

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität  
Bonn.

Ueber die Einwirkung von Natriumhydroxyd  
auf Verbindungen der Dithiodiglycolsäure und der  
Diselenodiglycolsäure;

von G. Frerichs und E. Wildt.

(Eingelaufen am 28. Januar 1908.)

Erhitzt man Phenyldisulfid mit Natronlauge, so erhält man bekanntlich Thiophenol und Benzolsulfonsäure. Es findet hier also gleichzeitig eine Reduction und eine Oxydation statt, ähnlich wie es bei der Einwirkung von Alkalien auf Aldehyde der Fall ist, wobei Alkohole und Säuren entstehen.

Gleichzeitige Oxydation und Reduction erleiden nun auch Verbindungen der *Dithiodiglycolsäure*. Hierbei werden die dem Thiophenol entsprechenden Verbindungen — Derivate der *Thioglycolsäure* — erhalten, nicht aber Sulfonsäuren, sondern Verbindungen der *Thiooxalsäure*.

Die Einwirkung von Natronlauge auf Verbindungen der *Diselendiglycolsäure* verläuft insofern ganz analog wie bei den Verbindungen der Dithiodiglycolsäure, als dabei Verbindungen der *Selenoxalsäure* entstehen. Daneben werden aber nicht die Verbindungen der *Selenglycolsäure* erhalten, sondern der *Selendiglycolsäure*.

Als Ausgangsproducte dienten die Arylamide der Dithiodiglycolsäure und der Diselendiglycolsäure.

Die ersteren erhält man leicht durch Oxydation der entsprechenden Verbindungen der Thioglycolsäure, die nach dem von H. Beckurts und G. Frerichs<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren leicht zugänglich sind.

Die Oxydation der Verbindungen erfolgt am zweckmässigsten in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd. Hierbei hat man nicht nöthig, die Verbindungen der Thioglycolsäure erst zu isoliren, sondern man kann die Lösungen der Verbindungen der *Carbaminthioglycolsäure* in Ammoniakflüssigkeit direct mit Wasserstoffsuperoxydlösung versetzen, wodurch die Verbindungen der Dithiodiglycolsäure als krystallinische Niederschläge ausgefällt werden.

#### *Einwirkung von Natronlauge auf Dithiodiglycolsäureanilid.*

50 g Dithiodiglycolsäureanilid wurden mit wenig Alkohol angefeuchtet und mit etwa 400 ccm 20-procentiger Natronlauge zwei bis drei Minuten lang zum Sieden erhitzt. Die braun-gefärbte Lösung, rasch abgekühlt, entwickelte auf Zusatz von Salzsäure Schwefelwasserstoff und schied in reichlicher Menge einen hellgelb gefärbten Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Aus dem Filtrate schied sich nach längerem Stehen eine kleine Menge gelber Krystalle aus, welche im Folgenden vorläufig als II. Product bezeichnet werden sollen.

Der zuerst erhaltene gelbe Niederschlag wurde in siedendem Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung krystallisirte beim Erkalten ein Körper in langen, gelben Nadeln, der aus Alkohol umkrystallisirt bei 143—144° schmolz (I. Product, Ausbeute circa 2 g).

Die von diesem abfiltrirte Mutterlauge liess auf Zusatz von Wasser eine reichliche Menge eines weissen Körpers fallen,

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **66**, 177.

der nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 111—112° schmolz (III. Product). Alle drei Körper waren schwefelhaltig.

I. Product:

I. Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann. Angewandt 0,3070 g in 16,71 g Benzol, (corrigirt)  $\Delta = 0,206'$ ; gefunden  $M = 238$ .

II. 0,2340 g gaben 0,5617 CO<sub>2</sub> und 0,0932 H<sub>2</sub>O.

III. 0,1662 g „ 0,3994 CO<sub>2</sub> „ 0,0677 H<sub>2</sub>O.

IV. 0,2007 g „ 20,1 ccm Stickgas bei 19° und 752 mm Druck.

V. 0,2503 g „ 0,1921 SO<sub>3</sub>Ba.

	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> SO	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
Molgew.	256	238	—	—	—	—
C	65,62	—	65,46	65,54	—	—
H	4,68	—	4,43	4,53	—	—
N	10,93	—	—	—	11,39	—
S	12,51	—	—	—	—	12,85

Der Körper zeigte ein bemerkenswerthes Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd. Seine Lösung in heisser Natronlauge lieferte auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxydlösung einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus Eisessig farblose Blättchen ergab.

Nach Schmelzpunkt (245°) und Analysen ist der durch Oxydation entstandene Körper identisch mit *Oxanilid*.

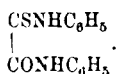
I. 0,1558 g gaben 0,4015 CO<sub>2</sub> und 0,0693 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1898 g „ 18,3 ccm Stickgas bei 13° und 758 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	70,00	70,28	—
H	5,00	4,94	—
N	11,67	—	11,37

Das als I. bezeichnete Product C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>SO liefert also bei der Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd Oxanilid, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, was am Einfachsten dahin erklärt werden kann, dass das Schwefelatom durch ein Sauerstoffatom ersetzt wird.

