

feinen Nadeln ein Körper aus, der nun den konstanten Schmp. 162.5—163° zeigte. Mit der Veränderung des Schmelzpunktes waren aber auch Veränderungen im sonstigen Verhalten eingetreten. Denn jetzt löste sich die Verbindung in konzentrierter Schwefelsäure mit rein brauner Farbe. Die Analyse zeigte, daß nunmehr nicht das *p*-Tolyl-di- $\alpha$ -naphthyl-carbinol, sondern ein um 2 Wasserstoffatome ärmeres Produkt vorlag,

I. 0.2080 g Sbst.: 0.6855 g CO<sub>2</sub>, 0.0998 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.2066 g Sbst.: 0.6826 g CO<sub>2</sub>, 0.1021 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> O.	Ber. C 90.32,	H 5.38.
C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> O.	» » 89.84,	» 5.88.
Gef. »	89.91, 90.14,	» 5.37, 5.53.

Es ist auf Grund der Analysen und des Verhaltens des Körpers gegen konzentrierte Schwefelsäure nicht daran zu zweifeln, daß das ursprüngliche *p*-Tolyl-di- $\alpha$ -naphthyl-carbinol durch Autoxydation übergegangen war in das *p*-Tolyl-di- $\alpha$ -naphthofluorenol, ein Vorgang, der, wie Untersuchungen von Tschitschibabin<sup>1)</sup> gezeigt haben, in analoger Weise sich beim Tri- $\alpha$ -naphthyl-carbinol vollzieht.

Der Versuch, das *p*-Tolyl-di- $\alpha$ -naphthyl-carbinol in das entsprechende Chlormethan überzuführen, führte zu folgendem Ergebnis: Carbinol vom Schmp. 146—149° wurde in Äther unter Zusatz von etwas Benzol gelöst und mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt. Zunächst trat intensive Violettfärbung ein, dann entstand eine Auscheidung von schönen, seideglänzenden Nadeln, die sich — nach einmaligem Umkrystallisieren — als *p*-Tolyl-di- $\alpha$ -naphthofluorenol erwies.

### 3. O. Hinsberg: *peri*-Naphthylendiamin und selenige Säure.

(Eingegangen am 7. August 1918.)

Die Einwirkung von seleniger Säure auf 1.8-Naphthylendiamin ist bereits von Sachs erwähnt<sup>2)</sup>; in der vorliegenden Abhandlung ist die Reaktion einer etwas eingehenderen Prüfung unterzogen worden. Den ersten Aufschluß über ihren Verlauf erhält man durch den folgenden Titrationsversuch: Eine Lösung von seleniger Säure mit  $\frac{11}{10}$  g im Liter wurde mit einer ebensolchen Lösung von *peri*-Naphthylendiamin (schwach rötlich gefärbte Prismen aus verd. Alkohol) in verd. Essigsäure, mit Eisenchlorid als Indicator, titriert. Die zur Titration bestimmte abgemessene Selenigsäure-Lösung wird mit verd.

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 84, 774 [1911].

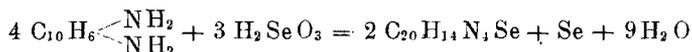
<sup>2)</sup> A. 365, 150 [1909].

HCl angesäuert. Nach dem jedesmaligen Zufließen der Diaminlösung erwärmt man schwach auf 20—30° und läßt dann 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, nach Ablauf dieser Zeit ist die Umsetzung unter Bildung eines schwarzen Niederschlages beendet. Man filtriert dann einige Tropfen der Flüssigkeit durch ein Filterchen auf ein Uhrglas und fügt einen Tropfen Eisenchloridlösung hinzu; die Anwesenheit von nicht verbrauchtem Diamin wird durch Braunfärbung und Abscheidung dunkler Flocken beim Erwärmen angezeigt.

10 ccm  $H_2SeO_3$ -Lösung verbrauchten 14,2 ccm Diaminlösung, 5 ccm verbrauchten 6,9 ccm (Mittel aus 3 Versuchen.)

Auf 1 Mol.  $H_2SeO_3$  werden also sehr annähernd  $1\frac{1}{3}$  Mol. Diamin verbraucht.

