

peratur erhitzt; dann wurde mit viel Äther verdünnt, vom Kupfer filtriert, bis zur völligen Entfernung des Chinolins mit 5-proz. HCl ausgeschüttelt, der Äther getrocknet, filtriert und abgedampft. Der Rückstand wurde mit Aceton in ein Röhrchen gespült und bei 180—200° Luftbad-Temperatur und 0.001 mm Druck sublimiert. Nach Resublimation im Hochvakuum wurde in Aceton gelöst, eingeeengt, mit heißem Methylalkohol versetzt und nach dem Erkalten abgesaugt (1.37 g). Schmp. 178.5—180°.

4.076 mg Sbst.: 10.220 mg CO₂, 2.125 mg H₂O.

C₁₄H₁₄O₄. Ber. C 68.25, H 5.73. Gef. C 68.38, H 5.83.

152. Ernst Späth und Otto Pesta: Über pflanzliche Fischgifte, III. Mittel.: Konstitution des Osthols (aus *Imperatoria Ostruthium*).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 11. April 1933.)

Die Untersuchung der als Fisch- und Insekten-Gifte charakterisierten Inhaltsstoffe einer Reihe von Pflanzen wurde vor einiger Zeit an verschiedenen Stellen in Angriff genommen. Auch aus dem hiesigen Laboratorium wurde vor etwa 2 Jahren eine Arbeit über die Konstitution von Peucedanin und Oreoselon veröffentlicht¹⁾, von denen das erstere einen für Fische giftigen Bitterstoff vorstellt. Im Zusammenhang mit dieser Publikation hatten wir uns vor ungefähr 3 Jahren der Bearbeitung der Inhaltsstoffe der Meisterwurz (*Imperatoria Ostruthium*) zugewandt, denen gleichfalls Fischgift-Charakter zukommt²⁾.

In der vorliegenden Abhandlung beschäftigen wir uns mit der Konstitution des Osthols, das seinerzeit von Herzog und Krohn³⁾ bearbeitet worden ist. Diese Autoren fanden die Zusammensetzung C₁₅H₁₆O₃, bestimmten eine Methoxylgruppe und schlossen aus der Bildung eines Chlorwasserstoff-Additionsproduktes auf das Vorhandensein einer reaktionsfähigen Doppelbindung. Auf Grund des Verhaltens von Osthol gegenüber Alkalien schrieben sie diesem Stoffe Lacton-Charakter zu, wodurch die Bindungsart der drei Sauerstoff-Atome festgelegt erscheint. Vor ungefähr einem Jahre erschien eine Arbeit von Butenandt und Marten⁴⁾, in der mehrere neue Ergebnisse hinsichtlich der Konstitution des Osthols erzielt werden konnten. Sie bestätigten die Resultate von Herzog und Krohn, fanden, daß durch katalytisch angeregten Wasserstoff eine aliphatische Doppelbindung abgesättigt werden kann, nahmen aber aus vorwiegend spekulativen Gründen das Vorhandensein einer zweiten aliphatischen Doppelbindung und eines Benzolkernes an. Die Oxydation des Osthols mit Chromtrioxyd in Eisessig lieferte einerseits Aceton, andererseits eine Säure C₁₂H₁₀O₃.

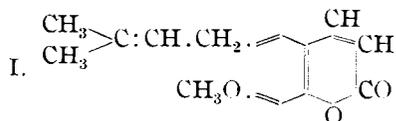
¹⁾ E. Späth, K. Klager, C. Schlösser, B. **64**, 2203 [1931].

²⁾ G. Trier, Chemie d. Pflanzenstoffe, Berlin 1924, S. 516.

³⁾ J. Herzog, D. Krohn, Arch. Pharmaz. **247**, 553 [1909].

