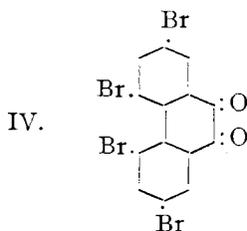
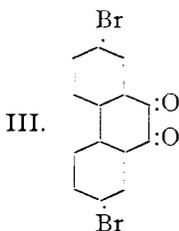
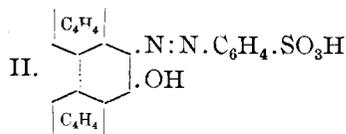
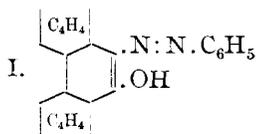


anderes Glucosid handeln mußte, so wurde noch ein Misch-Schmelzpunkt mit der aus der Krappwurzel dargestellten Rubierythrinsäure vorgenommen. Die Ausbeute aus der von Cäsar & Loretz bezogenen Krappwurzel war außerordentlich gering. Die Wurzel wurde durch wiederholtes Ausziehen mit Alkohol und wiederholtes Einengen und Aufnehmen mit Wasser von Eiweißstoffen und Harzen befreit und schließlich aus dem alkoholischen Auszug mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in Flocken ausgeschieden. Durch H_2SO_4 vom Barium befreit und aus Alkohol umkrystallisiert, hatte dieselbe einen Schmp. von 256–260°. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem eben angeführten synthetischen Glucosid des Alizarins war 186–188°. Dasselbe ist demnach trotz gleichen Aussehens mit der Rubierythrinsäure nicht identisch. Es steht dies in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von E. Fischer¹⁸⁾, der gezeigt hat, daß Maltose, und um diese handelt es sich nach den obigen Untersuchungen bei der Rubierythrinsäure, durch Emulsin nicht abgespalten wird.

243. Julius Schmidt und Heinrich Bürkert:
Über 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon und seine Abkömmlinge.
[Studien in der Phenanthren-Reihe, XXXVI¹⁾].

(Eingegangen am 9. Mai 1927.)

Im Nachfolgenden wird zunächst eine neue Methode für die Darstellung von 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon (III) mitgeteilt²⁾. Man erhält durch Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf Phenanthrenchinon das schon bekannte 9.10-Oxy-phenanthren-azobenzol (I) und in analoger Weise durch Anwendung von Phenyl-hydrazin-*p*-sulfonsäure die 9.10-Oxy-phenanthren-azobenzol-*p*-sulfonsäure (II).



Läßt man auf 9.10-Oxy-phenanthren-azobenzol (I) Brom bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so ist keine Veränderung zu bemerken, beim Erwärmen der Reaktionsmasse erhält man ein kaum zu trennendes Gemisch von Phenanthrenchinon und 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon. Wir erkannten alsbald, daß es zufolge der Unlöslichkeit des 9.10-Oxy-phenanthren-

¹⁸⁾ E. Fischer, B. **27**, 29, 85 [1894].

¹⁾ Die XXXV. Mitteilung findet sich B. **57**, 363 [1924].

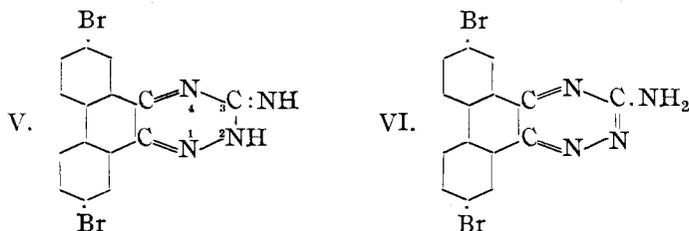
²⁾ Die ältere Methode s. J. Schmidt und E. Junghans, B. **37**, 3567 [1904].

azobenzols in Wasser sehr schwierig ist, Versuchsbedingungen zu schaffen, die den Angriff der Azoverbindung durch das Brom erleichtern.

