

381. Wilhelm Schneider und Kurt Weiß: Über Pyridin-arylimine, II.¹⁾: Abspaltung und Wanderung des Arylstickstoff-Komplexes.

[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Laborat. d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1928.)

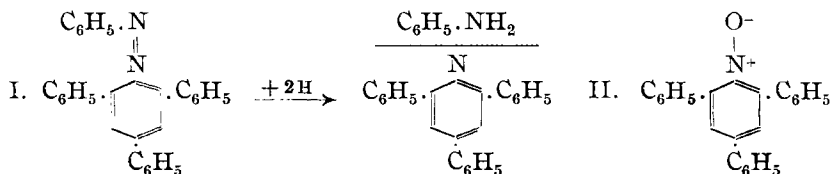
Für die tieffarbigen Anhydrobasen aus arylsubstituierten *N*-Phenylamino-pyridinium-Verbindungen war vor einigen Jahren eine etwas ungewöhnliche Formulierung (vergl. z. B. I und III) begründet worden, wonach sie als Pyridin-*N*-phenylimine zu betrachten sind. Die fortgesetzte Beschäftigung mit den interessanten Verbindungen hat uns zur Auffindung weiterer experimenteller Stützen für diese Auffassung geführt. Das Methyl-2-diphenyl-4.6-pyridin-phenylimin (III) reagiert, wie gezeigt worden war, mit Phenylisocyanat, Phenylsenföl und Schwefelkohlenstoff im Sinne einer desmotropen Methylen-dihydro-pyridin-Form²⁾, während es andererseits seiner intensiven indigoblauen Farbe nach als konstitutives Analogon des tiefblauen Triphenyl-2.4.6-pyridin-imins (I), für das eine desmotrope Formulierung nicht in Frage kommt, anzusehen ist. Die Triphenylverbindung reagiert mit Isocyanat auch nur unter Bildung einer lockeren, leicht unter Regenerierung der blauen Base dissoziierenden Molekülverbindung. Phenylsenföl sowohl wie Schwefelkohlenstoff wirken dagegen langsam unter nicht reversibler Entfärbung auf I ein. Die nähere Untersuchung der in diesem Falle sich abspielenden Reaktion führte zu dem wichtigen Ergebnis, daß das Molekül der Base eine Zerstörung erleidet, und daß als Zersetzungsprodukt Triphenyl-2.4.6-pyridin gebildet wird.

In welcher Weise der abgespaltene Phenylstickstoff-Komplex dabei mit den beiden schwefelhaltigen Reagenzien sich umsetzt, ließ sich bisher nicht aufklären. Nur in einem einzigen, mit Phenylsenföl angesetzten Versuch wurde einmal ein in roten Nadeln kristallisierendes, weiteres Reaktionsprodukt erhalten, dessen Analyse auf die Formel $C_{12}H_{10}NS$ hinwies. Eine gründliche Untersuchung dieser Verbindung wäre von erheblichem Interesse, da eine solche Zusammensetzung dem Schwefel-Analogon des Wielandschen Diphenyl-stickstoffoxyds zukommen würde. Leider gelang es trotz zahlreicher Versuche nicht, die roten Krystalle wieder zu fassen.

Glatter und durchsichtiger läßt sich der Phenylimino-Rest vom Pyridin-Stickstoff trennen durch Behandlung des Triphenyl-pyridin-imins mit Wasserstoff und Platinmohr oder auch mit Zinkstaub und Natron-

¹⁾ I. Mitteilung vergl. W. Schneider, A. **438**, 115 [1924].²⁾ l. c. S. 121/122.

lauge. Unter diesen Bedingungen wird das abgespaltene Phenylstickstoff-Radikal gemäß nachstehendem Schema zu Anilin hydriert, während als zweites Spaltungsprodukt wieder Triphenyl-pyridin in guter Ausbeute isoliert werden kann:



Diese leicht verlaufende reduktive Spaltung, die entsprechend auch bei der Methyl-diphenyl-Base verwirklicht werden konnte, dürfte wohl als einwandfreier Beweis für die Pyridin-imin-Struktur der Anhydro-Basen zu gelten haben.

