

dem Steinkohlenteer isolierte Fluoranthen, beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 eine prachtvolle Grünblaufärbung, die mehr ins Grüne als ins Blaue hinüberspielte. 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 Fluoren-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. Terpineol, Pinen-nitroschlorid, 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 Diagonallbindung erfolgt⁸⁾. Genau so deutet O. Aschan erst seit 1915 z. B. die Bildung des in seiner Struktur mit dem 2.6-Dibrom-camphan identischen

⁸⁾ A. 200, 1 [1880].

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

⁸⁾ Chem.-Ztg. 29, 1225 [1905].

2.6-Dichlor-camphans⁹⁾ und versieht seine letzte Abhandlung¹⁰⁾ mit einer Fußnote, in der er die von mir zitierte Literatur unter Weglassung von Reychler und Harries¹¹⁾ aufführt.

Die an der Bildung der 2.6-Dihalogen-Derivate des Camphans beteiligten Zwischenprodukte, die wahren Pinen-dihalogenide, wie auch das an der Bildung des Bornylchlorids teilnehmende wahre tertiäre Pinen-chlorhydrat bleiben auch jetzt noch hypothetische Verbindungen. Mit Sicherheit bekannt ist nur, daß O. Aschan¹²⁾ bei der Behandlung des Pinens mit Chlorwasserstoff ein kompliziertes Gemisch von Verbindungen, aber nicht das Pinen-chlorhydrat, erhalten hat, und daß H. Meerwein und K. van Emster¹³⁾ aus Pinen und Chlorwasserstoff bei niedriger Temperatur eine krystallinische Verbindung gewonnen haben. Es ist aber noch nicht festgestellt, was eigentlich das von ihnen erhaltenen krystallinische Produkt darstellt: ob es tatsächlich das wahre tertiäre Pinen-chlorhydrat, das durch Anlagerung von HCl an die Hauptbindung des Pinens, nämlich seine Doppelbindung, wie die Verfasser annnehmen, entstanden ist, oder ob es eine auf Kosten der Nebenvalenz des Pinens entstandene Komplexverbindung $C_{10}H_{16} \dots HCl$ ist, welcher es so sehr gleicht.

Aus dem Meinungswechsel über den experimentellen Teil der Arbeit von O. Aschan hat es sich zur Genüge erwiesen, daß die von ihm empfohlenen Verfahren zur Chlorierung und Bromierung des Pinens in Gegenwart von Kohlensäure und die von ihm als neu beschriebenen Änderungen in Wirklichkeit identisch sind mit den „schon seit mehreren Dezennien“ von anderen (?) Forschern empfohlenen, was zweifellos von den Herausgebern so wertvoller Handbücher über die Methoden der organischen Chemie, wie die von J. Houben und Lassar-Cohn, sowie von deren sachverständigen Bearbeitern entsprechend bewertet worden wäre.

Řevnice bei Prag, 3. Juli 1928.

⁹⁾ Öfversigt 57, 4. 5. 1915, 58 [20. 12. 1915]; C. 1918, II 952, 953; Nastenföreningars, Terpener och Kamfer-Arten. Helsingfors 1926, 206 u. a. ¹⁰⁾ B. 61, 38 [1928]. ¹¹⁾ V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie, 1. Aufl., Bd. II, S. 986 [1902]. — Über den Mechanismus der Bildung der „Dichlor- und Dibrom-pinene“ und über die wahre Struktur dieser Verbindungen s. F. W. Semmler, Die ätherischen Öle, Bd. II, 175 bis 182 [1906].

¹²⁾ Öfversigt 57, Nr. 1; C. 1921, 111 629.

¹³⁾ B. 55, 2521 [1922].