Selenodiarylamine;

von

Wilhelm Cornelius.

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

Die Leichtigkeit, mit der Schwefel substituierend auf Diarylamine einwirkt, legte den Gedanken nahe, daß das verwandte Selen sich ähnlich verhalten könnte.

Dies ist nun allerdings nicht der Fall; weder durch einfaches Zusammenschmelzen von Selen und z. B. Diphenylamin bei verschiedenen Temperaturen, noch durch Erhitzen des Gemenges im Einschlußrohr konnte eine Einwirkung erzielt werden. Auch kleine Zusätze von Jod oder einer anderen Kontaksubstanz führten nicht zu dem gewünschten Ziel.

Dagegen zeigten die Chlorderivate des Selen die dieselbe Reaktionsfähigkeit wie die des Schwefels.

Es stellte sich heraus, daß Selenchlorür und Diphenylamin unter Salzsäureabspaltung sich zu dem Analogon des Thiodiphenylamins vereinigen:

Wendet man stärker chloriertes Selen an, so erhält man stets ein chlorhaltiges Produkt, und zwar ein Selenodiphenylamin, in dem der Analyse nach drei Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind.

Die gleiche Reaktion gibt Selenchlorür mit anderen aromatischen Diarylaminen, z. B. mit dem Phenyl- β -naphtylamin, dem $\alpha\alpha$ - und $\beta\beta$ -Dinaphtylamin, schließlich mit dem p-Ditolyamin.¹⁾

Das Selenodiphenylamin, das große Ähnlichkeit mit der entsprechenden Thioverbindung zeigt, wurde genauer untersucht. Es konnte die normale Methyl- wie auch Acetylverbindung dargestellt werden. Beim Nitrieren, Amidieren usw. verhält es sich wie Thiodiphenylamin. Je nach den Versuchsbedingungen erhält man eine Mono- oder Dinitroverbindung,

¹⁾ Chemiker-Zeitung 37, 198.

von letzterer zwei Isomere, deren eines sich in das Analogon des Lauthschen Violetts überführen läßt. Das Analogon des Methylenblaus läßt sich ebenso wie dieses selbst natürlich nicht synthetisch aus dem Selenodiphenylamin darstellen. Jedoch zeigt auch die Darstellung dieser Verbindung, die man aus reduziertem Nitrosodimethylanilin und Selenwasserstoff erhalten kann, die große Übereinstimmung der Schwefel- und Selenreaktionen.

Experimenteller Teil.¹⁾

Gibt man äquivalente Mengen von Diphenylamin (85 g) und Selenchlorür (75 g), in kaltem Benzol gelöst, zusammen, so reagieren die Komponenten unter heftiger HCl-Entwicklung und Abscheidung brauner Massen. Auf dem Wasserbad führt man die Reaktion zu Ende und destilliert das Benzol ab. Das Reaktionsprodukt behandelt man mit Wasserdampf, um unverändertes Diphenylamin möglichst abzublasen. Zur Reinigung krystallisiert man unter Zusatz von Tierkohle einigemal aus Benzol um, oder, was besser ist, man destilliert das Rohprodukt bei stark vermindertem Druck. Ist der Druck so vermindert, daß hierbei der Siedepunkt nicht über 275° steigt, so erhält man fast ohne Zersetzung in der Vorlage ein rotbraunes Öl, das zu gelben Blättern erstarrt. Die Ausbeute beträgt ungefähr 40% der Theorie.

Die Analyse ergibt die Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}.\text{Se}.$

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NSe}:$			Gefunden:				
C	58,49	58,69	—	—	—	—	%
H	3,65	3,69	—	—	—	—	„
N	5,69	—	5,87	5,83	—	—	„
Se	32,17	—	—	—	31,22	31,83	„.

0,1224 g gaben 0,2634 g CO_2 und 0,0404 g $\text{H}_2\text{O}.$

0,0480 g gaben 2,5 ccm N_2 bei 22° und 741 mm.

0,2216 g gaben 11,8 ccm N_2 bei 23° und 742 mm.

0,1153 g gaben 0,0360 g $\text{Se}_2.$

0,1200 g gaben 0,0382 g $\text{Se}_2.$

¹⁾ Die analogen Schwefelverbindungen findet man: Ann. Chem. 230, 73 ff.

