

darstellen. Man saugt das Salz ab, löst es in etwas heissem Wasser und fügt Ammoniak oder Kali im Ueberschuss hinzu: es scheidet sich ein Krystallbrei aus, der, aus heissem Wasser umkristallisiert, farblose, glänzende Rhomboëder resp. rhombische Täfelchen darstellt. Sie schmelzen bei  $134^{\circ}$  und verpuffen bei stärkerem Erhitzen. Nach den Analysen hat die Substanz die Formel  $C_5H_3N_3O$ , die ebullioskopischen Bestimmungen zu Folge zu verdoppeln ist:

0.1822 g Sbst.: 0.3301 g  $CO_2$ , 0.0461 g  $H_2O$ .

0.1369 g Sbst.: 42.2 ccm N ( $21^{\circ}$ , 755 mm).

$C_{10}H_8N_6O_2$ . Ber. C 49.59, H 2.48, N 34.71.

Gef. » 49.41, » 2.81, » 35.02.

0.4957 g Sbst. in 9 g Benzol:  $\alpha = 0.55^{\circ}$ .

0.4695 g Sbst. in 9.7 g Benzol:  $\alpha = 0.455^{\circ}$ .

$C_{10}H_8N_6O_2$ . Ber. M 242. Gef. M 267, 284.

Das zuvor erwähnte Nitrat der Base bildet derbe Rhomboëder und schmilzt bei  $157^{\circ}$  unter heftigem Aufschäumen; es hat exsiccator-trocken die Formel  $C_{10}H_6N_6O_2 \cdot 2 HNO_3$ .

0.1077 g Sbst.: 29.2 ccm N ( $27^{\circ}$ , 761 mm).

$C_{10}H_8N_6O_5$ . Ber. N 30.43. Gef. N 30.17.

Das Chlorplatinat,  $C_{10}H_8N_6O_2 \cdot H_2PtCl_6$ , fällt aus stark salzsaurer Lösung der Componenten allmählich in orangegelben Nadeln aus, die bei  $250^{\circ}$  noch nicht schmelzen.

0.6067 g Sbst.: 0.1802 g Pt.

$C_{10}H_8N_6O_2PtCl_6$ . Ber. Pt 29.80. Gef. Pt 29.70.

Die Entstehung der Base aus dem Methylpyrimidin lässt sich durch folgende Gleichung geben:



Versuche zur Aufklärung der Constitution dieser Base sind im Gange.

#### 445. Walther Borsche: Ueber die Einwirkung von Diazo-benzolchlorid auf alkalische Nitrosophenollösungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 2. November.)

Die Nitrosophenole nehmen unter den Benzolabkömmlingen bekanntlich eine ganz eigenartige Stellung ein: sie reagiren unter gewissen Verhältnissen normaler Weise als Phenole, unter anderen als Monooxime der entsprechenden Chinone. Dieser Doppelcharakter veranlasste mich, das Verhalten der fraglichen Körperklasse bei einer typischen, bei den eigentlichen Phenolen sehr glatt verlaufenden Reaction zu studiren, nämlich bei der Kuppelung mit Diazobenzolverbindungen in alkalischer Lösung.

Schon der erste Versuch liess erkennen, dass der erwähnte Process in diesem Falle nicht so verläuft, wie es bei den echten Phenolen zu geschehen pflegt. Denn unter denselben Bedingungen, unter denen diese glatt die entsprechenden Azophenole liefern, tritt hier eine lebhafte, von stürmischer Stickstoffentwickelung begleitete Reaction ein.

Aus dem zurückbleibenden Product habe ich bisher fünf verschiedene Substanzen isoliren können. Die alkalische Flüssigkeit ist nach der Reaction mit braunen Flocken erfüllt, die eine einheitliche Verbindung darzustellen scheinen; wegen ihrer grossen Neigung zum Verharzen habe ich sie aber bisher weder selbst krystallisiert erhalten, noch charakterisirbare Derivate daraus gewinnen können. Ebensowenig ist mir dies bei zwei anderen, phenolartigen Körpern gelungen, die sich durch ihre Löslichkeit in Aether unterscheiden. Dagegen sind die beiden, noch übrigen Verbindungen, die freilich einen verhältnissmässig geringen Theil der Reactionsproducte ausmachen, gut definirte Substanzen. Ihre Trennung gelingt leicht, wenn man ihre Lösung in Alkalilauge fractionirt, durch Einleiten von Kohlendioxyd fällt.

