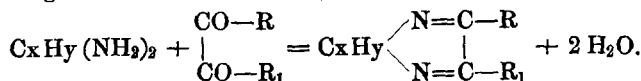


## 177. O. Hinsberg: Ueber Piasenole.

(Eingegangen am 20. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich geben die aromatischen Orthodiamine mit Diketonen, Ketonensäuren und Chinonen, welche die beiden Carbonylgruppen in  $\alpha$ -Stellung enthalten, Condensationsproducte, die neben dem Benzolring den aus 4 Kohlenstoffatomen und 2 Stickstoffatomen bestehenden Chinoxalinring enthalten.<sup>1)</sup>

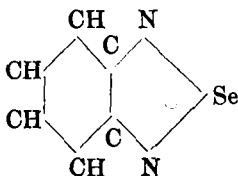
Die Reaction erfolgt unter Austritt von 2 Molekül Wasser, wie das beifolgende Reactionsschema erläutert:



Die vorliegende Abhandlung zeigt, dass auch die Selenige Säure resp. deren Anhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur mit den aromatischen Orthodiaminen unter Austritt von 2 Molekülen Wasser reagirt.



Es wird dabei ein aus 2 Kohlenstoffatomen, 2 Stickstoffatomen und 1 Selenatom bestehender Ring gebildet.



Wie aus den Untersuchungen von Paal<sup>2)</sup> hervorgeht ist das Selenatom, ebenso wie das Schwefelatom im Stande die Gruppe —CH—CH— in ringförmigen Gebilden zu ersetzen, ohne dass eine allzugrosse Veränderung der Eigenschaften eintritt.

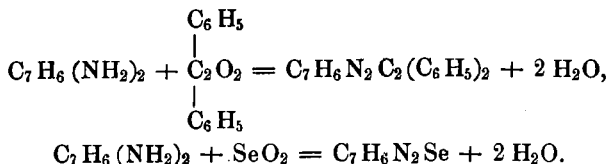
Dementsprechend weisen auch die aus Seleniger Säure und Orthodiaminen entstehenden Verbindungen, welche ich Piaselenole nennen will, eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung mit den Chinoxalinen auf.

Eigenthümlicherweise zeigen die Selenverbindungen aber weniger Analogie mit den nicht substituirten Chinoxalinen, als mit den im Stickstoffkern substituirten Basen. So hat das Methylpiaselenol,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{Se}$ , in der Färbung seiner Salze, in der Reaction mit concentrirter Schwefelsäure, in den Löslichkeitsverhältnissen und dem Grade der Basicität eine unverkennbare Aehnlichkeit mit dem Mono- und

<sup>1)</sup> Hinsberg, Ann. Chem. Pharm. 237, 327.

<sup>2)</sup> Paal, Diese Berichte XVIII, 2255.

Diphenyltoluchinoxalin und es ist von Interesse zu beobachten, wie zwei Körper — Benzil und Selendioxyd — welche anscheinend gar nichts Gemeinsames haben, unter Bildung recht ähnlicher Substanzen auf Orthodiamine einwirken:



Der Name Piaselenol für den einfachsten Vertreter der Körperklasse, die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Se}$  ist zum Theil nach dem Vorschlage von Widman gebildet worden<sup>1)</sup>.

#### Methylpiaselenol, $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{Se}$ .

Trägt man in eine wässrige Lösung von Toluyldiamin, welche Zimmertemperatur besitzt die berechnete Menge d. h. 1 Molekül Seleniger Säure ein, so findet alsbald eine Reaction statt, welche sich durch Bildung eines schwer löslichen Körpers und die Erwärmung der Flüssigkeit bemerkbar macht. Zur Vollendung der Reaction erhitzt man auf ca.  $80^\circ$ , säuert die Flüssigkeit schwach mit Salzsäure an und schüttelt nach dem Erkalten mit Aether aus, wobei etwa im Ueberschuss vorhandenes Toluyldiamin als Chlorhydrat in der wässrigen Flüssigkeit zurückbleibt.

Zur vollständigen Reinigung kann man das so erhaltene Methylpiaselenol ein oder zwei Mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren.