Danach wäre die Verbindung  $C_{14}H_{12}N_2SO$  wahrscheinlich *Thiooxanilid*,



Die nähere Untersuchung ergab denn auch die völlige Uebereinstimmung unserer Verbindung mit dem von Reissert<sup>2)</sup> vor einiger Zeit dargestellten Thiooxanilid.

Die Umwandlung von Thiooxanilid in Oxanilid durch Wasserstoffsuperoxyd verläuft, wie ein entsprechender Versuch zeigte, quantitativ, indem der gesammte Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird.

0,2513 g gaben 0,2391  $SO_4Ba$ .

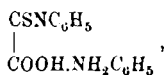
	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{12}N_2SO$	
S	12,51	13,12

Der Schmelzpunkt des als II. bezeichneten Productes ( $101^\circ$  bis  $102^\circ$ ) liess vermuthen, dass *Thiooxanilsäure* vorlag, die durch theilweise Verseifung des Thiooxanilides entstanden sein konnte. Die Ausbeute reichte nicht aus zur Analyse. Auch bei einem zweiten Versuche wurde von dieser Verbindung nur eine geringe Menge erhalten. Bei einem dritten Versuche erhielten wir an Stelle des bei  $101-102^\circ$  schmelzenden Körpers eine gut krystallisirte gelbe Verbindung, die bei  $152-153^\circ$  unter Zersetzung schmolz.

0,1458 g gaben 18 cem Stickgas bei  $12^\circ$  und 756 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{14}N_2SO_2$	
N	10,24	10,52

Schmelzpunkt und Analyse ergaben die Identität des Körpers mit dem *Anilinsalz der Thiooxalsäure*,



das auch von Reissert (a. a. O.) dargestellt worden ist.

<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3721.

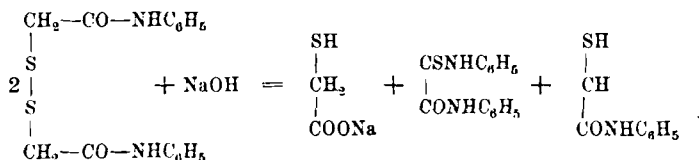
Die Bildung des Anilinsalzes der Thiooxalsäure erklärt sich leicht, wenn man annimmt, dass das Thiooxanilid durch die Einwirkung der Natronlauge unter Aufnahme von einem Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  theilweise verseift wird und dass das Salz nicht zerlegt wird, wenn nachher beim Ansäuern nur ein sehr geringer Ueberschuss Salzsäure vorhanden ist. Der bei den ersten Versuchen erhaltene, bei  $101-102^\circ$  schmelzende Körper ist danach auch zweifellos identisch mit Thiooxanilsäure.

Die Untersuchung des Productes III ergab, dass *Thioglycolsäureanilid*,  $\text{CH}_2(\text{SH})\text{CONHC}_6\text{H}_5$ , vorlag.

Es entstehen also durch die Einwirkung von concentrirter Natronlauge auf Dithioglycolsäureanilid: *Thiooxanilid*, *Thiooxanilsäure* und *Thioglycolsäureanilid*.

Ausserdem wurde noch das Auftreten von *Phenylisonitril* und von *Schwefelwasserstoff* beobachtet.

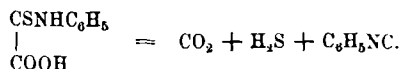
Die Bildung der erhaltenen Verbindungen lässt sich auf folgende Weise erklären:



Es entstehen also zunächst *Thioglycolsäure*, *Thioglycolsäureanilid* und *Thiooxanilid*.

Die *Thiooxanilsäure* entsteht dann durch theilweise Verseifung aus dem Thiooxanilid, ebenso das Anilinsalz derselben.

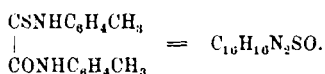
*Phenylisonitril* und *Schwefelwasserstoff* sind dann weitere Spaltungsproducte der Thiooxanilsäure,



Die Versuche wurden nun ausgedehnt auf weitere Aryl-amide der Dithiodiglycolsäure, wobei den beschriebenen ganz analoge Ergebnisse erzielt wurden.

Die der Thiooxanilsäure entsprechenden Verbindungen traten hierbei immer nur in ganz geringer Menge auf und wurden vernachlässigt, weil sie ja nur secundäre Producte aus den Thiooxarylaminen darstellen.

*Thiooxal-p-toluidid,*



30 g Dithiodiglycolsäure-p-toluidid wurden mit circa 250 ccm 25-procentiger Natronlauge etwa zwei Minuten erhitzt. Die abgekühlte Flüssigkeit schied auf Zusatz von Salzsäure eine gelbe Masse aus, aus deren alkoholischer Lösung das Thiooxal-p-toluidid in langen, gelben Nadeln krystallisirte. Aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt es bei 153—154°.

Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, in Benzol, weniger leicht in Alkohol, Eisessig und Aether.

- I. 0,2519 g gaben 0,6225 CO<sub>2</sub> und 0,1272 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,2865 g „ 0,7077 CO<sub>2</sub> „ 0,1380 H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,1846 g „ 15,8 ccm Stickgas bei 14° und 763 mm Druck.  
 IV. 0,2620 g „ 0,2163 SO<sub>4</sub>Ba.

