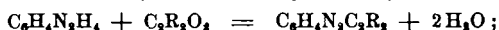
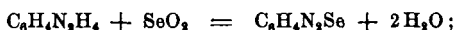


Einige Beobachtungen über Selen;

von *O. Hinsberg*.[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium (Prof. Baumann) in
Freiburg i./B.]

(Eingelaufen den 27. Juli 1890.)

Die vor einiger Zeit gemachte Beobachtung, daß Selen-
dioxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur mit aromatischen
Orthodiaminen unter Austritt von 2 Mol. Wasser reagirt d. h.
eine Reactionsweise zeigt, welche den organischen Orthodi-
ketonen zukommt :



ferner die Aehnlichkeit der Eigenschaften der nach den bei-
den Reactionsschemata entstehenden Basen, der Piselenole
und der Chinoxaline, gab Veranlassung, das Verhalten des
Selendioxyds einigen anderen organischen Verbindungen gegen-
über näher zu prüfen, um festzustellen, ob sich vielleicht auch
dort ein ketonähnliches Verhalten des Selendioxyds zeige. Die
vorliegenden Versuche, welche sich mit Phenylhydrazin,
Hydroxylamin, Blausäure, Anilin und Harnstoff in ihrer Ein-
wirkung auf Selenigsäureanhydrid beschäftigen, zeigen, daß
sich diese Verbindung durchaus wie ein leicht reducirbares
Säureanhydrid verhält; eine Beziehung zu den organischen
Ketonen oder Orthodiketonen konnte nirgends entdeckt
werden.

Da bei den in Rede stehenden Reactionen Selendioxyd
verschiedentlich mit Essigsäure und mit Alkohol als Lösungs-
mitteln zusammengebracht werden mußte, wurde das Ver-
halten zu diesen ebenfalls geprüft und möge hier vorerst kurz
erwähnt werden.

SeO₂ und Eisessig. — Selendioxyd löst sich leicht in ge-
wöhnlichem wasserhaltigen Eisessig auf und giebt beim Er-

kalten der Lösung Veranlassung zur Bildung langgestreckter tafelförmiger Krystalle. Dieselben erwiesen sich als frei von Essigsäure, dagegen verloren sie beim Erwärmen 1 Mol. Wasser [gefunden $H_2O = 15,29$ pC.; berechnet $H_2O = 13,95$ pC. für $SeO_2 + H_2O$], woraus hervorgeht, dafs Selendioxyd dem wasserhaltigen Eisessig Wasser unter Bildung von seleniger Säure entzieht. — In siedendem Essigsäureanhydrid ist Selendioxyd nur spärlich löslich und beim Erkalten der Lösung krystallisirt es unverändert wieder aus. Erhitzt man Essigsäureanhydrid mit Selendioxyd auf 180 bis 200°, so wird letzteres zu Selen reducirt. Unter den Oxydationsproducten des Essigsäureanhydrids konnte Kohlensäure nachgewiesen werden.

SeO₂ und Alkohol. — Die Lösung des Dioxyds in gewöhnlichem 96 procentigem Alkohol trocknet über Schwefelsäure zu einem Syrup ein, der nach längerem Verweilen im Exsiccator allen Alkohol und alles Wasser unter Rückbildung von Dioxyd abgiebt. Löst man Selendioxyd in absolutem Alkohol und verdunstet den Ueberschufs über Chlorcalcium, so scheiden sich bis zu 1 qcm große durchsichtige quadratische Tafeln aus. Dieselben wurden zerrieben und auf einer Thonplatte über Chlorcalcium von anhaftendem Alkohol befreit; sie ergaben bei der Analyse (Verbrennung mit Bleichromat) Zahlen, welche für die Formel $SeO_2 + C_2H_6O$ stimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	15,35	14,86
H	3,82	3,94.

