

noch  $\frac{1}{2}$  g des Oxyds zugesetzt. Nach 1 Stde. wurde das Reaktionsprodukt mit 20–30 ccm Benzol ausgekocht und die filtrierte Lösung mit der 3-fachen Menge Petroläther (Sdp. 40–50°) gefällt. Der Niederschlag wurde mit heißem Ligroin gewaschen und aus heißem Benzol unter stufenweisem Einengen umkrystallisiert. Ausbeute 0.6 g.

Rhombenförmige, rotbraune Krystalle, löslich in Chloroform, Äther und Alkohol, kaum löslich in Ligroin und Petroläther.

0.1580 g Sbst.: 0.3836 g CO<sub>2</sub>, 0.0612 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>N<sub>6</sub>Co. Ber. C 66.40, H 4.34. Gef. C 66.22, H 4.33.

#### Picolinsäure-amid-Kupfer.

Eine Lösung von 1 g Picolinsäure-amid in 10 ccm Wasser wurde mit einer Lösung von 2 g Tetrammin-cupri-sulfat in 10 ccm Wasser vermischt und abgekühlt. Nach wenigen Minuten begann die neue Verbindung, in rötlich-violetten, sehr lang gestreckten, verfilzten Prismen sich auszuscheiden. Waschen mit ammoniakalischem Wasser, Umkrystallisation aus heißem Wasser.

0.2245 g Sbst.: 0.3861 g CO<sub>2</sub>, 0.0709 g H<sub>2</sub>O. — 0.3934 g Sbst.: 0.1010 g Cu<sub>2</sub>S.  
C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cu. Ber. C 47.10, H 3.30, Cu 20.79. Gef. C 46.92, H 3.53, Cu 20.51.

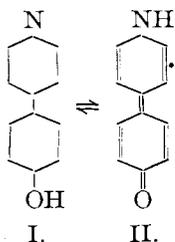
Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem; wenig löslich in Alkohol. Beständig gegen alkoholisches Kali, unbeständig gegen Säuren.

### 392. Bruno Emmert, Ernst Diefenbach und Reinhard Eck: Über *p*-Oxy- und *p*-Amino-phenyl-lutidine.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 7. September 1927.)

Bei den bisher noch unbekanntenen *p*-Oxy- und *p*-Amino-phenyl-pyridinen liegt die Möglichkeit einer Tautomerie<sup>1)</sup> vor, welche durch das folgende Schema ausgedrückt wird:

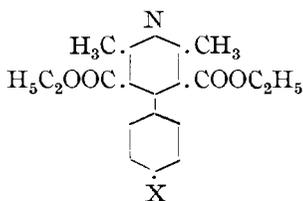


Bei unseren Versuchen mit diesen Substanzen ergab sich zwar noch kein bestimmter Anhaltspunkt für die Existenz der zweiten Form, dafür konnten wir aber bei den *p*-Amino-phenyl-pyridinen eine merkwürdige Halochromie-Erscheinung beobachten, über die wir hier kurz berichten wollen.

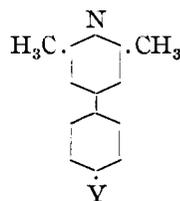
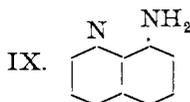
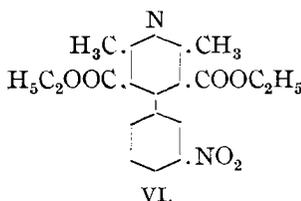
Zunächst beschäftigten wir uns mit den 4-[*p*-Amino-phenyl]-lutidin-dicarbonsäure-ester (III). Zu seiner Gewinnung wurde 4-Phenyl-lutidin-dicarbonsäure-ester nitriert, wobei zwei Nitroprodukte erhalten wurden, deren höher schmelzendes durch Reduktion das gesuchte Amin ergab. Zur Identifizierung wurde es durch Diazotieren und Verkochen in den 4-[Oxy-phenyl]-lutidin-dicarbonsäure-ester (V) übergeführt. Da wir die letztere Substanz auch aus *p*-Oxy-benzaldehyd, Acetessig-ester und Ammoniak nach der Hantzschschen Synthese aufbauen

