir nach dem in der Literatur bereits beschriebenen Verfahren⁵⁾, ausgehend von Fluorenon, Zink und Brom-essigester dar. Der dabei resultierende Dibenzofulven-carbonsäure-äthylester, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{:CH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, läßt sich noch schneller und glatter als mit Aluminium-amalgam (Sieglitz und Jassoy) mit $\text{Ni} + \text{H}_2$ reduzieren, denn bei 230° im Druck-Autoklaven sind für etwa 100 g zur Absättigung der Doppelbindung mit Wasserstoff knapp 5 Min. erforderlich; der resultierende gesättigte Ester erweist sich völlig einheitlich (Sdp.₁₂ $193\text{--}194^\circ$) und liefert beim Verseifen die völlig reine 9-Fluorenyl-essigsäure, die im Vakuum auch unzersetzt,

⁴⁾ B. 37, 4155 [1904].

⁵⁾ Sieglitz und Jassoy, B. 54, 2133 [1921].

und zwar bei 218—220° (11 mm), siedet. Was die β -9-Fluorenyl-propionsäure (VII) betrifft, so versuchten wir zuerst, sie über den aus dem Fluorenyl-essigester unschwer durch Reduktion zugänglichen β -9-Fluorenyl-äthylalkohol (VI) zu gewinnen, aber der Weg erwies sich als unzumutbar; wenig erfreulich sind auch die Ausbeuten, wenn man, wie F. Mayer es getan hat, über den 9-Fluoren-oxalester geht, diesen mit β -Jodpropionsäure-ester umsetzt und dann verseift: es ist uns kein mal gelungen mehr als 5—8% an reiner Fluorenyl-propionsäure zu erhalten⁶⁾. Sehr glatt kommt man aber zum Ziel, wenn man nach Wislicenus und Mockler⁷⁾ den 9-Fluoren-carbonsäure-ester als Ausgangsmaterial benutzt: eine Vereinfachung ergibt sich noch dadurch, daß man den β -Jodpropionsäure-ester durch den β -Chlorpropionsäure-ester ersetzen kann.

9-Fluorenyl-essigsäure-chlorid,

das von F. Mayer als solches nicht isoliert wurde, läßt sich durch 1-stdg. Behandeln der Säure bei 100° mit der 4-fachen Menge Thionylchlorid und Überdestillieren im Vakuum leicht mit 80% Ausbeute erhalten: es siedet unter 13 mm, einen kleinen dickflüssigen Rückstand hinterlassend, bei 194—196°.

0.2380 g Subst.: 10.0 ccm n_{D}^{20} -AgNO₃ (Baubigny).

C₁₅H₁₁OCl. Ber. Cl 14.64. Gef. Cl 14.90.

Wenn man es in Petroläther (Sdp. 60°) mit AlCl₃ versetzt, so tritt in der Kälte keine Reaktion ein; auch ein Anwärmen auf dem Wasserbade hat keine HCl-Entbindung zur Folge, und selbst nach stundenlangem Verweilen beim Sdp. des Lösungsmittels ist keine Umsetzung wahrnehmbar. Wenn man dann in der üblichen Weise mit verd. H₂SO₄ versetzt und den Petroläther mit Wasserdampf abbläst, so erhält man im Rückstand eine beim Erkalten schnell fest werdende Masse, die sich fast restlos in Alkali löst und nach dem Überdestillieren im Vakuum als Fluorenyl-essigsäure erweist. Man kann sie in fast der berechneten Menge fassen.

β -9-Fluorenyl-äthylalkohol (VI).

Die Ladenburg-Reduktion des Fluorenyl-essigsäure-esters führt zu einem Öl, das beim Destillieren zwei Fraktionen liefert: 1. 152—154° (13 mm) und 2. 190—195°. Fraktion 1 deren Menge etwas über 20% beträgt, erstarrt schnell beim Abkühlen und erweist sich im wesentlichen als Fluoren. Es entsteht durch hydrolytische Abspaltung der Essigsäure-Seitenkette, wie wir uns durch einen direkten Versuch der Behandlung der Fluorenyl-essigsäure mit wäßrig-alkoholischem Alkali überzeugten. Fraktion 2, die etwa doppelt so groß wie 1. ist, stellt den in der Überschrift genannten Alkohol dar.