Die Konstitution

wird dadurch bewiesen, daß beim Destillieren der Substanz über Eisenfeile oder Zinkpulver das Selen herausgenommen wird und Carbazol, $\text{NH} \begin{array}{c} \diagup \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$, resultiert.

Selenodiphenylamin krystallisiert aus Benzol in kleinen, schön glänzenden, weißgelben Blättchen, ebenso aus Methylalkohol; aus Alkohol mehr prismatisch und schließlich aus Anilin in mehr gelb gefärbten Blättern. Der Schmelzpunkt liegt bei 195° . An der Luft färben sich die Krystalle durch geringe Oxydation grünlich. Die Substanz ist in kaltem Alkohol wenig löslich, ziemlich leicht in Eisessig und siedendem Alkohol, noch leichter wird es von heißem Benzol aufgenommen, schließlich noch leicht löslich in Äther.

Auf der leichten Oxydierbarkeit beruhen verschiedene Farbenreaktionen. In alkoholischer Lösung färbt Eisenchlorid smaragdgrün, Bromdampf in starker Verdünnung weinrot, konz. grün. Verdünnt man die weinrote Lösung, so geht sie in Purpur über. NO_2 -Dämpfe färben in eisessigsaurer Lösung grün (sehr konz. kirschrot). In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz zu einer moosgrünen, im ersten Moment roten Lösung mit rötlichem Ablauf. Beim Erhitzen geht die Farbe unter SO_2 -Entwicklung in ein schmutziges Blau über, während der rötliche Ablauf bleibt. Setzt man einige Tropfen Salpetersäure hinzu, so schlägt die Farbe in Grün um. Eine sehr empfindliche Reaktion ist folgende: Gibt man zu einer Spur der Substanz, in Eisessig gelöst, einige Tropfen Salpetersäure, so läßt sich mit Wasser ein gelbbraunes Nitroprodukt ausfällen; dieses wird durch Zinn und Salzsäure reduziert, dann aus der klaren Lösung das Zinn durch Zink entfernt — durch Zusatz von einigen Tropfen Eisenchloridlösung entsteht eine intensiv blauviolette Färbung; bei Zusatz von mehr Eisenchlorid ent-

steht ein braunroter Niederschlag, der zerrieben bronzefarben glänzt.

5 g Selenodiphenylamin werden zusammen mit $2\frac{1}{2}$ ccm Jodmethyl und 10 ccm Methylalkohol im geschlossenen Rohr 7 Stunden lang auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigt sich im Rohr eine Schichtung in eine hellere und dunklere, ölige Flüssigkeit. Beim Absprengen erstarrt die ölige Flüssigkeit zu einer festen, grünen Masse.

Aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, erhält man das Reaktionsprodukt in zentimeterlangen, schön ausgebildeten Nadeln, die intensiv meergrün gefärbt sind. Diese Oxydationsfärbung ist sehr standhaft; läßt sich weder durch schweflige Säure, noch durch Reduktion mittels Zinn in saurer Lösung entfernen, glatt dagegen, wenn man in alkalischer Lösung reduziert. Der Schmelzpunkt der rein weißen Nadeln liegt bei 138° — 139° . Die gefärbte Substanz schmilzt kaum merklich niedriger.

Die Verbindung ist wenig löslich in kaltem, gut in heißem Alkohol, ebenso in heißem Eisessig und Benzol, von letzterem wird sie auch in der Kälte gut aufgenommen.

0,0886 g gaben 0,1964 g CO_2 und 0,0382 g H_2O
 0,1256 g gaben 0,2762 g CO_2 und 0,0438 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NSe}$:

C	60,00
H	4,23

Gefunden:

60,46	59,97 %
4,8	3,92 „

Konz. Schwefelsäure löst die Substanz in der Kälte kirschrot, in der Wärme mehr braunrot. Eisenchlorid färbt in alkoholischer Lösung meergrün, konz. grasgrün. Auch durch Bromdampf wird die Lösung blaugrün gefärbt; erhitzt man diese Flüssigkeit längere Zeit, so schlägt die Farbe in weinrot um.

