

205. O. Hinsberg: Ueber Piazhiole und Piaselenole. II.

(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die früheren Untersuchungen¹⁾ über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Orthodiamine seien einige weitere Versuche in dieser Richtung beschrieben.

Naphthopiazthiol $C_{10}H_6N_2S$.

α - β -Naphthylendiamin reagirt ähnlich wie Orthophenylendiamin mit Schwefeldioxyd unter Bildung des Piazhiolringes. Das Sulfat der erstgenannten Base lässt sich bekanntlich leicht durch Reduction des Benzol-azo- β -Naphthylamins mit Zinkstaub, Eisessig und Alkohol, sowie Ausfällen der hierbei erhaltenen Lösung mit Schwefelsäure darstellen²⁾.

Bei der Reaction mit Schwefeldioxyd verwendet man jedoch zweckmässig nicht das äusserst schwerlösliche Sulfat, sondern die freie Base; man erhält dieselbe wohl am einfachsten, wenn man das schwefelsaure Salz durch Erwärmen mit Kalilauge zerlegt, das sich zuerst oelig abscheidende Diamin durch Abkühlen zum Erstarren bringt und das Rohproduct nach dem Trocknen auf Thontellern durch Destillation reinigt. Die einmal destillierte Base ist zwar noch nicht chemisch rein, kann aber zu den meisten Reactionen verwendet werden.

2 g derselben werden behufs Ueberführung in Piazhiol in etwas Alkohol gelöst und zu ungefähr 15 ccm einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfid geschüttet, wobei sich das Diamin theilweise in fein vertheilter Form ausscheidet. Durch Erhitzen dieser Mischung im Einschlassrohr auf 180—200° während 6—8 Stunden tritt die Reaction ein, welche in folgende Gleichung gekleidet werden kann:



Völlig rein erhält man die Schwefelverbindung, wenn man das Reactionsproduct unter Zusatz von überschüssiger verdünnter Salzsäure im Dampfstrom destillirt und die ziemlich langsam übergehende Base mehrfach aus Methylalkohol krystallisirt.

Die Reinheit des so erhaltenen Productes wurde durch die Analyse nachgewiesen:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6N_2S$
C	64.54	64.52 pCt.
H	3.69	3.23 »
N	14.63	15.05 »

¹⁾ Diese Berichte XXII, 862 und 2895.

²⁾ Bamberger & Schieffelin, diese Berichte XXII, 1376.

Naphtopiazthiol krystallisirt aus Methylalkohol in langen, farblosen oder schwach gelblichen Nadeln¹⁾ vom Schmp. 81°. Die Verbindung ist mässig löslich in Wasser, ihr Geruch ist in der Kälte angenehm blumenartig und erinnert einigermaassen an den des Naphtoläthers.

Die basischen Eigenschaften der Verbindung sind nur schwach ausgeprägt, wie schon daraus hervorgeht, dass sie sich aus schwach sauren Lösungen durch Wasserdampf austreiben lässt. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine rein gelbe Färbung, welche durch Wasser zerstört wird. Zinn und Salzsäure wirken Wasserstoff addirend; die Reduction geht anscheinend direct bis zur Entstehung von Naphtylendiamin und Schwefelwasserstoff.

Es ist bisher nicht gelungen, die Verbindung auf einem anderen Wege, nämlich durch Behandeln des Anhydrids vom β -Naphtochinondioxim $C_{10}H_6N_2O^2)$ mit Schwefelphosphor zu erhalten; die beiden Substanzen scheinen nach den bisherigen Erfahrungen in anderer Weise auf einander einzuwirken.

Da ein Vergleich des Naphtopiazthiols mit dem entsprechenden Chinoxalinderivat wünschenswerth war, habe ich diese Verbindung ebenfalls dargestellt. Man erhält dieselbe, wenn man $\alpha\beta$ -Naphtylendiamin in Alkohol gelöst mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Glyoxalbisulfit zusammenbringt und dann unter Zusatz von etwas Essigsäure längere Zeit erwärmt³⁾. Aus dem schwach alkalisch gemachten Reactionsproduct bekommt man das reine $\alpha\beta$ -Naphtochinoxalin durch Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisiren der übergehenden Nadeln aus stark verdünntem Alkohol. Naphtochinoxalin bildet aus letzterem Mittel krystallisirt kleine farblose Nadelchen vom Schmp. 62° C. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether etc., schwer löslich in heissem, kaum löslich in kaltem Wasser. Der Geruch ist angenehm und erinnert an den des entsprechenden Piazthiolderivates. Die Salze der Base sind in Lösung rein gelb gefärbt und werden durch Wasser nicht dissociirt; besonders charakteristisch sind das schwerlösliche Chlorplatinat und das gut krystallisirende Sulfat. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine tiefrothe Färbung, welche von Wasser in gelb verändert wird. Gegen Oxydationsmittel und salpetrige Säure ist Naphtochinoxalin, wie die übrigen Körper der Gruppe beständig. Der Stickstoffgehalt wurde der Formel $C_{10}H_6N_2C_2H_2$ entsprechend gefunden.