⁴⁾ A. Butenandt, A. Marten, A. **495**, 187 [1932].

welche die genannten Autoren als Ostholsäure bezeichneten. Sie stellten fest, daß die Ostholsäure nicht mehr katalytisch hydrierbar ist. Da Butenandt und Marten bei der katalytischen Hydrierung des Osthols in alkalischer Lösung eine Oxy-säure $C_{15}H_{20}O_4$ erhielten, die durch Aufnahme von Wasser und 2 Atomen Wasserstoff aus dem Osthol gebildet wurde und keine Neigung zeigte, den Lacton-Ring zurückzubilden, nahmen sie das Vorhandensein eines Cumarin-Ringes an und stellten für das Osthol, in Anlehnung an die Abhandlung von Späth, Klager und Schlösser¹⁾ über die Konstitution von Peucedanin, die Formel I zur Diskussion. Zu dieser Formulierung des Osthols fehlte der experimentelle Beweis für das Vorhandensein eines Benzolkerns, die gegenseitige Lage der an den Kern gebundenen 2 Sauerstoffatome, die Lage des Lacton-Ringes zu den übrigen Substituenten des Kerns und ebenso die Stellung der aliphatischen Seitenkette. Die im folgenden beschriebenen experimentellen Ergebnisse führten zu einer eindeutig bewiesenen Strukturformel des Osthols.



Zunächst konnten wir die Angaben der früheren Bearbeiter über Bruttoformel, Methoxylgehalt und Lacton-Charakter des Naturstoffes vollauf bestätigen. Die Zerewitinoff-Bestimmung fiel negativ aus; dies steht mit den übrigen Befunden in bester Übereinstimmung. Einen wertvollen Einblick in den Aufbau des Osthols gewährte die Oxydation dieser Verbindung mit Kaliumpermanganat in Aceton. Es gelang nämlich, aus dem Gemisch der Abbausäuren durch mehrfache Sublimation im Hochvakuum einen Stoff zu fassen, der bei $154-155^{\circ}$ schmolz und sich durch den Misch-Schmelzpunkt und die Analyse als 2-Oxy-4-methoxy-benzoesäure⁵⁾ erwies. Damit war das Vorhandensein eines Benzolkerns mit einer Hydroxyl- und einer dazu *m*-ständigen Methoxylgruppe bewiesen. In Stellung 1 mußte eine Seitenkette angeordnet sein; eine weitere Carboxylgruppe, welche der Stellung der zweiten Seitenkette des Osthols entsprochen hätte, war offenbar bei der Hochvakuum-Sublimation abgesprengt worden.

Butenandt und Marten geben an, daß eine der beiden aliphatischen Doppelbindungen durch katalytisch erregten Wasserstoff nicht hydrierbar ist. Im Gegensatz zu dieser Angabe waren wir imstande, durch Hydrierung von Osthol in Eisessig bei Gegenwart von Palladium-Tierkohle leicht die Aufnahme von 4 Wasserstoff-Atomen zu erzielen. Immerhin zeigte dieses Ergebnis, daß die Annahme Butenandts zu Recht besteht, daß im Osthol zwei aliphatische Doppelbindungen vorhanden sind. Das Tetrahydroosthol war ein farbloses, im Hochvakuum unzersetzt destillierbares Öl; es löste sich in 20-proz. wäßriger Natronlauge beim Erhitzen nicht sofort, wohl aber bei länger dauernder Einwirkung. Die Oxydation von Tetrahydroosthol lieferte 2 bemerkenswerte Abbauprodukte: Bei 3-tägigem Stehen mit konz. Salpetersäure entstand Bernsteinsäure; daneben trat Fettsäuregeruch auf. Die Einwirkung von H_2O_2 auf die alkalisch-wäßrige Lösung von Tetrahydroosthol ergab in ausgezeichneter Ausbeute eine aliphatische Monocarbonsäure, die in Form ihres bei $144-145^{\circ}$ schmelzenden Phenylhydrazides

⁵⁾ St. v. Kostanecki, J. Tambor, B. 28, 2309 [1895].

