

1.70 ccm $n_{D,10}$ -Natriumthiosulfatlösung. Hiernach berechnet sich für das Filtrat vom Cheirolin-Silbersulfat ein Gehalt von 0.2334 g Traubenzucker (statt theoretisch 0.2407 g).

Einwirkung von Myrosin.

Aus 500 g weißem Senfsamen wurde nach dem Verfahren von Will und Laubenheimer ¹⁾ 1 l einer wäßrigen Enzymlösung hergestellt.

2.45 g Glucocheirolin wurden darauf in 200 ccm Wasser gelöst und unter Zusatz von 3 g frisch gefälltem Calciumcarbonat mit 20 ccm obiger Myrosinlösung versetzt. Die Mischung blieb 5 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wurde dann auf 50° angewärmt und warm vom Calciumcarbonat filtriert. Das Filtrat wurde nach Zusatz von krystallisiertem Ammoniumsulfat mehrfach mit Äther ausgeschüttelt und die vereinigten Ätherextrakte über Kaliumcarbonat getrocknet. Der Äther hinterließ beim Abdunsten 0.78 g reines, krystallisiertes Cheirolin vom Schmp. 48°. Die Ausbeute beträgt 87% der theoretischen, ein Betrag, der mit dem Gadammerschen Befund beim Sinigrin, wo 84% Ausbeute an Allylsenfölen erhalten wurden ²⁾, gut in Übereinstimmung steht.

347. R. Lesser und R. Weiß:

Über selenhaltige aromatische Verbindungen. II.

(Eingegangen am 5. August 1913.)

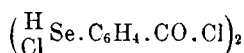
Die in unserer ersten Mitteilung ³⁾ beschriebene Diphenyl-di-selenid-di-*o*-carbonsäure und die daneben entstehende Diphenyl-selenid-di-*o*-carbonsäure, die das Ausgangsmaterial für unsere weiteren Versuche bilden, haben wir inzwischen genauer untersucht und ihre Oxydations- wie Reduktionsprodukte, ihre Chloride, Ester und andre Derivate, sowie auch Isomere der *meta*- und *para*-Reihe dargestellt. Während die meisten dieser Verbindungen ein normales Verhalten zeigen, hat sich die interessante Tatsache ergeben, daß bei der Einwirkung von Thionylchlorid sowohl wie Phosphorpentachlorid auf die Diselenidsäure neben dem Chlorid selbst und zwar in weitaus

¹⁾ A. 199, 163 [1879].

²⁾ Ar. 235, 57—63 [1897].

³⁾ B. 45, 1835 [1912].

überwiegender Menge ein Additionsprodukt mit 2 Mol. Salzsäure entsteht. Dies ist wohl nicht anders wie



zu formulieren und zeigt, da durch Einwirkung von Alkoholen die salzsauren Ester gebildet werden, daß die Gruppierung Se.Se stark basische Eigenschaften besitzt und befähigt ist, Salze zu bilden. Hierüber scheinen Beobachtungen bisher noch nicht vorzuliegen.

Wir haben dann eine Reihe von indigoiden, aus dem 3-Oxy-selenonaphthen entstehenden Farbstoffen, sowie eine größere Anzahl von Kondensationsprodukten des letzteren hauptsächlich mit Aldehyden dargestellt¹⁾. Auf einige nicht in der erwarteten Richtung verlaufene Reaktionen weisen wir im experimentellen Teil hin.

Experimenteller Teil.

Die als Ausgangsmaterial dienende Diphenyldiselenid-di-o-carbonsäure²⁾, $(\text{Se} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$, kann, wie wir inzwischen gefunden haben, in besserer Ausbeute und bequemer, wie nach unserer früheren Vorschrift, da man in einer Kohlensäure-Atmosphäre arbeiten kann, durch Einwirkung von diazotierter Anthranilsäure auf eine Lösung von K_2Se_2 bezw. Na_2Se_2 dargestellt werden.

