

- Heymann, Philibert, Markthallenstr. 2, Berlin NW. (durch S. Gabriel und G. Thurnauer);
 Schieseak, E., Chemiker, Tegelerweg 2, Charlottenburg (durch H. Finzelberg und R. Daum);
 Bogdahn, Franz, Sackheimer-Mittelstr. 15, } Königsberg i. Pr. (durch W.
 Lossen, Clemens, } Lossen und R. Blochmann);
 Drummstr. 21,
 Marsh, Dr. Charles W., Clark University, Worcester, Mass., U. S. A. (durch J. U. Nef und M. Loeb);
 Baker, Charles Frederic, University College, London (durch W. Ramsay und J. N. Collie);
 Brunck, R., Berlin NW., Schiffbauerdamm 3 II (durch O. Bergami und A. Bistrzycki).
 Grohmann, Alexander, Berlin NW., Mittelstr. 46 (durch M. Schöpff und J. Biedermann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:
 Biedermann, R. Chemiker-Kalender 1890.

Der Vorsitzende:
 A. W. Hofmann.

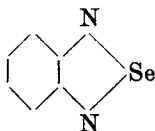
Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Mittheilungen.

513. O. Hinsberg: Ueber Piaselenole und Piazhiole.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich vor einiger Zeit gezeigt habe¹⁾, reagirt die selenige Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur mit den aromatischen Orthodiaminen unter Bildung von Körpern, welche den Ring:



enthalten. Die so entstehenden Piaselenole sind durch eine auffallende Uebereinstimmung mit einigen im Stickstoffkern substituirten Chin-oxalinen ausgezeichnet.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 862.

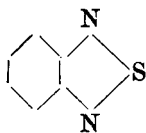
Eine weitere Ausdehnung der Untersuchung schien in zwei Richtungen von besonderem Interesse zu sein. Einmal musste festgestellt werden ob die Reaction der selenigen Säure mit Orthodiaminen eine allgemeine ist und ob auch Para- und Metadiamine unter Bildung von Condensationsproducten mit seleniger Säure resp. Selendioxyd reagiren; zweitens war es naheliegend die Reaction der Orthodiamine auch mit anderen Oxyden und Hydroxyden der Metalloide sowie deren Chlorverbindungen zu studiren.

Wie vorauszusehen war, zeigten die aromatischen Para- und Metadiamidoverbindungen keine glatte Reaction mit seleniger Säure, sie wirkten vielmehr reducirend auf Letztere ein. Auch ein Diamin der Fettreihe, das Aethylendiamin hatte keine Neigung, selbst bei erhöhter Temperatur, mit Selendioxyd ein den Piaselenolen analoges Product zu bilden.

Dagegen scheint die Reaction der aromatischen Orthodiamine mit seleniger Säure resp. deren Anhydrid, wie des Weiteren angestellte Versuche mit *o*-Phenylendiamin, Aethoxyphenylendiamin und Triamidobenzol ergaben, stets in derselben Weise zu verlaufen.

Zur Lösung der zweiten der oben aufgeworfenen Fragen wurden einige Versuche über die Wechselwirkung zwischen phosphoriger Säure, Borsäureanhydrid, Tellurdioxyd und Schwefeldioxyd einerseits und *o*-Phenylendiamin andererseits angestellt.

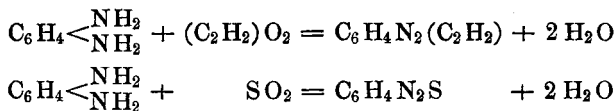
Von diesen Substanzen wirkt nur das Schwefeldioxyd¹⁾ analog dem Selendioxyd, indem ein aus zwei Kohlenstoffatomen, zwei Stickstoffatomen und einem Schwefelatom bestehender Ring, der Piazthiolring gebildet wird:



Die Reaction zwischen Schweflignsäure und Orthodiaminen verläuft aber ungleich schwieriger, wie die Umsetzung mit seleniger Säure; es findet nämlich erst bei 180° eine Einwirkung statt. Die Piazthiole zeigen, wie die schönen Untersuchungen von V. Meyer über Thiophen voraussehen liessen, eine ziemliche Uebereinstimmung mit den analogen Basen der Chinoxalinreihe; so in Siedepunkt, Geruch u. s. w. Jedoch ist die Aehnlichkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften nicht so hervortretend wie diejenige zwischen Thiophen und Benzol.