Die Krystalle verwittern über Schwefelsäure unter Hinterlassung von Selendioxyd. Eine Entscheidung darüber, ob Selendioxyd + Krystallalkohol oder eine chemische Verbindung, nämlich äthylselenige Säure $SeO \begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown OH \end{matrix}$, vorliegt, wird sich treffen lassen, wenn es gelingt, Salze der äthylselenigen

Säure darzustellen. Ich habe bereits ein Anilinsalz derselben, wenn auch nicht in reinem Zustande, in Händen gehabt.

Selendioxyd resp. äthylselenige Säure ist übrigens etwas flüchtig mit Alkoholdämpfen, wie man leicht erkennen kann, wenn man die Dämpfe einer siedenden Lösung von Selendioxyd in Alkohol anzündet. Die Dämpfe verbrennen mit der charakteristischen blauen Selenflamme.

Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin auf Selendioxyd. — Phenylhydrazin wirkt stets reducierend auf Selendioxyd ein und scheidet aus demselben freies Selen ab, einerlei mit welchen Lösungsmitteln und bei welcher Temperatur man arbeitet. Dasselbe gilt für Phenylhydrazinsulfosäure. — Trägt man festes Selentetrachlorid (2 Mol.) in eine Benzollösung von überschüssigem (6 Mol.) Phenylhydrazin ein, so findet ebenfalls eine energische Reduction der Selenverbindung zu amorphem Selen statt; als weitere Producte bilden sich salzsaures Phenylhydrazin und ein dickflüssiges Oxydationsproduct des Phenylhydrazins. Hydroxylamin reducirt Selendioxyd mit derselben Leichtigkeit wie Phenylhydrazin *).

Selendioxyd und Blausäure. — Wässerige Blausäure und Selendioxyd reagiren bei 100° nicht aufeinander. Wendet man an Stelle der wässerigen Säure wasserfreie Blausäure an und erwärmt dieselbe mit pulverförmigem Selendioxyd unter Rückfluskkühlung auf dem schwach gehenden Wasserbade, so findet in der Regel erst nach 1 bis 2 Stunden eine Reaction statt, welche dann ganz plötzlich eintritt und stets mit einer theilweisen Reduction des Dioxyds zu Selen verbunden ist. Da das entstehende Product sich bei Versuchen, es durch Krystallisation zu reinigen, unter Abscheidung von Selen völlig zersetzte, wurde der Vorgang nicht näher verfolgt. Ich übergehe die Versuche,

*) Selendioxyd ruft zuweilen eine sehr glatte Oxydation hervor und wird sich in Fällen anwenden lassen, wo andere Oxydationsmittel versagen; so wird Thioharnstoff anscheinend glatt oxydirt.

welche ich unter Anwendung von Lösungsmitteln wie Chloroform, Eisessig u. s. w. anstellte und erwähne nur, daß die Reaction bei Gegenwart eines Lösungsmittels, welches die Gegenwart von Wasser völlig ausschließt, nämlich Essigsäureanhydrid *) den günstigsten Verlauf nahm, indem ein krystallisirtes, wenn auch nicht völlig einheitliches Product gebildet wurde. Bei der Ausführung der Reaction erhitzt man 2 g (1 Mol.) gepulvertes Selendioxyd mit 4 cbcm wasserfreier Blausäure (circa 6 Mol.) und 4 bis 5 cbcm Essigsäureanhydrid (2 bis 3 Mol.) in einem trocknen Einschmelzrohr im Wasserbade und zwar so lange, bis das am Boden der vertical stehenden Röhre befindliche gepulverte Oxyd vollständig in Lösung gegangen ist; dies dauert je nach dem Grade der Feinheit des Pulvers eine bis vier Stunden.