<sup>1)</sup> Ähnlich wie sie bei den Pyridonen und Amino-pyridinen beobachtet wurde; vergl. Haitinger und Lieben, Monatsh. Chem. **6**, 299 [1885]; v. Pechmann und Baltzer, B. **24**, 3144 [1891]; Tschitschibabin und Mitarbeiter, B. **54**, 814 [1921], **58**, 1708 [1925].

konnten, ist bewiesen, daß bei ihr die Oxy-Gruppe und mithin auch bei den Ausgangssubstanzen die Amino- und Nitro-Gruppe in *para*-Stellung steht (III, IV, V).

III. X = NH<sub>2</sub>IV. X = NO<sub>2</sub>

V. X = OH

VII. Y = NO<sub>2</sub>VIII. Y = NH<sub>2</sub>

Das niedriger schmelzende der oben genannten Nitroprodukte war mit dem von Lepetit<sup>2)</sup> aus *m*-Nitro-benzaldehyd, Acetessigester und Ammoniak erhaltenen 4-[*m*-Nitro-phenyl]-lutidin-dicarbonsäure-ester (VI) identisch<sup>3)</sup>.

Auch aus dem 4-Phenyl-lutidin selbst erhielten wir zwei Mononitro-Produkte, deren höher schmelzendes wir auch hier als das 4-[*p*-Nitro-phenyl]-lutidin (VII) ansehen. Es wurde zum Amin (VIII) reduziert.

Der 4-[*p*-Amino-phenyl]-lutidin-dicarbonsäure-ester ist nahezu farblos (auch nach häufigem Umkrystallisieren behielt er einen kaum merklichen gelblich-grünen Stich). Seine Lösungen in Aceton und Alkohol erscheinen farblos. Auf Zusatz von wenig Salzsäure schlägt aber ihre Farbe in intensives Gelb um. Ebenso ist die Lösung in wäßriger verd. Salzsäure kräftig gelb. Wird ein Überschuß von konz. Salzsäure zugegeben, so tritt wieder Entfärbung ein, und beim Eindunsten erhält man das farblose Dichlorhydrat. Dieses löst sich in Wasser mit tiefgelber Farbe, die wieder verschwindet, wenn man die Hydrolyse durch Zusatz von Salzsäure zurückdrängt. Beim Verdünnen oder auf Zusatz von etwas Natronlauge kommt sie wieder hervor. Ein Überschuß von Natronlauge fällt unter Entfärbung die freie Base aus. Wir schließen aus diesen Erscheinungen, daß das Monochlorhydrat im Gegensatz zum Dichlorhydrat und auch zur freien Base tiefgelb gefärbt ist. Dies erkennt man auch schon daraus, daß sich die Base bei Gegenwart von Salzsäure-Dämpfen alsbald gelb färbt. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt auch das 4-[*p*-Amino-phenyl]-lutidin. Titriert man es mit *n*-Salzsäure, so tritt zunächst unter Bildung des Monochlorhydrates Gelbfärbung auf. Bei weiterem Zusatz wird die Lösung wieder farblos, jedoch nicht scharf nach Zugabe von 2 Mol. Salzsäure, sondern allmählich, wenn zur Zurückdrängung der Hydrolyse das Vielfache der berechneten Menge zugesetzt ist. Das isolierte Dichlorhydrat ist ebenfalls farblos. Eine analoge Beobachtung machte übrigens auch Seka<sup>4)</sup> beim 8-Amino-chinolin (IX) und

<sup>2)</sup> B. 20, 1339 [1887]; Gazz. chim. Ital. 17, 453 [1887].

<sup>3)</sup> Über andere Fälle, in denen durch Nitrierung neben dem *para*-hauptsächlich das *meta*-Substitutions-Produkt entsteht, vergl. Holleman, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 42, 368 [1923].