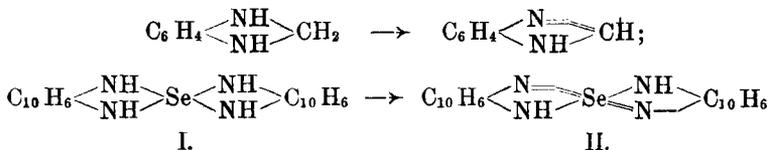
Weiteren Aufschluß über den Verlauf der Reaktion ergibt die Behandlung des Hauptproduktes, des schwarzen Niederschlages, mit Cyankaliumlösung auf dem Wasserbad. Dabei entsteht unter Abspaltung von HCl die dem schwarzen Chlorhydrat zugehörige braune Base, außerdem geht Selen in Lösung, welches dem Reaktionsprodukt ohne Zweifel in freiem Zustand beigemischt war. Die Analyse der noch weiter gereinigten, braunen, schwer löslichen Base zeigt schließlich, daß sie zweifelsohne durch Zusammentreten von 2 Mol. Diamin, mit 1 Mol.  $H_2SeO_3$  entstanden ist. Damit ist aber, die Einheitlichkeit der braunen Base vorausgesetzt, der Verlauf der Reaktion festgelegt; er kann nur der folgende sein:



1 Mol. seleniger Säure tritt mit 2 Mol. Naphthylendiamin in Reaktion; das Reaktionsprodukt ist aber bei Gegenwart von überschüssiger seleniger Säure nicht beständig, sondern wird von ihr unter Angabe von 2 H pro Mol. oxydiert.

Ist diese Auffassung richtig, so muß bei Vermeidung eines Überschusses von  $SeO_2$ , d. h. bei Verwendung von 2 Mol. Diamin auf 1 Mol.  $H_2SeO_3$  eine Wasserstoff-reichere Base entstehen. Dies ist nun in der Tat der Fall. Bringt man die Komponenten in den schon angegebenen Verhältnissen in Pyridinlösung zusammen, so entsteht ohne Abscheidung von Selen eine gelbrot gefärbte, in Benzol und Eisessig leicht lösliche Base, der ohne Zweifel die Formel I zukommt. Sie wird schon durch den Sauerstoff der Luft, rascher durch Erwärmen mit seleniger Säure in Eisessiglösung zu der schwerlöslichen braunen Base oxydiert. Der Vorgang erinnert an den leichten Übergang mancher dihydrierter, tertiärer Stickstoffbasen in die tertiären Basen selbst. So sind die dihydrierten Benzimidazole bisher

kaum bekannt, weil sie sich äußerst leicht durch Oxydation in die Benzimidazole selbst umwandeln:



Dementsprechend verlief also die Oxydation der Base I zu der braunen schwerlöslichen Base; diese wäre als Di-*peri*-naphthoselendiazol (II) zu bezeichnen.

### Dihydro-di-*peri*-naphthoselendiazol (I.).

3.16 g *peri*-Naphthylendiamin werden in Pyridin gelöst mit einer Auflösung von 1.29 g seleniger Säure in wäßrigem Pyridin versetzt. Die sich alsbald rot färbende Flüssigkeit wird nach Verlauf von 6 Stunden in viel Wasser eingegossen. Man isoliert die sich abscheidenden gelbbraunen Flocken durch Filtration und wäscht mit verd. Alkohol aus. Das Filtrat enthält weder  $\text{SeO}_2$  noch *peri*-Diamin in nennenswerter Menge, die Reagenzien sind also im Verhältnis 2  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$  : 1  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  aufgebraucht worden<sup>1)</sup>.

Das getrocknete Reaktionsprodukt wird zunächst mit mäßig konzentrierter Cyankaliumlösung auf dem Wasserbad erwärmt; es zeigt sich, daß dabei nur sehr geringe Mengen von Selen in Lösung gehen. Die weitere Reinigung geschieht durch Extrahieren mit warmem Benzol und Ausfällen mit Petroläther. Die auf diese Weise isolierten gelbroten Flocken sind ohne Zweifel die Verbindung  $(\text{C}_{10}\text{H}_6:\text{N}_2\text{H}_2)_2\text{Se}$  in reinem oder fast reinem Zustand. Sie schmelzen bei  $120^\circ$  und sind leicht löslich in Benzol, Eisessig und Chloroform mit gelbroter, schwerlöslich in Alkohol mit gelber Farbe. Die Salze mit den Mineralsäuren sind violett gefärbt.