als Methyl-(4)-pentansäure-(1) (Isocaprinsäure) erkannt werden konnte. Das Auftreten von Bernsteinsäure ist durch die Oxydation des Komplexes $-\text{C}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}-$ der Lactongruppe zu erklären; wir haben das gleiche Verhalten bei der Oxydation des Dihydro-oreoselons mit Salpetersäure beobachtet¹⁾. Noch wichtigere Schlüsse erlaubte uns die Identifizierung der Isocaprinsäure; da die Carboxylgruppe derselben von einem Kohlenstoff-Atom des Benzolkerns stammen muß, ist damit sichergestellt, daß die aliphatische Seitenkette des Osthols 5 Kohlenstoffatome in Form des Isoamylen-Restes enthält. Die Lage der Doppelbindung ergab sich aus der Oxydation mit Chromtrioxyd, bei der wir ebenso wie Butenandt und Marten Aceton auffanden, das wir durch die Bildung seines Kondensationsproduktes mit Benzaldehyd⁶⁾ identifizierten. Soweit waren unsere Ergebnisse in Übereinstimmung mit denen von Butenandt und Marten und bewiesen die Richtigkeit der Spekulationen dieser beiden Forscher.

Zu lösen blieb noch die Frage der Stellung der verzweigten Seitenkette am Benzolkern; wir konnten sie eindeutig beantworten. Als Ausgangsmaterial verwendeten wir die von Butenandt und Marten aufgefundene Ostholsäure, die durch Oxydation von Osthol mit Chromtrioxyd erhältlich ist; einen Konstitutions-Beweis für diese Verbindung haben die genannten Forscher nicht erbracht. Die Decarboxylierung der Ostholsäure gelang uns leicht durch Erhitzen mit Naturkupfer C in Chinolin⁷⁾. Dabei entstand unter Abspaltung von CO_2 eine bei $135-137^\circ$ schmelzende Verbindung, die nach der Analyse und den bisherigen Ergebnissen ein Methylmethoxy-cumarin sein mußte; für die Methoxygruppe kamen nur die Stellungen 5 oder 7 in Frage. Um zwischen diesen Möglichkeiten zu entscheiden und den Ort der Methylgruppe zu bestimmen, wurde die Verbindung vom Schmp. $135-137^\circ$ mit Kaliumpermanganat in Aceton oxydiert. Bei der Aufarbeitung des Gemisches der Oxydationsprodukte erhielten wir eine bei $214-215^\circ$ schmelzende Säure, die in allen Eigenschaften mit der von Herzig, Wenzel und Haiser⁸⁾ aus β -Resorcylsäure gewonnenen 2-Oxy-4-methoxy-3-methyl-benzoesäure (IV) übereinstimmte. Die Identität machten wir weiter durch den Schmp. des Methylesters⁹⁾ unserer Säure wahrscheinlich.

Zur Sicherstellung der Konstitution unserer 2-Oxy-4-methoxy-3-methyl-benzoesäure haben wir analog wie Herzig, Wenzel und Haiser diese Verbindung mit Jodwasserstoffsäure verkocht, wobei unter Verseifung der Methoxygruppe und Abspaltung von CO_2 2,6-Dioxy-toluol (V)¹⁰⁾ gebildet wurde. Dieses stand uns durch die Freundlichkeit des Hrn. Koll. F. Henrich¹¹⁾ (Erlangen) zur Verfügung, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken. Die Mischprobe beider Stoffe, sowie ihrer Dibenzoyl-derivate⁸⁾ erwies mit Sicherheit ihre Identität. Die beschriebene Reaktions-

¹⁾ L. Claisen, A. C. Ponder, A. **223**, 143 [1884].

²⁾ A. F. Shepard, N. R. Winslow, J. R. Johnson, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 2083 [1930].