Man leitet den aus 24 g Seleneisen und 62 g Salzsäure (spez. Gew. 1.12) entwickelten Selenwasserstoff, nach Verdrängung der Luft im Apparat durch Kohlensäure, in eine konzentrierte, mit 4 g (gefälltem) Selen versetzte Lösung von 14 g Kaliumcarbonat unter Kühlung ein, bringt dann das Selen durch Erwärmen in Lösung und läßt zu der erkalteten und darauf mit Eis gekühlten Lösung von K_2Se_2 die diazotierte Lösung von 13.7 g Anthranilsäure zufließen. Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt man noch ca. 1 Stunde auf dem Wasserbad und trennt die heiß mit einer Mineralsäure gefällte Säure durch Umlösen aus Soda von etwas beigemengtem metallischem Selen. Eine größere Menge der so erhaltenen, wenig gefärbten Rohsäure wird — gut getrocknet und gepulvert — mit der 4—5-fachen Menge Eisessig einige Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten saugt man die größtenteils

¹⁾ Auf Veranlassung des einen von uns (L.) ist Hr. Dipl.-Chem. A. Schöller seit einiger Zeit mit der Darstellung des Selenonaphthenchinons beschäftigt. Es haben sich hier ganz unerwartete, von der des entsprechenden Thionaphthenchinons abweichende Verhältnisse ergeben, über die s. Z. berichtet werden soll.

²⁾ Wir sprechen Hrn. Geheimrat A. v. Wassermann, der diese und einige andere unserer Verbindungen auf ihre Wirksamkeit bei malignen Tumoren geprüft hat, auch an dieser Stelle unsern verbindlichsten Dank aus. Nach seinen Beobachtungen zeigen die Verbindungen zwar eine schwache, aber nicht genügende Wirkung.

ungelöst gebliebene Diphenyldiselenid-dicarbonssäure ab und erhält sie so als fast farblosen Niederschlag, der gewöhnlich den richtigen Schmp. 296—297° zeigt. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Einengen zunächst noch etwas derselben Säure und schließlich die als Nebenprodukt gebildete Diphenylselenid-dicarbonssäure, $\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})_2$, aus. Man erhält aus 13.7 g Anthranilsäure durchschnittlich 9—10 g der Säure vom Schmp. 296—297°, also ca. 50 % der theoretischen Menge, während die Menge der nebenbei gebildeten Selenidsäure ungefähr 5—10 % beträgt. Zu unserer früheren Angabe über die Löslichkeit der Diselenidsäure möchten wir noch bemerken, daß sie eine merkwürdig wechselnde Löslichkeit in Eisessig wie in Alkohol aufweist. Bisweilen löst sie sich äußerst leicht in Alkohol und kristallisiert nur schwer wieder aus, während die ganz reine, schon umkristallisierte Säure sich oft schwer darin löst. Anscheinend spielen Kristallform, wie geringe Verunreinigungen hier eine Rolle.

Die durch Reduktion der Diselenidsäure in alkalischer Lösung mit Zinkstaub entstehende Selenophenol-*o*-carbonsäure (»Selenosalicylsäure«), die in freiem Zustande nicht existenzfähig ist, läßt sich leicht in die entsprechende Methyl- und Benzoyl-selenophenol-*o*-carbonsäure überführen.

Methylselenophenol-*o*-carbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{Se}\cdot\text{CH}_3$.

8 g Diselenidsäure werden mit 12 g Natronhydrat in ca. 80 ccm Wasser gelöst und unter gelindem Sieden allmählich 8 g Zinkstaub eingetragen. Die heiß filtrierte Lösung wird abgekühlt, mit ca. 5—6 g Dimethylsulfat versetzt und ca. 1 Stunde geschüttelt. Die durch eine Mineralsäure ausgefällte Methylselenosalicylsäure ist in heißem Wasser ziemlich leicht, schwer in kaltem löslich. Daraus, eventuell unter Zusatz von Tierkohle, umkristallisiert, erhält man sie in farblosen, langen Nadeln vom Schmp. 180—181°. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ, wenn man die Mutterlaugen aufarbeitet. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe, die beim Erwärmen in hellgelb übergeht.

0.1570 g Sbst : 0.2570 g CO_2 , 0.0557 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{Se}$ (215). Ber. C 44.65, H 3.72.

Gef. » 44.64, » 3.97.

Die »Methylselenosalicylsäure« ist vollkommen geruchlos. Da nach der Angabe von Friedländer¹⁾ der Methyl-thiosalicylsäuremethylester schwach nach Anthranilsäuremethylester riechen soll, so wurde auch der Methylester dargestellt, um einen Vergleich zu ermöglichen.