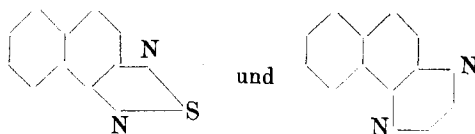
¹⁾ Beim langsamen Abkühlen der Lösung krystallisiren zuweilen Blättchen.

²⁾ Goldschmidt-Schmidt, diese Berichte XVII, 2067.

³⁾ Man muss sich hüten, das Naphtylendiamin zuerst mit starker Essigsäure zusammenzubringen, da dasselbe äusserst leicht acetylirt wird und dadurch für die beabsichtigte Reaction verloren geht.

	Gefunden	Berechnet
N	15.9	15.5 pCt.

Die Constitution der beiden Verbindungen wird durch die Formelbilder:



ausgedrückt.

Methyl-Chlorpiaselenol $C_6H_2Cl \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown N_2Se \end{matrix}$ Die bisher be-

schriebenen Piaseolderivate sind stets so dargestellt worden, dass man Selenioxyd mit dem betreffenden aromatischen Orthodiamin in neutraler wässriger Lösung zusammen brachte, worauf alsbald die Reaction unter Wasseraustritt erfolgte.

Es schien nun von Interesse, festzustellen, welchen Einfluss die Gegenwart von Säuren und Alkalien auf die Selenolbildung hat. Wie zu erwarten war, wirkten selenigsaure Alkalien, sowie selenigsaures Ammoniak nicht auf *o*-Toluyldiamin ein, während verdünnte Mineralsäuren und Essigsäure die Reaction zwischen *o*-Diaminen und Selenioxyd durchaus nicht stören oder verzögern.

Recht unerwartet war dagegen der Verlauf der Reaction bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure.

o-Toluyldiamin löst sich in concentrirter warmer Salzsäure leicht unter Bildung des Chlorhydrates auf, welches beim Abkühlen der stark sauren Lösung in feinen Blättchen auskrystallisirt. Bringt man zu dem Krystallbrei die für gleiche Moleküle berechnete Menge Selenioxyd, ebenfalls in concentrirter Salzsäure gelöst und erwärmt gelinde, so löst sich nach einigen Augenblicken Alles zu einer gelbroth gefärbten Flüssigkeit auf, welche beim weiteren Erwärmen nach kurzer Zeit reichliche Mengen einer schwerlöslichen Substanz ausscheidet, so dass die ganze Flüssigkeit abermals zu einem Krystallbrei erstarrt.

Zur Reinigung wurden die abgeschiedenen Krystalle auf dem Filter mit Wasser abgewaschen und im Dampfstrom destillirt, wobei die grösste Menge in feine Nadelchen überging, während ein kleines Quantum nichtflüchtiger Substanz zurückblieb. Der mit dem Wasserdampf übergegangene Theil war vollkommen einheitlich und zeigte sofort den allgemeinen Charakter der Selenole, gelbe Färbung der Salze, charakteristischen Geruch, leichte Reducirbarkeit unter Abspaltung von Selenwasserstoff etc.¹⁾ Der Körper unterschied sich aber sofort

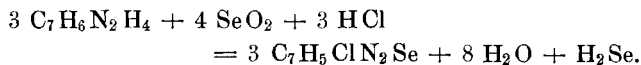
¹⁾ Die Reaction mit concentrirter Schwefelsäure ist gelbroth. Die basischen Eigenschaften der Verbindung sind nur schwach.

durch seinen höheren Schmelzpunkt (149 – 150°) und schwerere Löslichkeit von dem bisher bekannten Methylpiaselenol, so dass eine isomere Verbindung vermuthet wurde. Bald aber zeigte die qualitative Prüfung, dass der Körper reichliche Mengen sehr fest gebundenen Chlors enthielt und die Analyse bestätigte das Vorliegen eines Monochlormethylpiaselenols:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_5ClN_2Se$
C	36.8	36.28 pCt.
H	2.58	2.16 »
N	11.83	12.09 »

Das Chlor dieser Verbindung vertritt ein Wasserstoffatom des Benzolkerns, denn bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure wird ein über 100° schmelzendes Chlortoluyldiamin gebildet, welches durch weiteres Behandeln mit Zinn und Salzsäure nicht verändert wird.