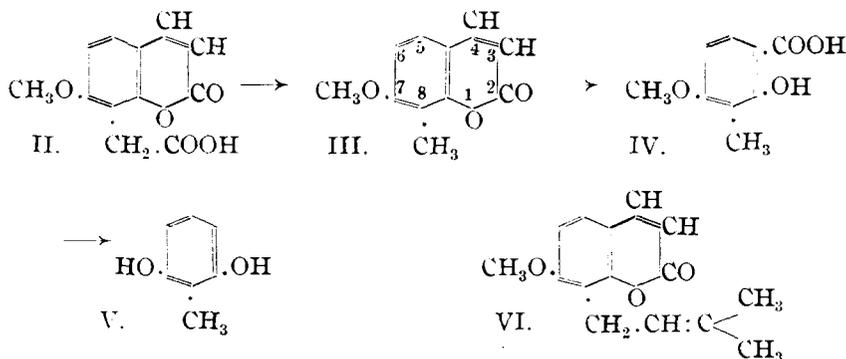
³⁾ J. Herzig, F. Wenzel, F. Haiser, Monatsh. Chem. **24**, 905 [1903].

⁴⁾ A. G. Perkin, Journ. chem. Soc. London **67**, 990, [1895].

⁵⁾ C. Ullmann, B. **17**, 1963 [1884].

⁶⁾ F. Henrich, W. Herold, B. **60**, 2053 [1927].

folge läßt sich nur unter der Annahme der Formel II für die Ostholsäure erläutern, und zwar in folgender Weise:



Dieses Ergebnis beweist, daß die Seitenkette des Osthols in Stellung 8 des Coumarinskelettes angeordnet ist und damit kommt diesem Naturstoff die Konstitutionsformel VI zu.

Die von uns ermittelte Konstitution des Osthols (VI) ist der Formel von Butenandt und Marten (I) recht ähnlich; die Angliederung der Isoamylseitenkette an den Benzolkern erfolgt jedoch nicht, wie diese Forscher annehmen, in Stellung 6, sondern bei 8.

Beschreibung der Versuche.

Oxydation des Osthols.

Die Gewinnung und Reindarstellung des Osthols erfolgte ähnlich wie sie bereits von Herzog und Krohn³⁾ beschrieben wurde. Eine genaue Methode zur Trennung der Inhaltsstoffe der Meisterwurz werden wir vielleicht später mitteilen. Die Verbindung schmolz, entsprechend den Literatur-Angaben, bei 83–84°.

3,622 mg Sbst.: 9,815 mg CO₂, 2,220 mg H₂O (Pregl). — 0,0950 g Sbst.: 0,0979 g AgJ (Zeisel).

C₁₅H₁₆O₃. Ber. C 73,73, H 6,61, OCH₃ 12,71. Gef. C 73,90, H 6,86, OCH₃ 13,61.

1 g Osthol wurde in 30 ccm, gegen Kaliumpermanganat beständigem, Aceton in einer Schliff-Flasche gelöst, bei Zimmer-Temperatur portionenweise die 8 Sauerstoff-Atomen entsprechende Menge feingepulvertes Kaliumpermanganat eingetragen und ständig geschüttelt. Mit der Zugabe der nächsten Portion wurde immer so lange gewartet, bis sich die Lösung entfärbt hatte. Nach Beendigung des Oxydationsvorganges wurde Wasser zugesetzt und der Braunstein durch Einleiten von SO₂ in Lösung gebracht. Dann wurde zur Entfernung des SO₂ und des Acetons im Vakuum bei 50° Bad-Temperatur eingengt, mit verd. Salzsäure versetzt und mit Äther extrahiert. Der Äther-Rückstand wurde mit verd. Ammoniak in Lösung gebracht, die Oxalsäure mit Chlorcalcium gefällt und die wieder angesäuerte Lösung mit Äther extrahiert. Der Äther-Auszug ging bei 120–140° Luftbad-Temperatur im Hochvakuum über. Nach dem Umlösen aus Wasser und neuerlicher Hochvakuum-Sublimation lag der Schmp. bei 154–155°. Das Gemisch mit einem nach v. Kostanecki³⁾ dargestellten Vergleichspräparat des β-Resor-

cylsäure-4-methyläthers, das bei 154.5–155.5° schmolz, zeigte keine Depression des Schmp.

2.958 mg Abbauprod.: 3.15 ccm n_{30}^D -Na₂S₂O₃-Lösng. (Zeisel-Vieböck).
C₈H₈O₄. Ber. OCH₃ 18.45. Gef. OCH₃ 18.35.