Im Gegensatz zu jenem ist er vollkommen geruchlos. Beim Versuch, ihn durch Umsetzen des aus der Säure mit Thionylchlorid erhaltenen rohen Chlorides mit Methylalkohol darzustellen, zeigte sich indessen, daß hierbei nicht der erwartete, sondern der Diselenidsäuremethylester, $(\text{Se}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3)_2$,

¹⁾ A. 351, 402 [1907].

vom Schmp. 143—144° entsteht, der weiterhin näher beschrieben ist; er wurde daher aus dem Silbersalz mit Methyljodid bereitet. Das Silbersalz, durch Umsetzen des Ammoniums Salzes mit Silbernitrat dargestellt, bildet einen weißen, voluminösen Niederschlag. Es ist verhältnismäßig leicht in heißem Wasser löslich und krystallisiert daraus in langen, farblosen, glänzenden Nadeln, die sich aber am Licht rasch grau färben.

0.1716 g Sbst.: 0.0758 g AgCl.

$C_8H_7O_2SeAg$. Ber. Ag 33.54. Gef. Ag 32.5.

Zur Darstellung des Esters wurde das Silbersalz mit dem doppelten der berechneten Menge Methyljodid 2—3 Stunden auf 110—120° erhitzt. Der methylalkoholische Auszug des Rohrinhaltes hinterläßt nach dem Filtrieren und Einengen ein rötlich gefärbtes Öl, das beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Aus Petroläther, in dem die Substanz leicht löslich ist, erhält man farblose, zu Büscheln verwachsene, glänzende Nadeln vom Schmp. 64—66°.

0.1596 g Sbst.: 0.2759 g CO_2 , 0.0636 g H_2O .

$C_9H_{10}O_2Se$ (229). Ber. C 47.16, H 4.86.

Gef. » 47.15, 47.57, » 4.46, 4.69.

Benzoyl-selenophenol-*o*-carbonsäure, $C_6H_4(CO_2H).Se.CO.C_6H_5$.

In gleicher Weise wie die Methyl- entsteht auch die Benzoyl-selenophenol-*o*-carbonsäure (»Benzoyl-selenosalicylsäure«) mittels Benzoylchlorid aus der reduzierten Diselenidsäure. Farbloser, weißer Niederschlag, der leicht in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol löslich ist. Aus letzterem erhält man ihn in fast farblosen Krystallen vom Schmp. 163—164°, die unter dem Mikroskop aus winzigen Nadelchen bestehen. Konzentrierte Schwefelsäure löst fast farblos, ebenso rauchende Schwefelsäure.

0.1400 g Sbst.: 0.2846 g CO_2 , 0.0430 g H_2O .

$C_{14}H_{10}O_3Se$ (305). Ber. C 55.08, H 3.27.

Gef. » 55.45, » 3.43.

o-Seleno-benzoesäure, $C_6H_4(CO_2H).SeO_3H$.

Wie schon früher¹⁾ angegeben, entsteht durch Oxydation der Diselenidsäure bezw. ihrer Alkalisalze mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat die *o*-Selenobenzoessäure. Sie ist eine sehr starke Säure, deren Salze z. B. durch verdünnte Salpetersäure nicht zerlegt werden. Da sie äußerst leicht in Wasser löslich ist und nicht krystallisiert erhalten werden konnte, so wurde nur das Bariumsalz dargestellt und analysiert. Es wurde aus der vom Braunstein befreiten eingeeengten Lösung durch Umsetzung mit Chlorbarium als voluminöser weißer Niederschlag erhalten, der schwer in Wasser löslich ist. Er krystallisiert daraus in langen, farblosen Nadeln, die wasserfrei sind.

¹⁾ B. 45, 1841 [1912].

0.1695 g Sbst. (lufttrocken): 0.1027 g BaSO₄.

C₇H₄O₅SeBa (384). Ber. Ba 35.67. Gef. Ba 35.62.

o-Selenin-benzoessäure, C₆H₄·(CO₂H)·SeO₂H.

Fällt man die mit Kaliumpermanganat oxydierte und von Braunstein befreite Lösung der »Diselenosalicylsäure«, die also die *o*-Selenbenzoessäure enthält, mit Salzsäure, so entwickelt sich Chlor und die Selenosäure geht in die entsprechende *o*-Selenin-benzoessäure über, die als farbloser, voluminöser Niederschlag ausfällt. Aus Wasser kristallisiert sie in diamantglänzenden, langen Nadeln, die bei 228—229° unter Zersetzung schmelzen.

