

wurden die entstandenen Krystalle abgesaugt, mit 50-proz. Methylalkohol gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 112–113<sup>0</sup>, keine Depression mit Dibenzal-aceton.

#### Umwandlung von Iso-imperatorin in Oxy-peucedanin.

0.20 g Iso-imperatorin wurden in 2 ccm Chloroform gelöst und mit 0.112 g Benzopersäure in 2.5 ccm Chloroform (10% Überschub) unter Eiskühlung versetzt. Da nach 24-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur die Benzopersäure noch nicht völlig verbraucht worden war, wurde die Lösung noch 1 Tag sich selbst überlassen. Dann wurde mit 25 ccm Äther verdünnt, mit Kaliumbicarbonat-Lösung ausgeschüttelt, die Äther-Schicht mit NaCl getrocknet, filtriert, eingedampft und der Rückstand durch Anreiben mit Äther zur Krystallisation gebracht. Schmp. 141–142<sup>0</sup>; die Mischprobe mit natürlichem Oxy-peucedanin (142–143<sup>0</sup>) lag bei 141–143<sup>0</sup>.

### 242. Ernst Späth und Alfred Freiherr von Christiani: Über pflanzliche Fischgifte, VII. Mitteil.: Die Konstitution des Ostruthols (aus Imperatoria Ostruthium).

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

(Eingegangen am 10. Juli 1933.)

Die ersten Forscher, welche aus der Meisterwurz (*Imperatoria Ostruthium*) das Ostruthol gewannen, waren Herzog und Krohn<sup>1)</sup>. Sie erhielten aus den Mutterlaugen der Oxy-peucedanin-Fraktion etwa 0.3% Ostruthol, das sie als eine bei 134–134.5<sup>0</sup> schmelzende Verbindung beschrieben. Die Analyse führte zu der einfachsten Formel C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O; auf Grund von Molekelgewichts-Bestimmungen nach der Beckmannschen Methode in Benzol und Methylalkohol entschieden sie sich für die Bruttoformel C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>. Das Verhalten des Ostruthols gegenüber Alkalien, sowie bei der Titration zeigte ihnen, daß das Ostruthol gleich dem Oxy-peucedanin und dem Osthol Lacton-Charakter besitzt. Eine Methoxylgruppe war im Ostruthol nicht enthalten.

Wir erhielten das Ostruthol nach einem neuen Aufarbeitungs-Verfahren, das wir später zu veröffentlichen gedenken. Das Präparat wurde im Hochvakuum sorgfältig getrocknet, schmolz bei 136–137<sup>0</sup> und gab bei der Analyse Werte, welche den von Herzog und Krohn gefundenen sehr nahe kamen. Wir haben aber durch Versuche, die unten beschrieben werden, zeigen können, daß die Bruttoformel des Ostruthols C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub> ist. Ostruthol ist optisch aktiv.

Bei kurzem Ausschütteln einer ätherischen Lösung des Ostruthols mit 1-proz. Natronlauge geht es nicht in die wäßrige Phase; weder mit CO<sub>2</sub>, noch beim Ansäuern mit HCl tritt eine Abscheidung ein. Damit ist wahrscheinlich gemacht, daß der Naturstoff weder ein Phenol, noch eine Säure ist. Wird dagegen Ostruthol in methylalkohol. Kalilauge 1/2 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, die klare Lösung im Vakuum von Methylalkohol befreit und mit Wasser aufgenommen, so tritt bei längerem Ein-

<sup>1)</sup> J. Herzog u. D. Krohn, Arch. Pharmaz. **247**, 553 [1909].

leiten von  $\text{CO}_2$  ein Niederschlag auf, der durch wäßrige Kalilauge in der Kälte bei kürzerer Einwirkung nicht gelöst wird, wohl aber beim Erhitzen in Lösung geht. Dieses Verhalten deutet auf den auch von Herzog und Krohn angenommenen Lacton-Charakter hin.