¹⁾ PCl_3 , POCl_3 und AsCl_3 wirken ebenfalls nicht unter Ringschliessung auf *o*-Diamine.

Das Schwefeldioxyd verhält sich bei der besprochenen Reaction ganz wie Glyoxal oder ein Orthodiketon:



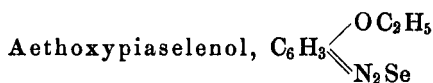
Im Folgenden gebe ich die Beschreibung der neu erhaltenen Verbindungen.

Piaselenol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Se}$.

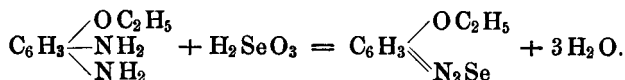
Dieser einfachste Vertreter der Selenole entsteht ganz glatt, wenn man gleiche Moleküle von seleniger Säure und Orthophenyldiamin in wässriger Lösung zusammenbringt. In seinen Eigenschaften gleicht er vollkommen dem schon früher beschriebenen Methylpiaselenol. Die farblosen Nadeln des Körpers sind in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. leicht löslich, in Wasser schwer löslich und verbreiten beim Erhitzen einen charakteristischen, chinoxalinähnlichen Geruch. Der Schmelzpunkt liegt bei 76° . Die Salze sind gelb gefärbt und werden durch viel Wasser unter Abscheidung der freien Base zersetzt; mit Jodlösung entsteht ein charakteristisches grünes Perjodid.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Se}$
C	39.57	39.34 pCt.
H	2.70	2.18 »
N	15.10	15.30 »



Bringt man Aethoxyphenyldiamin, erhalten durch Reduction von Nitro-*p*-phenetidin, mit seleniger Säure in wässriger Lösung zusammen, so tritt sofort eine Reaction ein, welche nach der Gleichung:



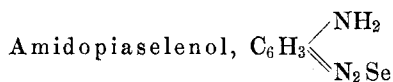
ormulirt werden muss.

Das entstehende Aethoxypiaselenol krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen oder ganz schwach gelblichen Nadeln von anisotrigem Geruch und dem Schmelzpunkt $103 - 104^\circ$. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine intensiv gelbrothe Lösung, die beim Verlöhnen rein gelb wird. Die Lösung in den übrigen concentrirten

Mineralsäuren ist gelb, durch viel Wasser werden diese Lösungen unter Abscheidung der freien Base zersetzt. Die Reactionen mit Zinnchlorür und Jod-jodkalium verlaufen wie bei den anderen Piaselenolen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_8N_2SeO$
N	12.18	12.33 pCt.



Während die bisher beschriebenen Ortho-Diamine auch bei hoher Temperatur glatt mit seleniger Säure reagiren, tritt bei Anwendung von Triamidobenzol (1, 2, 4) nur dann Selenolbildung ein, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet; bei höheren Wärmegraden dagegen wirkt das Triamin reducirend auf die selenige Säure ein. Selbstredend werden bei der Bildung des Amidoselenols nur die beiden in Ortho-Stellung befindlichen Amidogruppen des Phenylentriamins angegriffen.

Dieses Letztere lässt sich leicht darstellen, wenn man Paraphenylendiamin durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge benzoylirt und die Dibenzoylverbindung durch Erwärmen mit mässig starker Salpetersäure nitriert. Das Nitrodibenzoyl-*p*-phenylendiamin wird dann weiter durch längeres Erwärmen mit starker Schwefelsäure auf dem Wasserbade in Nitrophenylendiamin umgewandelt und dieses mit Zinn und Salzsäure reducirt.