Die Base geht außerordentlich leicht, in ihren Lösungen schon durch Aufnahme von Luftsauerstoff in das um 2 H Atome ärmere Di-*peri*-naphthoselendiazol über. Sie läßt sich demnach nur schwierig umkrystallisieren und wurde aus diesem Grunde nicht analysiert; ihre Zusammensetzung wird aber genügend durch die hier angeführten Daten sichergestellt. Ihre leichte Oxydierbarkeit schon durch den Sauerstoff der Luft bringt es auch mit sich, daß das Rohprodukt außer der Dihydroverbindung stets die braune, schwerlösliche Diazolbase enthält; sie bleibt beim Behandeln mit Benzol oder Eisessig zurück.

<sup>1)</sup> Ganz ähnlich verläuft die Reaktion in methyalkoholischer Lösung.

Die Überführbarkeit der leichtlöslichen Base in die schwerlösliche durch selenige Säure, unter Abscheidung von Selen, ist schon in der Einleitung erwähnt; sie erfolgt am leichtesten, wenn man die Komponenten kurze Zeit in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt.

#### Di-*peri*-naphthoselendiazol (II.).

8 g *peri*-Naphthylendiamin werden in 2 Liter Wasser unter Zusatz von 30 ccm konz. HCl und 80 ccm Essigsäure gelöst, mit 6 g seleniger Säure bei Zimmertemperatur zusammen gebracht. Nach einigen Stunden filtriert man den entstandenen schwarzen Niederschlag ab, wäscht sorgfältig aus und trägt noch feucht in eine mäßig konzentrierte Cyankaliumlösung ein. Zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbad bringt das vorhandene Selen in Lösung und führt zugleich das schwarze Chlorhydrat in die braune Base über. Diese wird nach dem Trocknen in Pyridin gelöst; man fügt das doppelte Volumen Methylalkohol hinzu und läßt im Exsiccator auf ein kleines Volumen verdunsten. Das sich abscheidende, aus kleinen Krystallen bestehende Pulver wird nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Alkohol zur Entfernung der letzten Teile von Pyridin mit verd. Essigsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Schließlich wird mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

Die Ausbeuten nach diesem Verfahren sind sehr befriedigend; Nebenprodukte, außer Selen, wurden nicht beobachtet.

Di-*peri*-naphthoselendiazol bildet ein braunes, krystallinisches Pulver, welches in fast allen Lösungsmitteln sehr schwerlöslich ist; eine Ausnahme macht Pyridin, welches die Verbindung leicht mit braunroter Farbe aufnimmt. Schmp. über 300°; Farbenreaktion mit konz. Schwefelsäure violett. Das Chlorhydrat wird in schwarzvioletten Nadelchen erhalten, welche kaum löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in warmem Eisessig mit violetter Farbe sind.

Erwärmt man die Verbindung mit Zinkstaub, Eisessig und konz. HCl auf dem Wasserbad, so macht sich alsbald der Geruch von Selenwasserstoff bemerkbar. Die Flüssigkeit gibt in diesem Zeitpunkt, durch Filtration von festen Teilen befreit, mit Eisenchlorid oder seleniger Säure die charakteristischen Reaktionen des 1.8-Naphthylendiamins. Es ist demnach Zerfall der Verbindung unter Wasserstoff-Aufnahme eingetreten.

0.1209 g Sbst. (bei 80° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet): 0.2738 g CO<sub>2</sub>, 0.0451 g H<sub>2</sub>O. — 0.0824 g Sbst.: 9.35 ccm N (21°, 7.52 mm). — 0.0585 g Sbst.: 6.75 ccm N (20°, 7.53 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>Se Ber. C 61.69, H 3.60, N 14.3.

Gef. » 61.75, » 4.15, » 12.8, 13.06.

Die N-Bestimmung ergab stets 1—2% zu niedrige Werte und zwar wurden diese um so höher, je mehr Kupferoxyd man beim Mischen mit der Substanz verwendete. Offenbar ist sie mit CuO nur sehr schwierig verbrennbar.

Einwirkung von Oxydationsmitteln. Das Selen Diazol geht unter dem Einfluß von stärkeren Oxydationsmitteln, wie Chromsäure oder Eisenchlorid, in eine tiefschwarze, in Pyridin unlösliche Verbindung über; etwas näher studiert wurde die Reaktion mit Eisenchlorid.