Die Oxydationsfähigkeit und Neigung zu Farbenreaktionen scheint bei der Methylverbindung noch größer zu sein, wie bei der Grundsubstanz. Schon 25 prozent. Salzsäure ruft ebenso wie Eisessig Farbstoffbildung hervor. Die nicht gelösten Kristalle färben sich beim Kochen in Salzsäure blau, die Säure selbst rosa. Eisessig löst zu einer blauen Flüssigkeit, die auf

Zusatz von einer Spur Mangansuperoxyd in Kirschrot umschlägt; stumpft man diese Lösung mit Alkali ab, so geht die Färbung in Violett über. Durch Salpetersäure wird eine gelbe Nitroverbindung erhalten, die nach der Reduktion und schließlichen Oxydation durch Eisenchlorid einen roten Farbstoff liefert.

Acetylselenodiphenylamin, $\text{CH}_3\text{CO.N.}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{.Se.}$

5,0 g Selenodiphenylamin werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid ca. 3 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Es resultiert eine klare, schwach gelbbraun gefärbte Lösung, aus der sich beim Erkalten die Substanz in weißen Schuppen abscheidet. Aus Alkohol lassen sie sich zu derben, farblosen, schön glänzenden, prismatischen Krystallen umlösen.

Von kaltem Alkohol, Eisessig, Benzol und Äther wird die Substanz sehr schlecht aufgenommen; Alkohol und Benzol lösen auch schlecht heiß, leicht dagegen siedender Eisessig. Bei 176° schmilzt die Substanz zu einem gelben Öl.

0,1226 g gaben 0,2610 g CO_2 und 0,0404 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NOSe}$:

C	58,33
H	3,82

Gefunden:

58,06 %
3,69 „ .

Natriumnitrit in eisessigsaurer Lösung färbt die Acetylverbindung nicht, ebenso erzeugt Eisenchlorid in deren alkoholischer Lösung keine Grün-, sondern nur eine dunkelgelbe Färbung. Konz. Schwefelsäure löst sie bedeutend schwerer wie das Selenodiphenylamin. In der Kälte färbt sich diese Lösung allmählich gelb, die Krystalle rosa. Beim Erwärmen geht die Farbe über Gelb und Braun in Grünbraun über und zeigt intensiv rosa Ablauf. Gegen Salpetersäure usw. verhält sich die Acetylverbindung wie die Grundsubstanz.

Nitroprodukte des Selenodiphenylamins.

Auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Selenverbindung zeigt sich wieder die weitgehendste Analogie mit der Schwefelverbindung. Je nach der Konzentration und Einwirkungsdauer der Salpetersäure entstehen Mono- oder Diderivate, bei letzteren gleichzeitig eine Oxydation des Selens zu $>\text{Se.O}$. Die Mononitroverbindung ist stets mit Dinitro-

verbindungen verunreinigt und läßt sich schwer rein erhalten.

Trägt man feingepulvertes Selenodiphenylamin langsam in das 15—20 fache Gewicht Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,40 unter Kühlung mit der Vorsicht ein, daß die Temperatur möglichst 0° nicht übersteigt, so erhält man nach vorübergehender Lösung eine gelbbraune, krystallinische Ausscheidung. Nach längerem Stehen der Flüssigkeit hat sich der größte Teil des Reaktionsproduktes als gelbbrauner Krystallbrei abgeschieden. Bezeichnet man diese Verbindung mit Bernthsen als α -Dinitrodiphenylaminselenoxyd, so ist in der Mutterlauge noch eine β -Verbindung enthalten, die sich durch ihre etwas bessere Löslichkeit in Alkohol von der darin total unlöslichen α -Verbindung unterscheidet.

Um diese α -Verbindung vollständig rein zu erhalten, kocht man sie deshalb wiederholt mit Alkohol aus und erhält sie dann als hellbraune, zu Drusen verwachsene, kleine Nadelchen. In den üblichen Lösungsmitteln ist die Substanz sehr wenig löslich, löslich dagegen in siedendem Anilin. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte moosgrün, beim Erwärmen wird die Farbe immer brauner, um schließlich in der Siedehitze in Blau überzugehen; mit Wasser verdünnt violett, mit Alkalien karminrot.

Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung und zersetzt sich lebhaft unter Verkohlung und Ausstoßen eines rötlichbraunen Rauches. Salzsäure greift in der Kälte wenig an, ebenso in der Siedehitze, immerhin wird sie dabei rosa gefärbt. Alkalien, auch Ammoniak, lösen schon in der Kälte erdbeerfarben. Durch Säuren wird die Verbindung unverändert in gelben Flocken ausgefällt. Die neutralisierte Lösung in Wasser gibt ein weißes Silber- und Merkurisalz. Das Silbersalz löst sich in wenig Pyridin mit rosaroter Farbe.

Die Analyse ergibt eine Verbindung der Formel:

0,1250 g gaben 12,4 ccm N₂ bei 16° und 737 mm.

Berechnet für	C ₁₂ H ₇ O ₄ N ₂ Se:	N	12,50 %
„	„ C ₁₂ H ₇ O ₄ N ₂ Se:	N	11,93 „
	Gefunden:	N	11,36 „

Die β -Verbindung stellt eine rotbraune, krystallinische Masse dar, die sich in konz. Schwefelsäure mit ebensolcher Farbe löst. Durch Amidieren und vorsichtiges Oxydieren erhält man einen rotvioletten Farbstoff.

Für die Struktur der α -Verbindung wird man in Analogie mit der entsprechenden Schwefelverbindung, die sich in das Lauthsche Violett überführen läßt, annehmen müssen, daß das beiden Benzolkernen gemeinsame Stickstoffatom zu den beiden anderen in para-Stellung steht.

Bei der β -Verbindung würden die NO_2 -Gruppen entweder einem Benzolring angehören oder, wenn in beiden, jedenfalls nicht in para-Stellung zur Imidgruppe stehen.

Amidoselenodiphenylamin und Imidoselenodiphenylimid.

Wie schon erwähnt, liegt es auch hier, wie bei den entsprechenden Schwefelverbindungen, an der Konzentration der Salpetersäure, welches Nitroderivat, resp. Amidderivat des Selenodiphenylamins entsteht.

Um die Monoverbindungen zu erhalten, verfährt man folgendermaßen. 30 g Selenodiphenylamin werden fein gepulvert und mit einem gut gekühlten Gemisch von 75 ccm Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. und 75 ccm Wasser übergossen. Ist die Reaktion, die man durch Einstellen der Schale in Eismischung verzögern kann, beendet, wird die Nitroverbindung durch Wasser vollständig ausgefällt und bildet ein rotbraunes bis gelbbraunes, krystallinisches Pulver. Zur Reduktion wird dieses mit metallischem Zinn und genügender konz. Salzsäure ca. 1—2 Stunden lang gekocht. Es resultiert eine gelbbraune Lösung, aus der sich bald kleine, weiße

glänzende Nadelchen abscheiden: Das Zinndoppelsalz der Monamidoverbindung. Nach vollständigem Erkalten filtriert man den Niederschlag und unverändertes Zinn ab; das Filtrat enthält die leichter löslichen Diamidoverbindungen, die sich aus den stets das Mononitroderivat verunreinigenden Dinitroderivaten gebildet hatten. Das Zinndoppelsalz läßt sich durch mehrmaliges Digerieren mit verdünnter Salzsäure in Lösung bringen und durch metallisches Zink als Zinkdoppelsalz fällen. Dieses besteht aus kleinen, breiten, zuerst wasserhellen Nadeln, die sich aber bald graubraun färben. Eine Probe in Wasser gelöst, färbt Papier gleichmäßig blau, während die Lösung durch Oxydation mittelst Eisenchlorid in ein schönes Violett übergeht.

Zur Gewinnung der Amidoverbindung wird das Doppelsalz mit überschüssiger Natronlauge zersetzt und die freie Base mit warmem Benzol ausgeschüttelt; die Lösung färbt sich rosa. Leitet man in die getrocknete und eingeengte Lösung Salzsäure ein, so scheidet sich die salzsaure Verbindung in zuerst weißen Nadelchen ab, die bald eine dunkle, schmutzigeblaue Farbe annehmen, und sich in Wasser zu einer rotstichig blauen Flüssigkeit lösen.

Auch durch häufiges Umkrystallisieren des Doppelsalzes erhält man das Aminosalz in kleinen, weißen, bald graugrün werdenden Nadelchen.