Die Selenobenzoessäure verhält sich also wie die Selensäure und Benzolselensäure, die bekanntlich ¹⁾ auch durch Salzsäure unter Chlorentwicklung zu selenigen Säuren reduziert werden.

Die gleiche Säure erhält man durch Oxydation der Diselenidsäure mit Salpetersäure und ebenso führte ein Versuch, diese in schwefelsaurer Lösung mit der berechneten Menge Nitriersäure in eine Nitroverbindung überzuführen, zu ihr.

0.1474 g Sbst. (lufttrocken): 0.1949 g CO₂, 0.0368 g H₂O. — 0.1442 g Sbst. (lufttrocken): 0.1893 g CO₂, 0.0339 g H₂O.

C₇H₆O₄Se (233). Ber. C 36.05, H 2.57.
Gef. » 36.06, 35.8, » 3.51, 2.63.

Erhitzt man die Säure bei 130—140° bis zum konstanten Gewicht, so geht sie, wie die Analyse zeigt, trotzdem der Schmelzpunkt unverändert bleibt, in ihr Anhydrid, [C₆H₄(CO₂H)·SeO]₂O, über, das an trockner Luft beständig ist.

Analyse der bis zum konstanten Gewicht bei ca. 130° getrockneten Substanz:

0.1587 g Sbst.: 0.2204 g CO₂, 0.0334 g H₂O. — 0.1706 g Sbst.: 0.2350 g CO₂, 0.0344 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₇Se₂ (448). Ber. C 37.5, H 2.23.
Gef. » 37.87, 37.57, » 2.34, 2.26.

Die Säure verhält sich also wie die Benzolseleninsäure, die nach Doughty ²⁾ beim Erhitzen auf 130° ein Anhydrid bildet.

Chlorid und Ester der Diselenidsäure.

Das Säurechlorid *o*-(Se·C₆H₄·COCl)₂ hatten wir s. Z. ³⁾ nicht rein dargestellt, sondern das durch die Einwirkung von Phosphor-

¹⁾ Siehe z. B. Gmelin-Kraut-Friedheim, Anorg. Ch. I, 777 [1907] und Doughty, Am. 41, 336; C. 1909, I, 21.

²⁾ loc. cit. ³⁾ B. 45, 1840 [1912].

pentachlorid auf die Säure erhaltene Rohprodukt direkt mit Ammoniak in das entsprechende Amid übergeführt. Wie schon in der Einleitung erwähnt, entsteht in der Hauptsache nicht das freie Chlorid, sondern die Verbindung mit 2 Mol. Salzsäure.

Zur Darstellung wird ein Teil der fein zerriebenen Säure mit 3—4 Teilen Thionylchlorid einige Zeit am Rückflußkühler im Ölbad gekocht und der nach Entfernung des überschüssigen Thionylchlorids erhaltene feste, gelbe, krystallinische Rückstand mit Petroläther ausgezogen, der gewöhnlich einen kleinen Teil ungelöst läßt. Die Petrolätherlösung scheidet nach dem Einengen nötigenfalls nach vorheriger Behandlung mit Tierkohle, die indessen die Lösung nicht entfärbt — orangegelbe Krystalle — unter dem Mikroskop moosartig verwachsene Nadeln — aus, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Petroläther den konstanten Schmp. 65—66° zeigen.

0.1259 g Sbst.: 0.1543 g CO₂, 0.0206 g H₂O. — 0.1506 g Sbst.: 0.1692 g AgCl.

C₁₄H₁₀O₂Cl₄Se₂ (510). Ber. C 32.96, H 1.98, Cl 27.84.
Gef. » 33.42, » 1.83, » 27.79.

Die Verbindung ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer nur in Petroläther und besitzt einen eigentümlichen Geruch. Den in Petroläther unlöslichen Teil, der nur in geringer Menge entsteht, erhält man nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol oder Toluol oder besser aus viel siedendem Benzin vom Sdp. 90—100° bzw. 120—130° in gelblich gefärbten Nadeln vom Schmp. 173—174°. Die Analyse zeigt, daß hier das normale Säurechlorid vorliegt.

0.1496 g Sbst.: 0.2136 g CO₂, 0.0252 g H₂O. — 0.1484 g Sbst.: 0.0948 g AgCl.