Wenn man Ostruthol mit alkohol. Kalilauge kocht, den Methylalkohol auf dem Wasserbade vertreibt, in Wasser aufnimmt und die Lösung nach dem Ansäuern mit Äther extrahiert, so erhält man bei sehr vorsichtiger Vakuum-Destillation eine leicht flüchtige, bei  $43^\circ$  schmelzende Verbindung, die wir durch die Analyse und die Mischprobe als Angelicasäure erkennen konnten. Zur Sicherstellung dieses Befundes wurde die Verbindung hydriert, in das Phenyl-hydrazid verwandelt und dieses durch den Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt als das der Äthyl-methyl-essigsäure identifiziert.

Das zweite Spaltstück ging im Hochvakuum erst bei wesentlich höherer Temperatur über; es besaß  $[\alpha]_D = +18.9^\circ$  (in Aceton) und schmolz nach wiederholtem Umlösen bei  $131^\circ$ . Die Analyse gab Werte, welche auf die Formel  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$  (oder  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6$ ) hinviesen. Aus dem bei quantitativer Durchführung dieses Versuches auftretenden Gewichtsverlust ergab sich unter Berücksichtigung des Molekelgewichtes der Angelicasäure für die Verbindung vom Schmp.  $131^\circ$  das Molekelgewicht von rund 300, so daß die Zusammensetzung  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6$  erwiesen ist; das Ostruthol ist der Angelicasäure-ester dieses Stoffes und muß der Formel  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_7$  entsprechen; die von Herzog und Krohn angegebene Formel  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_8$  muß dagegen abgelehnt werden.

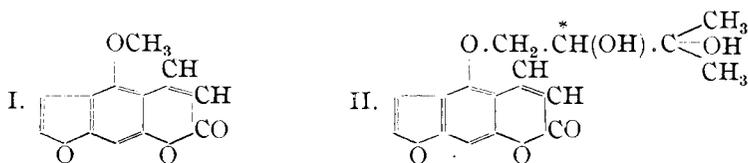
Für die Konstitutions-Ermittlung war zunächst die Funktion der Sauerstoffatome von Wichtigkeit. Die Lacton- und die Ester-Gruppe enthalten je 2 Sauerstoffatome; über die Anordnung der restlichen 3 Sauerstoffe gaben uns folgende Befunde Aufschluß: Bei der Oxydation des Ostruthols mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalisch-wäßriger Lösung erhielten wir wie bei anderen Fischgiften<sup>2)</sup> Furan-2.3-dicarbonsäure; damit ist das Vorhandensein eines Furan-Ringes bewiesen und ein weiteres Sauerstoffatom in seiner Bindung erkannt. Schließlich ergab die Einwirkung von Essigsäure-anhydrid ein Monoacetyl-ostruthol, womit das Vorliegen eines alkoholischen Hydroxyls angezeigt wird. Über die Funktion des siebenten Sauerstoffatoms ließ sich vermuten, daß es in äther-artiger Bindung (jedoch nicht als Methoxylgruppe<sup>1)</sup>) angeordnet sei.

Bei der katalytischen Hydrierung in Eisessig nahm das Ostruthol glatt die 3 Doppelbindungen entsprechende Menge Wasserstoff auf und lieferte in guter Ausbeute ein bei  $139-140^\circ$  schmelzendes Hydrierungsprodukt; während Ostruthol von Salpetersäure völlig zerstört wurde, ergab die Salpetersäure-Oxydation des Hydrierungsproduktes Bernsteinsäure. Wir konnten daraus, wie bei anderen Inhaltsstoffen der Meisterwurz<sup>2)</sup>, den Schluß ziehen, daß der Lacton-Ring des Ostruthols Cumarin-Struktur aufweist.

Wir haben ferner die Oxydation des Ostruthols mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung durchgeführt und fanden dabei als einziges faßbares Produkt  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure, die durch Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt identifiziert wurde.

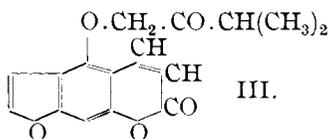
<sup>2)</sup> Literatur s. die beiden voranstehenden Arbeiten.