Eine noch offene Frage ist jedoch die nach der Feinstruktur des als starker Chromophor wirkenden Zweistickstoff-Komplexes. Da die Pyridin-phenylimine formal als Analoga der kürzlich von J. Meisenheimer³⁾ dargestellten farblosen Pyridin-oxyde erscheinen, ist ihre tiefe Farbe recht auffallend. Es ist schon früher⁴⁾ für diese farbigen Basen neben der „azoiden“ Formel mit Doppelbindung zwischen den beiden Stickstoff-Atomen eine Radikal-Formel mit zwei freien Valenzen an diesen Atomen in Erwägung gezogen worden. Für die Amin-oxyde liegt kein Grund vor, sie als zweiwertige Radikale zu betrachten; hingegen kann man sie sehr wohl als betain-artige Zwitter-Ionen⁵⁾ $\text{R}_3\text{N}^+ - \text{O}^-$ ansprechen, da sie in ihrer Neigung zur Bildung von Hydraten und in ihrem auffallend schwach basischen Charakter⁶⁾ insbesondere an die Phenol-betaine erinnern. Während nun im Amin-oxyd die Tendenz des Ammonium-Stickstoffs zur Aufnahme einer positiven Ladung unterstützt wird durch die des Sauerstoffs zur Aufnahme einer negativen, und es dadurch zwanglos zur intramolekularen Ionisation (Lowry) kommt, ist der Stickstoff im $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}$ -Komplex viel weniger zur Aufnahme des Elektrons geneigt, welches der Pyridinium-Stickstoff abzugeben bestrebt ist. Dieses Elektron wird eine stark deformierte Bahn durchlaufen, daher die Farbe der Pyridin-imine. Will man also den Unterschied zwischen ihnen und den Pyridin-oxyden durch eine Feinstruktur-Formel zum Ausdruck bringen, so wird man sie als zweiwertige Radikale, die letzteren mit halbpolarer Doppelbindung (z. B. wie II), formulieren.

Im Gegensatz zu dem recht beständigen Triphenyl-pyridin-phenylimin erleidet die Methyl-2-diphenyl-4.6-Base in Lösungen, namentlich beim Erwärmen, eine Veränderung unter Zerstörung ihrer Farbe. In der I. Mitteilung war schon darauf hingewiesen worden, daß diese Erscheinung möglicherweise mit der Fähigkeit der Base III zur desmotropen Umlagerung in die Methylen-dihydropyridin-Form zusammenhängt. Es ist uns nun gelungen, aus der entfärbten alkoholischen Lösung ein farbloses, kristallisiertes Isomerisierungs-Produkt von wesentlich geringer ausgeprägter basischer Natur zu isolieren. Die neue Verbindung besitzt die Eigenschaften

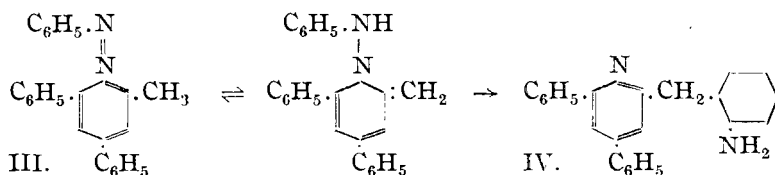
³⁾ B. 59, 1848 [1926].

⁴⁾ A. 438, 126/127 [1924].

⁵⁾ vergl. T. M. Lowry, C. 1923, III 273.