C₁₄H₈O₂Cl₂Se₂ (437). Ber. C 38.44, H 1.83, Cl 16.24.
Gef. » 38.94, » 1.88, » 15.8.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure verläuft ebenso, nur entsteht hierbei zwar mehr von dem freien Säurechlorid, Schmp. 173—174°, aber ein im ganzen weniger reines Produkt, indem wohl infolge der höheren, zur Entfernung des Phosphoroxychlorids erforderlichen Temperatur Abspaltung von Salzsäure und etwas Verharzung eintritt.

Kocht man das salzsaure Salz des Chlorids vom Schmp. 65—66° mit Methylalkohol einige Zeit am Rückflußkühler, so scheiden sich nach dem Erkalten — nötigenfalls nach vorherigem Einengen — lange gelbliche Nadeln aus. Aus heißem Benzin, Sdp. 60—70°, umkrystallisiert, erhält man die Verbindung in gelblichen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 74—75°.

Nach der Analyse liegt das salzsaure Salz des Methyl-esters vor.

0.1312 g Sbst.: 0.1872 g CO₂, 0.0383 g H₂O. — 0.1934 g Sbst.: 0.1135 g AgCl.

C₁₆H₁₆O₄Cl₂Se₂ (501). Ber. C 38.32, H 3.19, Cl 14.17.
Gef. » 38.91, » 3.27, » 14.86.

Schüttelt man den fein verriebenen Ester mit etwas erwärmter, verdünnter Sodalösung, so geht er in eine farblose Verbindung über, die nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform, in dem sie ziemlich leicht oder aus Benzin, Sdp. 60—70°, in dem sie schwer löslich ist, den Schmp. 143—144° zeigt. Man erhält sie aus beiden Lösungsmitteln in farblosen, mikroskopischen Würfeln.

0.1520 g Sbst.: 0.2551 g CO₂, 0.0456 g H₂O. — 0.1834 g Sbst.: 0.3017 g CO₂, 0.0560 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₄Se₂ (428). Ber. C 44.86, H 3.27.
Gef. » 45.77, 44.85, » 3.33, 3.39.

Es liegt also der normale Dimethylester vor, den man auch in üblicher Weise aus der Säure und Methylalkohol mittels Salzsäure erhält, und der natürlich auch beim Behandeln des normalen Säurechlorids mit Methylalkohol entsteht.

In gleicher Weise kann der Äthylester bzw. sein salzsaures Salz dargestellt werden.

Das salzsaure Salz des Diäthylesters ist leicht löslich in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Benzin vom Sdp. 90—100°, etwas schwerer in solchem vom Sdp. 60—70°. Man erhält es daraus in langen, gelblich gefärbten, zu Büscheln vereinigten glänzenden Nadeln vom Schmp. 91—92°.

0.1492 g Sbst.: 0.2252 g CO₂, 0.0462 g H₂O. — 0.1416 g Sbst.: 0.0789 g AgCl.

C₁₈H₂₀O₄Cl₂Se₂ (529). Ber. C 40.83, H 3.78, Cl 13.42.
Gef. » 41.17, » 3.46, » 13.78.

Mit verdünnter Soda wird der freie Diäthylester gebildet, der aus Benzin vom Sdp. 60—70°, in dem er ziemlich leicht löslich ist, in farblosen, weißen, zu Drusen vereinigten Nadeln vom Schmp. 129—130° krystallisiert. Auch er entsteht nach den andern beim entsprechenden Methylester angegebenen Methoden.

0.1231 g Sbst.: 0.2151 g CO₂, 0.0442 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₄Se₂ (456). Ber. C 47.37, H 3.94.
Gef. » 47.66, » 4.02.

Diphenylselenid-di-*o*-carbonsäure, Se(C₆H₄.CO₂H)₂.

Die als Nebenprodukt bei der Darstellung der Diselenidsäure entstehende Selenidsäure haben wir jetzt ganz rein¹⁾ dargestellt und dabei gefunden, daß der Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bzw. Methylalkohol konstant bei 234—235°

¹⁾ B. 45, 1837 [1912].

liegt. Auch Methylalkohol löst die Säure leicht, dagegen ist sie sehr schwer löslich in Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten in fast farblosen, mikroskopischen Krystallen ab. Auch die oftmals umkrystallisierte Säure behält einen schwach gelblichen Stich. Analyse der Säure vom Schmp. 234—235°.

0.1588 g Sbst.: 0.3019 g CO₂, 0.0488 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₄Se (321). Ber. C 52.3, H 3.1.

Gef. » 51.86, » 3.4.

Chlorid, Ester und Amid der Selenidsäure.

