

phorwasserstoff. Er ist als ein Zersetzungprodukt der phosphorigen Säure anzusehen. Seine Bildung aus der phosphorigen Säure wird offenbar durch lokale Überhitzungen und durch das anwesende feste Suboxyd beschleunigt.

Unter diesen Versuchs-Bedingungen erinnert das Phosphortrioxyd in seinem Verhalten an ein Produkt, welches vor kurzem B. Blaser<sup>8)</sup> durch Oxydation von farblosem Phosphor in einer Lösung von Tetrachlorkohlenstoff erhalten hat. Diesem Produkt wurde auf Grund der Analysen die Brutto-Formel  $[P_2O_3]_x$  erteilt. Die enorme Reaktions-Energie dieser Substanz gegenüber Wasser — selbst kleine Partikel dieses in seiner Natur noch nicht aufgeklärten Stoffes fangen beim Aufwerfen auf kaltes Wasser Feuer — spricht zweifellos dagegen, daß ein höheres Polymeres des Phosphortrioxysd selbst vorliegt.

Die Mittel für die vorliegende Untersuchung verdanken wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

### 98. J. Houben und E. Pfankuch: Über den Racemisierungsvorgang beim Camphen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Biolog. Reichsanstalt Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 19. Februar 1932.)

Unsere Erkenntnis, daß die Camphen-Umlagerung zweiter Art, die Nametkinsche Umlagerung<sup>1)</sup>, optische Folgen haben muß<sup>2)</sup> — eine Tatsache, die nicht ohne weiteres auf der Hand lag und von Nametkin selbst auch nicht beachtet wurde — hat inzwischen erfreuliche Bedeutung erlangt. Mit ihrer Hilfe ist es uns möglich geworden, in mehreren Fällen optisch aktive Verbindungen, auch den D-Campher selbst, in ihre optischen Antipoden zu verwandeln, der Beweis für die Richtigkeit unserer Erkenntnis, die, wie wir damals sagten<sup>3)</sup>, „auch die von Meerwein beim Isobornylchlorid beobachteten Racemisierungsvorgänge erklären zu können scheint.“ Zur Feststellung dieser unbestreitbaren Tatsachen nötigt uns eine Bemerkung von Lipp<sup>4)</sup>, der die Sachlage so darstellt, daß Bredt<sup>5)</sup> diese optischen Folgerungen der Nametkinschen Umlagerung zum erstenmal in klarer Form gezogen hätte, während wir nur mit ihrer „Möglichkeit“ gerechnet hätten. Diese Bemerkung soll offenbar einen Prioritäts-Anspruch begründen, wie ihn Bredt fast ein Jahr nach unserer ersten Annalen-Arbeit (VI. Mitteil.) zugunsten eines Vorbehaltes für Lipp versucht hat<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> B. 64, 614 [1931].

<sup>2)</sup> S. Nametkin u. Brüssoff, A. 459, 144 [1927]; Nametkin, Kitschkin u. Kurssanoff, Journ. prakt. Chem. [2] 124, 144 [1930].

<sup>3)</sup> Houben u. Pfankuch, A. 483, 273 (VI. Mitteil.), 1. Absatz, 3. u. 4. Satz [1930].

<sup>4)</sup> Houben u. Pfankuch, I. c., S. 273, Zeile 12 v. o.

<sup>5)</sup> Lipp u. Stutzinger, B. 65, 243 [1932].

<sup>6)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 131, 144 [1931].

<sup>6)</sup> I. c., Anm. 2, auf S. 145.

Lipp jetzt in Zusammenarbeit mit Bredt zu dessen Gunsten erhebt. Bezeichnender Weise dehnt er dabei diesen Anspruch gleich auch auf die durchaus nicht unwesentliche, zuerst von uns geäußerte Voraussetzung der Racemisation, den Wechsel der *cis*-ständigen Substituenten, aus, die sich bei Bredt nicht erwähnt findet, bei Lipp aber erst nach unserer diesbezüglichen Veröffentlichung (VII. Mitteil.) erscheint<sup>7)</sup>.

Wir weisen dies ebenso zurück wie früher<sup>8)</sup> den Versuch von Bredt. Denn abgesehen davon, daß bisher für die Feststellung der Priorität der sachliche Gehalt einer Erkenntnis entscheidend war und nicht die Form ihrer Darstellung, stellt die oben zitierte, sicher nicht unklare Fassung auch heute noch den exakten Ausdruck unseres Wissens dar: Mehr als die „Wahrscheinlichkeit“ -- diese, und nicht die „Möglichkeit“, hatten wir behauptet — der Racemisierung durch Nametkinsche Umlagerung können beim Camphen auch die Arbeiten von Bredt und von Lipp nicht behaupten! Erwähnt doch Lipp selbst den vor ihm von uns<sup>9)</sup> betonten Umstand, daß Racemisierungsvorgänge auch ohne Nametkinsche Umlagerung denkbar sind<sup>10)</sup>, nämlich durch 2-6-Verschiebung!<sup>11)</sup> Daß uns eine völlig positive und bestimmte Fassung der Theorie lange vor unserer und erst recht vor der Veröffentlichung von Bredt zur Verfügung stand, ergibt die in unserer VII. Mitteilung im Wortlaut zitierte Notiz aus den Akten der Biol. Reichs-Anstalt vom 8. September 1930<sup>12)</sup>, die, wie ebenda bemerkt, zu einer noch früheren Veröffentlichung geführt hätte, wenn nicht ihr entgegenstehende Experimentalbefunde von Bredt und M. Bredt-Savelsberg vorerst von uns hätten entkräftet werden müssen<sup>13)</sup>.

<sup>7)</sup> In einem Vortrage vom 24.Okt. 31 -- Ztschr. angew. Chem. **45**, 113 [1932]. -- Der Vortrag fand fast 1 Monat nach Erscheinen unserer Arbeit statt.

<sup>8)</sup> A. **489**, 193 [1931] (VII. Mitteil.).

<sup>9)</sup> vergl. Meerwein, A. **435**, 190 u. 207 [1924].

<sup>10)</sup> B. **65**, 243, Anm. 11 [1932].

<sup>11)</sup> Daß die 2-6-Verschiebung nach Lipp richtiger 3-5-Verschiebung heißen müßte, ist irrig, da es sich um eine Umlagerung innerhalb des Campherringes handelt und dabei die beteiligten C-Atome die Ziffern 2 und 6 erhalten müssen.

<sup>12)</sup> A. **489**, 196 [1931].

<sup>13)</sup> Der von M. Bredt-Savelsberg noch ganz neuerdings, B. **65**, 2 [1932], gemachte Versuch, für die Bildung ihres gechlorten Methyl-campfersäurechlorids immer noch eine Alternative zwischen einer Verunreinigung des Ausgangsmaterials und anomalem Reaktionsverlauf zuzulassen, ist angesichts der von ihr zugegebenen Unreinheit ihres Ausgangsstoffes kaum berechtigt.