Weit günstiger liegen die Verhältnisse, wenn man als Ausgangsmaterial die in Wasser leicht lösliche 9.10-Oxy-phenanthren-azobenzol-*p*-sulfonsäure (II) verwendet. Die Einwirkung erfolgt hier bei gewöhnlicher Temperatur, wird gefördert durch die Wirkung des Sonnenlichts und liefert, wenn genügend Brom zur Wirkung kommt, in guter Ausbeute 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon (III). Man führt das Phenanthrenchinon durch Kochen mit Phenyl-hydrazin-*p*-sulfonsäure in wäßriger Suspension in die Sulfonsäure (II) über und braucht letztere aus der entstehenden wäßrigen Lösung gar nicht zu isolieren; vielmehr setzt man diese Flüssigkeit nach Zufügen von überschüssigem Brom etwa 4 Tage der Wirkung des Tageslichts, am besten der direkten Sonnen-Bestrahlung, aus. Während dieser Zeit setzt sich allmählich das 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon ab. Es wird nach Entfernung des überschüssigen Broms mit schwefliger Säure durch Umkrystallisieren gereinigt; man erhält so aus 20 g Phenanthrenchinon durchschnittlich ca. 25 g reines 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon.

Es ist nunmehr eine leicht darzustellende Substanz geworden, während es nach dem Verfahren, das von J. Schmidt und Junghans ausgearbeitet wurde, kaum in größerer Menge erhalten werden kann. Wie aus der Eintritt von Brom in den Phenanthren-Rest der 9.10-Oxy-phenanthren-azobenzol-*p*-sulfonsäure erleichtert ist, zeigt sich am besten daran, daß sich neben dem 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon in sehr geringer Menge aus der Reaktionsmasse auch ein Tetrabrom-phenanthrenchinon vom Schmp. 285—287° isolieren läßt. Für dasselbe ist Formel IV die wahrscheinlichste.

Von den Ergebnissen, die das weitere Studium des 2.7-Dibrom-phenanthrenchinons geliefert hat, sei vor allem die Kondensation desselben mit Amino-guanidin-Chlorhydrat erwähnt; sie liefert das Chlorhydrat des 3-Amino-6.11-dibrom-phenantriazins³⁾. Schüttelt man dieses Chlorhydrat in alkoholischer Suspension mit Ammoniak, so entsteht eine Base, die in zwei isomeren Formen, nämlich in einer stabilen gelben und einer labilen roten, existiert. Es liegt hier wahrscheinlich Desmotropie vor, wie sie die beiden Formeln V und VI zum Ausdruck bringen. Beim Kochen

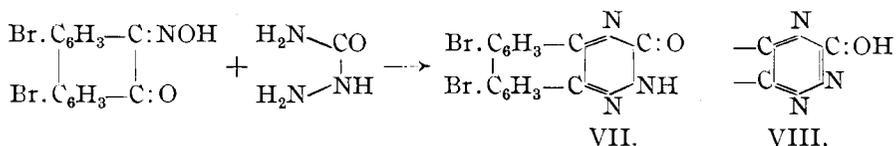


mit Alkohol oder beim Erhitzen für sich auf 200° geht die labile (V) in die gelbe stabile (VI) Form über, die wohl wegen der symmetrischen Verteilung der Doppelbindungen größere Beständigkeit aufweist. Sie wird als 3-Amino-6.11-dibrom-phenantriazin bezeichnet. Beide Verbindungen liefern, wie wir uns durch Herstellung von Salzen, sowie vom Acetyl- und Benzoyl-

³⁾ Über die Nomenklatur vergl. J. Schmidt, O. Schairer und E. Glatz, B. 44, 276 [1911].

derivat überzeugten, stets die gleichen Abkömmlinge, was nicht überraschend ist, da eben vor Eintritt der in Lösungen auszuführenden Reaktionen die rote Base sich in die gelbe umlagert. Bei der Formulierung der Derivate legen wir deshalb die Aminoform (VI) zugrunde.