Während bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf die Diselenidsäure in der Hauptsache das salzsaure Salz des Chlorids entstand, konnte bei der Selenidsäure bisher nur das normale Chlorid gefaßt werden.

Das in der früher beschriebenen Weise mittels Thionylchlorid und in weniger guter Ausbeute und Reinheit mittels Phosphorpentachlorid erhaltene Rohchlorid, das einen gelbbraunen Krystallkuchen bildet, wird aus Benzin vom Sdp. 70—80° unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und so in prachtvollen, citronengelben, diamantglänzenden Krystallen vom Schmp. 107—108° erhalten. Ein sehr kleiner, in Benzin unlöslicher Teil erwies sich als das weiterhin beschriebene Benzophenonselenon.

Analyse des Chlorids: 0.1118 g Sbst.: 0.1932 g CO₂, 0.0285 g H₂O. — 0.1411 g Sbst.: 0.2441 g CO₂, 0.0324 g H₂O. — 0.1764 g Sbst.: 0.1354 g AgCl. — 0.1476 g Sbst.: 0.1182 g AgCl.

C₁₄H₈O₂Cl₂Se (358). Ber. C 46.93, H 2.23, Cl 19.83.

Gef. » 47.13, 47.18, » 2.85, 2.57, » 18.99, 19.81.

Das Chlorid verändert sich bei längerer Aufbewahrung, indem es Salzsäure abspaltet, doch konnte ein einheitliches Reaktionsprodukt nicht isoliert werden.

Kocht man das Säurechlorid einige Zeit mit Methylalkohol am Rückflußkühler, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Methylalkohols der Ester als farblose, krystallinische Masse. Aus Benzin vom Sdp. 60—70°, in dem er ziemlich leicht löslich ist, erhält man bei längerem Stehen — die Verbindung scheidet sich zunächst leicht ölig aus — derbe, glänzende, farblose Krystalle vom Schmp. 70—71°.

0.1457 g Sbst.: 0.2942 g CO₂, 0.0542 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₄Se (349). Ber. C 55.01, H 4.01.

Gef. » 55.07, » 4.16.

Der auf gleiche Weise dargestellte Diäthylester bildet zunächst ein dickflüssiges Öl, das manchmal erst nach mehrtägigen Stehen im Eisschrank krystallinisch erstarrt. Aus Benzin vom Sdp. 60—70° krystallisiert er in derben, farblosen, zu kugligen Aggregaten verwachsenen Krystallen. Schmp. 64—65°.

0.1516 g Sbst.: 0.3208 g CO₂, 0.0654 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₄Se (377). Ber. C 57.32, H 4.77.

Gef. » 57.71, » 4.83.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf das in trockenem Benzol gelöste Chlorid entsteht das Amid. Es ist leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol und bildet aus letzterem umkrystallisiert farblose, diamantglänzende Täfelchen vom Schmp. 212–213°.

0.1272 g Sbst.: 0.2396 g CO₂, 0.0438 g H₂O. — 0.1372 g Sbst.: 0.2603 g CO₂, 0.0453 g H₂O. — 0.1218 g Sbst.: 9.9 ccm N (21°, 717 mm).

C₁₄H₁₂O₂N₂Se. Ber. C 52.66, H 3.76, N 8.77.

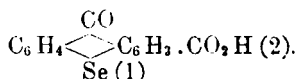
Gef. » 51.37, 51.75, » 3.85, 4.22, » 8.9.

Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf die Selenidsäure.

Wie schon früher angegeben, entstehen beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure zwei verschiedene Verbindungen, eine neue Säure und eine neutrale Verbindung.

Zu ihrer Darstellung erwärmt man die Säure mit dem 8–10fachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbad, wobei Schwefeldioxyd-Entwicklung eintritt, während die Schwefelsäure sich dunkelbraun bis rotbraun färbt. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich ein gelblich gefärbter Niederschlag aus, der nach dem Absaugen und Auswaschen noch feucht mit verdünnter Sodalösung digeriert wird, die einen Teil ungelöst läßt. Dieser wird abgesaugt, das Filtrat mit Tierkohle gekocht und nach abermaligem Filtrieren die noch gelb gefärbte Lösung nach völligem Erkalten mit Salzsäure versetzt.

