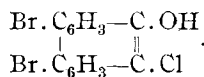


Lösung gegangen, und es liegt eine braungelbe Flüssigkeit vor, die 10—12 Stdn. im Schwefelsäure-Exsiccator sich selbst überlassen wird. Dabei scheidet sich eine braungelbe Masse in größeren Mengen ab, die nach dem Waschen mit Tetrachlorkohlenstoff wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert wird. Man erhält 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.

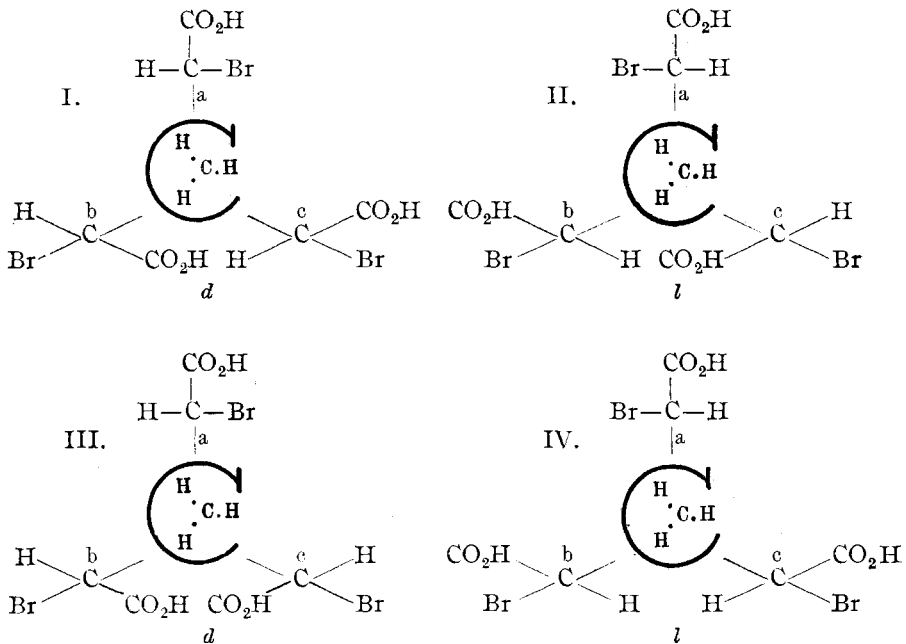
Die 1.1.1-Tribrom-äthan-tri-essigsäure der Formel CH₃.C(CHBr.COOH)₃ enthält drei asymmetrische Kohlenstoffatome, die 2³ = 8 optische Isomere erwarten lassen. Es konnten jedoch nur vier erhalten werden. Zur Erklärung solcher Fälle kennt man zwei Ursachen: Erstens diejenige innerer Kompensation, die z. 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.

„Alle Stereoisomeren sind optisch aktiv, und infolgedessen gibt es keine innere Kompensation. Und trotzdem ist die Isomeren-Zahl nicht 2^3 , sondern nur 4. Offensichtlich wirkt hier die Stellung der asymmetrischen Kohlenstoffatome in den drei Teilen der verzweigten Kette ähnlich wie das Auftreten von Spannung oder innere Kompensation, was nämlich die Herabsetzung der Stereoisomeren-Zahl anbelangt. Aus dem dargelegten Fall ersieht man, daß man bis jetzt noch keine allgemeine Formel hat, nach der man die Zahl der Stereoisomeren einer gesättigten, nicht cyclischen Verbindung berechnen kann.“

Meiner Ansicht nach darf der Begriff der „inneren Kompensation“ nicht so eng gefaßt werden, wie dies Senior dadurch tut, daß er sie nur da als Ursache der Verminderung der optischen Isomeren-Zahl annimmt, wo völlige Aufhebung der Drehung, also Ausbildung von unspaltbaren inaktiven Mesoformen, eintritt. Inaktive Mesoformen können naturgemäß nur da erwartet werden, wo eine gerade Anzahl gleicher Asymmetrie-Zentren (A.-Z.) vorhanden ist. Ist die Anzahl ungerade, wie im Seniorschen Falle, dann muß nach Kompensation von je zwei A.-Z. die Drehung des dritten jeweils erhalten bleiben. Die sehr übersichtlichen Formelbilder Seniors für die vier Isomeren gestatten am besten zu erläutern, daß hier ebenfalls innere Kompensation die Ursache der Verminderung der Isomeren-Zahl ist.