Zufolge der hier gemachten Erfahrungen schien es nicht ausgeschlossen, daß das bei der Kondensation von 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon oder von 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon-monoxim mit Semicarbazid-Chlorhydrat erhaltene Oxy-triazin in den beiden möglichen Formen VII und VIII existenzfähig sei, wie es das Schema zum Ausdruck bringt:



Beim Aufarbeiten der Reaktionsflüssigkeit und beim Kochen der Lösungen des Oxy-triazins ergaben sich jedoch keine Anhaltspunkte dafür. Der festen Verbindung vom Schmelzpunkt 300° kommt die Formel VIII des 6.11-Dibrom-3-oxy-phenantriazins zu.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des 2.7-Dibrom-phenanthrenchinons mit Hilfe der 9.10-Oxy-phenanthren-azobenzol-*p*-sulfonsäure.

20 g Phenanthrenchinon werden mit 19 g Phenyl-hydrazin-*p*-sulfonsäure und 20 ccm konz. Salzsäure in wäßriger Suspension (1 l) erhitzt und so in die 9.10-Oxy-phenanthren-azobenzol-*p*-sulfonsäure übergeführt. Nach Beendigung der Umsetzung, was nach etwa $\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen der Fall ist, läßt man auf etwa 50° abkühlen und gibt 30 ccm Brom langsam und vorsichtig durch den Rückflußkühler zu. Es entsteht alsbald ein rötlicher Niederschlag, der sich am Boden des Gefäßes absetzt. Das Reaktionsgemisch überläßt man möglichst lange am Sonnenlicht sich selbst, mindestens 3–4 Tage. Dabei setzt sich das 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon vollständig am Boden ab, die überstehende Flüssigkeit ist rotbraun gefärbt. Es scheint hier zunächst ein Dibromid des 2.7-Dibrom-phenanthrenchinons vorzuliegen, wie Schmidt und Junghans (loc. cit.) es beobachtet haben. Beim Trocknen auf dem Wasserbade entwich nämlich noch Brom, trotzdem vorher das überschüssige Brom durch Einleiten von schwefliger Säure in das Reaktionsgemisch entfernt worden war. Als die Substanz schon trocken war, aber noch Brom entwich, wurde gewogen, wobei sich ein Gewicht von 47 g zeigte. Bei einer quantitativen Umsetzung zu Dibrom-phenanthrenchinon sind jedoch nur 36–37 g zu erwarten, es müssen also beträchtlich mehr als 2 Bromatome in das Molekül des Phenanthrenchinons eingetreten sein. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade bis zur Gewichtskonstanz erhält man schließlich ca. 35 g Rohprodukt vom Schmp. 250–270°.

Es wird mit 2 l Eisessig mehrere Stunden gekocht; dabei bleibt ein bei 295° schmelzender Rückstand. Kocht man diesen noch mit $2\frac{1}{2}$ l Benzol aus, so bleiben 22 g Rückstand, die bei 312° schmelzen und fast reines 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon sind. Aus dem Benzol scheiden sich 4 g sehr reines Produkt vom Schmp. 320° ab. Um obige 22 g ganz rein zu erhalten, muß man sie aus Benzol umkrystallisieren, und zwar in kleinen Portionen,

da man zu 5 g Substanz 3 l Benzol braucht. Insgesamt erhält man etwa 25 g reines 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon vom Schmp. 322—323°.

0.2431 g Stbst.: 0.3923 g CO₂, 0.0335 g H₂O. — 0.3386 g Stbst.: 0.3448 g AgBr.
C₁₄H₆O₂Br₂. Ber. C 45.93, H 1.64, Br 43.69. Gef. C 45.7, H 1.6, Br 43.34.

Der große Überschuß von Brom, den wir oben anführen, ist notwendig, wie zahlreiche Versuche gelehrt haben.

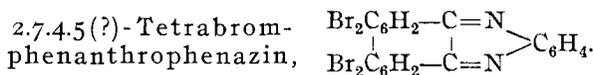
2.7.4.5(?) - Tetrabrom-phenanthrenchinon (IV).