Die Reaction zwischen Seleniger Säure und dem Diamin ist sehr empfindlich und lässt sich noch mit Substanzmengen ausführen, die weniger als ein Milligramm betragen. Das Selenol wird dabei durch seine Schwerlöslichkeit, seinen Geruch und die Bildung eines grünen Perjodides auf Zusatz von Jodjodwasserstoffsäure erkannt. Wenn

<sup>1)</sup> O. Widman, Journ. für prakt. Chem. 38, 185. Widman's Vorschläge dürften wohl recht geeignet sein, die sich immer mehrende Anzahl der N, S, Se u. s. w. haltigen Ringe in einheitlicher Weise zu benennen. Nur in einem Falle scheint Widman's Princip etwas zu radical zu sein. W. unterscheidet die Pyridinähnlichen von den Chinolinähnlichen resp. die Pyrrol- von den Indolähnlichen Körpern lediglich durch Zufügung der Silbe »Phen« zu dem Namen der einringigen Substanz. Es dürfte sich empfehlen, um Verwechslungen vorzubeugen, hier eine prägnantere Unterscheidung einzuführen. Man könnte z. B. den Stickstoff in den Einringen durch »ald« (von Aldin) in den Zweiringen durch »az« ausdrücken. Also Mialdin und Miazin, Pialdselenol und Piazselenol oder einfacher, um den Zusammenstoss der Consonanten s und z zu vermeiden, Piaselenol u. s. w.

nicht schon andere sehr empfindliche Reactionen für Selenige Säure und Orthodiamine bekannt wären, würde sich die Reaction auch zum Nachweis dieser Körper verwenden lassen.

Die auf die oben erwähnte Weise rein dargestellte Verbindung krystallisirt in farblosen langen Nadeln, welche bei  $72-73^{\circ}$  schmelzen und bei  $267^{\circ}$  (uncor.) sieden. Ihr Geruch ist in der Kälte nur schwach, in der Wärme ziemlich intensiv chinoxalinähnlich. Die Base ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in Alkohol und sehr leicht löslich in Aether.

Ihre Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_6N_2Se$
C	42.67	42.64 pCt.
H	3.09	3.05 »
N	14.47	14.21 »

Die Salze mit den Mineralsäuren sind sämmtlich gelb gefärbt und werden durch Wasser zerlegt; so giebt die Base z. B. mit concentrirter Schwefelsäure eine gelbrothe Lösung, welche beim Zusatz von wenig Wasser rein gelb wird und auf Zusatz von viel Wasser die freie Verbindung fallen lässt.

Das Chlorhydrat zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in concentrirter Salzsäure aus. Auch das Chlorplatinat, durch Zusatz von concentrirter Platinchloridlösung zu einer Auflösung der Base heisser starker Salzsäure erhalten ist schwerlöslich in überschüssiger Säure.

Man erhält es in rothgelben Nadelchen, welche durch Wasser zerlegt werden und welche die Zusammensetzung  $(C_7H_6N_2Se)_2H_2PtCl_6$  besitzen.

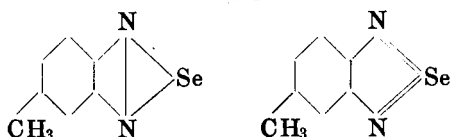
	Gefunden	Berechnet
Pt	24.27	24.16 pCt.

In seinen Reactionen hat das Methylpiaselenol vielfach Aehnlichkeit mit den Chinoxalinbasen. So ist es z. B. gegen Oxydationsmittel wie concentrirter Salpetersäure oder Kaliumchromat und Schwefelsäure auch in der Wärme beständig, während es von reducirenden Substanzen leicht verändert wird. Zinnchlorür und Salzsäure zerlegen die Verbindung glatt in Diamidotoluol und Selen, welches sich als rother Niederschlag in der sauren Flüssigkeit abscheidet. Durch Kochen mit Zinn und concentrirter Salzsäure wird gleichfalls Diamin gebildet, während das Selen in Form von Selenwasserstoff entweicht.

Mit Brom in Chloroformlösung entsteht, ähnlich wie bei vielen Chinoxalinen, ein schwer lösliches, gelb gefärbtes Perbromid, das beim Liegen an der Luft oder beim Erwärmen mit Wasser in ein weisses Bromsubstitutionsproduct übergeht. Fügt man concentrirte Jodwasserstoffsäure, welche Jod gelöst enthält, zu einer Auflösung der Base, so

fällt ein grüner jodhaltiger Niederschlag aus. Derselbe giebt beim längeren Kochen mit Wasser alles Jod, unter Zurücklassung von Piaselenol, ab; beim Umkrystallisiren aus Jodkaliumlösung werden gelbliche Blättchen erhalten.