Darstellung und Oxydation von Tetrahydro-osthol.

0.5 g Osthol wurden mit 0.3 g 25-proz. Palladium-Tierkohle in Eisessig bei Zimmer-Temperatur hydriert. Es wurden rasch 108 ccm Wasserstoff (21°, 748 mm) aufgenommen; ber. für die Absättigung von 2 Doppelbindungen 100.5 ccm. Die Lösung wurde im Vakuum bei 50–70° Bad-Temperatur eingedampft und der Rückstand bei 0.006 mm und 145–150° Luftbad-Temperatur destilliert. Farbloses Öl (0.491 g). Die Verbindung löste sich in kalter Lauge nicht auf, ging aber bei längerem Kochen damit in Lösung.

3.945 mg Sbst.: 10.475 mg CO₂, 2.890 mg H₂O. — 0.1372 g Sbst.: 0.1322 g AgJ (Zeisel).

C₁₅H₂₀O₃. Ber. C 72.53, H 8.12, OCH₃ 12.50. Gef. C 72.42, H 8.20, OCH₃ 12.73.

0.2 g Tetrahydro-osthol wurden mit 3 ccm Salpetersäure ($d = 1.4$) unter Eis-Kühlung versetzt und im Schlifffkolben 3 Tage bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Dann wurde mit Wasser verdünnt und eingedampft. Dabei war deutlich der Geruch einer flüchtigen Fettsäure bemerkbar. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, mit wenig Ammoniak und CaCl₂ die Oxalsäure gefällt, längere Zeit stehengelassen, klar filtriert und die angesäuerte Lösung mit Äther extrahiert. Der Äther-Rückstand lieferte bei der Sublimation bei 0.003 mm und 140–150° Luftbad-Temperatur weiße Krystalle, die mit 2 ccm Äther gewaschen wurden. Sie schmolzen bei 182° bis 183°; der Misch-Schmp. mit Bernsteinsäure lag bei derselben Temperatur. Ausbeute 0.043 g.

Die Wasserstoffsuperoxyd-Oxydation wurde in folgender Weise durchgeführt: 0.5 g Tetrahydro-osthol wurden mit 25 ccm 5-proz. wäßriger KOH auf dem Wasserbade in Lösung gebracht. Nach dem Erkalten wurden 12 ccm 10-proz. H₂O₂ zugefügt und über Nacht bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Dann wurde 5–6 Stdn. auf 60–80° erwärmt, um das überschüssige H₂O₂ zu zerstören, mit HCl angesäuert und 30 ccm der Lösung abdestilliert. Der Destillations-Rückstand wurde nochmals alkalisch gemacht und neuerlich mit 12 ccm 10-proz. H₂O₂ oxydiert. Das Oxydationsprodukt wurde wieder durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen, die Dampf-Destillate vereinigt, mit NaCl gesättigt und mit wenig Äther extrahiert. Bei 12 mm destillierte die Fettsäure bei 110° Luftbad-Temperatur über (0.179 g). Die ganze Menge wurde mit 0.2 g Phenyl-hydrazin 2½ Stdn. auf 120° erhitzt, das überschüssige Phenyl-hydrazin bei 1 mm und 90–100° Luftbad-Temperatur abgetrennt und das Phenyl-hydrazid selbst bei 130–150° Luftbad-Temperatur im Hochvakuum übergetrieben. Das krystallisierte Sublimationsprodukt zeigte nach dem Waschen mit niedrig siedendem Petroläther und Umlösen aus Chloroform-Petroläther den Schmp. 140.5–141.5°. Eine Mischprobe mit dem Phenylhydrazid der synthetischen Isocaprönsäure zeigte keine Depression.

3.734 mg Sbst.: 9.590 mg CO₂, 2.910 mg H₂O. — 5.130 mg Sbst.: 0.613 ccm N (19°, 748 mm).

C₁₂H₁₈ON₂. Ber. C 69.85, H 8.80, N 13.59. Gef. C 70.04, H 8.72, N 13.75.

Chromsäure-Oxydation von Osthol.