⁶⁾ Stewart und Maeser, Journ. Americ. chem. Soc. 46, 2583 [1924]; W. A. Noyes, ebenda 47, 3025—3030 [1925].

einer primären aromatischen Base, da sie normale Monoacyl-Verbindungen liefert und durch salpetrige Säure diazotierbar ist. Zugleich enthält sie das tertiäre Pyridin-Stickstoff-Atom, denn sie addiert insgesamt 2 Mol. Jodmethyl. Das dabei entstehende Salz krystallisiert nur mit einem sehr fest gebundenen Mol. Chloroform und ist nach seiner Fähigkeit zur Nitrosamin-Bildung als Hydrojodid-Jodmethylat einer nunmehr methylierten sekundären aromatischen Pyridin-Base zu betrachten. Die Isomerisierung des Methyl-diphenyl-pyridin-phenylimins stellt demnach in der Tat eine weitere Umlagerung der mit ihr im Gleichgewicht stehenden Methylen-Form dar und dürfte in nachstehender Weise als Wanderung des Phenylamino-Restes vom Pyridin-Stickstoff an das Methylen-Kohlenstoffatom zwanglos veranschaulicht werden:



Da das Nitroso-Derivat der Benzoyl-Verbindung der neuen Base beim Kochen mit Benzol nach P. Jacobson und L. Huber⁷⁾ in ein Produkt von der Zusammensetzung eines Indazol-Derivates übergeht, ist die Verknüpfung des Phenylamino-Restes mit dem Methylen-Kohlenstoff in Ortho-Stellung zur Aminogruppe eingetreten, die Isomerisierung also der bekannten Diphenylin-Umlagerung an die Seite zu stellen. Der neuen Base kommt somit die Konstitution IV eines *o*-Aminobenzyl-2-diphenyl-4,6-pyridins zu.

Beschreibung der Versuche.

I. Zersetzung des Triphenyl-2,4,6-pyridin-*N*-phenylimins.

a) Durch Schwefelkohlenstoff bzw. Phenylsenföl: Löst man die blaue Base in einer reichlichen Menge Schwefelkohlenstoff auf, oder versetzt man ihre Lösung in reinem Äther mit 1 Mol. Phenylsenföl und bewahrt unter Abschluß vor Luft-Kohlensäure auf, so werden die Lösungen allmählich mißfarbig und sind nach etwa 2—3 Stdn. braun gefärbt. Man filtriert alsdann in beiden Fällen von flockigen Zersetzungsprodukten ab und dunstet bis zur beginnenden Krystallisation ein. Die in beträchtlicher Ausbeute isolierbaren, schwach gelblichen Krystallnadeln erhält man durch Reinigen aus Alkohol fast farblos. Sie schmelzen bei 138° und erweisen sich nach Eigenschaften und Schmelzpunkt der Mischprobe als Triphenyl-2,4,6-pyridin (Schmp. 138,5° nach W. Dilthey⁸⁾).

Als in einem Versuch die ätherische Lösung des Pyridin-imins mit einem erheblichen Überschuß von Phenylsenföl versetzt wurde, ließen sich beim Eindunsten der verfärbten Lösung direkt keine Krystalle gewinnen. Das überschüssige Senföl wurde deshalb im Vakuum abgedampft, worauf der Rückstand nunmehr zu prächtigen roten Nadeln erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz die rote Verbindung bei 152°. Sie besaß neutralen Charakter und war durchaus beständig. Da sie nur einmal und bei

⁷⁾ B. 41, 660—664 [1908].

⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 94, 71 [1916].

erneuten Darstellungsversuchen niemals wieder erhalten werden konnte, reichte die vorhandene Menge nicht zu einer näheren Untersuchung aus.

4.665 mg Sbst.: 0.284 ccm N (24°, 745 mm). — 4.432 mg Sbst.: 0.273 ccm N (25°, 744 mm). — 0.1496 g Sbst.: 0.1740 g BaSO₄. — Mol.-Gew.-Best. nach Rast: 0.0284 g Sbst. in 0.2106 g Campher: $\Delta = 28^\circ$.

C₁₂H₁₀NS. Ber. N 7.01, S 16.00, Mol.-Gew. 200.