<sup>4)</sup> Monatsh. Chem. 45, 287 [1924].

kündigt an, daß sie weiter verfolgt werden soll. Die Farbreaktion bei den 4-*[p*-Amino-phenyl]-lutidinen könnte man vielleicht auf eine chinoide Umlagerung (analog II) zurückführen, die durch Anlagerung des ersten Salzsäure-Moleküls hervorgerufen, durch das zweite wieder aufgehoben wird. Doch läßt sich beim 8-Amino-chinolin eine chinoide Umlagerung kaum in Betracht ziehen. Es ist deshalb wohl in beiden Fällen an eine andere, noch zu erforschende Änderung des Sättigungs-Zustandes bestimmter Atome zu denken.

### Beschreibung der Versuche.

#### 4-*[p*-Nitro-phenyl]-lutidin-dicarbonsäure-ester (IV).

Die Nitrierung des *p*-Phenyl-lutidin-dicarbonsäure-esters<sup>5)</sup> verläuft nur bei Verwendung energischer Mittel befriedigend. Zu 50 g Substanz wurde ein Gemisch von 70 g rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1.51) und 150 g konz. Schwefelsäure in 3 Portionen zugegeben, und dann 3 Stdn. auf 60–70° erwärmt. Das nach Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Alkali als Öl ausgeschiedene Reaktionsprodukt wurde kurze Zeit mit Ammoniak gekocht, mit Wasser gewaschen und in Eisessig aufgenommen. Die Eisessig-Lösung wurde so lange mit Wasser versetzt, als sich krystallinische Produkte abschieden. Der Niederschlag wurde in viel Alkohol gelöst und mit Wasser fraktioniert gefällt. Wir erhielten so zwei durch ihre Löslichkeit leicht unterscheidbare Substanzen, deren schwerer lösliche sich als 4-*[p*-Nitro-phenyl]-lutidin-dicarbonsäure-ester erwies. Sie wurde durch öfteres Umkrystallisieren aus absol. Alkohol in derben Prismen erhalten. Ausbeute 20 g. Schmp. 117°. Leichtlöslich in Chloroform, Eisessig, Aceton, Alkohol, Benzol, Äther.

0.1782 g Subst.: 11.8 ccm N (16°, 744 mm). — C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 7.53. Gef. N 7.65.

#### 4-*[m*-Nitro-phenyl]-lutidin-dicarbonsäure-ester (VI).

Das noch etwas klebrige Produkt, welches aus Alkohol an zweiter Stelle ausfällt (siehe oben), wurde auf Ton im Exsiccator möglichst gut getrocknet und dann mehrmals mit warmem Petroläther behandelt. Die Lösung wurde von am Boden sitzenden Schmieren abgossen und eventuell unter mehrmaligem Filtrieren verdampft. Wurde nun in einem Überschuß von Alkohol gelöst und mit Wasser versetzt, so fielen nach längerem Abkühlen farblose, stark glänzende, flache Prismen vom Schmp. 63° aus. Lepetit<sup>6)</sup> gibt als Schmp. 65° an. Als wir die Substanz nach seiner Methode herstellten, fanden wir aber gleichfalls 63°. Misch-Schmp. 63°.

Nitrat und Chloroplatinat stimmten im Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt mit den von Lepetit angegebenen Daten überein.

#### 4-*[p*-Amino-phenyl]-lutidin-dicarbonsäure-ester (III).

15 g der *p*-Nitro-Verbindung wurden mit der gleichen Menge Zinn und 110 ccm konz. Salzsäure 1½ Stdn. unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde mit Wasser verdünnt, bis ausgeschiedenes Zinnsalz in Lösung ging, filtriert und aus der tiefgelben Lösung das Amin mit einem großen Überschuß von Natronlauge gefällt. Um den Niederschlag von anorganischen Verunreinigungen und geringen Mengen

<sup>5)</sup> Darstellung vergl. Schiff und Pulitty, B. 16, 1607 [1883].