Durch Abänderung der Versuchsbedingungen bei der eben geschilderten Gewinnung von 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon wollten wir die Bromierung weiter treiben. Wir gaben deshalb zu der aus 20 g Phenanthrenchinon erhaltenen, im Wasser suspendierten 9.10-Oxy-phenanthren-azobenzol-*p*-sulfonsäure die doppelte Menge Brom wie oben (60 ccm) und ließen das Reaktionsgemisch 4 Wochen an der Sonne stehen. Nach dem Entfernen des Broms mit schwefliger Säure und Filtrieren teilten wir den Filtrerrückstand durch 2-stdg. Kochen in 2 l Eisessig in einen in Eisessig löslichen und einen darin unlöslichen Teil. Letzterer besteht aus 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon.

Beim Einengen der Eisessig-Lösung konnten wir 10 g einer von 230° ab schmelzenden Substanz isolieren. Nach 8-maligem Umkrystallisieren dieser Substanz aus Eisessig erhielten wir schließlich ein in braungelben Blättchen krystallisierendes Produkt vom Schmp. 285—287°.

0.2173 g Stbst.: 0.2503 g CO₂, 0.0161 g H₂O. — 0.209 g Stbst.: 0.2985 g AgBr.
C₁₄H₄O₂Br₄. Ber. C 32.06, H 0.76, Br 61.07. Gef. C 31.42, H 0.83, Br 60.78.

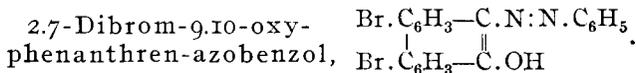
Im ganzen konnten wir 0.9 g Tetrabrom-phenanthrenchinon gewinnen, die der Verbrennung nach noch nicht einmal ganz rein zu sein scheinen. Es wird am einfachsten charakterisiert durch das



0.5 g Tetrabrom-phenanthrenchinon werden mit 0.2 g *o*-Phenylendiamino-Chlorhydrat 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht; unter starkem Aufquellen tritt alsbald Umsetzung ein. Das graue Reaktionsprodukt schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 262°.

0.2000 g Stbst.: 0.2931 g CO₂, 0.0226 g H₂O. — 0.1507 g Stbst.: 7 ccm N (25°, 744 mm).

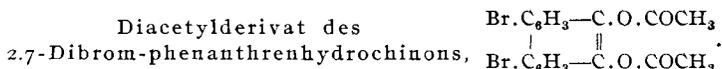
C₂₀H₈Br₄N₂. Ber. C 40.27, H 1.34, N 4.7. Gef. C 39.97, H 1.27, N 4.91.



5 g 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon werden mit der molekularen Menge Phenyl-hydrazin (1.48 g), gelöst in Salzsäure, in 2 l alkoholischer Suspension 3 Stdn. am Rückflußkühler erwärmt. Die gelbrote Farbe der Suspension schlägt dabei allmählich in rot um. Nach dem Erkalten werden 3 g roter Substanz vom Schmp. 250° erhalten. Sie ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und wird gereinigt durch 2-maliges Auskochen mit je 1 l Eisessig. Man erhält so ca. 1 g der Azoverbindung vom Schmp. 272—273°.

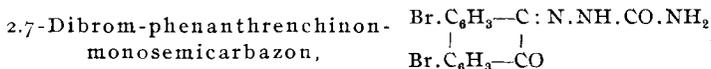
0.3440 g Stbst.: 0.6650 g CO₂, 0.0850 g H₂O. — 0.1625 g Stbst.: 9.2 ccm N (24°, 742 mm).

C₂₀H₁₂Br₂N₂O. Ber. C 52.63, H 2.61, N 6.14. Gef. C 52.70, H 2.76, N 6.34.