	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> SO	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	67,60	67,39	67,35	—	—
H	5,63	5,61	5,35	—	—
N	9,88	—	—	10,11	—
S	11,26	—	—	—	11,34

Durch Wasserstoffsuperoxyd liess sich das in Natronlauge gelöste *Thiooxal-p-toluidid* glatt in *Oxal-p-toluidid* (Schmelzpunkt 265°) verwandeln.

Aus der Mutterlauge des Thiooxal-p-toluidids konnte Thiodiglycolsäure-p-toluidid in reichlicher Menge isolirt werden.

*Thiooxal-o-toluidid.*

Dithioglycolsäure-o-toluidid lieferte, in gleicher Weise behandelt wie die p-Verbindung, eine anfangs ölige, später fest-

werdende gelbbraun gefärbte Masse, aus deren alkoholischer Lösung sich gelbe Nadeln und Blättchen abschieden, die beide den gleichen Schmelzpunkt ( $126^{\circ}$ ) zeigten. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die Verbindung wieder in zwei verschiedenen Krystallformen mit dem gleichen Schmelzpunkte erhalten. Die Verbindung verhält sich gegen Lösungsmittel wie das p-Toluidid.

I. 0,1853 g gaben 0,4587  $\text{CO}_2$  und 0,0935  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,2266 g „ 0,1799  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SO}$	Gefunden	
		I.	II.
C	67,60	67,51	—
H	5,63	5,61	—
S	11,26	—	10,90

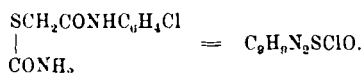
#### Thiooxal-m-toluidid.

Dasselbe wurde auf die gleiche Weise erhalten, wie die beiden anderen Toluide, aber nur in geringer Ausbeute. Es bildet gelbe Nadeln und Blättchen und schmilzt bei  $88-89^{\circ}$ . Es löst sich leicht in warmem Alkohol, Eisessig, Aether, Chloroform und Benzol.

0,1546 g gaben 0,1314  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SO}$	Gefunden
S	11,26	11,68

#### Carbaminthioglycolsäure-p-chloranilid,



25 g p-Chloranilin wurden in wenig warmem Alkohol gelöst und unter Umrühren in eine kalte Lösung von 22 g Chlорessigsäure in etwa 400—500 ccm Wasser gebracht. Darauf wurden in der Flüssigkeit 25 g Rhodankalium gelöst und die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt. In kurzer Zeit entstand ein dicker Krystallbrei. Nach dem Absaugen und Waschen

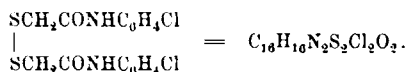
mit Wasser wurde eine kleine Menge aus Alkohol umkrystallisiert, die Hauptmenge aber auf Dithiodiglycolsäure-p-chloranilid verarbeitet.

Das Carbinthioglycolsäure-p-chloranilid schmilzt bei 174° unter Zersetzung. Es löst sich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Aether und Wasser.

0,3200 g gaben 0,5189 CO<sub>2</sub> und 0,1076 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> SClO	
C	44,17	44,23
H	3,68	3,74

*Dithiodiglycolsäure-p-chloranilid,*



Carbinthioglycolsäure-p-chloranilid wurde noch feucht in der ausreichenden Menge zehnpromentiger Ammoniakflüssigkeit gelöst. Auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd schied sich die Dithioverbindung als weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet die Verbindung farblose Nadeln; sie schmilzt bei 194—195°, ist in Alkohol und Eisessig löslich, unlöslich in Wasser.

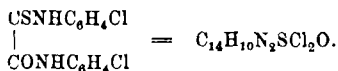
I. 0,1444 g gaben 0,2535 CO<sub>2</sub> und 0,0504 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2893 g „ 0,3374 SO<sub>4</sub>Ba.

III. 0,1673 g „ 0,1165 g AgCl.

	Berechnet für	Gefunden		
	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	I.	II.	III.
C	47,88	47,87	—	—
H	3,49	3,88	—	—
S	15,96	—	16,02	—
Cl	17,71	—	—	17,22

*Thiooxal-p-chloranilid,*



Die Verbindung lässt sich leicht in der gleichen Weise erhalten, wie die übrigen Thiooxalarylamine. Aus Alkohol kry-

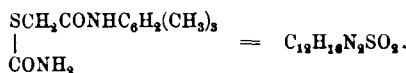


stallisirt sie in langen, gelben, seidenartigen Nadeln. Sie schmilzt bei 157—158°, ist löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform und Aether, unlöslich in Wasser.

- I. 0,2752 g gaben 0,5125 CO<sub>2</sub> und 0,0621 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1318 g „ 0,0963 SO<sub>4</sub>Ba.  
 III. 0,1367 g „ 0,1202 AgCl.