<sup>6)</sup> B. 20, 1339 [1887]; Gazz. chim. Ital. 17, 453 [1887].

unveränderter Nitro-Verbindung zu befreien, wurde er in Aceton und nach dessen Verdunstung in Salzsäure aufgenommen. Nach der Ausfällung durch Alkali wurde das Amin in Alkohol gelöst und durch sehr langsamen Wasser-Zusatz in schönen, glänzenden Nadeln abgeschieden. Die letzte Operation wurde nochmals wiederholt. Ausbeute 80%. Schmp. 146°.

0.1524 g Sbst.: 0.3713 g CO<sub>2</sub>, 0.0901 g H<sub>2</sub>O. — 0.1315 g Sbst.: 9.4 ccm N (21°, 751 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 66.64, H 6.48, N 8.18. Gef. C 66.47, H 6.62, N 8.20.

Die Substanz krystallisiert aus konz. Alkohol und Aceton in rhombenförmigen Blättchen, aus verd. Alkohol in flachen Nadeln.

Dichlorhydrat: Farblose Tafeln. Schwerlöslich in Alkohol und Aceton, leicht löslich in Wasser.

0.1705 g Sbst.: 6.3 ccm 0.1290-n. Ba(OH)<sub>2</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, 2 HCl. Ber. HCl 17.57. Gef. HCl 17.38.

Chlorostannat: Bildet derbe, verwachsene, schwach gelbliche Krystalle. Die intensiv gelbe, wäßrige Lösung scheidet nach längerem Stehen Metazimnsäure aus. Die gelbe Lösungsfarbe ist also auf Hydrolyse (Anwesenheit des Monochlorhydrats) zurückzuführen.

0.7458 g Sbst.: 0.1650 g SnO<sub>2</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>. Ber. Sn 17.57. Gef. Sn 17.43.

#### 4-[*p*-Oxy-phenyl]-dihydro-lutidin-dicarbonsäure-ester.

15 g *p*-Oxy-benzaldehyd<sup>7)</sup> und 50 g Acetessigester wurden mit dem 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-2-fachen Volumen gesättigter, alkohol. Ammoniak-Lösung 2-3 Stdn. mäßig erwärmt. Nach dem Erkalten begann die Ausscheidung des Dihydro-Produktes. Es wurde nach einem Tag abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mehrmals umkrystallisiert. Ausbeute 24 g. Dünne, flache Prismen mit schwach blauvioletter Fluorescenz. Schmp. 226-227°.

0.1823 g Sbst.: 0.4396 g CO<sub>2</sub>, 0.1124 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 66.06, H 6.71. Gef. C 65.79, H 6.90.

#### 4-[*p*-Oxy-phenyl]-lutidin-dicarbonsäure-ester (V).

Ein Gemisch von 10 g des Dihydro-Produktes und ca. 30 ccm Alkohol wurde unter Wasser-Kühlung mit gasförmiger salpetriger Säure 10 Stdn. oxydiert. Dann wurde mit verd. Ammoniak schwach alkalisch gemacht und nach 2 Stdn. der schmutzig braune Krystallbrei abgesaugt und getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol unter Kochen mit Tierkohle ließ er sich von braunen Verunreinigungen befreien. Das Produkt war nicht einheitlich. Es bestand aus dünnen, rechtwinkligen Blättchen und langen Nadeln. Beim Behandeln mit niedrig siedendem, kaltem Petroläther gingen letztere leicht in Lösung. Die zurückbleibenden Blättchen erwiesen sich durch die Analyse als Oxy-phenyl-lutidin-dicarbonsäure-ester. Schmp. 171°.

0.1948 g Sbst.: 0.4742 g CO<sub>2</sub>, 0.1079 g H<sub>2</sub>O. — 0.2100 g Sbst.: 7.4 ccm N (15°, 749 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 66.43, H 6.17, N 4.08. Gef. C 66.39, H 6.20, N 4.12.

Die oben erwähnten nadelförmigen Krystalle sind Lutidin-dicarbonsäure-ester. Der Oxy-phenyl-Rest ist also bei der Oxydation teilweise abgesprengt worden.

<sup>7)</sup> Der Firma Schimmel & Co. sind wir für die Überlassung von *p*-Oxy-benzaldehyd zu Dank verpflichtet.