2 g der Verbindung werden mit wenig Alkohol, Salzsäure und Eisenchlorid 3 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Der schwarze Niederschlag wird zunächst in der mehrfach beschriebenen Weise mit Cyankaliumlösung behandelt, wobei das während des Oxydationsprozesses gebildete Selen in Lösung geht. Sodann wird, um leichter lösliche Anteile zu entfernen, mehrfach mit heißem Pyridin extrahiert und schließlich mit verdünnter Essigsäure erwärmt und im Exsiccator getrocknet. Man erhält so ein vollständig schwarzes Pulver, welches von den organischen Lösungsmitteln kaum noch aufgenommen wird. Es zersetzt sich bei über 300° und gibt mit konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme eine violette Färbung.

Zinkstaub und Eisessig-Salzsäure wirken bei 100° kaum auf die Verbindung ein. Die Rückbildung von Naphthylendiamin, welche bei der braunen Diazol-Verbindung so leicht eintritt, bleibt hier aus. Man könnte hieraus schließen, daß es sich nicht mehr um eine Selenverbindung des Naphthylendiamins handelt, sondern um die eines Oxydationsproduktes des Diamins, und in der Tat erhält man einen ganz ähnlichen Körper, wenn man die schwarzbraune Verbindung, welche bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf *peri*-Naphthylendiamin in der Wärme entsteht, in Eisessig suspendiert, mit seleniger Säure auf dem Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsprodukt ist nach dem Waschen mit Ammoniak noch stark Selen-haltig und gleicht in seinem Aussehen und Verhalten sehr der eben beschriebenen Verbindung. Allerdings ist sie in warmer konzentrierter Schwefelsäure nur schwer löslich mit schwach violetter Farbe.

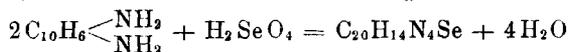
Ob beide Verbindungen identisch sind, muß dahingestellt bleiben; ihre genauere Untersuchung wird durch ihre Schwerlöslichkeit sehr behindert.

#### Selensäure und *peri*-Naphthylendiamin.

Erwärmt man eine Auflösung von Selensäure (1 Mol.) und *peri*-Naphthylendiamin (2 Mol.) in verdünnter Essigsäure in einer Schale auf dem Wasserbad, so scheidet sich im Verlauf des Eindampfens

ein braunschwarzer Niederschlag aus. Man verdampft fast bis zur Trockne, wäscht das dunkel gefärbte Reaktionsprodukt mit Wasser und Alkohol aus und behandelt es in der mehrfach erwähnten Weise mit Cyankaliumlösung, wobei nicht unerhebliche Mengen von Selen in Lösung gehen. Das zurückbleibende Produkt ist bedeutend dunkler gefärbt als Di-*peri*-naphtho-selendiazol, auch hat es etwas andere Lösungsverhältnisse, aber es gibt mit konzentrierter Schwefelsäure die violette Farbenreaktion und wird bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig-Salzsäure unter Entwicklung von  $H_2Se$  und Bildung von *peri*-Naphthylendiamin zerlegt, enthält also wahrscheinlich beträchtliche Mengen des Diazols.

Bei dem wenig glatten Verlauf der Reaktion muß es aber fraglich bleiben, ob es direkt nach der Gleichung:

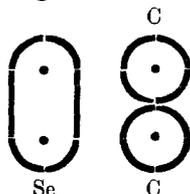


oder etwa indirekt — Reduktion eines Teiles der Selensäure zu seleniger Säure, welche dann in der bekannten Weise mit dem Diamino-naphthalin weiter reagiert — entstanden ist.

Behandelt man äquimolekulare Mengen von Selensäure und *peri*-Diamin in der oben angegebenen Weise — Eindampfen der essigsauren Lösung auf dem Wasserbad — so erhält man ein Produkt, welches nach dem Behandeln mit Cyankaliumlösung und Pyridin ein tiefschwarzes, in allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver darstellt. Wahrscheinlich ist es identisch mit der Verbindung, welche durch Oxydation des Diazols mit Eisenchlorid entsteht. Die Verbrennungsanalyse ergab C 64.94, H 3.71 %.