Zur Darstellung des Amidopiaselenols löste man eine abgewogene Menge von reinem salzsaurem Triamidobenzol in wenig Wasser, fügte essigsäures Natron im Ueberschuss hinzu und kühlte gut ab. Wird nun eine ebenfalls concentrirte Lösung der genau berechneten Menge von seleniger Säure hinzugefügt, so scheidet sich alsbald unter Rothfärbung der Flüssigkeit die gesuchte Amidoverbindung in braunrothen Nadelchen ab, welche, wenn man mit ganz reinen Materialien gearbeitet hat sofort analysenrein sind. Der so gebildete Körper löst sich schwer in Wasser und zwar mit gelber Farbe, leichter in Aether, Benzol und Alkohol; in letzterem Lösungsmittel ist er mit braunrother Farbe löslich. Die Salze mit den Mineralsäuren sind sämmtlich intensiv braun gefärbt; übrigens scheint die salzsaure Lösung ziemlich zersetzlich zu sein, denn eine warme, überschüssige concentrirte Salzsäure enthaltende Lösung scheidet beim längeren Stehen stets amorphe braune Flocken ab. Kühlt man eine solche Lösung rasch ab, so krystallisirt das ziemlich schwer lösliche Chlorhydrat in rothbraunen kleinen Nadeln aus. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine, offenbar ein saures Salz enthaltende Lösung, welche im durchfallenden

Licht schwach röthlich, im auffallenden Licht nahezu farblos ist; beim Zusatz von Wasser wird die Flüssigkeit intensiv rothbraun ¹⁾).

Zinnchlorür scheidet aus dem Amidopiaselenol sofort Selen ab; gegen die Einwirkung von Oxydationsmitteln ist der Körper, ungleich den übrigen Selenolen, wenig beständig und geht dabei in braune amorphe Substanzen über. Schmelzpunkt 149 — 150°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3N_3Se$
N	21.04	21.21 pCt.

Piazthiol, $C_6H_4N_2S$.

Schweflige Säure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf *o*-Phenylendiamin ein; erhitzt man jedoch ca. 2 g des Diamins mit einer concentrirten wässrigen Lösung von schwefliger Säure, welche etwas mehr als die berechnete Menge Schwefligsäure enthält, 5 bis 6 Stunden lang auf 180—200°, so wird fast alles Diamin in Piazthiol umgewandelt. Denselben Effect erzielt man, wenn man an Stelle von wässriger schwefliger Säure Natriumbisulfit in concentrirter Lösung verwendet, wobei dieses unter Abgabe von schwefliger Säure in neutrales Natriumsulfit übergeht. Schliesslich kann auch noch Piazthiol erhalten werden, wenn in zum Sieden erhitztes Phenylendiamin trocknes Schwefeldioxyd eingeleitet wird; man beobachtet hierbei jedoch meistens die Bildung störender, theerartiger Nebenproducte. Zur Isolirung des Piazthiols säuert man die Reactionsmasse mit Salzsäure an, destillirt mit Wasserdampf und trocknet die übergehenden Krystalle über Schwefelsäure.

Man bekommt auf diese Weise farblose Krystalle von intensivem Geruch, welcher an den des Chinoxalins erinnert, aber doch davon verschieden ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 44°, der Siedepunkt bei 206° (uncorr.).

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4N_2S$
C	52.48	52.94 pCt.
H	3.07	2.94 »
S	23.74	23.53 »

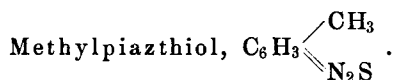
Piazthiol ist in heissem Wasser schwerlöslich und wird beim Abkühlen der Lösung zunächst in Oeltröpfchen abgeschieden, welche nach einiger Zeit erstarren; von den organischen Lösungsmitteln wird die Verbindung leicht aufgenommen. Die sauren Eigenschaften sind nur schwach, denn die Lösung der Substanz in einer concentrirten

¹⁾ Amidochinoxalin (Ann. Chem. Pharm. 237, 345) giebt mit concentrirter Schwefelsäure ein violettes Salz, welches auf Zusatz von Wasser in das braunrothe normale Sulfat übergeht. Aehnlich verhalten sich viele Amidoazine.