Alle diese Abbau-Resultate zeigten, daß der im Ostruthol neben der in Ester-Form gebundenen Angelicasäure vorhandene Rest, der in dem Abbau-Körper  $C_{16}H_{16}O_6$  vom Schmp.  $131^0$  gefaßt werden kann, ein Cumarin-Skelett, einen Furan-Ring und eine alkohol. Hydroxylgruppe enthält, sowie eine Gruppierung, die bei der Oxydation zur Entstehung von  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure Anlaß geben kann. Um über die Bindungsart des von den bisherigen Abbau-Reaktionen nicht erfaßten Sauerstoffatoms, sowie über den weiteren Aufbau des Ostruthols Aufschluß zu erlangen, wurde die Einwirkung von Eisessig, der mit einer geringen Menge Schwefelsäure versetzt war, auf Ostruthol untersucht. Das Rohprodukt dieser Umsetzung gab bei der Methylierung mit Diazo-methan eine Verbindung, die sich durch den Schmelzpunkt, sowie durch die Mischprobe als Bergapten (I) identifizieren ließ. Damit war eine nahe Verwandtschaft des Ostruthols



mit anderen Inhaltsstoffen der Meisterwurz klargelegt, und es wurde insbesondere durch die Bruttoformeln und die Schmelzpunkte wahrscheinlich, daß die aus Ostruthol dargestellte Verbindung  $C_{16}H_{16}O_6$  vom Schmp.  $131^0$  mit dem Oxy-peucedanin-Hydrat (Schmp.  $133-134^0$ ) identisch ist, dessen Konstitution kürzlich von Späth und Klager zu II angegeben und bewiesen worden ist<sup>3)</sup>. Die beiden Stoffe stimmten in allen Eigenschaften weitgehend überein; da aber Oxy-peucedanin, aus dem das Oxy-peucedanin-Hydrat gewonnen wird, keine optische Aktivität zeigt<sup>3)</sup>, während die aus Ostruthol durch alkalische Spaltung gebildete Verbindung optisch aktiv ist, haben wir die Drehung des Oxy-peucedanin-Hydrates geprüft; es war, wie zu erwarten, optisch inaktiv, gab aber im Gemisch mit dem optisch aktiven Produkt keine Schmelzpunkts-Depression.

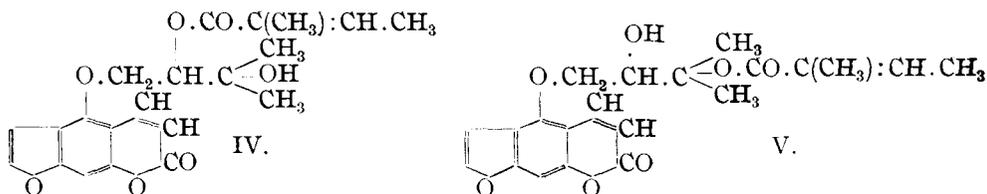
Da somit eine eindeutige Lösung dieser Frage auf direktem Wege nicht erzielt werden konnte, wurde die bei  $131^0$  schmelzende Verbindung mit Phosphorpenoxyd in Toluol erhitzt. Dabei entstand eine bei  $147-148^0$  schmelzende Verbindung, die optisch inaktiv war, und die, wenn dem Abbauprodukt des Ostruthols die Formel des (+)-Oxy-peucedanin-Hydrates wirklich zukommt, mit dem Iso-oxypeucedanin (III) identisch sein mußte. Da das Iso-oxypeucedanin kein asymmetrisches Kohlenstoffatom in der Molekel besitzt, war die bei den Oxy-peucedanin-Hydraten vorhandene Schwierigkeit beseitigt. Tatsächlich konnte nun durch eine völlig einwandfreie Mischprobe der erhaltenen Isoverbindungen die durch die bisherigen Ergebnisse nahegelegte Struktur-Identität der Verbindung vom Schmp.  $131^0$  mit dem Oxy-peucedanin-Hydrat sichergestellt werden.