Der 4-[*p*-Oxy-phenyl]-lutidin-dicarbonsäure-ester konnte noch auf einem anderen Wege gewonnen werden. Zu einer siedenden Lösung von 0.4 g 4-[*p*-Amino-phenyl]-lutidin-dicarbonsäure-ester in 4 ccm 60-proz. Schwefelsäure wurde eine Lösung von 0.08 g Natriumnitrit getropft. Nach dem Abkühlen auf 0° wurde mit Ammoniak neutralisiert, wobei die Oxy-Verbindung ausfiel. Sie wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert.

Der Ester löst sich leicht in Äther, Aceton, Chloroform, Eisessig und Pyridin, etwas schwerer in Alkohol.

*N*-Phenyl-4-[*p*-oxy-phenyl]-dihydro-lutidin-dicarbonsäure-ester.

Ein Gemisch von 28 g [*p*-Oxy-benzal]-anilin, 35 g Acetessigester und 100—150 ccm Alkohol wurde bei Zimmer-Temperatur<sup>8)</sup> unter zeitweisem Schütteln sich selbst überlassen. Nach ca. 10 Tagen war alles in Lösung gegangen. Nach 5—6 Wochen wurde im Vakuum langsam eingeeengt. Die Krystallisation geht dabei innerhalb mehrerer Tage vor sich. Zur Befreiung von anhaftenden, dickflüssigen Massen wurde mit Alkohol verrieben, abgesaugt und dann aus Alkohol oder Benzol häufig umkrystallisiert.

0.1502 g Sbst.: 0.3915 g CO<sub>2</sub>, 0.0816 g H<sub>2</sub>O. — 0.1505 g Sbst.: 4.45 ccm N (19°, 737 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 71.23, H 6.46, N 3.33. Gef. C 71.11, H 6.08, N 3.33.

Aus Alkohol Prismen, aus Benzol 6-seitige Tafeln von schwach blauer Fluorescenz. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Pyridin. Schmp. 155—156°. Enthält die Substanz auch nur geringe Mengen [*p*-Oxy-benzal]-anilin, so färbt sich die Schmelze blau, bei weiterem Erwärmen rot. Nach Abkühlen und erneutem Schmelzen tritt die blaue Farbe wieder auf<sup>9)</sup>.

Oxydiert man die Substanz in einem der eben genannten Lösungsmittel unter Luft-Abschluß mit Blei-tetraacetat in Benzol-Lösung, so tritt eine höchst vergängliche Blaufärbung auf. Vielleicht ist diese auf die Bildung einer chinon-artigen Substanz analog Formel II oder wahrscheinlicher ein (chinhydron-artiges?) Additionsprodukt dieses Stoffes zurückzuführen.

4-[*p*-Methoxy-phenyl]-dihydro-lutidin-dicarbonsäure-ester.

Diese Substanz wurde entsprechend wie das [*p*-Oxy-phenyl]-Derivat aus 15 g Anisaldehyd, 50 g Acetessigester und 50 ccm Alkohol. Ammoniak dargestellt. Ausbeute 20 g. Krystallisiert aus Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol in langen Prismen von blauvioletter Fluorescenz. Schmp. 159°.

0.1781 g Sbst.: 0.4378 g CO<sub>2</sub>, 0.1151 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 66.82, H 7.01. Gef. C 67.06, H 7.23.

4-[*p*-Methoxy-phenyl]-lutidin-dicarbonsäure-ester.

10 g des Dihydrids, vermischt mit 15 ccm Alkohol, wurden 15 Stdn. mit salpetriger Säure oxydiert. Da nach dem Verdunsten des Alkohols der gesuchte Stoff als Nitrat zurückblieb, wurde mit Soda-Lösung versetzt und das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Kali hinterließ der Äther die Base als gelb gefärbte Krystallmasse. Noch

<sup>8)</sup> Wird erwärmt, so bilden sich ausschließlich sirup-artige Massen.