Nach vollendeter Reaction bringt man die röthlich gefärbte Flüssigkeit in ein Krystallisirschälchen und läßt über Aetzkalk erkalten. Hierbei scheidet sich der grösste Theil des Reactionsproductes in gelblichen Kryställchen ab, weitere Mengen desselben werden beim Verdunsten der Essigsäureanhydridlösung über Aetzkalk erhalten. Die Krystallmasse wird mit trockenem Aether gewaschen und über Aetzkalk getrocknet; sie zeigt sich unter dem Mikroskop als aus schwach bräunlich gefärbten glänzenden Blättchen, untermengt mit einzelnen nadelförmigen Krystallen zusammengesetzt. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig, dem etwas Essigsäureanhydrid zugesetzt ist — dem einzigen verwendbaren Lösungsmittel — wird der Habitus der Krystalle nicht wesentlich geändert; man erhält stets Blättchen neben einzelnen nadelförmigen Gebilden; die Untersuchung erstreckte sich daher nur auf diese anscheinend nicht ganz einheitliche Substanz. Durch Alkohol

*) Essigsäureanhydrid ist beim kürzeren Erwärmen mit Blausäure auf 100° ohne Einfluß auf dieselbe; daß Selendioxyd allein bei 100° nicht verändert wird, wurde schon oben erwähnt.

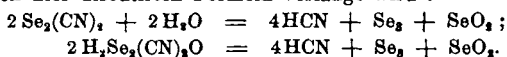
und Wasser, sowie durch verdünnte Säuren wird dieselbe schon beim schwachen Erwärmen zersetzt; als Zersetzungsproducte machen sich Selen, selenige Säure und Blausäure bemerkbar. Alkalien bewirken eine ähnliche Zerlegung. Sehr charakteristisch für die Substanz ist ihr äußerst widerwärtiger Geruch, welcher beweist, daß sie trotz ihrer leichten Zersetzbarkeit flüchtig ist. Die Dämpfe sind übrigens auch stark giftig und rufen schon in kleinen Mengen eingeathmet Kopfschmerzen, Müdigkeit u. s. w. hervor. Diese unerquicklichen Eigenschaften sind der Grund, weshalb die Substanz nicht mit der wünschenswerthen Genauigkeit untersucht worden ist *).

Die Analysen wurden mit direct erhaltener Substanz, sowie mit aus Eisessig plus Essigsäureanhydrid umkrystallisirter vorgenommen und führten im Wesentlichen zu dem gleichen Resultat. Zur Bestimmung des Selens erwärmte man die Substanz mit Wasser, filtrirte das ausgeschiedene Selen ab und fällte im Filtrat das als Selendioxyd vorhandene Selen mittelst Natriumdisulfit und Salzsäure. Beide Partien wurden getrennt gewogen. Bei anderen Bestimmungen wurde das Selen direct mit Schwefeldioxyd und Salzsäure gefällt und gewogen. Es wurde gefunden :

	Se durch H ₂ O ab- scheidbar	Se nach dem Erwärmen mit H ₂ O als SeO ₂ vorhanden	Zusammen
1)	52,3	17,2	69,5 **)
2)	—	—	67,2
3)	—	—	67,0.

*) Ein längeres Arbeiten mit flüchtigen Selenverbindungen ist überhaupt nicht rathsam, da die meisten derselben stark giftig sind. Vergl. Chabrié und Lapicque, Compt. rend. 1890, 152.

**) Das Verhältniß der Menge des durch Wasser abcheidbaren Selens zu der Selenmenge, die nach dem Erwärmen mit Wasser als Dioxyd vorhanden ist, ist sehr nahe wie 3 : 1, wie dies auch von den hier discutirten Formeln verlangt wird :



	C	H	N
1)	10,78	1,19	12,49 pC.
2)	11,48	0,52	13,60 "
3)	13,48	0,65	11,35 "
4)	10,05	0,78	11,87 "
5)	14,10	0,63	12,90 "
6)	—	—	14,10 "
Mittel	11,98	0,75	12,72 pC.

