

1-Keto-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (V).

1 g Naphthyl-buttersäure IV wird bei Zimmertemperatur in 10 ccm 90-proz. Schwefelsäure gelöst. Nach einigen Min. wird die klare, gelbe Lösung mit 2 ccm Wasser verdünnt und 12 Stdn. stehengelassen. Dann wird die etwas dunkler gefärbte Lösung in Wasser gegossen, ausgeäthert und die unumgesetzte Säure IV mit verd. Sodalösung ausgewaschen. Der Äther-Rückstand ergibt nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol und Benzin 600—700 mg reines Keton, Schmp. 108^o.

3.893, 3.771 mg Sbst.: 11.435, 11.075 mg CO₂, 2.435, 2.320 mg H₂O.

C₁₆H₁₆O₂. Ber. C 79.96, H 6.72.
Gef. „ 80.11, 80.10, „ 7.00, 6.88.

1-Keto-2-methyl-7-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (VI).

700 mg Keton V werden in 10 ccm Eisessig gelöst, mit 15 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach 5 Stdn. wird das Oxyketon mit Wasser gefällt und abfiltriert. Es wird in verd. Natronlauge gelöst, die gelbe, grün fluorescierende Lösung ausgeäthert und angesäuert. Nach Umlösen aus verd. Methanol erhält man etwa 500 mg reines Oxyketon in feinen Blättchen.

28.82 mg Sbst.: 84.60 mg CO₂, 16.10 mg H₂O.

C₁₅H₁₄O₂. Ber. C 79.61, H 6.24. Gef. C 80.07, H 6.25.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der I.-G. Farbenindustrie A.-G. für die bereitwillige Förderung unserer Arbeiten.

33. L. Birckenbach und J. Goubeau: Über das Jodrhodan und seine Addition an ungesättigte Fettsäuren. (Bemerkung zur Abhandlung von H. P. Kaufmann und H. Grosse Oetringhaus¹⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 15. Dezember 1936.)

Durch die Arbeit von H. P. Kaufmann und H. Grosse Oetringhaus kann der Eindruck erweckt werden, als sei von ihnen zum erstenmal ein Hinweis auf die Existenz des Jodrhodans in Lösungen erbracht worden, insbesondere durch dessen Anlagerung an ungesättigte Verbindungen, denn sie schreiben: . . . „es harpte die Frage, ob eine Verbindung zwischen Jod und Rhodan existiert, der experimentellen Klärung“ und „einen endgültigen Beweis für die Existenz des Jodrhodans erbrachte aber die Isolierung der durch Einwirkung auf ungesättigte Verbindungen entstehenden Jodrhodanide.“ In Wirklichkeit haben wir grundlegend im Rahmen unserer Untersuchungen über die Umsetzung von Silbersalzen mit Jod bereits vor Jahren den experimentellen Beweis für die Bildung von Jodrhodan bei der Einwirkung von Jod auf Silberrhodanid erbracht²⁾ und zwar auf demselben Weg wie Kaufmann und Grosse Oetringhaus durch dessen Anlagerung an olefinische Doppelbindungen (Cyclohexen) und die Isolierung von 1-Jod-2-rhodan-cyclohexan. Außerdem erhärteten wir für analoge Silbersalze unseren Befund durch reaktionskinetische Messungen³⁾.

¹⁾ B. **69**, 2670 [1936].

²⁾ Birckenbach, Goubeau u. Berninger, B. **65**, 1344 [1932].

³⁾ Birckenbach, Goubeau u. Krall, B. **69**, 476 [1936].