

b) P_4SSe_2 : 2.5 g Phosphor + 0.64 g Schwefel + 3.2 g Selen, wie oben mit Tetralin behandelt, reagieren ruhiger und liefern ein orangegelbes, lockeres Pulver vom Schmp. 217^0 .

0.3270 g Sbst.: 0.2322 g $BaSO_4$, 0.1605 g Se.

P_4SSe_2 . Ber. S 10.2, Se 50.3. Gef. S 9.75, Se 49.08.

Die Analyse würde annähernd auf die Formel stimmen. Doch schon bei einmaligem Umkrystallisieren aus Toluol erhöhte sich der Selengehalt, trat also Entmischung ein.

0.2354 g Sbst.: 0.1320 g $BaSO_4$, 0.1252 g Se. — 0.5697 g Sbst.: 0.3203 g $BaSO_4$, 0.3040 g Se, 0.7763 g $Mg_2P_2O_7$.

P_4Se_2S . Ber. S 10.2, Se 50.3, P 38.06. Gef. S 7.7, Se 53.37, P 38.06.

Bei Wiederholung des Versuches wurde ein Produkt vom Schmp. 220^0 erhalten. Beim Umkrystallisieren aus Benzol stieg der Schmp. auf 229^0 , und der S-Gehalt sank auf 5.86%; bei weiteren Krystallisationen Schmp. 236^0 und 239^0 . Der letzte Körper war fast schwefelfrei.

Alle diese Erscheinungen führen zu dem Schlusse, daß hier keine chemischen Individuen vorliegen, und daß die vermeintlichen Phosphorsulfoselenide höchstens isomorphe Mischungen sein können, was die im Gange befindliche krystallographische Untersuchung noch bekräftigen soll.

Anorgan.-chem. Laboratorium d. Universität Bern.

281. E. Płazek und E. Sucharda: Über einen Diphenyl-pyridyl-methan-Farbstoff.

(Eingegangen am 6. August 1928.)

Wir setzten unsere Versuche¹⁾, zu Farbstoffen zu gelangen, die an Stelle des Benzolrestes den Pyridinrest enthalten, fort, und untersuchten die Möglichkeiten, pyridinkern-haltige, den Triphenyl-methan-Farbstoffen analoge Verbindungen zu erhalten.

Harries und Lénard²⁾ haben durch Kondensation des α -Pyridylaldehyds mit *N*-Dimethyl-anilin einen dem Malachitgrün analogen Farbstoff, also ein Diamino-diphenyl pyridyl-methan-Derivat, erhalten. Wir versuchten, einen Farbstoff vom Typus des Fuchsin, also mit drei NH_2 -Gruppen darzustellen. Andererseits schien es uns interessant festzustellen, ob die Möglichkeit besteht, ein Diphenyl-pyridyl-Derivat zu erhalten, welches das Methan-Kohlenstoffatom mit der β -Stellung des Pyridinkernes verbunden enthalten würde.

Wir versuchten zunächst, dies durch die Kondensation des Michlerschen Ketons mit dem α -Amino-pyridin mittels $POCl_3$ zu erreichen, aber ohne positiven Erfolg. Hingegen gelang die Kondensation von Michlers Hydrol mit dem α -Amino-pyridin in verdünnt-schwefelsaurer Lösung. Es bildete sich dabei Tetramethyl-triamino-diphenyl-pyridyl-methan, entsprechend dem Reaktionsverlauf bei Verbindungen, die ausschließlich Benzol-

¹⁾ B. 57, 1724 [1924], 54, 2282 [1921].

²⁾ A. 410, 112.

kerne enthalten. Das Kondensationsprodukt liefert, mit PbO_2 oder mit MnO_2 oxydiert, im Gegensatz zu den Leukoverbindungen der Triphenyl-methan-Reihe, erst bei 100° den entsprechenden Farbstoff.

Versuche, Dipyridyl-phenyl-methan-Farbstoffe durch Oxydation eines Gemisches von *p*-Toluidin und α -Amino-pyridin mit Arsensäure oder Quecksilberchlorid zu erhalten, sind erfolglos geblieben.

Beschreibung der Versuche.

Tetramethyl-triamino-diphenyl-pyridyl-methan.

27 g Michlers Hydrol, 10 g konz. Schwefelsäure, 10 g α -Amino-pyridin und 200 ccm Wasser wurden 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Es entsteht eine klare Flüssigkeit von rötlicher Fluorescenz und grüner Farbe. Fügt man nun eine 10-proz. NaOH-Lösung bis zur stark alkalischen Reaktion hinzu, so scheidet sich anfangs eine klebrige Substanz ab, die aber rasch hart wird und dann eine grünliche, spröde Masse darstellt. 2-mal aus Benzol umkrystallisiert, bildet die Verbindung kleine, fast farblose Nadeln vom Schmp. $163\text{--}165^\circ$. Die Substanz besitzt deutlich basische Eigenschaften: sie ist in verd. Mineralsäuren löslich, im Wasser praktisch unlöslich; sie löst sich ziemlich schwer in Alkohol, etwas leichter in Benzol und leicht in Chloroform.

Aus Benzol umkrystallisiert, enthält die Verbindung $\frac{1}{2}$ Mol. Krystall-Benzol, das beim längerem Erhitzen zwischen $110\text{--}120^\circ$ vollständig entweicht.

1. 0.0228 g Sbst. (aus Benzol umkryst.): 0.0651 g CO_2 , 0.0155 g H_2O . — 0.0231 g Sbst.: 3.04 ccm N (23° , 738.8 mm). — 0.7102 g Sbst. (4 Stdn. bei $120\text{--}130^\circ$ getrocknet): 0.6394 g Rückstand.