Aus der Mutterlauge von der eben beschriebenen Oxy-azoverbindung scheidet sich beim Einengen das 2.7-Dibrom-phenanthrenhydrochinon ab, das beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid das Diacetylderivat vom Schmp. 242—244° liefert.

0.2 g Sbst.: 0.1658 g AgBr. — $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_4$. Ber. Br 35.4. Gef. Br 35.27.



1 g 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon werden 2 Stdn. in 100 ccm Alkohol mit 0.3 g Semicarbazid-Chlorhydrat am Rückflußkühler erhitzt. Alsbald schlägt die gelbrote Farbe in gelb um. Lösen der Suspension ist nicht bemerkbar. Das Rohprodukt schmilzt bei 293°, aus Eisessig krystallisiert es in gelben Nadeln vom Schmp. ca. 300°.

0.238 g Sbst.: 21.6 ccm N (21°, 746 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_9\text{N}_3\text{Br}_2\text{O}_2$. Ber. N 9.93. Gef. N 10.09.

6.II-Dibrom-3-oxy-phenantriazin (VIII).

2 g 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon werden mit 1 g Semicarbazid-Chlorhydrat, gelöst in wenig Wasser, 6 Stdn. rückfließend gekocht. Suspensiert wird in 750 ccm Alkohol unter Zugabe von 5 ccm konz. Salzsäure. Allmählich geht alles in Lösung. Aus der klaren alkoholischen Lösung scheiden sich beim Erkalten zunächst 0.4 g vom Schmp. 263° ab und nach dem Einengen noch weitere 0.5 g vom Schmp. 278—280°. Beide Krystallisationen, noch 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert, liefern schließlich ein bei 295° schmelzendes hellgelbes Produkt. Es ergaben sich keine Anzeichen dafür, daß neben diesem noch ein Isomeres auftritt.

0.2426 g Sbst.: 0.3932 g CO_2 , 0.0402 g H_2O . — 0.2320 g Sbst.: 21.6 ccm N (20°, 746 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_7\text{N}_2\text{Br}_2\text{O}$. Ber. C 44.45, H 1.73, N 10.37. Gef. C 44.20, H 1.85, N 10.40.

Darstellung des 3-Amino-6.II-dibrom-phenantriazins (V bzw. VI).

3 g 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon werden in 500 ccm Alkohol suspendiert, dazu wird die konzentrierte wäßrige Lösung von 2 g Amino-guanidin-Chlorhydrat nebst einigen Tropfen Salzsäure gegeben. Man erwärmt auf dem Wasserbad am Rückflußkühler. Die Triazin-Bildung geht in dem Maße vor sich, wie das 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon in Lösung geht, und ist erst nach 7 Stdn. beendet. Man engt nun bis zur Hälfte ein. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Nadeln vom Schmp. 238° ab. Nach mehrmaligem weiterem Einengen erhält man das Chlorhydrat des 3-Amino-6.II-dibrom-phenantriazins in quantitativer Ausbeute.

0.1851 g Sbst.: 20.8 ccm N (17°, 740 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{Br}_2\text{N}_4\text{Cl}$. Ber. N 12.51. Gef. N 12.70.

Zwecks Gewinnung der freien Base gibt man zur Suspension des Chlorhydrats in wenig Alkohol Ammoniak und schüttelt gut durch. Bei Zugabe des Ammoniaks schlägt die gelbe Farbe alsbald in braunrot um. Man filtriert nach eigenem Stehen ab, wäscht mit Alkohol nach und trocknet auf dem Wasserbade. Beim Erhitzen behält die Base bis zu 200° ihre rote Farbe bei, hier jedoch schlägt die Farbe in hellgelb um, die hellgelbe Substanz schmilzt dann bei 333°.

0.3440 g Sbst.: 0.5580 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1396 g Sbst.: 17.6 ccm N (26°, 744 mm).

C₁₅H₈Br₂N₄. Ber. C 44.55, H 1.98, N 13.86. Gef. C 44.24, H 1.98, N 13.83.