Um über den Verlauf der Reaction Aufklärung zu erhalten, wurden zunächst die anderen bei ihr entstehenden Producte einer Untersuchung unterzogen. Bei der Destillation des Chlormethylpiaselenols mit Wasserdampf blieb, wie schon erwähnt, ein schwerlöslicher nicht flüchtiger Rückstand im Destillationskolben; jedoch war die Menge desselben für eine nähere Untersuchung zu klein. In dem löslichen Theil der Reactionsmasse waren ferner kleine Mengen von unverändertem Toluyldiamin nachweisbar und schliesslich machte sich während der Reaction die Entwicklung von Selenwasserstoff bemerkbar und wurden sehr kleine Quantitäten von amorphem Selen abgeschieden. Offenbar hat also das Chlor eines Theiles der vorhandenen Salzsäure direct oder indirect zum Chloriren des Benzolkerns gedient, während der Wasserstoff einen Theil des Selendioxyds zu Selenwasserstoff reducirt hat, so dass der quantitative Verlauf der Reaction etwa der folgende wäre:



Dass nebenbei jedoch noch andere Prozesse ablaufen, beweisen die kleinen Mengen von Selen und von nichtflüchtigem Nebenproduct.

Hiernach war es wahrscheinlich, dass Selendioxyd bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure chlorirend auf fertig gebildetes Methylpiaselenol einwirkte; dies ist jedoch nicht der Fall. Man kann die genannten Substanzen längere Zeit bis zum Siedepunkt der Salzsäure erhitzen, ohne dass eine Veränderung des Piaselenols eintritt.

Der Einfluss der Salzsäure auf den Verlauf der Reaction muss daher vor der Bildung des Piaselenols stattfinden. Es wäre möglich, dass Selendioxyd bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure zunächst

chlorirend auf die Aminbase einwirkte und dass sich das entstehende Chlortoluylendiamin dann mit noch nicht reducirtem Selendioxyd zu Selenol verbände.

Noch wahrscheinlicher ist die Annahme, dass die Verbindung $\text{SeCl}_2(\text{OH})_2$, welche durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf Selendioxyd entsteht, auch in der Auflösung des Dioxyds in concentrirter Salzsäure vorhanden ist.

Diese Verbindung würde nach meiner Anschauung mit Toluylendiamin zunächst das Zwischenproduct $\text{C}_7\text{H}_6 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SeCl}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$ bilden,

welches durch Abgabe der beiden labilen Wasserstoffatome der Imidgruppen an noch vorhandenes Selenigsäure-Chlorhydrin in das Dichlorid $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{SeCl}_2$ übergehen könnte. Letztere Verbindung würde schliesslich durch Umlagerung unter Abspaltung von Salzsäure in Methylchlorpiaselenol übergehen.

Eine weitere Untersuchung muss diese Verhältnisse noch völlig aufklären; jedenfalls reizen die angestellten Ueberlegungen dazu, das Verhalten des Selendioxyds in concentrirt salzsaurer Lösung auch anderen Agentien gegenüber zu prüfen, um festzustellen, ob sich auch dort das Vorhandensein der Verbindung $\text{Se}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ constatiren lässt. Ferner wäre zu versuchen, ob auch die schweflige Säure bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure anders wie gewöhnlich reagirt.

Zum Schlusse sei noch das Verhalten der Selensäure gegen Toluylendiamin erwähnt, welches in einigem Zusammenhang mit der oben angeführten Beobachtung steht, insofern neben der Piaseolenolbildung Oxydations- und Reductionsvorgänge stattfinden. Die beiden Körper wirken in der Kälte unter Bildung eines schwerlöslichen Salzes des Diamins auf einander ein. Beim Erwärmen der wässrigen Lösung färbt sich dieselbe jedoch bald roth und es lässt sich leicht constatiren, dass sich nun Methylpiaselenol gebildet hat, während ein Theil des Diamins zu einem roth gefärbten Producte oxydirt worden ist.

Freiburg i/Br., den 30. März. Universitätslaboratorium des
Hrn. Prof. Baumann.