0,1114 g gaben 0,0549 g AgCl.

Berechnet:
Cl 11,93

Gefunden:
12,19 %.

Die freie Base wird durch Auflösen des Salzes in Wasser und Versetzen mit Ammoniak gewonnen. Das Produkt ist aber der leichten Oxydierbarkeit halber meistens dunkel gefärbt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol mit etwas Schwefelammon erhält man die Base als weiße, kleine, schön perlmutterglänzende Blättchen, die jedoch an der Luft, zumal beim Erwärmen, bald eine graublaue Farbe annehmen.

Wird die Base oder das Salz mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat ca. 2 Stunden lang am Rückfluß-

kühler gekocht, so läßt sich aus der gelben Reaktionsflüssigkeit durch Wasserzusatz eine Acetylverbindung als weiße, zähe Masse ausfällen, die aus Alkohol in weißen feinkrystallinischen Krusten kommt. Beim Erhitzen schäumt die Substanz über 330° auf und schmilzt zu einem braunen Öl. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte rosa, erwärmt kirschrot, um beim Sieden über Braun in Saftgrün überzugehen. Gibt man diese Lösung in Wasser, so geht die Farbe in Blau über, durch Alkalien schließlich in Rot.

Die Analyse deutet auf Aufnahme einer Acetylgruppe.

0,0862 g gaben 0,1742 g CO₂ und 0,0284 g H₂O.

0,1054 g gaben 8,9 ccm N₂ bei 15° und 737 mm.

Berechnet für C₁₄H₁₂ON₂Se:

C	55,45
H	3,99
N	9,24

Gefunden:

55,12	— %
3,69	— „
—	9,7 „

Für die Konstitution der Verbindung gibt es demnach die beiden Möglichkeiten:

Zur Gewinnung des Farbstoffs löst man das salzsaure Amidosenodiphenylamin oder sein Zn-Doppelsalz in mit Salzsäure angesäuertem Wasser auf — die Flüssigkeit färbt sich schon an der Luft tiefblau —, gibt eine zur Oxydation genügende Menge Eisenchloridlösung hinzu und fällt den Farbstoff mit Kochsalz und Zinkchlorid aus. Der bläuliche, bronzeglänzende Niederschlag wird nach Auswaschen mit gesättigter Kochsalzlösung in heißem Wasser gelöst und dann konz. Zinkchloridlösung hinzugegeben, bis sich das Doppelsalz als kleine, haarfeine, bronzefarbene Nadelchen abscheidet.

Wasser, auch Alkohol, lösen das Salz sehr leicht mit violetter, sehr verdünnt mit blauer Färbung. Die Lösung färbt Seide je nach der Dauer der Einwirkung hellblau bis blauviolett. Konz. Schwefelsäure löst das Salz grün, die Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser blau, auf Alkalizusatz rot. Starke Salzsäure löst mit meergrüner Farbe.

0,1282 g gaben 0,1002 g AgCl.

Berechnet für $C_{24}H_{18}N_4Cl_4Se_2Zn$:
Cl 19,49

Gefunden:
19,34 %.

Die freie Base erhält man, wenn man das Doppelsalz in siedendem Alkohol auflöst, die Lösung alkalisch macht (die Farbe schlägt in Rot um) und die freie Base mit Wasser ausfällt. Sie stellt ein krystallinisches, rotes, beim Zerreiben bronzefarbenes Pulver dar, das sich in Alkohol leicht mit rubinroter, in Äther etwas schwerer mit erdbeerfarbener Färbung auflöst.

Das salzsaure Salz erhält man durch Auflösen der Base in Äther und Einleiten von wenig Salzsäure. Das Salz fällt dann in bordeauxfarbenen Flocken aus. Sein Lösungsvermögen und seine Reaktionen, wie auch seine Farbtöne sind dieselben wie die des Zinkdoppelsalzes.

α -Diamidoselenodiphenylamin und der zugehörige Farbstoff (das Analogon des Lauthschen Violetts oder Thionin) Selenonin.