Aus diesen Zahlen läßt sich, wenn man von complicirteren Formeln absieht, welche durch die Flüchtigkeit der Substanz ausgeschlossen sind, die Zusammensetzung $H_2Se_2(CN)_2O$ berechnen. Dieselbe verlangt :

	Berechnet für $H_2Se_2(CN)_2O$	Gefunden im Mittel
Se	69,30	67,9 pC.
C	10,53	11,98
N	12,28	12,72
H	0,88	0,75.

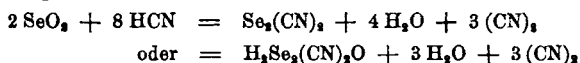
Diese Formel hat jedoch wenig Wahrscheinlichkeit für sich; weit wahrscheinlicher ist die Annahme, daß nicht völlig reines Selencyan $Se_2(CN)_2$ vorliegt (berechnet Se = 75,24 pC.; C = 11,43 pC.; N = 13,33 pC.). Die mangelhafte Uebereinstimmung der analytischen Zahlen würde dann der Beimengung kleiner Quantitäten einer sauerstoff- und wasserstoffreichen Substanz zuzuschreiben sein, welche sich durch Auswaschen oder Umkrystallisiren nicht völlig entfernen läßt. Für diese Auffassung spricht auch der mikroskopische Befund, welcher zwei verschiedene Krystallformen erkennen läßt, sowie das Schwanken der sich bei der Analyse ergebenden Procentzahlen.

Sehr wahrscheinlich hat Schneider das Selencyan schon in Händen gehabt *) und zwar als Reactionsproduct zwischen Se_2Br_2 und Cyansilber. Die Eigenschaften, welche Schneider

*) Pogg. Ann. 139, 634.

anführt, Krystallform, Zersetzung durch Wasser u. s. w. stimmen im Allgemeinen mit denjenigen der vorliegenden Verbindung überein; von dem widerwärtigen Geruch seiner Verbindung erwähnt Schneider jedoch nichts.

Die Entstehung der Selencyanverbindung wäre durch die Gleichung :



wiederzugeben. In der That läßt sich beim Oeffnen der Versuchsröhren ein mit violetter Flamme brennbares Gas, offenbar Cyangas, nachweisen*).

Wie man sieht, verhalten sich Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure und Cyanwasserstoffsäure dem Selendioxyd gegenüber ganz verschieden. Die beiden ersteren Säuren werden einfach addirt, während Blausäure zunächst reducirend auf das Dioxyd einwirkt.

Selendioxyd und Anilin. -- Die beiden Stoffe wirken in der Kälte bei Gegenwart von Wasser unter Bildung von selenigsaurem Anilin auf einander ein. Fügt man zu einer Lösung von Selendioxyd (1 Mol.) in absolutem Alkohol wasserfreien Aether und Anilin (2 Mol.), so erfolgt keine Abscheidung**). Der Zusatz einer kleinen Quantität Wasser genügt aber, um eine krystallinische Ausscheidung hervorzurufen; dieselbe besteht, wie die Analyse ergab, aus nahezu reinem *selenigsaurem Anilin*.

	Berechnet für $\text{H}_7\text{SeO}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Gefunden
C	33,7	32,43
H	4,47	4,06
N	6,21	6,31.

*) Ein Theil des Cyans scheint zur Bildung fester Condensationsproducte verwendet zu werden.

***) Beim Verdunsten des Alkohol-Aethers bleibt ein Salz zurück, welches durch Alkalien in Anilin, selenige Säure und Alkohol zerlegt wird; wahrscheinlich ist dies äthylselenigsaures Anilin.