⁶⁾ Wir möchten bei dieser Gelegenheit bemerken, daß der ganz reine Fluoren-oxalester etwas höher (89—90°) schmilzt, als sein Entdecker Wislicenus angibt (74—76°). Die Verbindung ist im übrigen nicht haltbar und erweicht beim Aufbewahren selbst in gut verschlossenen Gefäßen, um allmählich nach Wochen zu einem tief gelben Öl zu zerfließen. Vermutlich hängt die Erscheinung mit der labilen Bindung des Wasserstoffs am C₉ des Fluoren-Moleküls zusammen, die auch die Enolisierungstendenz des Esters begünstigt; vergl. darüber die ganz kürzlich darüber mitgeteilten Beobachtungen von Kuhn und Levy, B. 61, 2240 [1928], die sich mit gleichzeitig von uns in derselben Richtung gesammelten Erfahrungen ganz decken.

⁷⁾ B. 46, 2772 [1913].

0.1042 g Sbst.: 0.3254 g CO₂, 0.0633 g H₂O.

C₁₅H₁₄O. Ber. C 85.27, H 6.66. Gef. C 85.19, H 6.80.

Der Fluorenyl-äthylalkohol bildet ein dickes, auch nach wochenlangem Abkühlen nicht krystallisierendes Öl und zeichnet sich durch fast vollständige Geruchlosigkeit aus.

Sehr schwer erweist es sich, das Hydroxyl in dem Alkohol restlos durch Brom zu ersetzen und weiterhin vom Bromid aus, das fast denselben Siedepunkt wie der Alkohol besitzt, aber dünnflüssiger ist, mit Hilfe von Cyankalium zum reinen Nitril der Fluorenyl-propionsäure zu kommen. Wir haben uns daher, wie schon in der Einleitung erwähnt, entschlossen, größere Mengen Fluorenyl-propionsäure nicht auf diesem etwas schwierigen Wege darzustellen. Über einige abseits des vorliegenden Themas liegende Umsetzungen des Alkohols und seines Bromids wollen wir bei anderer Gelegenheit berichten.

β-9-Fluorenyl-propionsäure (VII).

Wenn man die aus Fluoren nach der schönen Methode von R. Weissgerber leicht zugängliche 9-Fluoren-carbonsäure, die uns von der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich in dankenswerter Weise für unsere Versuche überlassen wurde, verestert und die nach Wislicenus und Mocker (l. c.) dargestellte Suspension des Na-Derivats des Esters statt mit β-Jod- mit β-Chlor-propionsäure-ester versetzt, so findet in der Kälte eine viel weniger energische, aber um so glatter verlaufende Reaktion statt, die, wenn man sie durch mehrstündiges Erwärmen auf schwach siedendem Wasserbade vervollständigt, dann Wasser zusetzt und den Äther-Inhalt destilliert, unter 14 mm nach einem kleinen Vorlauf bei 247° den Dicarbonsäure-ester C₁₂H₈ >C(CO₂C₂H₅).CH₂.CH₂.CO₂C₂H₅ analysenrein mit 90% Ausbeute liefert. Die Verseifung und Decarboxylierung führen dann weiter fast ohne Verluste zur β-9-Fluorenyl-propionsäure.

Das Chlorid der Säure, das wir, im Gegensatz zu der Versuchsanordnung F. Mayers und in Anlehnung an unsere Versuche in der niederen homologen Reihe, in reiner Form auf seine Ringschluß-Fähigkeit hin prüften, entsteht sehr glatt, wenn man die Säure mit der 3–4-fachen Menge Thionylchlorid einige Stunden auf dem Wasserbade behandelt. Man saugt das überschüssige Thionylchlorid bei 10 mm ab und destilliert den dicköligen, dunklen Rückstand am besten unter noch geringerem Druck: unter 0.8 mm verflüchtigt sich das Säure-chlorid, nur einen geringen Rückstand hinterlassend, bei 180–185° mit etwa 90% Ausbeute als schwach gelblich gefärbtes, dickes Öl, das nach kurzer Abkühlung restlos zu einer harten, schneeweißen Krystallmasse erstarrt und bei 58–59° schmilzt.

0.1017 g Sbst.: 3.85 ccm n_D¹⁹-AgNO₃ (Baubigny).

C₁₈H₁₃OCl. Ber. Cl 13.80. Gef. Cl 13.45.

4-Keto-1.2.3.4-tetrahydro-fluoranthen (VIII).