5 g α -Dinitroselenodiphenylamin werden mit einer Lösung von 25,0 g Zinnchlorür, 35,0 g (30 prozent.) Salzsäure und 15,0 g Zinn in 100,0 g Wasser auf dem Wasserbad erwärmt. Die Flüssigkeit nimmt zuerst rote Farbe an und geht nach ca. 4 stündigem Erhitzen in Braungelb über. Die Lösung ist dann bis auf einige wenige Flocken klar und wird filtriert. Nach dem Erkalten scheidet sich aus dem Filtrat das Zinndoppelsalz der Amidoverbindung in feinen glänzenden, gelbbraunen Nadeln ab. (Hierbei ist gleichzeitig der Sauerstoff am Selen reduziert worden.)

Das Doppelsalz des Leukoselenonins krystallisiert mit 1 Mol. Wasser.

4,5308 g Substanz verloren bei 2 stündigem Erhitzen im Toluolbad 0,0884 g H_2O .

Berechnet für $(C_{12}H_{12}N_2SeCl)_2 \cdot SnCl_2 + H_2O/1 H_2O$: 2,11 %
Gefunden: 1,95 „.

0,2792 g von der getrockneten Substanz ergaben 0,1916 g AgCl.

Berechnet für $(C_{12}H_{11}N_2SeCl)_2 \cdot SnCl_2$:

Gefunden:

Cl

16,98

16,98 %.

Durch Eisenchlorid wird die Lösung des Doppelsalzes zu Selenonin oxydiert, die Lösung ist tiefblau und färbt Seide türkisblau.

Das Zinkdoppelsalz der Leukoverbindung läßt sich durch Zusatz von Zink zur Zinnsalzlösung erhalten. Es gleicht dem Sn-Doppelsalz, ist aber unbeständiger, weil leichter oxydabel.

Um den Farbstoff darzustellen, löst man das Zinndoppelsalz in kaltem Wasser auf (es ist darin nicht allzu leicht löslich), entfernt das Zinn durch Zink, filtriert und oxydiert mit Eisenchloridlösung. Der Farbstoff scheidet sich hierbei in haarfeinen, verfilzten, rotbraunen, bei auffallendem Licht bronzeglänzenden Nadelchen ab.

Die bei 100° getrocknete Substanz, die zusammengepreßt ein grünbraunes Aussehen zeigt, erwies sich durch die Analyse als das Zinkdoppelsalz des salzsauren Selenonins,

0,1146 g gaben 0,0868 g AgCl.

Berechnet für $C_{24}H_{18}N_4Cl_4Se_2Zn$:

Gefunden:

Cl

19,10

18,74 %.

In Wasser und Alkohol ist das Salz mit blauer, in dickeren Schichten violettstichiger Farbe löslich. Seide wird schön türkisblau gefärbt. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Salz gelbgrün, beim Verdünnen mit Wasser und Alkalischemachen verhält sich die Lösung wie die entsprechende Monamidoverbindung. Konzentrierte Salzsäure löst mit grünblauer Farbe.

Die freie Farbbase erhält man durch Aufschlänmen des soeben beschriebenen Salzes in Wasser und Eingießen in konzentrierte überschüssige Natronlauge. Sie fällt dann als rostbrauner, voluminöser Niederschlag aus. Nach dem Ver-

dünnen der Flüssigkeit und Absaugen der Base läßt sich diese durch Umlösen aus Alkohol noch weiter reinigen. Sie ist in kaltem Alkohol mit rubinroter Farbe und rotvioletter Ablauf leicht löslich. Erwärmt man die Lösung, so wird das Rot immer heller und die blaue Nuance im Ablauf verschwindet. An der Luft färbt sich die Lösung schnell blauviolett; dunstet man sie ein, so bleibt die Base bronzefarben zurück. Sie bildet dabei kleine, oft zu Bündeln und Sternen vereinigte Nadelchen, die bisweilen aber auch kammartig aneinander gereiht sind.

Das salzsaure Selenonin erhält man durch Auflösen der Base in sehr verdünnter heißer Salzsäure. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrochlorat aus der tiefblauen Lösung in feinen, langen, verfilzten Nadeln aus, die im auffallenden Licht bronzefarben grün glänzen, und im durchscheinenden Licht rosa erscheinen.

Das Färbevermögen und die resultierende Farbe sind die gleichen, wie bei dem Zinkdoppelsalz.