Wie schon bemerkt, geht bei 200° die rote Base in eine gelbe über. Ähnliche Erscheinungen treten beim Kochen der roten Base in Alkohol unter Zugabe von wenig Ammoniak auf. Diese gelbe Form hat den Schmp. 333°.

0.157 g Sbst.: 0.2545 g CO₂, 0.0277 g H₂O. — 0.1293 g Sbst.: 16.8 ccm N (27°, 744 mm).

C₁₅H₈Br₂N₄. Ber. C 44.45, H 1.98, N 13.86. Gef. C 44.21, H 1.97, N 13.96.

Salze der Basen.

Alle Salze wurden sowohl aus der roten als auch aus der gelben Base hergestellt; es scheint jedoch, daß die Imino- in die Aminoform übergeht, da es nicht gelungen ist, aus der gelben Base andere Salze zu erhalten.

Perchlorat, C₁₅H₈Br₂N₄, HClO₄: Das Perchlorat eignet sich zur Charakteristik gut. Von allen dargestellten Salzen ist es das einzige, das in Alkohol verhältnismäßig leicht löslich ist. 0.5 g der Base werden in 500 ccm Alkohol suspendiert und unter Zugabe von Überchlorsäure am Rückflußkühler erwärmt. Nach kurzer Zeit ist alles in Lösung gegangen und die Umsetzung beendet. Beim Einengen des Alkohols scheidet sich das Perchlorat als gelbrote Substanz ab. Es schmilzt scharf bei 258° unt. Zers.

0.1886 g Sbst.: 19.4 ccm N (26°, 746 mm).

C₁₅H₈Br₂N₄O₄Cl. Ber. N 11.11. Gef. N 11.11.

Pikrat, C₁₅H₈Br₂N₄, C₆H₂(OH)(NO₂)₃: 0.5 g der Base werden in alkoholischer Suspension mit kalt gesättigter, alkoholischer Pikrinsäure-Lösung versetzt und am Rückflußkühler erhitzt. Verwendet man die rote Base, so schlägt bei Zugabe der Pikrinsäure-Lösung die rote Farbe sofort in gelb um. Nach einiger Zeit läßt man abkühlen und filtriert ein gelbes, in Alkohol schwer lösliches Salz ab, das nach dem Trocknen bei 293° schmilzt.

0.1224 g Sbst.: 17.8 ccm N (28°, 746 mm).

C₂₁H₁₁Br₂N₇O₇. Ber. N 15.48. Gef. N 15.57.

Acetylderivat: Auch die Acetylverbindungen beider Basen sind identisch. 0.5 g Base werden mit Essigsäure-anhydrid (4 ccm) am Rückflußkühler erwärmt, dabei geht alles in Lösung. Nach einiger Zeit scheidet sich das Acetylderivat als graugelbes Pulver ab. Aus Eisessig umkrystallisiert, schmilzt es bei 309°.

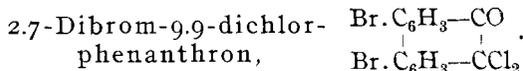
0.1546 g Sbst.: 18.4 ccm N (29°, 746 mm).

C₁₇H₁₀Br₂N₄O. Ber. N 12.56. Gef. N 12.75.

Benzoylderivat: 0.5 g der Base werden mit 110 ccm Pyridin angeschlämmt, dabei geht nach einiger Zeit fast alles in Lösung. Man gibt nun 0.2 g Benzoylchlorid zu. Falls man die rote Base benutzt hat, schlägt die dunkelrote Farbe sofort in hellrot um unter Bildung eines geringen gelbroten Niederschlages. Zur Entfernung des Pyridins wird in verd. Schwefelsäure gegossen. Es scheidet sich ein gelbroter, voluminöser Körper ab. Er schmilzt bei 205°. Zur Reinigung der in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslichen Substanz wird mit 150 ccm Benzol ausgekocht. Die Verbindung schmilzt dann bei 240° unt. Zers.