#### Die schwerer fällbare Verbindung

krystallisiert aus Alkohol in gelben, metallglänzenden Schuppen, die sich beim Erhitzen schwärzen und bei 174° lebhaft zersetzen.

Die analytische Untersuchung ergab:

C 72.55, H 4.49, N 7.12 pCt.

Die aus diesen Zahlen berechnete Formel  $C_{12}H_9NO_3$  verlangt:

C 72.33, H 4.56, N 7.05 [O 16.07] pCt.

Die empirische Zusammensetzung ist also die eines Diphenyl-derivates, des Nitrosooxydiphenyls,  $(C_6H_5)_2C_6H_3(NO)(OH)$ . Das chemische Verhalten der Verbindung steht, soweit es bisher untersucht ist, mit dieser Annahme durchaus im Einklang.

Nitrosooxydiphenyl löst sich leicht in überschüssiger Alkalilauge, verdünnte Lösungen sind gelb, concentrirtere tief roth gefärbt. Auch von einer concentrirten Soda- oder Natrumbicarbonat-Lösung werden erhebliche Mengen der neuen Verbindung mit gelber Farbe aufgenommen.

Die Lieberman'sche Nitrosoreaction tritt mit ausgezeichneter Deutlichkeit auf.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid entsteht leicht eine Benzoylverbindung, braungelbe Blättchen, die bei 173—174° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{19}H_{13}NO_3$ . Ber. C 75.21, H 4.32, N 4.63.

Gef. » 75.30, » 4.25, » 4.49.

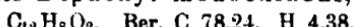
Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird das Nitrosophenol in das leichtlösliche Chlorhydrat des 1-Oxy-4-amidodiphenyls

übergeführt; dasselbe bildet farblose Krystallwarzen, die unscharf bei 214° zu einer schwarzvioletten Flüssigkeit schmelzen.



Das freie Oxyamidodiphenyl bildet farblose, sehr unbeständige Nadelchen vom Schmelzpunkt 192°.

Bei der Behandlung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert das Amidophenol in quantitativen Ausbeuten eine Substanz, die aus ihrer Lösung in Eisessig durch Wasser in braunen, stark glänzenden Blättchen gefällt wird; sie schmelzen bei 107° und besitzen die Zusammensetzung des Diphenyl-monochinons,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2$ .



Gef. » 78.07, » 4.57.

Durch reducirende Agentien geht dieses Chinon in ein ausserordentlich leichtlösliches Hydrochinon über; die farblosen Lösungen desselben regeneriren bei Behandlung mit Oxydationsmitteln ohne Schwierigkeit das Ausgangsmaterial. Ein dabei entstehendes, dunkel gefärbtes Zwischenproduct scheint sich auch bei Einwirkung schwefliger Säure auf das Chinon zu bilden und nur schwierig durch dieses Reagens weiter reducirt zu werden. Es scheidet sich aus verdünnter Essigsäure in schwarzvioletten, metallglänzenden Blättchen ab, die bei 176 — 177° schmelzen.

Das Nitrosooxydiphenyl durch Behandlung mit alkalischer Ferri-cyankaliumlösung in *p*-Nitrooxydiphenyl überzuführen, gelang nicht. Salpetersäure führt gewöhnlichogleich zu einer Dinitroverbindung, die je nach dem angewandten Lösungsmittel in flachen Nadeln oder glänzenden, schiefwinkeligen Prismen von dunkelgelber Farbe krystallisiert; sie schmilzt bei 203 — 204°.



Gef. » 55.14, » 3.42, » 10.88.

Durch einige Änderungen in den Versuchsbedingungen ist es mir übrigens gegückt, die Einwirkung der Salpetersäure zu mässigen und das Nitrosooxydiphenyl ziemlich glatt in eine, in gelblichen Nadelchen krystallisirende Substanz überzuführen; ich habe aber dieses Product noch nicht eingehender untersucht.

Eine Lösung von Diazobenzolchlorid wirkt auf die alkalische Lösung des Nitrosooxydiphenyls ganz ähnlich wie auf die des gewöhnlichen Nitrosophenols, nur ist das Reactionsproduct anscheinend weniger complicirt und bequemer aufzuarbeiten.

