

**63. Otto Diels und Hans-Ferdinand Rickert: Bemerkungen zu der Mitteilung von Heinz Hillemann: Über die Identität von  $\gamma$ -Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren mit dem Dielschen Kohlenwasserstoff  $C_{18}H_{16}$ .**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 15. Januar 1935.)

Die Mitteilung von H. Hillemann<sup>1)</sup>, daß der von E. Bergmann und H. Hillemann<sup>2)</sup> synthetisierte und als  $\gamma$ -Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren bezeichnete Kohlenwasserstoff  $C_{18}H_{16}$  mit dem von O. Diels, W. Gädke und P. Körding<sup>3)</sup> durch Dehydrierung von Sterinen mit Selen gewonnenen „Sterin- $C_{18}H_{16}$ “ identisch ist, gewinnt durch den in dem vorliegenden Berichte-Heft (S. 267) von uns geführten experimentellen Nachweis der Identität des „Sterin- $C_{18}H_{16}$ “ mit dem von den Hrn. S. H. Harper, G. A. R. Kon und F. C. J. Ruzicka<sup>4)</sup> auf anderem Wege synthetisch dargestellten Kohlenwasserstoff  $C_{18}H_{16}$  an Bedeutung.

Es wird nämlich dadurch gleichzeitig auch die Identität der einerseits von den englischen Forschern und andererseits von den HHrn. E. Bergmann und H. Hillemann synthetisierten Kohlenwasserstoffe bewiesen.

Wenn nun auch durch diese Beobachtungen die bisher bestehenden Unklarheiten hinsichtlich der Beziehungen des „Sterin- $C_{18}H_{16}$ “ zu den nach zwei verschiedenen Synthesen gewonnenen Kohlenwasserstoffen geschwunden sind, so sehen wir uns doch genötigt, zu dieser Angelegenheit nochmals das Wort zu nehmen, da uns die von Hrn. Hillemann in seiner Mitteilung vom 11. Dezember 1934 gegebene Darstellung kein ganz richtiges Bild von der Entwicklung der Dinge zu geben scheint.

Hr. Hillemann behauptet, daß O. Diels und H. Klare<sup>5)</sup> „zu ihrer Meinung“ (nämlich daß das „Sterin- $C_{18}H_{16}$ “ mit dem von den HHrn. E. Bergmann und H. Hillemann synthetisierten  $\gamma$ -Methyl-cyclopenteno-phenanthren nicht identisch sei) „auf Grund des Umstandes gekommen seien, daß die beiden in Frage stehenden Produkte sich vor allem im Habitus unterscheiden.“

Wenn, wie Hr. Hillemann in seiner soeben erschienenen Mitteilung angibt, „dieser Unterschied sofort verschwindet, wenn man die Verbindung statt aus Eisessig, aus Alkohol krystallisiert“, so müssen wir die Frage aufwerfen, warum die HHrn. E. Bergmann und H. Hillemann dies einfache Mittel seinerzeit nicht ergriffen haben, obwohl nach der Vorschrift von O. Diels, W. Gädke und P. Körding<sup>6)</sup> das „Sterin- $C_{18}H_{16}$ “ stets durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt worden ist!

Aber davon ganz abgesehen, ist Hr. Hillemann im Unrecht mit seiner Behauptung! O. Diels und H. Klare haben keineswegs ausschließlich oder auch nur zur Hauptsache wegen des völlig verschiedenen „Habitus“ der beiden zum Vergleich stehenden Kohlenwasserstoffe die Identität des „Sterin- $C_{18}H_{16}$ “ mit dem Kohlenwasserstoff von E. Bergmann und H. Hillemann für ausgeschlossen gehalten. Es sind vielmehr zwei andere, ganz präzise, — und, wie sich jetzt herausstellt, unrichtige — Angaben dieser Autoren, die uns dazu veranlassen mußten.

<sup>1)</sup> B. 68, 102 [1935].    <sup>2)</sup> B. 66, 1302 [1933].    <sup>3)</sup> A. 459, 1—26 [1927].

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London 1934, 124.    <sup>5)</sup> B. 67, 113 [1934].    <sup>6)</sup> loc. cit.

Einmal nämlich wird der Schmelzpunkt des Pikrats des synthetisch dargestellten  $C_{18}H_{16}$  mit 130—131° (scharf!) angegeben, während der des Pikrats aus „Sterin- $C_{18}H_{16}$ “ bei 117—118° liegt. Außerdem aber haben dieselben Autoren ausdrücklich hervorgehoben, daß ihr  $\gamma$ -Methyl-cyclopenteno-phenanthren nicht fluoresciert, und diese Angabe ist von Hrn. G. A. R. Kon<sup>7)</sup> bestätigt worden.

Nun ist aber die Fluoreszenz des „Sterin- $C_{18}H_{16}$ “ und — wovon wir uns inzwischen überzeugt haben — auch die des nach der Vorschrift von Harper, Kon und F. C. J. Ruzicka von uns synthetisch dargestellten Kohlenwasserstoffs von solcher Intensität und von so strahlend hellviolett-blauem Glanze, daß die reine Verbindung — wie übrigens bereits in der allerersten Mitteilung über das „Sterin- $C_{18}H_{16}$ “ angegeben wird — im Tageslicht hell violett erscheint und in den Strahlen der „Analysen-Quarzlampe“ zur hellsten blauen Fluoreszenz kommt.

Das von den HHrn. E. Bergmann und H. Hillemann hervorgehobene Fehlen dieser charakteristischen Erscheinung durfte uns zusammen mit der falschen Angabe über den Schmelzpunkt des Pikrats und mit dem auffälligen Unterschied im Habitus der beiden Kohlenwasserstoffe damals wohl genügen, um eine Identität des synthetischen mit dem „Sterin- $C_{18}H_{16}$ “ für unmöglich zu halten<sup>8)</sup>.

Wir würden es begrüßt und für richtig gehalten haben, wenn Hr. H. Hillemann in seiner soeben erschienenen Mitteilung die in der ersten Veröffentlichung mit Hrn. E. Bergmann enthaltenen Irrtümer, die die Aufklärung der Natur des „Sterin- $C_{18}H_{16}$ “ wesentlich verzögert haben, richtiggestellt hätte!

Schließlich sei uns folgende Mitteilung gestattet: Hr. H. Hillemann hat, wie es scheint, mit einer eingehenden Untersuchung der Um- und Abwandlungen des Kohlenwasserstoffes  $C_{18}H_{16}$ , vor allem auch im Hinblick auf die Möglichkeit der Chrysen-Bildung daraus, begonnen. Wir dürfen wohl darauf hinweisen, daß wir wesentlich ältere Ansprüche auf die experimentelle Bearbeitung dieser für das „Sterin“- und für das „Genin“-Problem wichtigen, von uns nach einem neuen Prinzip aufgefundenen Verbindungen haben. Wir sehen uns daher in keiner Weise veranlaßt, uns auf diesem Arbeitsgebiete irgend eine Beschränkung aufzuerlegen, zumal da der eine von uns immer wieder<sup>9)</sup> die Bitte ausgesprochen hat, ihm und seinen Mitarbeitern die ungestörte Weiterbearbeitung zu überlassen.

<sup>7)</sup> Briefliche Mitteilung vom 21. Februar 1934.

<sup>8)</sup> Es muß auch hervorgehoben werden, daß die HHrn. E. Bergmann und H. Hillemann ihre damaligen Angaben selbst nicht für entscheidend und weitere Untersuchungen für nötig gehalten haben! B. 66, 1903 [1933].

<sup>9)</sup> In sämtlichen darauf bezüglichen Mitteilungen.