

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].

Wasser, nach E. Weitz und W. Vollmer³⁾ trifft dies auch für die Natriumverbindung zu.

Wir leiteten sorgfältig gereinigtes Stickoxyd bei -50° in eine filtrierte, absolut-ammoniakalische Natriumlösung bis zur Verschwindung der Blaufärbung ein. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der rein weiße, feinpulvrige Rückstand an der Pumpe von anhaftendem Ammoniak befreit und unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit weiter verarbeitet.

Analyse: Verschmelzen mit $K_2Cr_2O_7$, volumetrische Bestimmung des Stickstoffs⁴⁾. 0.3695 g Sbst.: 88.2 ccm N (20.5°, 732 mm). — 0.2416 g Sbst.: 57.6 ccm N (21.0°, 736 mm). — Auflösen in Wasser, Abrauchen mit Schwefelsäure und Ammoniumsulfat. 0.8845 g Sbst.: 1.1902 g Na_2SO_4 . — 1.0780 g Sbst.: 1.4476 g Na_2SO_4 .

$[NaNO]_{II}$. Ber. N 26.41, Na 43.39. Gef. N 26.50, 26.56, Na 43.57, 43.48.

Extraktionsversuche ergaben, daß das Salz im flüssigen Ammoniak praktisch unlöslich ist. In Wasser löst sich die Verbindung unter lebhafter Entwicklung von Stickoxydul; die Lösung enthält freies Alkali und Hyponitrit. Auch bei vorsichtig geleiteter Umsetzung mit Eiswasser geht immer ein beträchtlicher Teil des Stickstoffs in Stickoxydul über. Wasserfreies, feinpulvriges Natriumhyponitrit⁵⁾ löst sich unter gleichen Bedingungen ohne Gasentwicklung in Wasser; erst in der Lösung findet der von F. Raschig⁶⁾ untersuchte und verhältnismäßig langsame Zerfall des Hyponitrits unter Bildung von Stickoxydul statt.

Debye-Scherrer-Aufnahmen⁷⁾ von wasserfreiem Natriumhyponitrit und von Nitrosylnatrium ergaben ganz verschiedene Bilder. Beide Filme wiesen viele Interferenzen auf, die nicht in einfacher Weise indiziert werden konnten. Das äußerst feinpulvrige Nitrosylnatrium lieferte verbreiterte und unscharfe Linien, die sich aber nach Lage und Intensität leicht von den Interferenzen des Hyponitrits unterscheiden ließen.

In der aus Nitrosylnatrium und Wasser entstehenden Lösung konnten wir mit Lunges Reagens stets geringe Mengen von salpetriger Säure nachweisen. Erschöpfende Extraktion des Nitrosylnatriums mit flüssigem Ammoniak ($NaNO_2$ ist leicht löslich in NH_3) brachte die Reaktion nicht zum Verschwinden. In frisch bereiteten oder gealterten Lösungen von Natriumhyponitrit ließ sich dagegen kein Nitrit erkennen. Eine reduzierende Wirkung der Lösung des Nitrosylnatriums auf Fehlingsche Lösung, Quecksilberoxyd oder ammoniakalische Silberlösung war nicht mit Sicherheit nachzuweisen. Wenn Nitrosylnatrium mit Wasser außer Stickoxydul und Hypo-nitrit noch andere Stickstoffverbindungen liefert, so entstehen sie nur in untergeordneter Menge.

Nitrosylnatrium reagiert nicht mit einer Lösung von Ammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak. Trockne ätherische Salzsäure zersetzt unter lebhafter Entwicklung von Stickoxydul. Mit Benzaldehyd entsteht keine Hydroxamsäure.

Möglicherweise handelt es sich um ein Nitroso-hydroxylamin-natrium, jedoch dürften Betrachtungen über die Konstitution vorläufig müßig sein.

³⁾ B. 57, 1015 [1924]. ⁴⁾ vergl. B. 61, 189 [1928].

⁵⁾ Dargestellt durch Entwässerung des Hydrats im Vakuum bei Zimmer-Temperatur, vergl. Ztschr. anorgan. Chem. 198, 88 [1931].

⁶⁾ Schwefel- und Stickstoffstudien, Leipzig-Berlin 1924, S. 96.

⁷⁾ Röntgenographische Untersuchung luft-empfindlicher Stoffe: Ztschr. physikal. Chem. (A) 154, 92 [1931].