<sup>9)</sup> *N*, 4-Diphenyl-dihydro-lutidin-dicarbonsäure-ester verhält sich ebenso.

anhaftende Verunreinigungen ließen sich am besten durch Ausziehen mit Äther in salzsaurer Lösung entfernen. Die wieder in Freiheit gesetzte Base krystallisiert aus trockenem Äther oder Petroläther in farblosen, strahlig verwachsenen Tafeln. Schmp. 51—53°. Leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln.

0.1510 g Sbst.: 0.3708 g CO<sub>2</sub>, 0.0844 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 67.22, H 6.49. Gef. C 66.97, H 6.25.

#### 4-[*p*-Nitro-phenyl]-lutidin (VII).

9 g feingepulvertes *p*-Phenyl-lutidin<sup>10)</sup> wurden unter Wasser-Kühlung allmählich mit einem Gemisch von 20 g ausgekochter konz. Salpetersäure und 30 g Schwefelsäure versetzt. Nach 3-stdg. Erwärmen auf 65—70° wurde unter Eiskühlung mit dem 4—5-fachen Volumen Wasser versetzt, wobei die Lösung fast ganz erstarrte. Es wurde auf einem Glasfilter scharf aufgesaugt. Der Niederschlag enthält als Nitrat das 4-[*p*-Nitro-phenyl]-lutidin, das Filtrat (A) ein niedriger schmelzendes Nitro-phenyl-lutidin. Der Niederschlag wurde in Wasser gelöst und durch tropfenweise Zugabe von Natronlauge bis zur Neutralisation die Base gefällt. Diese ist noch durch einen fest anhaftenden Farbstoff<sup>11)</sup> verunreinigt. Sie wurde deshalb zunächst durch Krystallisation aus Salzsäure in das Chlorhydrat verwandelt, und dieses durch wiederholtes Behandeln mit Tierkohle soweit als möglich gereinigt. Dann wurde die wieder in Freiheit gesetzte Base gleichfalls unter Zusatz von Tierkohle aus absol. und verd. Alkohol umkrystallisiert. Um ein völlig farbloses Produkt zu erhalten, müssen diese Verfahren häufig wiederholt werden. Lange, dünne Prismen, Schmp. 165—166°. Die Substanz ist löslich in Alkohol und Aceton, etwas schwerer in Benzol, schwer löslich in Äther.

0.1453 g Sbst.: 0.3635 g CO<sub>2</sub>, 0.0680 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 68.39, H 5.30. Gef. C 68.25, H 5.24.

Chlorhydrat: Feine Nadeln.

#### Niedriger schmelzendes 4-[Nitro-phenyl]-lutidin.

Das oben erwähnte Filtrat A wurde mit Natronlauge eben neutralisiert und die ausgeschiedene Base zunächst zur Reinigung in das Chlorhydrat verwandelt und wieder in Freiheit gesetzt. Dann wurde sie mit wenig Alkohol versetzt, wobei *p*-Nitro-Verbindung ungelöst blieb. Schließlich wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Feine, farblose, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 122—123°.

0.2330 g Sbst.: 0.5844 g CO<sub>2</sub>, 0.1094 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 68.39, H 5.30. Gef. C 68.42, H 5.25.

#### 4-[*p*-Amino-phenyl]-lutidin (VIII).

10 g Nitro-phenyl-lutidin wurden in 150 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbade gelöst und allmählich unter häufigem Schütteln 10 g granuliertes Zinn und darauf weitere 100 ccm Salzsäure zugegeben. Nach 3 Stdn. wurde das ausgeschiedene Zinn-Doppelsalz abgesaugt, in Wasser gelöst und mit einem großen Überschuß von Kalilauge zersetzt. Die fast farblose Fällung

<sup>10)</sup> B. 20, 2591 [1887].

<sup>11)</sup> Die Fällung ist im Augenblick des Entstehens blau, dann wird sie gelbbraun.

bestand aus zwei Substanzen, die sich durch häufige fraktionierte Krystallisation aus absol. Alkohol trennen ließen. Die leichter lösliche Substanz kann durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther noch weiter gereinigt werden. Sie krystallisiert in langen, an den Enden zugespitzten Prismen vom Schmp. 132—133°. In Säure-Dämpfen, z. B. über Schwefelsäure, färbt sie sich unter Salzbildung gelb. Man muß daher über Kali trocknen.