	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	51,69	51,48	—	—
H	3,07	2,51	—	—
S	9,85	—	10,03	—
Cl	21,85	—	—	21,74

*Carbaminthioglycolsäure-ψ-cumidid,*

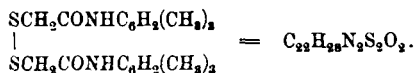


Man erhält dasselbe leicht, wenn man 20 g ψ-Cumidin in wenig Alkohol auflöst, die Lösung in eine wässrige Lösung von 14 g Chloressigsäure in etwa 500 ccm Wasser eingiesst und nach Zusatz von 16 g Rhodankalium zum Sieden erhitzt. Aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt die Verbindung bei 171—172° unter Zersetzung. Sie ist löslich in heissem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

- 0,1514 g gaben 0,3195 CO<sub>2</sub> und 0,0821 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	Gefunden
C	57,15	57,55
H	6,35	6,03

*Dithiodiglycolsäure-ψ-cumidid,*



Versetzt man eine Lösung von Carbaminthioglycolsäure-ψ-cumidid in Ammoniakflüssigkeit mit Wasserstoffsuperoxyd, so scheidet sich die Dithioverbindung als weisser Niederschlag

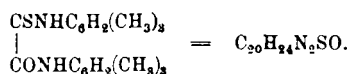
aus. Aus Eisessig umkrystallisirt schmilzt der Körper bei 194° bis 195°. Er ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, unlöslich in Wasser.

I. 0,1912 g gaben 0,4428 CO<sub>2</sub> und 0,1078 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1604 g „ 0,1778 SO<sub>4</sub>Ba.

	Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	63,46	63,17	—
H	6,73	6,27	—
S	15,38	—	15,23

*Thiooxal-ψ-cumidid,*

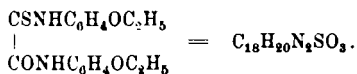


Dithiodiglycolsäure-ψ-cumidid wurde mit concentrirter Natronlauge gekocht und die abgekühlte Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert. Die ausgeschiedene gelbe Masse wurde mit viel Wasser ausgekocht, wodurch das gebildete Thioglycolsäure-ψ-cumidid zum grössten Theil entfernt wurde. Aus der Lösung des Rückstandes in heissem Alkohol schied sich das Cumidid in langen, gelben, seidenartigen Nadeln aus; aus Alkohol umkrystallisirt schmolz es bei 179—180°; es ist löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser.

0,0697 g gaben 0,0454 SO<sub>4</sub>Ba.

	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> SO	Gefunden
S	9,41	8,95

*Thiooxal-p-phenetidid,*



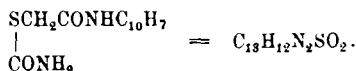
Diese Verbindung wird wie die übrigen dargestellt und schmilzt aus Eisessig oder viel Alkohol umkrystallisirt bei 156° bis 157°. Sie ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

- I. 0,1156 g gaben 0,2675 CO<sub>2</sub> und 0,0644 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,2235 g „ 16,8 ccm Stickgas bei 26° und 761,5 mm Druck.  
 III. 0,3568 g „ 0,2490 SO<sub>4</sub>Ba.

	Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	62,79	63,10	—	—
H	5,81	6,19	—	—
N	8,14	—	8,35	—
S	9,30	—	—	9,58

### Naphtylaminderivate.

#### Carbaminthioglycolsäure- $\alpha$ -naphtylamid,

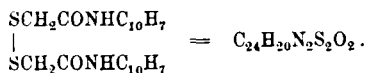


Zur Darstellung dieser Verbindung löst man 20 g  $\alpha$ -Naphtylamin in wenig heissem Alkohol und fügt die Lösung unter Umrühren zu einer kalten Lösung von 20 g Chloressigsäure in 300—400 ccm Wasser. Nach Zusatz von 25 g Rhodankalium wird die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und rasch wieder abgekühlt, wobei sie zu einem Krystallbrei erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Verbindung rein in farblosen Nadeln; sie schmilzt unter Zersetzung bei 165—166°, löst sich in Alkohol und Eisessig und ist unlöslich in Wasser und Aether.

0,2735 g gaben 0,6004 CO<sub>2</sub> und 0,1201 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	Gefunden
C	60,00	59,87
H	4,62	4,82

#### Dithiodiglycolsäure- $\alpha$ -naphtylamid,



Carbaminthioglycolsäure- $\alpha$ -naphtylamid wird noch feucht in zehnprocentiger Ammoniakflüssigkeit gelöst und die warme filtrirte Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd im Ueberschuss versetzt.

Der entstandene Niederschlag wird aus Eisessig umkrystallisirt. Die Verbindung schmilzt bei 210—211°. Sie löst sich sehr wenig in Alkohol, etwas leichter in Eisessig, in Wasser ist sie ganz unlöslich.

- I. 0,1500 g gaben 0,3670 CO<sub>2</sub> und 0,0602 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1623 g „ 0,3975 CO<sub>2</sub> „ 0,0576 H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,1763 g „ 10,5 ccm Stickgas bei 22° und 753 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden		
	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	I.	II.	III.
C	66,67	66,73	66,79	—
H	4,61	4,46	3,94	—
N	6,48	—	—	6,68

*Thiooxal-α-naphtylamid,*



Man erhält diese Verbindung aus der Dithioglycolsäure-Verbindung ebenso wie die Anilinderivate. Das gelbe Reactionsproduct wird in wenig heissem Eisessig aufgelöst und die erhaltenen gelben Krystalle aus Eisessig umkrystallisirt. Diese Verbindung bildet gelbe Nadeln, schmilzt bei 184—185° und löst sich in Eisessig, Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol, in Wasser ist sie unlöslich.