Behandelt man das β-9-Fluorenyl-propionsäure-chlorid in der bei der Essigsäure-Verbindung beschriebenen Weise mit AlCl₃, so löst sich der nach dem Abtreiben des Petroläthers verbleibende Rückstand, eine braune und feste Masse, nur zum Teil in Alkali. Aus der alkalischen Lösung kann man mit etwas mehr als 50% Ausbeute die reine Fluorenyl-propionsäure isolieren. Das Alkali-unlösliche liefert nach den Aufnahmen in Äther und Trocknen über Na₂SO₄ beim Destillieren unter 1 mm einen kleinen Vorlauf bis 170°, eine Hauptfraktion 190–210° (A) und einen etwa 30%, von A betragenden, braunen, glasigen Rückstand. A, dessen Menge etwa 1/3,

des angewandten Säure-chlorids entspricht, stellt ein ziemlich zähes, gelblich gefärbtes Öl dar, besitzt sehr annähernd die Zusammensetzung des in der Überschrift genannten Ringketons, ist aber noch ein klein wenig verunreinigt. Es beginnt nach einiger Zeit zu krystallisieren, und wenn es zu einer halb-festen Masse erstarrt ist, zerreibt man es am besten mit eisgekühltem Äther, wobei über die Hälfte in fast völlig reiner, krystallisierter Form gefaßt werden kann. Das Filtrat kann entweder einer weiteren Krystallisation überlassen werden, oder — besser — man holt das darin als Hauptprodukt enthaltene Keton VIII in Form des Semicarbazons (s. u.) heraus.

Das Keto-tetrahydro-fluoranthren schmilzt, wenn man es in der beschriebenen Weise isoliert, bei 93—94°, nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol steigt der Schmp. auf 98°. Es ist fast farblos und in reiner Form in Äther und Petroläther nicht übermäßig leicht löslich.

2.465 mg Sbst.: 7.860 mg CO₂, 1.245 mg H₂O.

C₁₆H₁₂O. Ber. C 87.23, H 5.50. Gef. C 86.99, H 5.05.

Des Semicarbazon scheidet sich in wäßrig-alkoholischer Lösung in schönen, schwach gefärbten Nadeln vom Schmp. 250—251° ab.

3.160 mg Sbst.: 0.420 ccm N (19°, 745 mm).

C₁₇H₁₃ON₃. Ber. N 15.17. Gef. N 15.23.

Das gleichfalls in verd. Alkohol schwer lösliche und sich leicht bildende Oxim zeigt den Schmp. 170—171°.

3.425 mg Sbst.: 0.186 ccm N (21°, 743 mm).

C₁₆H₁₃ON. Ber. N 5.96. Gef. N 6.16.

1.2.3.4-Tetrahydro-fluoranthren (IX).

Die Clemmensen-Reduktion des Ketons führt, wenn man sie 8 Stdn. fortsetzt, zu einem öligen Produkt, von dem unter 0.5 mm 70% unterhalb von 180° überdestillieren, während der Rest sich als unangegriffenes Ausgangsmaterial erweist. Das beim Abkühlen schnell erstarrende Destillat enthält noch eine Spur Keton, von dem es leicht durch eine zweite Destillation befreit werden kann. Der bis auf einen ganz geringen Rückstand unter 0.7 mm bei 152—160° (Hauptmenge: 155°) übergehende Kohlenwasserstoff stellt ein farbloses, schnell und restlos zu einer schneeweißen Krystallmasse erstarrendes Öl dar. Der Schmelzpunkt liegt bei 69° (Mischprobe mit dem Keton: 48—55°).

0.1043 g Sbst.: 0.3556 g CO₂, 0.0626 g H₂O.

C₁₆H₁₄. Ber. C 93.15, H 6.85. Gef. C 93.02, H 6.73.

Fluoranthren (9.10-Benzo-acenaphthylen) (X).

Destilliert man die Verbindung IX im CO₂-Strom über eine kurze Schicht bis zur Rotglut erhitzten Bleioxyd-Bimsteins, so sammelt sich in der Vorlage ein schwach gefärbtes, sehr schnell restlos erstarrendes Öl, das ohne weitere Reinigung bei 109° schmilzt und sich als Fluoranthren erweist. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, der die Verbindung in der Kälte schwer löst, steigt der Schmelzpunkt auf 110°.