0.1808 g Sbst.: 18.8 ccm N (28°, 746 mm).

C₂₂H₁₂N₄Br₂O. Ber. N 11.02. Gef. N 11.08.



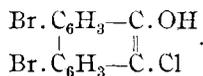
10 g 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon werden in 100 ccm trockenem Benzol suspendiert und nach Zugabe von 20 g Phosphorpentachlorid am eingeschliffenen Rückflußkühler erhitzt. Nach etwa 1¹/₄ Stdn. ist alles in

Lösung gegangen, und es liegt eine braungelbe Flüssigkeit vor, die 10—12 Stdn. im Schwefelsäure-Exsiccator sich selbst überlassen wird. Dabei scheidet sich eine braungelbe Masse in größeren Mengen ab, die nach dem Waschen mit Tetrachlorkohlenstoff wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert wird. Man erhält so ein in hellbraungelben Nadeln krystallisierendes Produkt vom Schmp. 229°. Ausbeute 3.6 g. Die Aufarbeitung der benzolischen Mutterlauge lohnt sich nicht.

0.175 g Sbst.: 0.2565 g CO₂, 0.0219 g H₂O.

C₁₄H₈Br₂Cl₂O. Ber. C 39.92, H 1.43. Gef. C 40.19, H 1.41.

Reduktion des 2.7-Dibrom-9.9-dichlor-phenanthrons mit Phenyl-hydrazin zum 2.7-Dibrom-9.10-chlor-oxy-phenanthren,



2.5 g 2.7-Dibrom-9.9-dichlor-phenanthren werden in einer Porzellanschale mit 20 ccm Alkohol angerührt und dazu langsam 8 g freies Phenylhydrazin gegeben. Es tritt alsbald Stickstoff-Entwicklung unter Aufschäumen ein. Nach etwa 2 Stdn. ist die Reaktion beendet. Durch Verdünnen mit Wasser fällt man den in Lösung gegangenen Teil aus. Um die noch anhaftenden letzten Reste Phenylhydrazin zu entfernen, muß gut mit Alkohol gewaschen werden. Die schwach rosarote Substanz zeigt den Schmp. 226°. Durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig verändert sich weder Farbe noch Schmelzpunkt.

0.1267 g Sbst.: 0.2022 g CO₂, 0.0198 g H₂O.

C₁₄H₇Br₂OCl. Ber. C 43.53, H 1.81. Gef. C 43.56, H 1.75.

Bei der Benzoylierung nach Schotten-Baumann erhält man das Benzoyl-derivat als gebroten Substanz vom Schmp. 193°.

Stuttgart, im Mai 1927.

244. Georg Hahn: Bemerkung zu Senior: Einige besondere Fälle von Stereoisomerie¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 31. März 1927.)

Im Januar-Heft der diesjährigen „Berichte“ teilt J. K. Senior einen Fall von Stereoisomerie mit, bei dem die Anzahl der optischen Isomeren hinter der von der bekannten Formel 2ⁿ geforderten zurückbleibt.

Die 1.1.1-Tribrom-äthan-tri-essigsäure der Formel CH₃.C(CHBr.COOH)₃ enthält drei asymmetrische Kohlenstoffatome, die 2³ = 8 optische Isomere erwarten lassen. Es konnten jedoch nur vier erhalten werden. Zur Erklärung solcher Fälle kennt man zwei Ursachen: Erstens diejenige innerer Kompensation, die z. B. bei der Weinsäure, Trioxy-glutarsäure, Tetraoxy-adipinsäure u. a. auftritt; zweitens die Spannung, die bei der Bildung kondensierter Ringsysteme, z. B. dem Campher, die Entstehung aller vier Isomeren verhindert.

Beide Ursachen kommen nach der Auffassung Seniors im Falle der 1.1.1-Tribrom-äthan-tri-essigsäure nicht in Frage, denn er schreibt:

¹⁾ B. 60, 73 [1927]; C. 1927, I 1669.