- I. 0,2433 g gaben 0,6637 CO<sub>2</sub> und 0,1609 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1063 g „ 7,75 ccm Stickgas bei 23° und 764,5 mm Druck.  
 III. 0,2307 g „ 0,1498 SO<sub>4</sub>Ba.

	Berechnet für	Gefunden		
	C <sub>28</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> SO	I.	II.	III.
C	74,16	74,40	—	—
H	4,50	4,88	—	—
N	7,87	—	8,27	—
S	8,98	—	—	8,91

*Carbaminthioglycolsäure-β-naphtylamid.*

In gleicher Weise dargestellt wie die α-Verbindung bildet die β-Verbindung weisse Nadeln und schmilzt bei 185—186°

unter Zersetzung. Sie ist löslich in Eisessig, wenig in Alkohol, unlöslich in Aether und Wasser.

0,1707 g gaben 0,3746 CO<sub>2</sub> und 0,0741 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	Gefunden
C	60,00	59,87
H	4,62	4,82

*Dithiodiglycolsäure-β-naphtylamid.*

Man erhält diese Verbindung ebenso wie die α-Verbindung. Sie bildet kleine, weisse Nadeln, schmilzt bei 204—205° und löst sich schwer in Eisessig, sehr wenig in Alkohol und ist in Wasser und Aether ganz unlöslich.

0,2008 g gaben 0,4914 CO<sub>2</sub> und 0,0674 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
C	66,67	66,76
H	4,61	4,70

*Thiooxal-β-naphtylamid.*

20 g Dithiodiglycolsäure-β-naphtylamid wurden mit etwa 150 ccm 25-procentiger Natronlauge erhitzt. Beim Sieden schied die vorher klare gelbe Lösung Krystalle aus, deren Menge sich beim Abkühlen noch sehr vermehrte; sie wurden durch ein Asbestfilter von der Flüssigkeit getrennt. Beim Nachwaschen mit Wasser färbten sich die anfangs farblosen Krystalle intensiv gelb. Es ist wohl anzunehmen, dass die farblosen Krystalle das Natriumsalz des Thiooxal-β-naphtylamids darstellten. Dieses Salz lässt sich aber nicht von der überschüssigen concentrirten Natronlauge trennen und nicht rein erhalten, weil es schon durch Wasser zerlegt wird. Durch Umkrystallisiren der beim Waschen mit Wasser erhaltenen gelben Verbindung aus Eisessig wurden gelbe Nadeln erhalten. Die Verbindung schmilzt bei 183—184°, ist löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

I. 0,1799 g gaben 0,4896 CO<sub>2</sub> und 0,0745 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2083 g „ 14,6 ccm Stickgas bei 24° und 758,5 mm Druck.

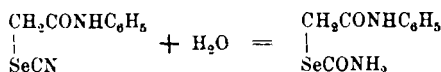
III. 0,2188 g „ 0,1351 SO<sub>4</sub>Ba.

	Berechnet für	Gefunden		
	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> SO	I.	II.	III.
C	74,16	74,20	—	—
H	4,50	4,60	—	—
N	7,87	—	7,84	—
S	8,98	—	—	8,48

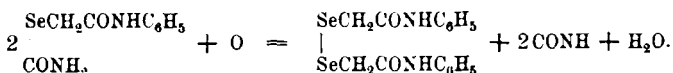
### Selenverbindungen.

Die für die Untersuchung als Ausgangskörper nöthigen *Diselendiglycolsäurearylamide* sind grösstentheils schon von H. Frerichs<sup>3)</sup> dargestellt worden und zwar aus den Selencyanacetylverbindungen, die durch Einwirkung von Selencyanalkium auf Chloracetylverbindungen entstehen. Die Umwandlung in die *Diselendiglycolsäureverbindungen* kann auf verschiedene Weise herbeigeführt werden.

I. Löst man die Selencyanacetylverbindungen in rauchender Salzsäure und versetzt die Lösung mit Wasser, so entstehen, aber nicht in reinem Zustande, die Verbindungen der *Carbamin-selenglycolsäure*, z. B.



Durch Kochen mit Alkohol unter Luftzutritt erhält man aus den Carbaminselenglycolsäureverbindungen die Derivate der *Diselendiglycolsäure*,



II. Die Verbindungen der Selencyanessigsäure spalten beim Erhitzen mit Ammoniak in fein vertheiltem Zustande ohne sich zu lösen Cyan ab und liefern direct die Verbindungen der *Diselendiglycolsäure*.

<sup>3)</sup> Arch. d. Pharm. **241**, 199 ff.

Die zweite Methode führte in den meisten Fällen zum Ziele, die erstere wurde angewandt beim o-Toluidid und beim p-Phenetidid.

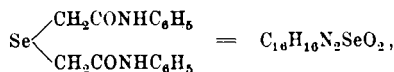
*Einwirkung von Natronlauge auf Diselendiglycolsäureanilid.*

5 g Diselendiglycolsäureanilid wurden mit etwa 30 ccm 25-procentiger Natronlauge erhitzt und kurze Zeit im Sieden erhalten. Eine vollständige Lösung trat nicht ein.

Nach dem Abkühlen wurde das Ungelöste durch Asbest abgesaugt. Die Flüssigkeit (B) war roth gefärbt, das Ungelöste (A) fast farblos.