#### Schlußbemerkung.

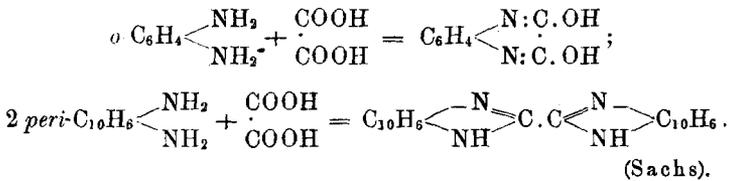
Die hier erhaltenen Resultate sind von theoretischem Interesse. Sie sprechen für die Annahme, welche ich bei einer früheren Gelegenheit über den Bau des Selenatoms geäußert habe<sup>1)</sup>. Das Selenatom kann ring-äquivalent die Gruppe C.C vertreten. Daraus und aus anderen Gründen wurde geschlossen; daß das Selenatom in seiner Ausdehnung zwei einfach gebundenen C-Atomen gleichkommt und daß es zwei Valenzcentren enthält. Beide Forderungen werden am einfachsten durch das folgende Formelbild:



<sup>1)</sup> J. pr. [2] 94, 183 [1916]; 96, 166 [1918].

ausgedrückt, nach welchem dem Selenatom also etwa die Form eines Rotationsellipsoids zukäme.

Hinsberg<sup>1)</sup> und später ausführlicher Sachs<sup>2)</sup> haben nachgewiesen, daß sich *peri*-Naphthylendiamin bei Ringschließungen anders verhält, als die eigentlichen *ortho*-Diamine, z. B. *o*-Phenylendiamin oder 1.2 Naphthylendiamin. Der Unterschied läßt sich am einfachsten durch das Verhalten der beiden Klassen von Diaminen gegen Oxalsäure darlegen:



Der Ringschluß kann beim *o*-Phenylendiamin durch 2 C-Atome, beim *peri*-Naphthylendiamin nur noch durch 1 C-Atom bewirkt werden.

Sachs<sup>3)</sup> hat das mit Recht auf die räumlichen Verhältnisse der betr. Verbindungen zurückgeführt. Eine Projektion der räumlichen Modelle von *peri*- und *o*-Naphthylendiamin ergibt nach ihm die folgenden Valenzrichtungen:



Man kann sich mit Hilfe dieser beiden Projektionen klar machen, daß die Größe des Abstandes zwischen den beiden N-Atomen des *o*-Diamins die Einfügung von 2 C-Atomen in Form der Gruppe C.C erlaubt, während der entsprechende kleinere Abstand beim *peri*-Diamin (spannungslos) nur noch die Einfügung eines C-Atoms gestattet. Wahrscheinlich spielen aber auch die Valenzrichtungen der beim Ringschluß zusammentretenden Atome resp. Atomgruppen dabei eine Rolle.

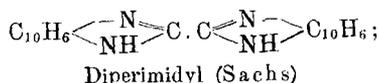
Kehren wir zum Selen zurück, so leuchtet sofort ein, daß, wenn die oben gemachten Annahmen über Dimensionen und Lage der Valenzzentren im Selen-Atom richtig sind, dieses sich genau wie die

<sup>1)</sup> B. 20, 241 [1887].

<sup>2)</sup> A. 365, 53 [1909].

<sup>3)</sup> A. 365, 79 [1909].

Gruppe C.C an die N-Atome des *peri*-Naphthylendiamins anlegen muß. Und das ist nun in der Tat der Fall, wie die beiden Formelbilder zeigen:



Die beiden Verbindungen zeigen in ihren Eigenschaften außerordentliche Ähnlichkeit, so daß man auch in diesem Fall von einer Ring-Äquivalenz Se, C.C sprechen kann.

	Schmelzpunkt	Löslichkeit in organ. Lösungsmitteln	Farbe der Lösungen	Reaktion mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Diperimidyl . . . . .	über 300 <sup>o</sup>	sehr schwer löslich	rot	violett
Di- <i>peri</i> -naphthoselendiazol	do.	do.	rotbraun	do.

Die Theorie des Selen-Atoms wird also durch die vorliegende Abhandlung bestätigt.

Ich will nicht schließen, ohne der Badischen Anilin- und Sodafabrik für die Überlassung eines größeren Quantums von *peri*-Naphthylendiamin meinen Dank auszusprechen.

Freiburg i. B.

#### 4. O. Hinsberg: Derivate des Iso- $\alpha$ -naphthalinsulfon-1,4-dioxy-naphthalins.

(Eingegangen am 7. August 1918.)

Das  $\beta$ -Naphtholsulfid (I), sowie eine Reihe seiner Derivate existiert, wie früher gezeigt wurde<sup>1)</sup>, in je zwei strukturidentischen Formen, welche durch eine am Schwefelatom haltende Raumisomerie miteinander verknüpft sind.

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 90, 345 [1914]; 91, 307 [1915]; 93, 277 [1916].