Das Salz $C_6H_5NH_2 \cdot H_2SeO_3$ krystallisirt aus Wasser, in welchem es leicht löslich ist, in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 95° . Beim längeren Erhitzen seiner wässrigen Lösung auf 100 bis 110° im Einschlußrohr tritt eine vollständige Zersetzung ein, in Folge deren sich die Flüssigkeit tief blau färbt und reichliche Mengen eines amorphen blauschwarzen Körpers ausgescheiden werden. Dieser letztere ist unlöslich in allen Lösungsmitteln, ausgenommen concentrirte Schwefelsäure, und wird aus dieser Lösung durch Wasser in dunkelblauen Flocken gefällt. Er enthält, wie die qualitative Probe ergab, Selen, Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff; eine quantitative Bestimmung wurde wegen seiner amorphen Beschaffenheit nicht durchgeführt. Die tiefblaue Flüssigkeit, in welcher der Körper suspendirt war, entfärbt sich allmählich beim Eindampfen und läßt weitere Mengen desselben in schwarzblaue Flocken fallen.

Selendioxyd und Harnstoff. — Der Versuch wurde an- gestellt, um zu constatiren, ob Selendioxyd vielleicht analog dem Glyoxal unter Wasseraustritt mit Harnstoff reagirt. Dies ist, wenigstens unter den eingehaltenen Bedingungen, nicht der Fall. Löst man nämlich gleiche Moleküle Harnstoff und Selendioxyd unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure in absolutem Alkohol und läßt die Lösung, nachdem sie einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt worden war, im Exsiccator verdunsten, so krystallisirt nahezu sämtlicher Harnstoff in den charakteristischen Formen wieder aus; die Mutterlaugen enthalten alles Selendioxyd neben wenig Harnstoff in Alkohol gelöst.

Zu den weiteren Versuchen, die nur qualitativ verfolgt wurden, gehört die Reaction zwischen Phenylmercaptan, das nach *B a u m a n n*'s Untersuchungen ein ausgezeichnetes Ketonreagens ist, und Selendioxyd. Beim Eintragen von gepulvertem Selendioxyd (1 Mol.) in Phenylmercaptan (4 Mol.) erfolgt sofort

unter Erwärmung Wasserabscheidung und Bildung eines gelblichen, eigenthümlich riechenden Oeles. Dieses ist jedoch nicht das Mercaptol des Selendioxyds $\text{Se}(\text{SC}_6\text{H}_5)_4$, denn nach einigem Stehen scheiden sich aus demselben gröfsere Mengen von Krystallen ab, welche aus reinem Phenyldisulfid bestehen. Das zurückbleibende Oel erstarrt nach einiger Zeit ebenfalls zu gelblichen Krystallen und ist ein Gemenge von Phenyldisulfid mit einer selenhaltigen Verbindung. Die Trennung dieses Gemenges ist durch Krystallisation nicht vollständig zu erreichen; auch die Destillation im Vacuum führt nicht zum Ziele, denn es geht dabei nur Phenyldisulfid über, während Selen mit etwas Kohle gemengt zurückbleibt.

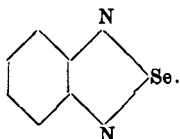
Soviel steht fest, dafs Selendioxyd unter den eingehaltenen Bedingungen oxydirend auf Phenylmercaptan einwirkt. Die Reduction des Dioxyds geht jedoch nicht bis zur Bildung von Selen, denn von diesem wird keine Spur gebildet; vielmehr entsteht wahrscheinlich ein Derivat des zweiwerthigen Selens, nämlich die Verbindung $\text{Se}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$.

Schlussbetrachtung.

Die angeführten Versuche machen auf Vollständigkeit keinen Anspruch, soviel geht jedoch aus ihnen hervor, dafs, wie schon in der Einleitung bemerkt, eine Reactionsweise des Selendioxyds im Sinne eines organischen Ketons oder Diketons nirgends beobachtbar ist, ausgenommen in dem Verhalten gegen aromatische Orthodiamine.

Besonders bemerkenswerth ist die Verschiedenheit des Verhaltens von Selendioxyd zu letzteren Körpern, gegenüber dem Verhalten zu anderen aromatischen Basen, wie Phenylhydrazin, Anilin u. s. w. Hier : Bildung sehr beständiger Producte unter Wasseraustritt, dort : lediglich Reduction des Dioxydes oder Salzbildung, wenn Wasser zugegen ist.