Die Oxydation wurde ähnlich den Angaben von Butenandt und Marten⁴⁾ durchgeführt, das Aceton jedoch nach einem anderen Verfahren nachgewiesen. 1 g Osthol wurde in 25 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 1 g CrO₃ in 20 ccm 50-proz. Essigsäure 3 Tage bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Unter Eis-Kochsalz-Kühlung wurde dann mit NaOH alkalisch gemacht. Von dem Reaktionsgemisch wurden nun 5 ccm abdestilliert und in einem Gemisch von 5 ccm Methylalkohol, 4 Tropfen frisch destill. Benzaldehyd und 4 Tropfen 10-proz. NaOH aufgefangen. Es schied sich ein gelber Krystallbrei aus, der nach 12 Stdn. abgesaugt wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol lag der Schmp. bei 112.5 bis 113°. Der Misch-Schmp. mit synthetischem⁶⁾ Dibenzal-aceton gab keine Depression.

Auch die Ostholsäure wurde nach den Angaben von Butenandt und Marten dargestellt. Zur Aufarbeitung wurde die Lösung mit Wasser versetzt und bei 45–50° Bad-Temperatur im Vakuum stark eingeeengt. Die Ostholsäure wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in 5-proz. Sodalösung gelöst, die alkalische Lösung zur Entfernung unveränderter Ausgangsmaterials ausgeäthert und dann angesäuert. Die so gereinigte Ostholsäure (II) wurde in viel siedendem Essigester gelöst, eingeeengt und erkalten gelassen. Die Säure krystallisierte in feinen Nadeln und schmolz nach 2-maligem Umlösen aus Essigester und nach Sublimation im Hochvakuum (210–230° Luftbad-Temperatur) bei 254–255°.

Abbau der Ostholsäure zum 2.6-Dioxy-toluol.

Zur Decarboxylierung wurden 1.244 g Ostholsäure mit 60 ccm Chinolin und 6 g Naturkupfer C (Kahlbaum) 45 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Äther verdünnt, filtriert und mehrmals mit 3-proz. HCl ausgeschüttelt. Die salzsauren Lösungen wurden ausgeäthert und die vereinigten Äther-Lösungen nach dem Trocknen mit NaCl eingedampft. Das zurückbleibende 7-Methoxy-8-methyl-cumarin (III) sublimierte im Hochvakuum bei 140–160° Luftbad-Temperatur und schmolz nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther und Resublimation bei 136–137.5°. Ausbeute 0.54 g.

3.810 mg Sbst.: 9.775 mg CO₂, 1.820 mg H₂O. — 3.428 mg Sbst.: 3.21 ccm n₃₀-Na₂S₂O₃-Lösng. (Zeisel-Vieböck).

C₁₁H₁₀O₃. Ber. C 69.44, H 5.30, OCH₃ 16.31. Gef. C 69.95, H 5.34, OCH₃ 16.13.

0.2 g 7-Methoxy-8-methyl-cumarin wurden in 60 ccm Aceton, das gegen Kaliumpermanganat beständig war, gelöst und die 4 Sauerstoffatomen entsprechende Menge feingepulvertes Kaliumpermanganat portionenweise eingetragen. Zwischendurch wurde auf der Maschine immer bis zur Entfärbung geschüttelt. Der abfiltrierte Braunstein wurde mit 100 ccm 2-proz. heißer Sodalösung gewaschen. Die Sodalösung wurde mit dem Aceton-Abdampfdruckstand vereinigt, einige Zeit erwärmt, klar filtriert und mit Äther von indifferenten Beimengungen befreit. Schließlich wurde angesäuert und die krystallinisch ausfallende Säure in Äther aufgenommen. Die 2-Oxy-4-methoxy-3-methyl-benzoesäure (IV) ging im Hochvakuum bei

140—160° Luftbad-Temperatur über und schmolz unter Gasentwicklung im Vak.-Röhrchen bei 214.5—215.5°. Ausbeute 0.067 g.