Gef. „ 6.71, 6.79, „ 15.98, „ 19.26.

b) Durch reduktive Spaltungen: 0.3566 g Triphenyl-pyridinphenylimin wurden in etwa 20 ccm Methylalkohol in Gegenwart von Platinmohr mit Wasserstoff geschüttelt. Die Hydrierung geht so rasch vor sich, daß die blaue Farbe der Lösung zusehends mißtönig wird und nach wenigen Sekunden verschwindet. In diesem Augenblick waren 24 ccm Wasserstoff von Zimmer-Temperatur und Atmosphären-Druck verbraucht, während sich auf die angewandte Substanzmenge für die Bindung von 1 Mol. Wasserstoff 21.8 ccm berechnen. Die Hydrierung wurde sofort unterbrochen, die entfärbte Lösung vom Platinmohr abfiltriert, mit Salzsäure angesäuert und durch Wasserdampf-Destillation vom Alkohol befreit. Nach Zugabe eines Überschusses von Natronlauge wurde erneut mit Wasserdampf destilliert, wobei sich im Destillat Anilin mit Hilfe der Chlorkalk-Probe in beträchtlichen Mengen nachweisen ließ. Im Rückstand fällt bereits in der Hitze Triphenyl-2.4.6-pyridin aus, das in einer Ausbeute von 0.2 g, d. h. 75% der Theorie, isoliert werden konnte.

An Stelle des katalytisch angeregten läßt sich auch naszierender Wasserstoff zur Spaltung des Pyridin-imins mit gleichem Erfolge anwenden. Zu diesem Zwecke erwärmt man die methylalkoholische Lösung der Base mit Zinkstaub und etwas Natronlauge. Aus der filtrierten, entfärbten Lösung krystallisiert entweder direkt oder auf Zusatz von etwas Wasser wieder das Triphenyl-2.4.6-pyridin in guter Ausbeute aus, und in der Mutterlauge läßt sich Anilin als zweites Spaltprodukt nachweisen⁹⁾.

II. Umlagerung des Methyl-2-diphenyl-4.6-pyridin-phenylimins.

o-Aminobenzyl-2-diphenyl-4.6-pyridin (IV): Kocht man Methyl-2-diphenyl-4.6-pyridin-phenylimin in Alkohol bis zum Verschwinden des violetten Farbtons und engt die nunmehr gelbbraune Lösung stark ein, so setzen sich nach dem Erkalten allmählich derbe, gelbbraunliche Krystalle ab, die nach vorherigem Sintern gegen 137° schmelzen. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Verwendung von Tierkohle erhält man daraus farblose, rhombenförmige Tafeln vom Schmp. 144°.

Am bequemsten stellt man das Umlagerungsprodukt direkt aus dem Methyl-2-diphenyl-4.6-pyridiniumjodid¹⁰⁾ dar. Dazu wird eine Lösung von 10 g des Jodids in 250 ccm Alkohol in der Siedehitze zunächst mit 2 ccm einer 7-proz. Natronlauge versetzt und etwa 10 Min. am Rückflußkühler im Kochen erhalten, wonach die anfangs auftretende, blauviolette Färbung verschwunden ist. Hierauf werden noch 4-mal die gleichen Mengen Natronlauge in Abständen von je 15 Min. aufeinanderfolgend unter fortwährendem Sieden zugegeben. Nach endgültigem Verschwinden der blauen

⁹⁾ Auch bei der Behandlung des Methyl-2-diphenyl-4.6-pyridin-phenylimins mit Platinmohr und Wasserstoff konnte eine analoge Spaltung der Base in Anilin und Methyl-2-diphenyl-4.6-pyridin (identifiziert als Nitrat vom Schmp. 185°, vergl. W. Dilthey, Journ. prakt. Chem. [2] **94**, 75 [1916]) festgestellt werden.

¹⁰⁾ B. **54**, 2296 [1921].