Die Constitution der Selenbase kann mit Hülfe des Umstandes, dass sie weder mit salpetriger Säure, noch mit Essigsäureanhydrid reagirt, festgestellt werden. Es folgt aus dieser tertiären Natur der Verbindung, dass die vier Wasserstoffatome des Diamins, welche beim Uebergang in das Selenol austreten, den beiden  $\text{NH}_2$ -Gruppen entstammen und dass das eintretende Selenatom die freien Affinitäten der beiden Stickstoffatome sättigt, wobei nicht ausgeschlossen ist, dass eine theilweise gegenseitige Neutralisation der freien Stickstoffvalenzen stattfindet. Man kommt demnach zu den folgenden zwei möglichen Constitutionsformeln für das Methylpiaselenol:



Erwähnenswerth ist noch, dass die Verbindung ziemlich stark giftig ist; es wurde beispielsweise ein kleiner Hund durch eine Dose von 0.4 g innerhalb weniger Stunden getödtet.

#### Jodmethylat des Methylpiaselenols.

Bei der Behandlung der Selenbase mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr bei  $100^{\circ}$  findet eine theilweise Verharzung statt, ausserdem findet man als Reactionsproduct eine metallglänzende, braunschwarze, sehr schwer lösliche Verbindung, welche vielleicht identisch ist mit dem nachher erwähnten Perjodid der Ammoniumbase. Da die Ausbeuten schlecht sind, wurde der Versuch nicht wiederholt, zumal man die Ammoniumbase auf andere Weise in guter Ausbeute erhält. Bringt man nämlich in eine concentrirte wässrige Lösung von Methyltolylendiamin,  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NHCH}_3)\text{NH}_2$ , die berechnete Menge, d. h. ein Molekül  $\text{SeO}_2$ , so findet Reaction statt unter Bildung einer intensiv gelbroth gefärbten Lösung. Diese Lösung enthält allem Anscheine nach die in Wasser sehr leicht lösliche Ammoniumbase,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{Se} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ; es müssen jedoch noch analytische Belege hierfür erbracht werden. Durch Zusatz von Mineralsäuren entstehen die gelb gefärbten Salze der Ammoniumbase, welche ebenfalls leicht löslich sind. Schwerlöslich sind nur das Chlorplatinat und das Perjodid; letzteres fällt auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure zu der wässrigen Lösung der Ammoniumbase in schillernden braunen oder blauschwarzen Krystallen aus und lässt sich aus Jodkaliumlösung umkrystallisiren. Das zweimal krystallisirte Pro-

duct ergab bei der Jodbestimmung die Zahlen  $J = 69.8$  pCt. und 70.1 pCt. und hat vielleicht die Zusammensetzung  $(C_7H_6N_2SeCH_3)_3 \cdot JH$ . Diese Formel verlangt nämlich einen Jodgehalt von 70.38 pCt.

### Naphtopiaselenol, $C_{10}H_6N_2Se$ .

$\alpha$ - $\beta$ -Naphtylendiaminsulfat löst sich bei Gegenwart von essigsaurem Natron leicht in heissem Wasser auf. Fügt man zu einer solchen Lösung selenige Säure, so erstarrt dieselbe sofort zu einem Brei bräunlich gefärbter Nadelchen, welche aus dem Piaselenol der Naphtalinreihe bestehen.

Durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man ganz schwach bräunliche Nadeln, deren Färbung aber wahrscheinlich minimalen Mengen eines schwer zu entfernenden Farbstoffes zuzuschreiben ist.

Der Schmelzpunkt der Verbindung, welche in Wasser schwer löslich, in Alkohol mässig löslich und in Aether leicht löslich ist, liegt bei 128—129°. Ihre Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6N_2Se$
C	51.96	51.52 pCt.
H	3.09	2.58 »
N	11.81	12.02 »

Das Naphtopiaselenol löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv gelbrother Farbe, welche beim Zusatz von wenig Wasser in Gelb übergeht. Durch Zusatz von viel Wasser wird das Sulfat, wie die übrigen ebenfalls gelb gefärbten Salze der Mineralsäuren, zerlegt.

Fügt man Salpetersäure zu einer Auflösung der Base in starker Schwefelsäure, so wird ein gelber Nitrokörper erzeugt.

In seinem übrigen Verhalten gleicht der Körper sehr seinem Homologen aus der Toluolreihe. So ist er z. B. gegen oxydirende Agentien sehr beständig, während er durch Reductionsmittel, wie Zinnchlorür und Salzsäure, glatt in metallisches Selen und Naphtylendiamin zerlegt wird.

Ich gedenke die Reaction der Orthodiamine auch mit den Sauerstoffverbindungen anderer Metalloide weiter zu verfolgen.

Freiburg, 14. März.

Prof. Baumann's Laboratorium.