Da das Ostruthol der Angelicasäure-ester der bei  $131^0$  schmelzenden Verbindung II ist,

<sup>3)</sup> E. Späth u. K. Klager, B. 66, 914 [1933].

kommen für den Naturstoff nur die beiden Formeln IV und V in Betracht. Wir geben der Formel IV den Vorzug, da bekanntlich die Veresterung sekundärer Hydroxylgruppen weit leichter vor sich geht als die tertiärer Hydroxyle. Dazu kommt noch, daß Ester tertiärer Alkohole bei höherer



Temperatur in der Regel unter Abspaltung einer Molekel Säure in Verbindungen mit olefinischer Doppelbindung übergehen. Ostruthol ließ sich aber, wie wir feststellen konnten, ohne merkliche Veränderung im Hochvakuum destillieren. Diese Umstände führten uns dazu, die Formel V für das Ostruthol abzulehnen, während sie mit Formel IV in gutem Einklang stehen.

Es ist sehr bemerkenswert, daß das Ostruthol der Angelicasäure-ester des optisch aktiven Oxy-peucedanin-Hydrates ist, während sich das in der gleichen Pflanze vorkommende Oxy-peucedanin als das dem optisch inaktiven Oxy-peucedanin-Hydrat entsprechende Äthylenoxyd erwiesen hat<sup>3</sup>).

### Beschreibung der Versuche.

#### Ostruthol.

Das Präparat wurde durch mehrmaliges Umlösen aus Benzol gereinigt und schmolz bei 136–137°. Es destillierte bei 0.015 mm Druck und 225° Außentemperatur und schmolz dann für sich oder im Gemisch mit undestilliertem Ostruthol bei 136–137°.

4.129 mg Sbst.: 9.880 mg CO<sub>2</sub>, 2.155 mg H<sub>2</sub>O. — 4.109 mg Sbst.: 9.840 mg CO<sub>2</sub>, 2.145 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 65.25, H 5.74.  
Gef. „ 65.26, 65.31, „ 5.84, 5.84.

0.0348 g Sbst. in 0.2579 g Pyridin,  $d = 1.016$ , 1-dm-Rohr:  $\alpha_D^{15} = -2.2^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{15} = -18.3^\circ$ . — 0.5861 g Sbst. auf 10 ccm mit Aceton verdünnt, 1-dm-Rohr:  $\alpha_D^{20} = +0.49^\circ$ , daraus  $[\alpha]_D^{20} = +8.36^\circ$ .

Oxydation von hydriertem Ostruthol mit Salpetersäure: 0.5 g Ostruthol wurden bei Gegenwart von 0.25 g 20-proz. Pd-Tierkohle in Eisessig hydriert. Nach Aufnahme von 97 ccm Wasserstoff (22°, 750 mm), welche 3 Doppelbindungen entsprechen, wurde der Katalysator abfiltriert, die Lösung im Vakuum eingedampft und der krystallisierende Rückstand aus Äther umgelöst. Schmp. 139–140°.

0.5 g des krystallisierten Hydrierungsproduktes wurden mit 10 ccm Salpetersäure ( $d = 1.4$ ) übergossen, nach 24 Stdn. mit 15 ccm Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde in Ammoniak gelöst, mit CaCl<sub>2</sub>-Lösung die Oxalsäure gefällt, das Filtrat mit HCl angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Äther-Rückstand wurde bei 0.05 mm und 140–160° Außentemperatur destilliert und schmolz nach

dem Umlösen aus Äther bei 183—184°. Die Mischprobe mit Bernsteinsäure (Schmp. 183—185°) ergab keine Depression.