Farbe wird Zinkstaub zugefügt und so lange damit erhitzt, bis die vorher dunkelbraune Lösung nur noch hell gelbbraun gefärbt ist. Nun wird heiß abfiltriert und mit heißem Alkohol nachgewaschen. Aus dem Filtrat vertreibt man den Alkohol teilweise durch Wasserdampf und läßt erkalten. Der gelbbraune, krystallinische Niederschlag besteht aus dem oben erwähnten Umlagerungsprodukt und wird wie angegeben gereinigt.

Die Rohausbeute beträgt etwa 50%. Trotz sorgfältiger Bemühungen ließ sich weder die Ausbeute erhöhen, noch auch aus dem Rohprodukt durch fraktionierte Krystallisation ein etwa darin neben der Verbindung vom Schmp. 144° enthaltenes Isomeres nachweisen.

0.2023 g Sbst.: 0.6349 g CO₂, 0.1070 g H₂O. — 0.2314 g Sbst.: 0.7272 g CO₂, 0.1221 g H₂O.

C₂₄H₂₀N₂. Ber. C 85.71, H 5.95. Gef. C 85.59, 85.71, H 5.92, 5.90.

Die Verbindung ist löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser und besitzt im Gegensatz zu dem stark basischen Pyridin-imin nur die Eigenschaften einer schwachen Base. In stark verdünnter Salzsäure löst sie sich auf, während konz. Salzsäure sie nicht zu lösen vermag, weil dabei anscheinend ein darin schwerlösliches Chlorid entsteht.

Das Monohydrochlorid scheidet sich aus der benzolischen Lösung der Base beim Einleiten von Chlorwasserstoff oder beim Durchschütteln mit etwas konz. Salzsäure als farbloses, krystallinisches Pulver aus. Es schmilzt bei 256° und ist auffallenderweise in Wasser praktisch unlöslich, löst sich darin jedoch in Gegenwart von geringen Mengen überschüssiger Salzsäure. Mit konz. Salzsäure verwandelt es sich zunächst in eine harzige Masse, die beim Verreiben zu einem Krystallbrei erstarrt. Bei starkem Verdünnen mit Wasser lösen sich die Krystalle in der verdünnten Säure wieder auf. Offenbar wird das in reinem Wasser unlösliche Monohydrochlorid durch überschüssige Salzsäure in ein in Wasser lösliches, in konz. Salzsäure schwerlösliches sekundäres Chlorid verwandelt. Dieses ist als solches aber nicht isolierbar, man erhält statt seiner in Substanz offenbar unter Abspaltung des an den Pyridin-Stickstoff nur locker gebundenen zweiten Moleküls Chlorwasserstoff stets das primäre Salz.

0.2152 g Sbst.: 0.0862 g AgCl. — C₂₄H₂₁N₂Cl. Ber. Cl 9.53. Gef. Cl 9.90.

Ein Pikrat von der Zusammensetzung C₂₄H₂₀N₂, C₆H₃O₇N₃ gewinnt man aus der heißen alkohol. Lösung der Komponenten. Es schmilzt bei 202°.

Das Verhalten der Umlagerungsbasis gegen salpetrige Säure wurde in folgender Weise geprüft: Die Verbindung wurde in der 10-fachen Menge heißem Eisessig gelöst, die Lösung darauf mit dem 4-fachen Volumen einer etwa 7-proz. Salzsäure und nach Abkühlung auf + 5° tropfenweise mit der berechneten Menge einer normalen Natriumnitrit-Lösung versetzt. Eine Probe dieser Reaktionsmischung gab auf Zusatz von Natronlauge eine Fällung rosa gefärbter Flocken. Diese wurden mit Äther gesammelt und der nach Vertreiben des Äthers verbleibende harzige Rückstand der Liebermannschen Nitrosamin-Probe unterworfen. Sie verlief negativ. Andere Proben der diazotierten Lösung dienten zum Nachweis ihres Kuppelungsvermögens. Mit Phenol entstand ein orangeroter, mit R-Salz und G-Salz ein roter bzw. hellroter, mit α- und β-Naphthol ein dunkelroter bzw. ziegelroter Azofarbstoff.