0.1484 g Sbst.: 0.4269 g CO<sub>2</sub>, 0.0971 g H<sub>2</sub>O. — 0.1312 g Sbst.: 15.8 ccm N (10°, 751 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 78.74, H 7.12, N 14.14. Gef. C 78.48, H 7.32, N 14.34.

Dichlorhydrat: Durch Abdampfen der Base mit konz. Salzsäure und Trocknen bei 85°. Weißes Krystallpulver.

0.3021 g Sbst.: 0.3163 g AgCl. — C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 26.16. Gef. Cl 25.90.

Jodmethylat: 2 g Amino-phenyl-lutidin wurden mit 8 g Jodmethyl und 5 ccm absol. Alkohol 12 Stdn. stehen gelassen und dann kurze Zeit erwärmt. Die ausgeschiedene Masse wurde aus Wasser umkrystallisiert. Gelbe Nadeln.

0.1973 g Sbst.: 0.1337 g AgJ. — C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>J. Ber. J 37.31. Gef. J 36.63.

Das schwerer lösliche der oben erwähnten Reduktionsprodukte entsteht nur in geringer Menge. Um es farblos zu erhalten, mußte es noch einige Male aus Alkohol umkrystallisiert werden. Sechseckige Platten. Schmp. 223°. Seine Lösungen, z. B. in Alkohol, Methylalkohol, Benzol, zeigen, besonders wenn verdünnt, sehr starke blaue Fluorescenz. Auf die nähere Untersuchung wurde wegen der geringen Menge verzichtet.

### 393. Julius Mai: Über Dijodtetraphosphortriselenid.

(Eingegangen am 22. August 1927.)

Nach der Zusammenfassung im Gmelin-Kraut-Friedheim ist eine ganze Reihe von Phosphorsulfojodiden in die chemische Literatur übergegangen: P<sub>2</sub>SJ<sub>2</sub> (Drechsel, Besson), P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>SJ<sub>4</sub>, P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>J<sub>2</sub> (L. Ouvrand). Den letzteren Körper hat dann L. Wolter<sup>1)</sup> auf additionellem Wege aus Phosphoresquisulfid und Jod rein dargestellt.

Analoge Selenverbindungen waren bis jetzt meines Wissens nicht bekannt. Die in CS<sub>2</sub> lösliche Modifikation des Phosphoresquiselenids<sup>2)</sup> zeigt nun das gleiche Verhalten. Werden die prismatischen Krystalle auf einem Objektglas mit Jod-Jodkalium-Lösung betupft, so ändern sie ihren Habitus, was leicht mit einem gewöhnlichen Mikroskop zu verfolgen ist. Man bemerkt warzen-artige Ausbuchtungen und dunkel gefärbte Punkte. Die Masse nimmt einen roten Ton an. Auch bei trockenem Zerreiben mit Jod tritt unter Rauchbildung energische Reaktion ein.

Zur präparativen Darstellung des Jodides wurden 2 g gereinigtes Phosphorselenid auf einem Filter langsam mit 40 ccm warmem, trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, das Filtrat in einem gut schließenden Stöpselglas mit 1.5 g fein verriebenem Jod portionsweise versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Das Jod wird unter starker Rotfärbung aufgenommen. Man filtriert nochmals ab und läßt über Nacht im Eiskasten stehen. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in wohlausgebildeten, großen, granatroten, regulären Oktaedern von auffallendem Metallglanz aus. Man gießt die Lösung ab, wäscht die Krystalle mit CS<sub>2</sub> und schließlich mit CHCl<sub>3</sub>. Aus der Mutterlauge, die stark raucht, läßt sich durch Zusatz von 1 g Jod weiteres, jedoch unreines Material gewinnen. Bei größerer Jodmenge fällt schließlich ein schwarzer Körper aus, wohl ein Perjodid, das noch untersucht werden soll.

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1907, 640.

<sup>2)</sup> B. 59, 1888 [1926].