Oxydation von Ostruthol mit Wasserstoffsuperoxyd: 0.5 g Ostruthol wurden unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit 40 ccm 5-proz. methylalkohol. Kalilauge gelöst. Nach dem Vertreiben des Alkohols im Vakuum wurde in der Kälte mit 30 ccm 5-proz. Wasserstoffsuperoxyd-Lösung versetzt und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde der Überschuß des Wasserstoffsuperoxyds auf dem Wasserbade zerstört und die Lösung nach dem Ansäuern mit HCl mit Äther extrahiert. Der Äther-Rückstand wurde durch Lösen in verd. Ammoniak und Fällen mit CaCl<sub>2</sub>-Lösung von der gebildeten Oxalsäure befreit, mit HCl angesäuert, mit Äther extrahiert und der Äther-Rückstand mit Diazo-methan methyliert. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand bei 0.1 mm Druck destilliert. Bei 80—110° Außentemperatur ging ein farbloses Öl über, dessen Menge nach nochmaliger Destillation 0.059 g betrug. Zur Verseifung wurde es mit 5 ccm 5-proz. methylalkohol. KOH versetzt und bei Zimmer-Temperatur über Nacht stehen gelassen. Dann wurde der Alkohol im Vakuum vertrieben, die Lösung mit etwas Wasser verdünnt, mit HCl angesäuert und mit Äther extrahiert. Bei 0.025 mm und 185—195° Außentemperatur ging eine farblose, krystalline Verbindung über, die bei 224° schmolz und im Gemisch mit Furan-2.3-dicarbonensäure (Schmp. 224°) keine Depression ergab.

Zur weiteren Identifizierung wurde die Säure mit Diazo-methan in ihren Dimethylester übergeführt. Dieser ging bei 0.1 mm und 100—115° Außentemperatur über und erstarrte sogleich zu farblosen, derben Krystallen. Diese schmolzen für sich und im Gemisch mit Furan-2.3-dicarbonensäure-dimethylester bei 37°.

Kaliumpermanganat-Oxydation des Ostruthols: 0.5 g Ostruthol wurden in 30 ccm 5-proz. NaOH auf dem Wasserbade gelöst und mit Wasser soweit verdünnt, daß eine Lösung von 1% NaOH-Gehalt resultierte. In diese Lösung wurde portionsweise eine 1-proz. Kaliumpermanganat-Lösung eingetragen. Nach Verbrauch von 344 ccm Permanganat-Lösung (etwa 25 Atome Sauerstoff) trat Stabilisierung ein. Durch Einleiten von SO<sub>2</sub> wurde der entstandene Braunstein gelöst; die klare Lösung wurde mit 10 ccm konz. HCl angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Äther-Rückstand wurde in verd. Ammoniak gelöst, mit CaCl<sub>2</sub>-Lösung die Oxalsäure gefällt, das Filtrat mit HCl angesäuert und neuerdings mit wenig Äther extrahiert. Der Äther-Rückstand wurde bei 0.01 mm und 80—90° Außentemperatur destilliert. Es ging ein farbloses Öl über, das alsbald in langen, gut ausgebildeten Nadeln krystallisierte. Aus Petroläther umgelöst, schmolz die Verbindung bei 76° und zeigte im Gemisch mit  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure keine Depression.

Verseifung des Ostruthols zu Angelicasäure und (+)-Oxy-peucedanin-Hydrat: 2.005 g Ostruthol wurden mit einer Lösung von 6 g Ätzkali in 80 ccm Methylalkohol 30 Min. unter Rückfluß gekocht, mit Wasser verdünnt und der Methylalkohol im Vakuum abdestilliert. Dann wurden 12 ccm konz. HCl, mit Wasser vermischt, zugesetzt und die ausgeschiedenen Krystalle nach längerem Stehen abgesaugt. Sie wogen nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 1.412 g (Roh-Schmp. 127—128.5°). Die Mutterlauge wurde mit NaCl gesättigt und mit Äther erschöpfend extrahiert. Der Auszug wurde bei 10 mm und 90—100° Luft-

bad-Temperatur destilliert und ergab 0.353 g einer farblosen Flüssigkeit (Angelicasäure); der Rückstand wog 0.165 g, so daß die Ausbeute an Oxy-peucedanin-Hydrat sich auf 1.577 g erhöht (ber. 1.579 g). Das Oxy-peucedanin-Hydrat zeigte nach mehrmaligem Umlösen aus Äther und aus Methylalkohol-Wasser den Schmp. 131°. Im Gemisch mit *racem.* Oxy-peucedanin-Hydrat (Schmp. 134°) ergab sich keine Depression.

