

feinen Nadeln vom Schmp. 192—193⁰, sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Soda und in den meisten organischen Lösungsmitteln.

0.1023 g Sbst.: 0.2676 g CO₂, 0.0426 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₄. Ber. C 71.67, H 4.47. Gef. C 71.36, H 4.66.

Der Methylester bildet farblose Nadelchen vom Schmp. 107—108⁰.

0.1204 g Sbst.: 0.3176 g CO₂, 0.0562 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₄. Ber. C 72.34, H 4.92. Gef. C 71.96, H 5.22.

Das Hydrazid kristallisiert in farblosen Nadelchen vom Schmp. 187—189⁰.

0.1216 g Sbst.: 10.2 ccm N (18⁰, 757 mm). — C₁₆H₁₄O₃N₂. Ber. N 9.92. Gef. N 9.80.

Das Azid zersetzt sich gegen 95⁰ und liefert beim Behandeln mit absol. Alkohol ein Urethan, das in farblosen Blättchen vom Schmp. 150—152⁰ kristallisiert.

0.0522 g Sbst.: 2.0 ccm N (16⁰, 755 mm). — C₁₈H₁₇O₄N. Ber. N 4.50. Gef. N 4.49.

367. A. Windaus, H. Jensen und A. Schramme: Synthese des 9-Methyl-phenanthrens.

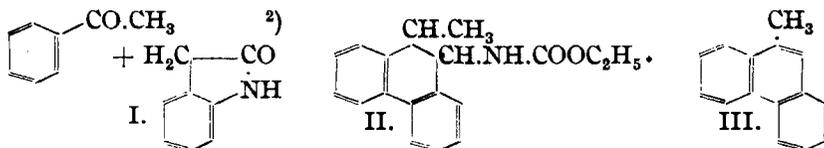
[Aus d. Allgem. chem. Universitätslaboratorium in Göttingen.]

(Eingegangen am 27. September 1924.)

Beim Abbau des Colchicins haben Windaus und Schiele ein Methyl-tetramethoxy-phenanthren vom Schmp. 111⁰ erhalten und es — allerdings mit sehr geringer Ausbeute — in eine bei 88—89⁰ schmelzende Verbindung C₁₅H₁₂ übergeführt, die sie als 9-Methyl-phenanthren ansprechen¹⁾.

Wir haben nunmehr das 9-Methyl-phenanthren mit Hilfe der in der voranstehenden Arbeit beschriebenen Synthese aus Acetophenon und Oxindol (siehe Formeln I—III) bereitet; es schmilzt bei 90—91⁰ und gibt mit dem aus Colchicin dargestellten Produkt keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Leider stand uns für einen ausführlichen Vergleich nicht genug des Abbauproduktes zur Verfügung, doch halten wir die beiden Stoffe für identisch.

Die Struktur des oben erwähnten Methyl-tetramethoxy-phenanthrens ist noch nicht ganz sichergestellt; es ist entweder ein Methyl-2.3.4.6- oder -2.3.4.7-tetramethoxy-9-phenanthren. Zur Synthese dieser Verbindungen, die für die vollständige Konstitutionsaufklärung des Colchicins wichtig sind, würde man außer dem *m*- und *p*-Methoxy-acetophenon noch des 1.2.3-Trimethoxy- α -oxindols bedürfen. Leider ist dieses unbekannt und sehr schwer zugänglich.



¹⁾ A. 439, 72 [1924].

²⁾ Zwischenprodukte analog denen der voranstehenden Abhandlung.

Beschreibung der Versuche³⁾.

Um die Kondensation zwischen Acetophenon und Oxindol zu erreichen, genügt es nicht (wie bei den aromatischen Aldehyden), die alkohol. Lösung der beiden Komponenten nach Zusatz einiger Tropfen Piperidin unter Rückfluß zu kochen. Wir sind folgendermaßen verfahren: 10 g Oxindol wurden mit 12 g Acetophenon und einigen Tropfen Piperidin im Bombenrohr 8 Stdn. auf 180° erhitzt; nach dieser Zeit wurde der Rohrinhalt in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst und die Lösung stehen gelassen; beim Abkühlen schied sich das Kondensationsprodukt allmählich aus; nach mehrstündigem Stehen wurde es abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert; es wurde so in großen, goldgelben Tafeln vom Schmp. 193—194° erhalten. Ausbeute 45%. Es ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Petroläther, in kaltem Alkohol löst es sich etwa 1:150, in siedendem Alkohol 1:15, in Äther, Essigester und Benzol ist es ziemlich leicht, in Chloroform sehr leicht löslich.

0.1144 g Sbst.: 0.3420 g CO₂, 0.0585 g H₂O.

C₁₆H₁₃ON. Ber. C 81.66, H 5.58. Gef. C 81.56, H 5.73.

Das so erhaltene Kondensationsprodukt ist sehr viel schwerer hydrierbar als die Kondensationsprodukte der Aldehyde mit Oxindol. Eine glatte Wasserstoff-Anlagerung erzielen wir erst, als wir die Temperatur und den Druck während der Reaktion erhöhten: 20 g Kondensationsprodukt wurden mit Palladium-Mohr und 200 ccm absol. Alkohol in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei 75° und einem Druck von 30 Atmosphären 8 Stdn. geschüttelt; nach dieser Zeit war die anfangs gelbrote Lösung fast farblos geworden, sie wurde vom Palladium-Mohr abfiltriert, konzentriert und vorsichtig mit Wasser bis zur Trübung versetzt; allmählich begann das Dihydroderivat auszukristallisieren; nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bildete es lange farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 130°, es war unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht löslich in den anderen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aceton, Äther, Benzol, Chloroform. Ausbeute über 80%.