Mineralsäure wird durch Zusatz von wenig Wasser sofort getrübt. Bemerkenswerth ist die grosse Beständigkeit des Piazhthiols. Man kann es beispielsweise über Kupferpulver destilliren oder in verdünnter alkoholischer Lösung mit Quecksilberchlorid auf 250° erwärmen, ohne dass eine Veränderung eintritt. Erst wenn man mit Quecksilberchlorid auf 260—280° erhitzt, tritt eine theilweise Zersetzung des in der Kälte zunächst entstehenden Doppelsalzes unter Bildung von Schwefelquecksilber ein. Der nähere Verlauf der Reaction wurde noch nicht untersucht.

Kaliumbichromat und starke Schwefelsäure sind ebenfalls ohne Einwirkung. Kaliumpermanganat in verdünnter schwachsaurer Lösung wirkt nur langsam ein, dann aber anscheinend unter völliger Verbrennung des Piazhthiols; wenigstens konnte kein gut charakterisirtes Zwischenproduct, etwa ein Sulfoxyd von der Formel $C_6H_4N_2SO$ isolirt werden.

Gegen Reductionsmittel ist Piazhthiol weniger beständig. Zwar wird es von Zinnchlorürlösung kaum verändert, doch erhält man beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure sofort eine lebhaft Schwefelwasserstoffentwicklung; in der salzsauren Lösung lässt sich mittelst Phenanthrenchinon leicht Phenylendiamin nachweisen.



Die Verbindung entsteht durch Erhitzen von *m-p*-Toluyldiamin mit schwefliger Säure in wässriger Lösung auf 180°. Sie gleicht in ihren Eigenschaften völlig dem homologen Piazhthiol. Der Schmelzpunkt wurde bei 34°, der Siedepunkt bei 233—234° (uncorr.) gefunden. Die Elementaranalyse ergab die Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_6N_2S$
	I.	II.	
C	55.86	55.42	56.0 pCt.
H	4.17	3.92	4.0 »
N	18.78		18.67 »
S	21.61		21.33 »

Die Moleculargrösse des Tolupiazhthiols wurde durch eine Bestimmung nach Raoult's Methode controlirt, für deren Ausführung ich Hrn. Dr. Fromm zu Dank verpflichtet bin. Unter Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel ward das Moleculargewicht 143 gefunden, während die Formel $C_7H_6N_2S$ die Zahl 150 verlangt. Die Salze des Methylpiazhthiols sind sämmtlich farblos und werden durch Wasser sofort zerlegt. Das Platindoppelsalz kann erhalten werden, wenn man die Base in concentrirter Salzsäure löst und eine Auflösung von Platinchlorid in concentrirter Salzsäure hinzufügt. Die

ausfallenden rothgelben Krystalle werden ebenfalls durch Wasser zersetzt und zwar unter Bildung einer hellgelben schwerlöslichen Verbindung, die noch nicht isolirt worden ist.

Das über Schwefelsäure und Aetzkali getrocknete Platindoppelsalz hatte einen Platingehalt von 26.3 pCt.; nach dem Waschen mit trockenem Aether stieg derselbe auf 28.9 pCt. Für die Formel $(C_7H_6N_2S)_2H_2PtCl_6$ berechnet sich ein Gehalt von Pt = 27.34 pCt.; offenbar liegt eine sehr unbeständige Verbindung vor.