3.772 mg Sbst.: 8.695 mg CO<sub>2</sub>, 1.865 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 63.13, H 5.30. Gef. C 62.87, H 5.53.

0.3067 g Sbst., mit Aceton auf 10 ccm aufgefüllt, 1-dm-Rohr:  $\alpha_D^{21} = +0.58^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{21} = +18.9^\circ$ .

Das aus Oxy-peucedanin hergestellte Oxy-peucedanin-Hydrat war, wie eine Bestimmung zeigte, optisch völlig inaktiv.

Die bei der Vakuum-Destillation erhaltene flüssige Angelicasäure krystallisierte beim Abkühlen in Kohlensäure-Aceton und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus niedrigsiedendem Petroläther und neuerlicher Vakuum-Destillation bei 43°. Im Gemisch mit synthetischer Angelicasäure<sup>4)</sup> zeigte sie keine Schmelzpunkts-Depression.

3.604 mg Sbst.: 7.855 mg CO<sub>2</sub>, 2.520 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 59.96, H 8.06. Gef. C 59.44, H 7.82.

Zur weiteren Identifizierung wurde die aus dem Naturprodukt gewonnene Angelicasäure bei Anwesenheit von Pd-Tierkohle in wäßrig-alkalischer Lösung hydriert. Nach Aufnahme der für eine Doppelbindung berechneten Menge Wasserstoff wurde vom Katalysator abfiltriert, die Lösung mit HCl angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Äther-Rückstand wurde mit der berechneten Menge Phenyl-hydrazin 2 Stdn. auf 120–130° erhitzt und schließlich im Hochvakuum destilliert. Nachdem das überschüssige Phenyl-hydrazin übergegangen war, sublimierte bei 0.015 mm und 160–170° Außentemperatur das Phenyl-hydrazid der Äthyl-methyl-essigsäure über. Es schmolz nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther im Vakuum-Röhrchen bei 103–104°, die Mischprobe mit dem Phenyl-hydrazid der Äthyl-methyl-essigsäure ergab keine Depression.

Acetylierung des Ostruthols mit Essigsäure-anhydrid: 0.5 g Ostruthol wurden mit 13 ccm Essigsäure-anhydrid 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Essigsäure-anhydrids im Vakuum wurde der Rückstand bei 215–220° Außentemperatur und 0.015 mm Druck destilliert. Nach kurzer Zeit trat Krystallisation ein (0.462 g). Nach wiederholtem Umlösen aus Methylalkohol-Wasser (2:1) und schließlich aus Äther lag der Schmp. bei 125°.

3.644 mg Sbst.: 8.595 mg CO<sub>2</sub>, 1.935 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 64.46, H 5.65. Gef. C 64.33, H 5.94.

Umwandlung des (+)-Oxy-peucedanin-Hydrates in Iso-oxy-peucedanin: Wir folgten der Vorschrift von Späth und Klager<sup>3)</sup>. Das aus dem aktiven Oxy-peucedanin-Hydrat (aus Ostruthol) erhaltene Iso-oxy-peucedanin schmolz nach dem Umlösen aus Wasser bei 147–148° und gab mit dem nach Späth und Klager aus inaktivem Oxy-peucedanin-

<sup>4)</sup> W. G. Young, R. T. Dillon u. H. J. Lucas, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2528 [1929]; vergl. E. Blaise u. P. Bagard, Ann. Chim. Phys. [8] **11**, 116 [1907].

Hydrat erhaltenen Iso-oxypeucedanin keine Depression in der Mischprobe. Es war inaktiv.