0.1360 g Sbst.: 0.4034 g CO₂, 0.0765 g H₂O. — 0.1096 g Sbst.: 5.4 ccm N (18°, 744 mm).

C₁₆H₁₅ON. Ber. C 80.96, H 6.38, N 5.90. Gef. C 80.92, H 6.29, N 5.66.

Die Aufspaltung des Lactams mit Bariumhydroxyd, die Überführung in das Natriumsalz, die Diazotierung und die Zersetzung der Diazo-Verbindung wurden genau ebenso durchgeführt, wie es in der vorstehenden Arbeit von Windaus und Eickel beschrieben ist. Das Rohprodukt der Reaktion war zunächst ein dickes, braunes Öl; beim Übergießen mit wenig Methylalkohol und mehrtägigem Stehen schied es indessen derbe, fast farblose Krystalle ab, die abgesaugt und mit wenigen Tropfen eiskalten Methylalkohols ausgewaschen wurden. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verd. Methylalkohol erhielten wir die 9-Methyl-9.10-dihydro-phenanthren-10-carbonsäure in schönen, farblosen Nadeln vom Schmp. 190°. Die Ausbeute an reiner Säure betrug nur wenige Prozent.

3.227 mg Sbst.: 9.539 mg CO₂, 1.732 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.63, H 5.94. Gef. C 80.65, H 6.01.

³⁾ An der Ausarbeitung dieser Synthese hat auch Hr. U. Willering teilgenommen.

Der mittels Diazo-methans in der üblichen Weise bereitete Methylester krystallisiert aus verd. Methylalkohol in langen, dünnen Nadeln vom Schmp. 64° .

3.594 mg Sbst.: 3.386 mg AgJ. — $C_{17}H_{16}O_2$. Ber. OCH_3 12.30. Gef. OCH_3 12.44.

Die Überführung der 9-Methyl-9.10-dihydro-phenanthren-10-carbonsäure in das 9-Methyl-phenanthren verläuft außerordentlich glatt und einfach. Unterwirft man die genannte Säure dem Abbau nach Curtius, sollte man das 9-Methyl-10-amino-9.10-dihydro-phenanthren erhalten; dieses spaltet aber sehr leicht Ammoniak ab und geht dabei in das 9-Methyl-phenanthren über.

Wir haben den ganzen Abbau, vom Methylester ausgehend, durchgeführt, ohne die Zwischenprodukte zu isolieren. Wir haben den Ester erst 4 Stdn. mit Hydrazin-hydrat gekocht und dann die Lösung zur Trockne eingedampft; das zurückbleibende Hydrazid haben wir in verd. Salzsäure gelöst und mit einem kleinen Überschuß von Natriumnitrit behandelt; das ausfallende Azid haben wir in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und mit absol. Alkohol versetzt. Das beim Kochen der alkohol. Lösung gebildete Urethan haben wir dann durch Zusatz von konz. Salzsäure verseift und die Lösung zur Trockne eingedampft. Den Rückstand haben wir vorsichtig sublimiert und das in prachtvollen Nadeln erhaltene Sublimat aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Es schmolz bei $90-91^{\circ}$ und veränderte seinen Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr.

3.395 mg Sbst.: 11.622 mg CO_2 , 1.982 mg H_2O .

$C_{15}H_{12}$. Ber. C 93.69, H 6.31. Gef. C 93.42, H 6.53.

Versetzt man eine konz. Lösung des 9-Methyl-phenanthrens mit einer gesättigten alkohol. Lösung von Pikrinsäure, krystallisiert die Additionsverbindung in orange-gelben Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol bei $152-153^{\circ}$ schmelzen.

368. Fritz Paneth und Eugen Rabinowitsch:

Über die Gewinnung des Zinnwasserstoffs durch kathodische Reduktion.

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

(Eingegangen am 29. August 1924.)

I. Verschiedene Methoden zur Darstellung des Zinnwasserstoffs.

Schon vor fünf Jahren, in der ersten Mitteilung über Zinnwasserstoff, wurde in der relativ hohen Beständigkeit dieses Gases die Gewähr dafür gesehen, „daß man genügende Mengen reinen Zinnwasserstoffs für chemische und physikalisch-chemische Untersuchungen werde gewinnen können“¹⁾. Der Erreichung dieses Zieles stellten sich aber zunächst unerwartet große Schwierigkeiten in den Weg.

Bei dem zuerst angewendeten Verfahren, der Zerlegung einer Zinn-Magnesium-Legierung durch verdünnte Säuren, erwies es sich als praktisch unmöglich, die Bedingungen genügend konstant zu halten, um immer gleichmäßige Ausbeuten zu erzielen. Viel besser gelang dies beim Eintragen von Magnesiumpulver in zinnhaltige Schwefelsäure²⁾, doch blieb auch hier der eine Nachteil bestehen, daß das erhaltene Zinnwasserstoff-Gas infolge der stets vorhandenen Verunreinigungen des Ma-

¹⁾ F. Paneth u. K. Fürth, B. 52, 2029, 2028 [1919].

²⁾ F. Paneth, A. Johannsen u. M. Matthies, B. 55, 769 [1922].