Die durch  $\text{CO}_2$  leichter fällbare Verbindung wurde aus siedendem Eisessig in olivengrünen, stark glänzenden Blättchen erhalten, die sich nach vorherigem Schmelzen bei 242 — 244° zersetzen. Die analytische Untersuchung derselben führte zu folgendem Resultat:



Diese Werthe weichen nur sehr wenig von denen ab, die sich aus der Formel  $C_{18}H_{13}NO_2$  berechnen:

$C\ 78.51, H\ 4.76, N\ 5.10 (O\ 11.63) \mu\text{Ct.}$

Es scheint, dass die Differenzen zwischen gefundenen und berechneten Zahlen durch geringe, dem Rohproduct anhaftende Verunreinigungen veranlasst werden, die durch Umkristallisiren nur schwierig sich entfernen lassen.

Ein durch die Benzoylverbindung hindurch gereinigtes Präparat ergab in der That Werthe, die mit den oben berechneten erheblich besser übereinstimmen:

$C\ 78.51, H\ 5.14, N\ 5.42 \mu\text{Ct}$

Es war rein gelb gefärbt und zersetzte sich bei  $242^\circ$ .

Aus dem chemischen Charakter der Substanz lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass sie durch Eintritt zweier Phenylgruppen in den Kern des Nitrosophenols entstanden und demnach der Diphenylbenzolgruppe zuzurechnen ist.

Das *p*-Nitrosooxydiphenylbenzol gibt die Liebermann'sche Reaction ebenso glatt wie die einfach phenylirte Verbindung. Seine Lösung in Alkalilauge ist je nach der Concentration gelb bis tief rothbraun gefärbt. Das Hydroxylwasserstoffatom wird leicht durch Säureradikale vertreten, mit gleicher Leichtigkeit lassen sich umgekehrt die entstandenen Ester in ihre Componenten zerlegen.

Die Benzoylverbindung krystallisiert aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol theils in Nadeln, theils in glänzenden, kleinen Prismen von goldbrauner Farbe; beide Formen schmelzen bei  $163-164^\circ$ . Ihre Zusammensetzung stimmte mit der Theorie überein:

$C_{25}H_{17}NO_3$ . Ber. C 79.12, H 4.52, N 3.70.

Gef. \* 78.78, » 4.72, \* 3.90.

Behandelt man *p*-Nitrosooxydiphenylbenzol bei Wasserbadtemperatur mit Zinngranalien und rauchender Salzsäure, so entsteht das Chlorhydrat des *p*-Amidoxydiphenylbenzols; es krystallisiert aus heissem Wasser in lange, farblosen, atlasglänzenden Nadeln, die sich oberhalb  $180^\circ$  dunkel färben und bei etwa  $240^\circ$  sich völlig zu einer braunrothen Flüssigkeit zersetzt haben.

$C_{18}H_{15}NOCl$ . Br. N 4.72. Gef. N. 4.76.

Das freie Amidophenol krystallisiert aus verdünntem Alkohol in grossen, perlmutterglänzenden Blättern; sie sind zunächst farblos, färben sich aber im Licht und an der Luft schnell roseuroth. Eine Verbrennung ergab:

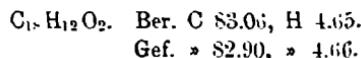
$C_{18}H_{15}NO$ . Ber. C 82.71, H 5.79.

Gef. » 82.94, » 5.96.

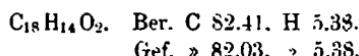
Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei  $146-147^\circ$ .

Durch passend geleitete Oxydation liefert das Amidophenol reichliche Quantitäten einer Substanz, die aus verdünnter Essigsäure

in langen, prachtvoll rothen Nadeln sich abscheidet; diese verflüssigen sich bei  $137 - 138^{\circ}$  und sind entsprechend der Formel des Diphenylbenzochinons zusammengesetzt:



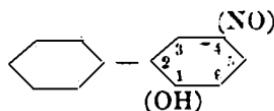
Wenn man Diphenylbenzochinon in Eisessig löst und auf die Lösung Zinkstaub einwirken lässt, bekommt man leicht das zugehörige Hydrochinon; es bildet farblose, sich aber bald bräunende Blätter, die bei  $177 - 178^{\circ}$  schmelzen.



Gelinde Oxydation regenerirt daraus das Chinon.