Gegen Reductions- und Oxydationsmittel verhält sich das Methylpiazthiol ganz analog der nicht methylirten Verbindung. Mit Eisenchlorid, sowie mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure entstehen keine Färbungen. Jodmethyl ist selbst bei 160° ohne Einwirkung, dagegen entsteht mit Jod bei Gegenwart von Jodwasserstoffsäure schon in der Kälte ein gut krystallisirtes Perjodid. Gegenüber salpetriger Säure sind die Piazhiole analog den Selenolen völlig beständig.

Zur näheren Charakterisirung des leicht zugänglichen Methylpiazthiols wurden noch einige Derivate desselben dargestellt.



Beim Erwärmen von Tolupiazthiol mit mässig concentrirter Salpetersäure tritt nur Salzbildung ein; löst man dagegen in concentrirter Schwefelsäure, fügt starke Salpetersäure im Ueberschuss hinzu und giesst dann in Wasser, so fällt ein Nitroproduct in Form von schwachgelben Krystallen aus. Dieselben ändern nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig und Alkohol ihren Schmelzpunkt 154—156° nicht mehr. Die Analyse deutet auf ein Mononitropiazthiol:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5N_3O_2S$
N	21.16	21.53 pCt.

es könnte jedoch auch ein Gemenge zweier isomerer Nitrokörper vorliegen, worauf der nicht ganz scharfe Schmelzpunkt hinweist.

Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, welche kaum mehr basische Eigenschaften besitzen; mit Kalilauge entsteht unter Zersetzung eine braunroth gefärbte Lösung.



Methylpiazthiol scheidet beim Zusatz von Brom zu seiner Lösung in Chloroform ziemlich grosse rothe Krystalle aus, die wahrscheinlich ein Perbromid sind. Nach längerem Liegen an der Luft gehen diese Krystalle in ein weisses Substitutionsproduct des Tolupiazthiols über welches bei 98° schmilzt.

Denselben Körper erhält man, wenn man Methylpiazthiol in heisser Eisessiglösung mit 2 Atomgewichten Brom versetzt; das directe Sonnenlicht hat hierbei anscheinend keinen Einfluss auf den Verlauf der Reaction. Zur Analyse wurde der Körper mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5BrN_2S$
N	12.4 und 12.06	12.23 pCt.

Brommethylpiazthiol bildet geruchlose, weisse Nadeln, welche mit Wasserdampf schwer flüchtig sind. Der constante Schmelzpunkt deutet auf eine einheitliche Verbindung¹⁾. Da das Bromatom sehr fest haftet und beispielsweise durch Kochen mit Alkali oder Silbernitrat nicht herausgenommen werden kann, hat die Substitution sehr wahrscheinlich im Benzolkern stattgefunden; an welcher Stelle sich das Bromatom befindet, würde leicht festzustellen sein, wenn man den Körper mit Zinn und Salzsäure reducirt und das gebildete Bromtoluylendiamin einer näheren Untersuchung unterzöge.

Einige weitere Versuche über die Reaction zwischen *o*-Diaminen und den Chlorverbindungen der Metalloide resp. den entsprechenden Säureestern behalte ich mir vor. Ferner sollen noch einige Versuche über das Verhalten von Schwefel und Selendioxyd gegenüber Cyanwasserstoffsäure u. a. Ketonreagentien angestellt werden.

Den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld erlaube ich mir auch an dieser Stelle für die freundliche Unterstützung der vorliegenden Untersuchung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B. Prof. Baumann's Laboratorium.

514. Richard Hafner: Ueber die Einwirkung von Brom auf *p*-Toluidin in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure.

(Eingegangen am 28. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich unlängst²⁾ mitgetheilt habe, wirkt Chlor auf das Paratoluidin bei überschüssig vorhandener concentrirter Schwefelsäure nur unvollständig ein — unter Bildung von *m*-Chlortoluidin und namentlich, was ein grösseres Interesse hat, von Orthochlortoluidin: ($CH_3 : Cl : NH_2 = 1 : 2 : 4$).

¹⁾ In kleiner Menge tritt noch ein intensiv riechendes, niedrigschmelzendes Nebenproduct auf.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2524.