Hydrojodid des [*o*-Methylamino-benzyl]-2-diphenyl-4.6-pyridin-Jodmethylats, $C_5H_2N(CH_3J)^1(C_6H_5)_2^4{}^6(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3, HJ)^2 + CHCl_3$.

In methylalkoholischer Lösung ließ sich die Umlagerungsbasis mit Jodmethyl auch beim Erhitzen auf Temperaturen bis zu 100^0 nicht zur Reaktion bringen. Als sie jedoch mit einem größeren Überschuß (5 Mol.) von Jodmethyl direkt übergossen wurde, begann sie, sich schon in der Kälte darin aufzulösen. Die Lösung wurde vervollständigt durch Erwärmen am Rückflußkühler. Nach 5 Min. langem Sieden wurde auf Zimmer-Temperatur abgekühlt, wobei die Flüssigkeit nach längerer Zeit zu einem dicken, öligen, rotbraunen Harz gestand, in dem sich allmählich Krystalle, eingebettet in ölig bleibenden Anteilen, bildeten. Da sich die Krystalle als solche in keiner Weise rein abtrennen ließen, wurde der Brei mit einer reichlichen Menge Chloroform verrührt. Dabei erfolgte zunächst langsam Lösung der gesamten Masse, und darauf trat plötzlich Abscheidung großer Mengen von gelben Krystallen ein.

Das Reaktionsprodukt stellte sich als eine sehr beständige Molekülverbindung des erwarteten Hydrojodid-Jodmethylats mit 1 Mol. Chloroform heraus. Die mit Chloroform gewaschenen Krystalle schmelzen bei 158^0 unt. Zers. und sind in keiner Weise umkrystallisierbar. Wenn einmal abgeschieden, ist das Salz auch in siedendem Chloroform unlöslich, und beim Erwärmen mit Methyl- bzw. Äthylalkohol oder Wasser erfolgt Zersetzung, ohne daß etwa ein chloroform-freies krystallisiertes Produkt sich gewinnen läßt, nur harzig-amorphe Massen. Der Chloroform-Gehalt wird nicht einmal im Vakuum bei 110^0 abgegeben.

Zur Analyse wurde 12 Stdn. unter diesen Bedingungen getrocknet, bis Gewichtskonstanz eingetreten war.

0.2532 g Sbst.: 0.1468 g AgCl, 0.1596 g AgJ.

$C_{27}H_{27}N_2Cl_3J_2$. Ber. Cl 14.34, J 34.36. Gef. Cl 14.34, J 34.07.

Zur Prüfung auf Nitrosierbarkeit wurde eine Probe des Salzes in wenig Eisessig gelöst, die beim Erkalten sich abscheidende, gelbe, harzige Masse durch Zusatz von konz. Salzsäure in Lösung gebracht und unter Kühlung konz. Natriumnitrit-Lösung tropfenweise zugegeben, bis das zunächst ausgeschiedene Jod wieder in Lösung gegangen war. Sodann wurde mit Natronlauge unter erneuter Kühlung alkalisch gemacht. Die abgeschiedenen, gelbbraunen Flocken wurden in Äther aufgenommen, der Ätherauszug sorgfältig mit Wasser gewaschen, über Pottasche getrocknet und eingedunstet. Der harzige Rückstand gab eine einwandfreie positive Liebermannsche Reaktion.

[*o*-Acetylamino-benzyl]-2-diphenyl-4.6-pyridin: Die Verbindung wurde in der üblichen Weise aus der Umlagerungsbasis mit Essigsäureanhydrid bereitet. Sie krystallisierte aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 172^0 .

0.1562 g Sbst.: 0.4740 g CO_2 , 0.0827 g H_2O . — 0.2041 g Sbst.: 13.6 ccm N (19^0 , 746 mm).