Wie läßt sich nun diese auffallende Beständigkeit der aus Orthodiaminen und Selendioxyd entstehenden Substanzen, beispielsweise des Piaselenols erklären?



Es leuchtet nach dem Angeführten zunächst ein, daß die Stabilität des Piaselenolringes nicht durch die Affinität des Selenatoms zu den Stickstoffatomen, mit welchen es direct verbunden ist, veranlaßt wird, denn sämtliche bisher bekannte Selenstickstoffverbindungen sind äußerst unbeständig*); Selenstickstoff ist sogar ein explosiver Körper**); speciell in der aromatischen Reihe aber lassen sich gar keine Analoga des Piaselenols aus Anilin Phenylhydrazin u. s. w. darstellen.

Auch die ringförmige Anordnung der Atome ist nicht die directe Ursache der Beständigkeit, denn die Einwirkung von Aethylendiamin auf Selendioxyd erfolgt *nicht* unter Bildung einer beständigen Substanz***)) von ringförmiger Structur, $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-N} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-N} \end{array} \text{Se}$, wie es doch der Fall sein müßte, wenn wirklich die Ringschließung das Wesentliche beim Zustandekommen solcher beständiger Gebilde wäre.

Man muß demnach folgern, daß gerade die tertiäre Natur des Selen-Stickstoff-Kohlenstoff-Ringes ihn so beständig macht; mit anderen Worten, daß die Art der gegenseitigen Bindung der Valenzen, welche beim Uebergang des secundären

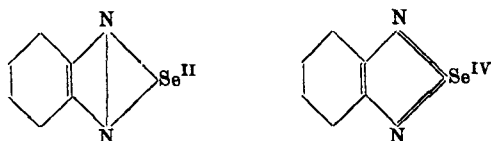
*) Eine Ausnahme macht das selenosaminsaure Ammoniak $\text{SeO} \begin{array}{l} \text{ONH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$, welches ziemlich beständig ist; aber auch diese Verbindung wird beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Ammonselenit zerlegt (Proc. Royal. Soc. 54).

***) Verneuil (Bul. soc. chim. **30**, 548).

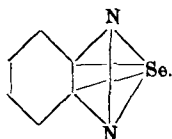
****) Hinsberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2896.

Ringes in den tertiären Ring frei werden, eine besondere Stabilität des Systems veranlassen.

Schaut man sich die nach den heutigen Vorstellungen möglichen Formeln des Piaselenols mit Rücksicht auf das eben gesagte an, so findet man, dafs die Formeln :



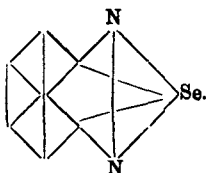
ihren Zweck nicht erfüllen, denn das Selen ist in denselben nur an Stickstoff gebunden. Dagegen erklärt die dritte noch discutirbare Formel :



die Eigenschaften und die Stabilität des Piaselenolringes in ausreichender Weise, denn sie enthält neben den unbeständigen Selenstickstoffbindungen noch zwei beständige Selenkohlenstoffbindungen. Wir nehmen daher diese Formel als Ausdruck für die Constitution des Selen-Stickstoff-Kohlenstoff-Ringes an.

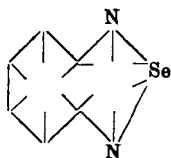
Schlüsse über die Constitution des Benzolringes, welcher neben dem Selenolring vorhanden ist, lassen sich auf Grund der vorliegenden Thatsachen nicht ziehen. Wenn es aber erlaubt ist eine Meinung zu äufsern, so scheint es recht wahrscheinlich, dafs die tertiären Ringe alle ein und demselben Grunde ihre Beständigkeit und ihre Eigenthümlichkeiten verdanken und da im Selenolringe die inneren Bindungen wahrscheinlich gemacht sind, wird man auch im Benzolring solche anzunehmen haben. Die Formel des Piaselenols würde dann der Willgerodt-Laubenheimer'schen Naphtalinformel analog zu schreiben sein *) :

*) Die Uebertragung der Formel des Piaselenolringes auf den Benzolring könnte zwar auch zur Prismenformel des Benzols führen. Diese ist aber aus anderen Gründen ausgeschlossen.