Der Rückstand (A) lieferte aus Alkohol umkrystallisirt weisse Nadeln, welche bei 198° schmolzen (Diselendiglycolsäureanilid schmilzt bei 158°).

Die Analysen ergaben, dass der Körper aus *Selendiglycolsäureanilid*,



bestand.

- I. 0,2490 g gaben 0,5026 CO<sub>2</sub> und 0,1123 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,2587 g „ 19,3 ccm Stickgas bei 20° und 751,5 mm Druck.  
 III. 0,3607 g „ 0,0829 Se.

	Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> SeO <sub>2</sub>	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	55,34	55,03	—	—
H	4,61	5,01	—	—
N	8,07	—	8,47	—
Se	22,77	—	—	22,98

Zum Vergleiche wurde das Selendiglycolsäureanilid auch durch Einwirkung von Kaliumselenid (K<sub>2</sub>Se) auf Chloracetanilid dargestellt. Löst man 1 g Kaliumselenid durch Verreiben im Mörser in einigen Tropfen Wasser und spült die Lösung mit Alkohol in eine heisse Lösung von 2 g Chloracetanilid in etwa 25 ccm Alkohol und erhitzt einige Minuten lang, so scheidet

sich Kaliumchlorid aus. Nach Zusatz von Wasser geht dieses wieder in Lösung, während sich neben etwas Selen ein weisser, krystallinischer Körper ausscheidet. Die so erhaltene Verbindung schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ebenfalls bei  $198^{\circ}$  und zeigt die gleichen Eigenschaften wie die aus dem Diselendiglycolsäureanilid erhaltene.

Um sicher zu sein, dass das Selendiglycolsäureanilid wirklich aus dem Diselendiglycolsäureanilid entsteht und nicht schon vorher darin enthalten ist (was nach der Darstellungsmethode nicht ganz ausgeschlossen erschien), wurde der Versuch mit einem sehr sorgfältig gereinigten und durch eine Selenbestimmung controllirten Ausgangsmaterial wiederholt, wobei wieder in reichlicher Menge das Selendiglycolsäureanilid entstand.

Das beim Kochen des Diselendiglycolsäureanilids mit Natronlauge erhaltene rothe Filtrat (B) lieferte auf Zusatz von Salzsäure eine rothgefärbte Ausscheidung. Gleichzeitig war deutlich der Geruch des *Selenwasserstoffes* zu erkennen. Die Ausscheidung wurde in wenig heissem Alkohol gelöst, wobei etwas Selen zurückblieb, und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich schöne, rothe Nadeln aus, nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt der Körper bei  $139,5$ — $140,5^{\circ}$ . Die Ausbeute war sehr gering, so dass der Versuch noch mehrmals wiederholt wurde, um das nöthige Material für die Analysen zu erhalten.

I. 0,0985 g gaben 0,1998  $\text{CO}_2$  und 0,0418  $\text{H}_2\text{O}$ .

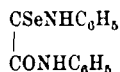
II. 0,1005 g „ 0,2621 Se.

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SeO}$	Gefunden	
		I.	II.
C	55,46	55,34	—
H	3,96	4,72 <sup>*)</sup>	—
Se	26,07	—	26,08

<sup>\*)</sup> Bei der Analyse von Selenverbindungen werden leicht zu hohe Zahlen für Wasserstoff gefunden, weil leicht etwas Selendioxyd in das Chlorcalciumrohr hineinsublimirt, da Selen nicht wie Schwefel von Bleichromat zurückgehalten wird.

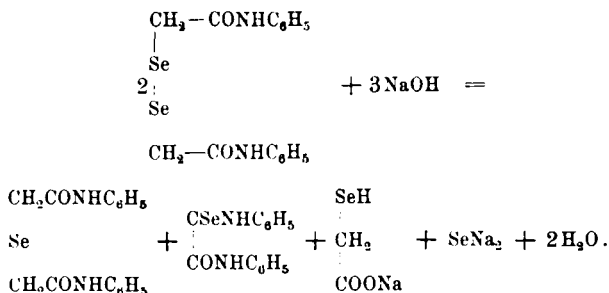


Die so erhaltene rothe Verbindung ist demnach das dem Thiooxanilid entsprechende *Selenoxanilid*,

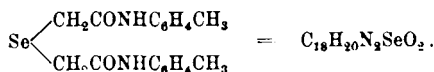


Es ist leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol, in Wasser unlöslich.

Die Einwirkung von Natronlauge auf Diselendiglycolsäureanilid verläuft also zum Theil in derselben Weise wie beim Dithiodiglycolsäureanilid, indem *Selenoxanilid* entsteht. Das dem Thioglycolsäureanilid entsprechende Selenglycolsäureanilid wurde nicht erhalten, sondern an Stelle desselben *Selendiglycolsäureanilid*. Die Bildung der beiden Verbindungen lässt sich durch folgendes Schema erklären:



*Selendiglycolsäure-p-toluidid*,



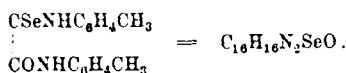
Dasselbe entsteht neben Selenoxal-p-toluidid wie das Anilid aus Diselendiglycolsäure-p-toluidid. Die gleiche Verbindung wird erhalten durch Einwirkung von Kaliumselenid auf Chloracet-p-toluidid. Sie schmilzt bei 217—218°, sie ist löslich in heissem Eisessig und Alkohol, wenig in Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser.