Umwandlung von Ostruthol in Bergapten: 1.00 g Ostruthol wurde mit einer Mischung von 20 ccm Eisessig und 20 Tropfen konz. Schwefelsäure 30 Min. zum gelinden Sieden erhitzt, dann 200 ccm Essigester zugefügt, mit Wasser und hierauf mit Bicarbonat-Lösung ausgeschüttelt, bis die Essigsäure entfernt war, und der Rückstand der Essigester-Lösung mit Diazo-methan methyliert. Nach 30 Min. wurde eingedampft und der Rückstand bei 0.01 mm und 160–200° Luftbad-Temperatur destilliert (0.50 g). Das teilweise krystallisierte Produkt wurde 2-mal aus Methylalkohol umkrystallisiert und im Hochvakuum destilliert. Schmp. im Vakuum-Röhrchen bei 188–189°, Mischprobe mit Bergapten bei 189–190°.

2.695 mg Sbst.: 2.20 ccm  $n_{30}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösg. (Zeisel-Vieböck).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$ . Ber.  $\text{CH}_3\text{O}$  14.35. Gef.  $\text{CH}_3\text{O}$  14.26.

### 243. Hugo Bauer und Karl Burschkies: Über einige organische Verbindungen des Germaniums (II. Mitteil. 1)).

[Aus d. Chem. Abteil. d. Georg-Speyer-Hauses in Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 7. Juli 1933.)

Monoaryl-germaniumhalogenide vom Typus  $\text{R}.\text{GeHlg}_3$  waren bis vor kurzem unzugänglich. Nachdem ihre Darstellung von verschiedenen Forschern<sup>2)</sup> vergeblich versucht worden war, erreichten R. Schwarz und M. Lewinsohn<sup>3)</sup> die Darstellung des Phenyl-germaniumtrichlorids,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{GeCl}_3$ , durch Erhitzen von Tetraphenylgermanium mit Germaniumtetrachlorid in der Bombe unter ganz bestimmten Bedingungen, während das entsprechende Tribromid nicht erhalten werden konnte. Vor kurzem haben wir eine einfache Methode zur Darstellung von Germaniumtetrahalogeniden beschrieben<sup>4)</sup>, die durch Erhitzen von Germaniumdioxid mit überschüssiger konz. Halogenwasserstoffsäure unter Druck leicht die Gewinnung dieser Substanzen gestattet. Die Übertragung dieser Methode auf organische Germaniumverbindungen führte zu dem Erfolg, daß nunmehr auch Monoaryl-germaniumtrihalogenide leicht zugänglich sind.

Erhitzt man die bereits bekannten Aryl-germaniumsäure-anhydride<sup>5)</sup> mit konz. Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- oder Jodwasserstoffsäure in einer Druckflasche auf 100°, so entstehen die gesuchten Aryl-germaniumtrihalogenide leicht und quantitativ:  $(\text{R}.\text{GeO})_2\text{O} + 6 \text{HHlg} = 2 \text{R}.\text{Ge}(\text{Hlg})_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ .

Die Chlor- und Bromverbindungen sind farblose Flüssigkeiten; sie werden an feuchter Luft hydrolytisch zum Anhydrid aufgespalten. Die Jodverbindungen sind, analog dem Germaniumtetrajodid, fest, jedoch nicht, wie dieses, gelb gefärbt, sondern farblos; sie bräunen sich am Licht.

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: H. Bauer u. K. Burschkies, B. **65**, 956 [1932].

<sup>2)</sup> G. T. Morgan u. H. D. K. Drew, Journ. chem. Soc. London **127**, 1760 [1925]; W. Russ, Dissertat., Frankfurt a/M. 1928. <sup>3)</sup> B. **64**, 2352 [1931].

<sup>4)</sup> H. Bauer u. K. Burschkies, B. **66**, 277 [1933].

<sup>5)</sup> D. L. Tabern, W. R. Orndorff u. L. M. Dennis, Journ. chem. Soc. London **127**, 1760 [1925]; H. Bauer u. K. Burschkies, a. a. O.