Analogon des Methylenblaus.

Wie schon eingangs erwähnt, ist es nicht möglich, diese Verbindung auch synthetisch darzustellen, da ja durch Methylieren der Leukobase des Selenonins alle 5 an N gebundenen H-Atome, also auch der Imidwasserstoff, durch Methyl ersetzt würden.

Wie bei der Darstellung des Methylenblaus läßt sich jedoch durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf Nitroso-dimethylanilin und Oxydation der entstandenen Verbindung durch Eisenchlorid in schwach salzsaurer Lösung der dem Schwefelfarbstoff entsprechende Selenfarbstoff darstellen.

Es erübrigt sich jedoch, hierauf näher einzugehen, da in der Zwischenzeit dieses Verfahren von anderer Seite zum Patent angemeldet ist. [Vgl. W. 38739, Kl. 22 C (Dr. Wassermann, Frankfurt a/M. und Berlin)].

Selenophenyl- β -naphthylamin.

Gleichmolekulare Mengen von Selenchlorür und Phenyl- β -naphthylamin werden in Benzollösung zusammengebracht und das Benzol auf dem Wasserbade vollständig abgedampft. Das grünschwärze Reaktionsprodukt wird durch mehrmaliges Um-

lösen aus Benzol und Methylalkohol von unverändertem Amin getrennt und gereinigt. Nach dem Reinigen mit Tierkohle erhält man die Substanz in kleinen gelben, meist zu Büscheln vereinigten Nadelchen, die bei 176° schmelzen. In kaltem Benzol löslich, schwerer in kaltem Eisessig und Alkohol, leichter in siedendem Eisessig und Alkohol, sehr leicht in siedendem Benzol.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit grünblauer Farbe.

Seleno- α -dinaphtylamin.

Darstellung wie zuvor. Die Verbindung kommt aus Benzol in gelblichen, kleinen Nadelchen, die bei 176°—177° schmelzen. In Benzol und Alkohol leicht löslich, noch leichter in Anilin und Nitrobenzol. Konzentrierte Schwefelsäure löst verdünnt grünblau, konz. grün. FeCl_3 ruft in der alkoholischen Lösung smaragdgrüne Färbung hervor, NaNO_2 in Eisessig, verdünnt = gelbgrün, konz. = rot.

0,0924 g gaben 0,0210 g Se.

0,1042 g gaben 4,1 ccm N_2 bei 15° und 725 mm.

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{NSe}$:

Se 22,83
N 4,05

Gefunden:

22,78 %
4,45 „ .

Seleno- β -dinaphtylamin.

Darstellung wie zuvor.

Aus Benzol in gelbgrünen, feinen, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 245°, aus Nitrobenzol in langen, spießigen, grünen Prismen, aus Alkohol schließlich in tafelförmigen, mehr gelben Kryställchen.

Leicht löslich in Alkohol, Nitrobenzol, sehr schwer in Eisessig, schwer in Benzol.

0,1020 g gaben 0,0222 g Se.

0,1042 g gaben 4,1 ccm N_2 bei 15° und 725 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{18}NSe$:

Se 22,83

N 4,05

Gefunden:

21,76 %

4,34 „ .

Konz. Schwefelsäure löst verdünnt blau mit violetterm Ablauf, konz. blaugrün. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung moosgrün, $NaNO_2$ in Eisessig grün, einerlei, ob verdünnt oder konzentriert. Nach Behandeln mit Salpetersäure in eisessigsaurer Lösung läßt sich durch Wasser ein gelbes Nitroprodukt ausfällen, das nach dem Amidieren durch Eisenchlorid nicht zu einem Farbstoff oxydiert werden kann.

Seleno-p-ditolylamin.

Darstellung wie zuvor.

Aus Benzol kommt die Substanz in gelben, breiten, glänzenden Schuppen, die bei 240^0 zu einem grünen Öl schmelzen. Konz. Schwefelsäure löst karminrot bis rotviolett.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geh. Rat Prof. Dr. Otto Fischer, der mir die Anregung zu dieser Untersuchung gab, mich auch durch Rat und Tat lebenswürdigerweise unterstützte, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Erlangen, den 30. April 1913.