3.303 mg Sbst.: 7.185 mg CO₂, 1.695 mg H₂O. — 4.142 mg Sbst.: 4.08 ccm n₃₀^o-Na₂S₂O₃-Lösg. (Zeisel-Vieböck).

C₉H₁₀O₄. Ber. C 59.31, H 5.54, OCH₃ 17.03. Gef. C 59.33, H 5.74, OCH₃ 16.97.

Zur Überführung der 2-Oxy-4-methoxy-3-methyl-benzoessäure in 2.6-Dioxy-toluol wurden 0.05 g der Säure in 8 ccm Jodwasserstoffsäure ($d = 1.7$), die mit Phosphoniumjodid entfärbt worden war, im Schliffkolben 25 Min. unter Zusatz von weiteren kleinen Mengen Phosphoniumjodid erhitzt; so konnte die Bildung von freiem Jod, das für die eingesetzte Substanz bedenklich sein konnte, vermieden werden. Nach dem Erkalten wurde mit etwas Wasser verdünnt, von geringen Mengen Harz abfiltriert und das Filtrat bicarbonat-alkalisch gemacht. Die Lösung wurde mit NaCl gesättigt und mit Äther extrahiert. Der Äther wurde mit NaCl getrocknet, filtriert und abgedampft. Der Rückstand ging bei 1 mm und 120—130° Luftbad-Temperatur über und krystallisierte sogleich: 0.029 g; Schmp. im geschlossenen Röhrchen bei 119—121°. Der Misch-Schmp. mit 2.6-Dioxy-toluol (V) vom Schmp. 117—119° lag bei 119—121°.

3.529 mg Sbst.: 8.770 mg CO₂, 2.085 mg H₂O.

C₇H₈O₂. Ber. C 67.71, H 6.50. Gef. C 67.78, H 6.61.

Auch das Dibenzoylderivat unseres Abbauproduktes und das des 2.6-Dioxy-toluols waren identisch. 0.02 g der Verbindung wurden in einem Schliffkölbchen in 2 ccm 10-proz. KOH gelöst, 0.2 ccm Benzoylchlorid hinzugefügt und kräftig geschüttelt. Nach Zusatz von noch 1 ccm der KOH-Lösung wurde bis zur Ausscheidung von Krystallen weiter geschüttelt, das Reaktionsgemisch ausgeäthert und der Äther-Rückstand bei 210—220° Luftbad-Temperatur im Hochvakuum destilliert. Nach dem Umlösen aus Methylalkohol-Wasser und neuerlichem Destillieren im Hochvakuum lag der Schmp. bei 106—107.5°; die Mischung mit dem Dibenzoylderivat des synthetischen 2.6-Dioxy-toluols (Schmp. 106—108°) schmolz bei 106—108°.

3.694 mg Abbauprod.: 10.265 mg CO₂, 1.650 mg H₂O.

C₂₁H₁₆O₄. Ber. C 75.87, H 4.86. Gef. C 75.79, H 5.00.

153. E. Zintl und A. Harder: Notiz über Nitrosylnatrium.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 12. April 1933.)

P. Harteck¹⁾ stellte kürzlich fest, daß aus Stickoxyd und atomarem Wasserstoff HNO bzw. [HNO]_x entsteht, das bei Zimmer-Temperatur teils untersalpetrige Säure und Nitramid liefert, zum Teil in Stickoxydul und Wasser zerfällt. Wir fanden gelegentlich, daß Stickoxyd mit Natrium in flüssigem Ammoniak ein weißes Salz [NaNO]_x bildet, das mit Natriumhyponitrit nicht identisch ist.

A. Joannis²⁾ hat die Natriumverbindung erstmals dargestellt und als Hyponitrit beschrieben, weil sich aus der wäßrigen Lösung Salze der untersalpetrigen Säure gewinnen lassen. Das entsprechende Kaliumsalz löst sich nach Joannis unter lebhafter Entwicklung von Stickoxydul in

¹⁾ B. 66, 423 [1933].

²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 118, 713 [1894]; Ann. Chim. Phys. [8] 7, 96 [1906].