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_4 + \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6$. Ber. C 77.93, H 7.53, N 14.54, Rückstand nach dem Entfernen von $\frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6$: 89.87%.

Gef. C 77.81, H 7.61, N 14.49, Rückstand nach dem Trocknen: 90.03%.

2. 0.0255 g Sbst. (ohne Krystall-Benzol): 0.0715 g CO_2 , 0.0163 g H_2O . — 0.0210 g Sbst.: 3.12 ccm N (24° , 732.6 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_4$. Ber. C 76.30, H 7.51, N 16.19. Gef. C 76.47, H 7.17, N 16.15.

Oxydation der Leukoverbindung zum Farbstoff.

5 g Leukoverbindung wurden mit 7 g Salzsäure von spez. Gew. 1.095, 400 ccm Wasser, 5 g 50-proz. Essigsäure und 4 g pulverisiertem PbO_2 (oder 2 g MnO_2) zum Sieden erhitzt und 2 Min. bei dieser Temperatur erhalten. Die anfangs grünliche Lösung färbte sich tiefblau. Die kalt gewordene Flüssigkeit wurde 2-mal mit einem gleich großen Vol. Chloroform ausgeschüttelt; hierbei sammelte sich der gesamte Farbstoff im Chloroform an. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels bleibt der Farbstoff als eine harte, dunkelblaue, kupfern schimmernde Masse zurück; er ist stark durch unveränderten Leukokörper verunreinigt. Vollkommen reinen Farbstoff zu erhalten, gelang uns überhaupt nicht, hauptsächlich wegen der Schwierigkeit, die für die Triphenyl-methan-Farbstoffe ebenfalls charakteristisch ist, so geringe Mengen umzukrystallisieren. Teilweise wurde das Rohprodukt durch Auskochen mit Benzol gereinigt, wobei nur die Leukoverbindung in Lösung ging. Die Analyse des so gereinigten Farbstoffes liefert aber zu hohe Werte für Cl und zu niedere für N. Die Ausbeute an Farbstoff ist sehr unbefriedigend. Aussehen und andere Eigenschaften entsprechen im allgemeinen den Triphenyl-methan-Farbstoffen. Der Farbstoff färbt Wolle direkt aus neutralem Bade, ebenso tannierte Baumwolle dunkelblau. Merkwürdig ist die starke Verschiebung

der Farbe von rötlich-violett zu dunkelblau, da sonst die Einführung des Pyridinrestes an Stelle des Benzolrestes nur eine unmerkliche Änderung des Farbtones zur Folge hat.

Lwów (Lemberg), Laborat. für organ. Chemie d. Techn. Hochschule,
Mai 1928.

282. E. Płazek und E. Sucharda: Untersuchungen über 2-Acetylamino-pyridin.

(Eingegangen am 6. August 1928.)

Tschitschibabin und seine Mitarbeiter haben in mehreren Arbeiten¹⁾ die Nitrierung des 2-Amino-pyridins und seiner Homologen untersucht. Als Endprodukt erhielten sie dabei immer zwei isomere Nitroverbindungen, wobei das 2.5-Isomere gewöhnlich in bedeutend größerer Menge, als das 2.3-Isomere entstand.

Da wir für gewisse Arbeiten größere Mengen des 2-Amino-3-nitro-pyridins benötigten, sahen wir uns veranlaßt, nach einer anderen Methode zur Einführung der Nitrogruppe in das 2-Amino-pyridin zu suchen. Wir versuchten dabei die Nitrierung des 2-Acetylamino-pyridins in der Hoffnung, daß sich das acetylierte Amino-pyridin nicht grundsätzlich anders verhalten würde, als das acetylierte Anilin. Dabei griffen wir auf das Verfahren von Witt und Utermann²⁾: Nitrierung in eisessigsaurer Lösung mit Essigsäure-anhydrid als Wasser-Bindungsmittel zurück, das dann von Gabriel und Thieme³⁾ zur Nitrierung des *o*-Acetoluids und von dem einen von uns⁴⁾ zur Nitrierung des *m*-Acetoluids mit Erfolg zur Darstellung der *o*-Verbindungen angewandt worden ist.

Dabei zeigte sich aber, daß das acetylierte 2-Amino-pyridin als solches überhaupt nicht nitrierbar ist: Die Acetylierung der Amino-gruppe hebt deren Wirkung, den Eintritt der Nitrogruppe in den Pyridinkern zu erleichtern, auf.

Als das Endprodukt eines dem Witt-Utermannschen analogen Verfahrens entstand kein Nitroprodukt, sondern einfach das Nitrat des 2-Acetylamino-pyridins. Dieses Nitrat erwies sich dann allen weiteren Nitrierungsversuchen gegenüber äußerst widerstandsfähig. Mit rauchender Salpetersäure gekocht, veränderte es sich nicht; desgleichen beim Kochen mit einem Gemisch von Salpetersäure und Essigsäure-anhydrid. Wird es dagegen mit konz. Schwefelsäure behandelt, so tritt Selbsterwärmung ein, und es bilden sich in einer heftigen Reaktion 3-Nitro-2-amino-pyridin und 5-Nitro-2-amino-pyridin. Es zeigte sich dann aber, daß hier die Nitrierung erst nach vorhergehender Abspaltung der Acetylgruppe stattfindet. Um nämlich zu untersuchen, durch welche Übergangsstadien die Reaktion hindurch geht, versuchten wir, sie durch Kühlung

¹⁾ C. 1915, I 1060, 1916, II 15, III 1022, 1923, III 1020; B. 57, 791, 1802 [1924].

²⁾ B. 39, 3901 [1906].

³⁾ B. 52, 1080 [1921].

⁴⁾ E. Płazek: *Badania nad tautomerją benzimidazoli*, Doktor-Dissertation, Techn. Hochschule Lwow (Lemberg), 1926.