$C_{26}H_{22}ON_2$. Ber. C 82.54, H 5.82, N 7.41. Gef. C 82.76, H 5.92, N 7.65.

[*o*-Benzoylamino-benzyl]-2-diphenyl-4.6-pyridin: 2 g der Base wurden in 100 ccm Benzol unter Erwärmen gelöst und zu der unter Rückfluß siedenden Lösung 0.9 g Benzoylchlorid in benzolischer Verdünnung gegeben.

Der zuerst auftretende Niederschlag von Hydrochlorid geht bei fortwährendem Kochen unter Entweichen von Chlorwasserstoff allmählich größtenteils in Lösung. Nach 2 Stdn. wurde von Ungelöstem abfiltriert, das Filtrat mehrmals mit verd. Natronlauge gut gewaschen und durch ein trocknes Faltenfilter gegeben. Der beim Abdampfen des Benzols verbleibende Rückstand ließ sich aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisieren. Die fast farblosen Krystalle schmelzen bei 123°.

0.1928 g Sbst.: 0.5968 g CO₂, 0.0983 g H₂O.

C₃₁H₂₄ON₂. Ber. C 84.54, H 5.45. Gef. C 84.42, H 5.70.

Indazol-Verbindung: 1 g der Benzoylverbindung wurde in 20 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst und die gut gekühlte Lösung sodann durch Einleiten von Stickstofftrioxyd nitrosiert, bis die gelbe Farbe einer intensiv dunkelgrünen, nach 5 Min. langem Stehenlassen unverändert bleibenden Farbe Platz gemacht hatte. Beim Aufgießen der Reaktionsflüssigkeit auf Eis fiel ein grünes Öl aus, das nach längerer Zeit einen gelben, amorphen Niederschlag absetzte. Dieser wurde gesammelt, mehrmals bis zum Verschwinden des Geruches nach Stickoxyden mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Die in einer Ausbeute von 0.5 g gewonnene Verbindung zersetzt sich zwischen 105 und 110° und gab die Liebermannsche Reaktion.

Die trockene Nitrosoverbindung wurde sofort weiter verarbeitet, indem sie mit 20 ccm über Natrium getrocknetem Benzol übergossen und, nachdem eine spontan auftretende Reaktionswärme abgeklungen war, 1/2 Stde. auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt wurde. Hierauf wurde die erkaltete Benzol-Lösung mit Soda-Lösung durchgeschüttelt und das Benzol mit Wasserdampf abgetrieben. Der Rückstand setzte eine gelbbraune Substanz ab, die mit Äther aufgenommen wurde. Die getrocknete ätherische Lösung hinterließ beim Abtreiben des Äthers eine gelbe, krystallinische Substanz, die aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt der in einer Ausbeute von nur 0.05 g = 14% d. Th. isolierten Verbindung lag bei 228°.

2.198 mg Sbst.: 0.233 ccm N (24°, 747 mm). — 2.351 mg Sbst.: 0.256 ccm N (24°, 747 mm).

C₂₄H₁₇N₃. Ber. N 12.1. Gef. N 11.97, 12.3.

Für die Ausführung der Mikroanalysen sind wir Hrn. cand. chem. A. Schotte zu Danke verpflichtet.

382. L. Dede und W. Russ:

Beiträge zur Kenntnis des Germaniums, I.: Die Aufarbeitung des Germanits, Darstellung reinen Germaniumdioxids und reinsten Germaniumtetrachlorids.

[Aus d. Hessisch. Institut für Quellen-Forschung, Bad Nauheim.]
(Eingegangen am 24. Oktober 1928.)

Der von Hans Schneiderhöhn auf der Fahlerzzone der Tsumeb-Mine in Südwestafrika gefundene „Germanit“ ist ein Kupfersulfogermanat mit einem wechselnden Gehalt von Eisen, Zink und anderen Beimengungen und in innigem Gemisch mit Kupferarsenfahlerz sowie Blei-