In den Formeln 1–4 seien die asymmetrischen Kohlenstoffatome mit a, b und c bezeichnet und der Drehungssinn in der Reihenfolge H, CO₂H, Br im Sinne des Uhrzeigers als rechtsdrehend festgelegt. Die Anordnung H, CO₂H, Br im entgegengesetzten Sinne des Uhrzeigers muß dann die Linksdrehung verursachen. Die vollkommene Gleichheit der drei CHBr.COOH-Reste bedingt für jeden Rest die gleiche Größe der Drehung. In Formel 1 summieren sich diese Beträge im gleichen rechtsdrehenden Sinne, das Molekül dreht somit rechts. Formel 2 stellt die hierzu gehörige Linksform dar. Eine

weitere Variation ist nur dadurch möglich, daß man in der Formel 3 entweder den Drehungssinn des A.-Z. a, dem der A.-Z. b und c entgegengesetzt macht, oder aber in der gleichen Weise b und c den A.-Z. a c und a b gegenüberstellt. Es sind also folgende theoretische Kombinationen möglich:

a	(linksdrehend),	b	und	c	(rechtsdrehend)		
b	„	„	„	a	„	c	„
c	„	„	„	a	„	b	„

Bei der Gleichheit der Drehwerte der drei A.-Z. können diese Variationen aber keine Änderung der Drehung hervorrufen. Die drei Varianten sind untereinander identisch. Dasselbe gilt für Formel 4, in der nur je ein rechtsdrehendes A.-Z. zwei linksdrehenden gegenübersteht.

Die Ursache der Verminderung der Isomeren-Anzahl bei der 1.1.1-Tribrom-äthan-tri-essigsäure ist also dieselbe, wie bei den eingangs erwähnten Fällen der Weinsäure, Trioxy-glutarsäure und Tetraoxy-adipinsäure. Die Formel 2ⁿ, die auch bisher nicht als allgemein gültig, sondern nur als oberster Grenzwert der möglichen Anzahl stereoisomerer Formen anzusehen war, braucht also keine weitere Einschränkung ihres Gültigkeitsbereichs zu erfahren. Bei aliphatischen Körpern wird der oberste Grenzwert 2ⁿ stets dann nicht erreicht, wenn eine Anzahl gleicher A.-Z. im Molekül vorhanden sind.

245. F. Arndt, B. Eistert und W. Partale: Diazo-methan und *o*-Nitroverbindungen, II.¹⁾: *N*-Oxy-isatin aus *o*-Nitro-benzoylchlorid.

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

(Eingegangen am 9. Mai 1927.)

Nachstehende Versuchsreihe sollte erst später und im Zusammenhang mit der Aufklärung der — in unserer ersten Mitteilung¹⁾ vorläufig beschriebenen — Reaktion zwischen Diazo-methan und *o*-Nitro-benzaldehyd veröffentlicht werden. Anlaß zu alsbaldiger Mitteilung gibt eine uns soeben zugänglich gewordene Arbeit von L. Alessandri²⁾, in welcher das reine *N*-Oxy-isatin (III) beschrieben ist. Dieser interessante Stoff war bisher von Reissert³⁾ und Heller⁴⁾ nur in unreinem Zustand erhalten worden, war daher nicht näher bekannt und galt als sehr zersetzlich⁵⁾. Vorliegende, von *o*-Nitro-benzoylchlorid und Diazo-methan ausgehende Reaktionsfolge liefert ihn sehr leicht in reinstem und völlig beständigem Zustand, so daß wir ihn und seine Umwandlungen näher untersuchen konnten. Der nunmehr von Alessandri beschriebene Zugangsweg ist zwar nicht entfernt so glatt und ergiebig, hat aber immerhin dem genannten Forscher ebenfalls eine nähere Untersuchung des Stoffes ermöglicht, die mit einem Teil der unsrigen zusammenfällt.

¹⁾ Mitteilung I: Arndt und Partale, B. **60**, 446 [1927].

²⁾ L. Alessandri, Gazz. chim. Ital. **57**, 195 (März 1927).

³⁾ A. Reißert, B. **41**, 3923, 3929 [1908], **57**, 972 [1924].

⁴⁾ G. Heller, B. **42**, 473, 476 [1909].

⁵⁾ Lehrbuch Meyer-Jacobson, Bd. II, Tl. 3, S. 262.