- I. 0,1665 g gaben 0,3492 CO<sub>2</sub> und 0,0738 H<sub>2</sub>O.
- II. 0,2368 g „ 0,4988 CO<sub>2</sub> „ 0,1012 H<sub>2</sub>O.
- III. 0,2082 g „ 14,6 ccm Stickgas bei 22,5° und 755 mm Druck.

IV. 0,1876 g gaben 0,03992 Se.

V. 0,1714 g „ 0,03629 Se.

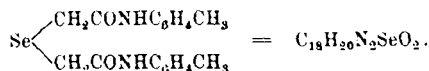
	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2SeO_2$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	57,60	57,20	57,44	—	—	—
H	5,33	4,93	4,75	—	—	—
N	7,47	—	—	7,87	—	—
Se	21,07	—	—	—	21,28	21,17

*Selenoxal-p-toluidid,*

Es entsteht wie das Anilid. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bildet es lange, rothe Nadeln. Es schmilzt bei 165° bis 166°, löst sich in Eisessig, Alkohol, Chloroform und Benzol, in Wasser ist es unlöslich.

0,0690 g gaben 0,01665 Se.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2SeO$	Gefunden
Se	23,87	24,13

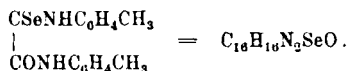
*Selendiglycolsäure-m-toluidid,*

Es entsteht aus Diselendiglycolsäure-m-toluidid wie die Paraverbindung. Aus Alkohol krystallisirt es in weissen Nadeln, schmilzt bei 170—171°, löst sich in Alkohol und Eisessig, in Wasser ist es unlöslich.

0,1106 g gaben 0,02359 Se.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2SeO_2$	Gefunden
Se	21,07	21,33

*Selenoxal-m-toluidid,*



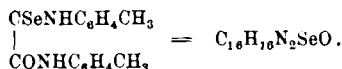
Es bildet sich wie das Anilid und gleicht diesem in seinem Aussehen und Eigenschaften.

Es schmilzt bei 73—74°.

0,0456 g gaben 0,01096 Se.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SeO}$	
Se	23,87	24,04

*Selenoxal-o-toluidid.*



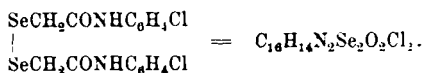
*Selendiglycolsäure-o-toluidid* konnte bei der Einwirkung von Natronlauge auf Diselendiglycolsäure-o-toluidid nicht rein erhalten werden.

Das Selenoxal-o-toluidid krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prachtvollen rothen Nadeln und Blättchen. Es schmilzt bei 131,5—132,5° und löst sich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol, in Wasser ist es unlöslich.

0,0827 g gaben 0,02031 Se.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SeO}$	
Se	23,87	24,56

*Diselendiglycolsäure-p-chloranilid,*



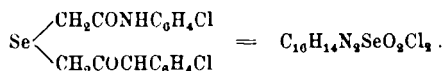
Diese Verbindung hatte H. Frerichs nicht rein erhalten. Bei Anwendung nicht zu kleiner Mengen von Selencyanat-p-chloranilid gelingt aber die Darstellung durch Kochen mit Ammoniak ohne Schwierigkeit. Es bildet gelbliche Nadeln, schmilzt bei 172—173°, löst sich in Alkohol und Eisessig, in Wasser ist es unlöslich.

124 *Frerichs u. Wildt, Einwirkung von Natriumhydroxyd*

0,2395 g gaben 12,8 ccm Stickgas bei 22,5° und 755,5 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{14}N_2Se_3O_2Cl_2$	
N	5,67	5,86

*Selendiglycolsäure-p-chloranilid,*

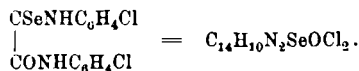


Es bildet sich wie das Anilid und gleicht diesem in seinen Eigenschaften. Schmelzp. 190—191°.

0,2197 g gaben 0,3729 CO<sub>2</sub> und 0,0729 H<sub>2</sub>O.

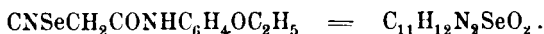
	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{14}N_2SeO_2Cl_2$	
C	46,15	46,26
H	3,37	3,69

*Selenoxal-p-chloranilid,*



Es entsteht wie das Anilid und bildet lange, seidenartige, gelblichrothe Nadeln; Schmelzp. 166°. Die Ausbeute war sehr gering. Es löst sich in Alkohol und Eisessig, in Wasser ist es unlöslich.

*Selencyanacet-p-phenetidid,*



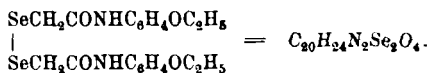
7 g Selencyankalium in Form einer zehnpromcentigen alkoholischen Lösung erhitzt man zum Sieden, fügt zwei bis drei Tropfen verdünnte Salzsäure hinzu, wodurch sich etwas Selen ausscheidet und erhitzt nach Zusatz von 10 g Chloracetat-p-phenetidid etwa zwei Minuten zum Sieden. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten die Verbindung in langen, gelblichen Nadeln aus. Sie schmelzen bei 162—163° unter Zersetzung und sind löslich in heissem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

I. 0,2377 g gaben 0,4005 CO<sub>2</sub> und 0,0847 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1615 g „ 0,04598 Se.