0.1063 g Sbst.: 0.3692 g CO₂, 0.0484 g H₂O.

C₁₆H₁₀. Ber. C 95.01, H 4.99. Gef. C 94.75, H 5.10.

Unser Kohlenwasserstoff, den wir aus der Tetrahydroverbindung mit Leichtigkeit in quantitativer Ausbeute fassen konnten, zeigte, wie das aus

dem Steinkohlenteer isolierte Fluoranthen, beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 eine prachtvolle Grünblaufärbung, die mehr ins Grüne als ins Blaue hinüber spielte. In alkohol. Lösung lieferte er auf Zusatz alkohol. Pikrinsäure sofort das charakteristische, rein gelb gefärbte Pikrat vom Schmp. 184–185°. Eine ganz nach den Angaben von Fittig und Liepmann⁸⁾ durchgeführte Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure führte endlich zur Bildung von Fluorenon-1-carbonsäure, und von Fluoranthenchinon (Schmp. 188°), dem nunmehr Formel XI erteilt werden muß.

19. I. L. Kondakow: Antwort an O. Aschan.

(Eingegangen am 9. Juli 1928.)

In meiner vorhergehenden Mitteilung¹⁾ wies ich, ohne die Grenzen der Korrektheit zu überschreiten, auf einige sowohl im theoretischen als auch im experimentellen Teil der Abhandlung von O. Aschan²⁾ fehlende Angaben hin. Da er sich in seiner Erwiderung³⁾ von dem Wesen der Frage etwas entfernte und seinen Bemerkungen einen Charakter und einen Sinn verlieh, die dem Inhalt meiner Mitteilung, und um so mehr dem meiner Abhandlung⁴⁾, nicht genau entsprechen, so gestatte ich mir, die ihm nicht deutlich genug scheinenden Stellen meiner Mitteilung kurz zu erläutern.

Das vom Verfasser der Erwiderung in einer Fußnote zitierte Werk „Chemie der alicyclischen Verbindungen“ mit der im Vorwort sich findenden Angabe „Helsingfors, im September 1905“ kam in den Handel anfangs 1906, was aus den bibliographischen Notizen und Besprechungen über das Werk⁵⁾ deutlich zu ersehen ist. Dieses Werk wurde in die Bibliothek der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin am 28. November 1905 aufgenommen⁶⁾, während meine Abhandlung am 29. November 1905 im Druck erschien⁷⁾.

Auf Grund der genauen zeitlichen Daten über das Erscheinen des Werkes von O. Aschan und meiner Abhandlung muß anerkannt werden, daß die Anschauung über die „Konfiguration des Pinens“ von mir, wenn nicht früher, so doch gleichzeitig mit O. Aschan ausgesprochen wurde.

Es ist allgemein bekannt, daß in dem zitierten Werke andere Anschauungen über den Mechanismus der Bildung von Verbindungen, wie z. B. Terpeneol, Pinen-nitrosochlorid, Sobrerol u. a. (173) aus Pinen ausgesprochen worden sind, als in meiner Abhandlung, und von dem Mechanismus der Bildung des 2.6-Dibrom-camphans ist überhaupt nicht die Rede (S. 933).

Im Gegensatz zu O. Aschans Deutung wird in meiner Abhandlung die allgemeine Anschauung ausgesprochen, daß die Bildung aller Pinen-Derivate durchweg durch Anlagerung der reagierenden Moleküle in erster Linie an die Doppelbindung des Pinens und nicht an die Diagonalebindung erfolgt⁸⁾. Genau so deutet O. Aschan erst seit 1915 z. B. die Bildung des in seiner Struktur mit dem 2.6-Dibrom-camphan identischen

¹⁾ A. 200, 1 [1880].

²⁾ B. 61, 479 [1928]. ³⁾ B. 61, 38 [1928]. ⁴⁾ B. 61, 1342 [1928]. ⁵⁾ Chem.-Ztg. 29, 1225 [1905]. ⁶⁾ Chem.-Ztg. 30, 69 [24. 1. 1906]; C. 1906, I 1640; Schimmels Berichte April 1906, 105 u. a. ⁷⁾ B. 38, 3858 [1905]. ⁸⁾ Chem.-Ztg. 29, 1225 [29. 11. 1905].

⁹⁾ Chem.-Ztg. 29, 1225 [1905].