Ueber die Möglichkeit der Verschmelzung zweier Ring-systeme zu einem einzigen, wie sie beim Uebergang des Phenylendiamins in Piaselenol nach der hier angegebenen Formel stattfinden müfste, hat Bamberger*) in seiner Ab-handlung: „Beiträge zur Theorie sechsgliedriger Ringsysteme“ neuerdings Betrachtungen angestellt.

Bamberger macht in dieser Abhandlung, in Erweiterung der v. Baeyer aufgestellten Theorie der centrischen Benzolformel, die Annahme, dafs die vierten Valenzen im Naphtalin und in naphthalinähnlichen Gebilden nicht zur gegenseitigen Bindung der in Parastellung befindlichen Atome Ver-anlassung geben, sondern in einem potentiellen d. h. nicht activen Zustande befindlich sind. Die hier gemachten Betrachtungen sprechen, wenigstens bezüglich des Piaselenolringes nicht für diese Auffassung. Das feste Zusammenhalten des Piaselenolringes würde durchaus nicht zu erklären sein, wenn man annehmen wollte, dafs die vier im Inneren des Ringes befindlichen Valenzen potentiell sind, denn in diesem Falle würde das Selenatom wieder nur an zwei Stickstoffatome ge-bunden sein



und müfste sich von diesen sehr leicht abtrennen lassen. Im Selenolring sind daher keine potentiellen Valenzen vorhanden; hierdurch wird das Vorhandensein derselben — eine analoge

*) Diese Annalen 257, 1.

Constitution der tertiären Ringe vorausgesetzt — im Benzol und Naphtalin ebenfalls recht unwahrscheinlich gemacht.

Die weiteren Versuche, auch andere vierwerthige Elemente mit Hülfe der Orthodiaminreaction in ringförmige Bindung zu bringen, sind nur beim Schwefel geglückt. Den durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Orthodiamine entstehenden Piazthiolen wird man dieselbe Structurformel wie den Piaseolen geben müssen.

Andere vierwerthige Elemente z. B. Tellur*) und Zinn ließen sich unter keiner Bedingung in den Ring einfügen.

Leider bieten sich wenig Anhaltspunkte zu Discussionen darüber, welchen Umständen grade Selen und Schwefel ihre besondere Disposition zur Ringbildung verdanken. Man kann mit V. Meyer**) die Größe resp. Wirkungssphäre des Atoms als maßgebend ansehen. Wahrscheinlich wird die Tendenz zur Ringbildung aber auch von der Richtung der Affinitätsaxen des betreffenden Elementaratoms abhängen; eine Ansicht, welche zuerst v. Baeyer bezüglich des Kohlenstoffatoms ausgesprochen hat***). So wird das Selenatom z. B. deshalb so leicht in den Kohlenstoff-Stickstoffring eintreten, weil seine vier in Bindung tretenden Affinitäten nahezu gleichgerichtet sind mit den vier Kohlenstoffvalenzen der Gruppe =CH-CH=. Wie schon erwähnt, ist jedoch kein thatsächliches Material vorhanden, um diese Speculationen weiter auszubauen. Immerhin wird es von Interesse sein festzustellen, welche Elemente überhaupt zur Ringbildung befähigt sind. Meine Versuche in dieser Richtung, namentlich in Bezug auf die Einwirkung von Oxyden und Chloriden der Metalloide auf aromatische Orthodiamine gedenke ich demnächst fortzusetzen.

Freiburg i. B., Juli 1890.

*) Hinsberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2896.

) V. Meyer, daselbst **23, 617.

***) Baeyer, daselbst **10**, 2279.