	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	46,65	45,95	—
H	4,24	3,96	—
Se	27,91	—	28,47

*Diselendiglycolsäure-p-phenetidid,*



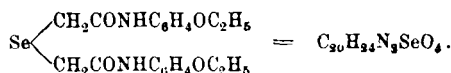
Selencyanacet-p-phenetidid wurde in möglichst wenig Eisessig gelöst und die Lösung mit etwa der doppelten Menge rauchender Salzsäure versetzt. Auf Zusatz von Wasser entstand nach kurzer Zeit eine krystallinische Ausscheidung, die nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen durch Erhitzen in Alkohol gelöst wurde. Hierbei fand lebhaftes Aufbrausen statt. Nach Zusatz von Wasser schieden sich aus der Lösung kleine, gelbliche Nadeln aus. Es schmilzt bei 161—162°, ist löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

I. 0,1866 g gaben 0,3225 CO<sub>2</sub> und 0,0870 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2377 g „ 0,07229 Se.

	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	46,69	47,14	—
H	4,67	5,18	—
Se	30,74	—	30,41

*Selendiglycolsäure-p-phenetidid,*

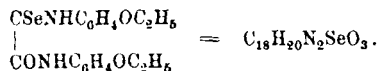


Dargestellt wie das Anilid aus Diselendiglycolsäure-p-phenetidid, schmilzt es bei 199—200°, löst sich in Alkohol und Eisessig, in Wasser ist es unlöslich.

I. 0,1083 g gaben 0,2187 CO<sub>2</sub> und 0,0600 H<sub>2</sub>O.

II. 0,0762 g „ 0,0140 Se.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2SeO_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	55,17	55,08	—
H	5,52	6,16	—
Se	18,16	—	18,39

*Selenoxal-p-phenetidid,*

Es entsteht wie das Anilid und bildet aus Alkohol umkrystallisirt lange, rothe Nadeln. Es schmilzt bei 160—161°, löst sich in Alkohol und Eisessig, sowie leicht in Chloroform und Benzol, in Wasser ist es unlöslich. Die geringe Ausbeute reichte zur Analyse nicht aus.

In der folgenden Tabelle sind die neu dargestellten Verbindungen mit ihren Schmelzpunkten zusammengestellt.

	Schmelzpunkt
<i>Thiooxalarylamide.</i>	
[Thiooxanilid] . . . . .	143—144°
Thiooxal-p-toluidid . . . . .	153—154°
Thiooxal-m-toluidid . . . . .	88—89°
Thiooxal-o-toluidid . . . . .	126°
Thiooxal-p-chloranilid . . . . .	157—158°
Thiooxal-p-phenetidid . . . . .	156—157°
Thiooxal-ψ-cumidid . . . . .	179—180°
Thiooxal-α-naphtylamid . . . . .	184—185°
Thiooxal-β-naphtylamid . . . . .	183—184°
<i>Selenoxalarylamide.</i>	
Selenoxanilid . . . . .	139,5—140,5°
Selenoxal-p-toluidid . . . . .	165—166°
Selenoxal-m-toluidid . . . . .	73—74°
Selenoxal-o-toluidid . . . . .	131,5—132,5°
Selenoxal-p-chloranilid . . . . .	166°
Selenoxal-p-phenetidid . . . . .	160—161°
<i>Selendiglycolsäurearylamide.</i>	
Selendiglycolsäureanilid . . . . .	198°
Selendiglycolsäure-p-toluidid . . . . .	217—218°
Selendiglycolsäure-m-toluidid . . . . .	170—171°
Selendiglycolsäure-p-chloranilid . . . . .	190—191°
Selendiglycolsäure-p-phenetidid . . . . .	199—200°

Ferner die als Ausgangsstoffe dienenden Derivate der Carbaminthioglycolsäure, Dithiodiglycolsäure, Selencyanessigsäure und Diselendiglycolsäure:

	Schmelzpunkt
Carbaminthioglycolsäure-p-chloranilid . . . . .	174° u. Z.
Carbaminthioglycolsäure- <i>ψ</i> -cumidid . . . . .	171–172° u. Z.
Carbaminthioglycolsäure- $\alpha$ -naphtylamid . . . . .	165–166° u. Z.
Carbaminthioglycolsäure- $\beta$ -naphtylamid . . . . .	185–186° u. Z.
Dithiodiglycolsäure-p-chloranilid . . . . .	194–195°
Dithiodiglycolsäure- <i>ψ</i> -cumidid . . . . .	194–195°
Dithiodiglycolsäure- $\alpha$ -naphtylamid . . . . .	210–211°
Dithiodiglycolsäure- $\beta$ -naphtylamid . . . . .	204–205°
Selencyanacet-p-phenetidid . . . . .	162–163°
Diselendiglycolsäure-p-chloranilid . . . . .	172–173°
Diselendiglycolsäure-p-phenetidid . . . . .	160–161°