Mittels alkalischer Ferricyankaliumlösung liess sich aus dem Nitrosooxydiphenylbenzol das correspondirende Nitrophenol nicht darstellen. Auch gegen kalte concentrirte Salpetersäure ist das Nitroso-phenol anscheinend beständig; beim Erwärmen damit oder bei Anwendung rauchender Säure tritt zwar lebhafte Reaction ein, indess bilden sich dabei vorwiegend harzige, zu näherem Studium wenig einladende Producte.

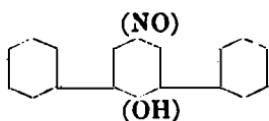
Über die Constitution der beiden neuen Nitrosophenole vermag ich bisher noch nichts Bestimmtes anzugeben. Bei der Kuppelung parasubstituirter Phenole mit Diazoverbindungen tritt die Azogruppe bekanntlich in Orthostellung zur Hydroxylgruppe. Bezeichnet man nun das an Sauerstoff gebundene Kohlenstoffatom des Nitrosophenols mit 1 und nimmt an, dass das Nitrosooxydiphenyl aus einem 2-Benzolazo-4-nitrosophenol-1 durch Herausspaltung des Azostickstoffes entstanden sei, so käme der neugebildeten Verbindung die Structar



zu. Diese Annahme findet eine Stütze in dem Verhalten der Substanz gegen Salpetersäure. Aus analogen Reactionen<sup>1)</sup> darf man schliessen, dass die beiden Nitrogruppen des dabei gebildeten Dinitrooxydiphenyls,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ , die Stellungen 4 und 5 innehaben. Dass die für den Eintritt einer dritten Nitrogruppe dann allein in Frage kommende Stellung 2 durch das Phenylradical besetzt ist, entspricht der Beobachtung, dass auch bei energischer Behandlung mit Salpetersäure nicht mehr, als zwei Nitrogruppen aufgenommen werden. Weiter würde sich aus dieser Ueberlegung

<sup>1)</sup> cf. z. B. Ann. d. Chem. 279, 32.

für das Nitrosooxydiphenylbenzol, das überhaupt nicht glatt nitrirbar ist. die Constitution



ergeben.

Ich habe es nicht an Versuchen fehlen lassen, die Richtigkeit obiger Ueberlegung experimentell zu beweisen. Da das Orthooxydiphenyl durch die Untersuchung von Graebe und Schestakow<sup>1)</sup> bekannt geworden ist, schien es möglich, das Nitrosooxydiphenyl nach einer der sonst zur Darstellung der Nitrosophenole üblichen Methoden daraus zu gewinnen. Unter den bisher gewählten Bedingungen habe ich aber gut charakterisirbare Mengen der gesuchten Substanz nicht erhalten.

Ich bin im Begriff, die begonnene Untersuchung sowohl auf andere Nitrosophenole auszudehnen, wie auch complicirtere Diazo-Verbindungen dazu heranzuziehen. Ausführlicheres über ihre Ergebnisse und über die in dieser vorläufigen Mittheilung erwähnten Verbindungen hoffe ich in einiger Zeit berichten zu können.

#### **446. G. Krämer und A. Spilker: Das Wachs der Bacillariaceen und sein Zusammenhang mit dem Erdöl.**

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. G. Krämer.)

Es ist schon lange bekannt<sup>2)</sup>, dass in dem Plasma der Bacillariaceen, gewöhnlich Diatomeen genannt, Oeltröpfchen enthalten sind, welche nicht selten symmetrisch zu 4—6 in dem Zellinhalt vertheilt, sich durch ein starkes Lichtbrechungsvermögen auszeichnen und deshalb unter dem Mikroskop leicht von den gleichzeitig darin vorkommenden Hohlräumen unterscheidbar sind. Welche Functionen diese Oeltröpfchen in dem Leben der Organismen auszuüben haben und welcher Natur das Oel ist, hat man bisher noch nicht zu ermitteln unternommen. Bei der riesigen Verbreitung dieser, von Ehrenberg noch dem Thierreich zugesprochenen, durch die Mannigfaltigkeit und Schönheit ihrer Formen ausgezeichneten Lebewesen, ist dies auffällig genug. Trifft man sie doch in fast allen stehenden oder langsam fliessenden Gewässern an, so in dem Bodenschlamm der meisten Seen und Fluss-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 284, 318.

<sup>2)</sup> Vergl. u. A. Ernst Pfizer, Untersuchungen über den Bau und die Entwicklung der Bacillariaceen.