Es fällt ein gelber Niederschlag aus, der aus Eisessig umkrystallisiert, sich in mikroskopischen, zu Drusen verwachsenen Nadelchen abscheidet. In Schwefelsäure sind sie bis 318° nicht geschmolzen. Auf dem Bloc Maquenne sublimiert die Substanz von ca. 250° an in gelben, breiten Nadeln, während bei 290–300° Zersetzung eintritt. Die Säure ist in trockenem Zustande ganz beständig, spaltet dagegen in Lösung sehr leicht Kohlensäure ab und geht, wenn man z. B. die Lösung des Alkalisalzes heiß mit einer Mineralsäure fällt, größtenteils in das schon erwähnte neutrale Reaktionsprodukt über. Die Analyse zeigte, daß die Selenoxanthon-*o*-carbonsäure vorliegt.



0.1772 g Sbst.: 0.2308 g CO₂, 0.0478 g H₂O. — 0.1534 g Sbst.: 0.3126 g CO₂, 0.0380 g H₂O.

C₁₄H₈O₃Se (303). Ber. C 55.44, H 2.64.

Gef. » 54.84, 55.58, » 3.12, 2.77.

Es gelang nicht, durch Kohlensäure-Abspaltung das Selenoxanthon selbst zu erhalten, da bei verschiedenen Versuchen immer das im Folgenden beschriebene Benzophenon-selenon entstand ¹⁾.

Der in Soda unlösliche Teil des Einwirkungsproduktes von konzentrierter Schwefelsäure wird am besten aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält so große, glasglänzende Prismen vom Schmp. 317—318° unter Zersetzung. Sie sublimieren teilweise unzersetzt von ca. 260° an und sind sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in heißem Eisessig und Nitrobenzol.

Zur Analyse wurden Präparate verwendet, die sowohl aus Nitrobenzol wie aus Eisessig — und zwar bis zu 6mal — umkrystallisiert worden waren.

0.1422 g Sbst.: 0.2772 g CO₂, 0.0358 g H₂O. — 0.1545 g Sbst.: 0.2948 g CO₂, 0.0364 g H₂O. — 0.1626 g Sbst.: 0.3143 g CO₂, 0.0356 g H₂O. — 0.1335 g Sbst.: 0.2562 g CO₂, 0.0310 g H₂O. — 0.2124 g Sbst.: 0.4070 g CO₂, 0.0528 g H₂O. — 0.2169 g Sbst.: 0.0546 g Se. — 0.2409 g Sbst.: 0.0596 g Se. — 0.3002 g Sbst.: 0.0782 g Se.

C₁₃H₈O₂Se (291). Ber. C 53.6,

Gef. » 53.17, 52.04, 52.72, 52.34, 52.26,

Ber. H 2.74,

Se 27.14.

Gef. » 2.81, 2.64, 2.45, 2.6, 2.2, » 25.17, 24.75, 26.05.

Obwohl unsere Analysen durchschnittlich zu niedrige Werte für das Benzophenon-selenon, C₆H₄ < $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{SeO}_2 \end{matrix} \rangle$ C₆H₄, ergeben haben — auf die Selenbestimmungen legen wir nach unseren bisherigen Erfahrungen mit diesen keinen großen Wert —, so glauben wir doch, daß der Bildungsweise und dem Verhalten nach keine andre Verbindung in Frage kommen kann und möchten bis auf weiteres an dieser Ansicht festhalten, obwohl von Doughty und Elder ²⁾ eine unter anderen durch Einwirkung von starker Selensäure auf Toluol erhaltene, in farblosen Prismen krystallisierende, in siedendem Alkohol und Chloroform sehr leicht lösliche Verbindung vom Schmp. 183° als Benzophenonselenon angesprochen worden ist. Sie geben nur 2 C-Bestimmungen, da die Werte für H stets zu hoch ausfielen. In Anbetracht der wenig durchsichtigen Bildungsweise hat ihre Annahme zum mindesten keine große Wahrscheinlichkeit für sich.

Das Selenon ist eine absolut indifferente Verbindung, die von konzentrierter Schwefelsäure unverändert farblos gelöst wird.

¹⁾ Über das Verhalten der entsprechenden Thioxanthon-carbonsäure s. Mayer, B. 43, 590 [1910].

²⁾ Communications of the 8th Congress of Applied Chemistry, New York 1912, Vol. VI, 98; s. a. Ch. Z. 1912, 1304.

Die Ausbeute an Säure und Selenon schwankt und hängt wohl in der Hauptsache von der Dauer der Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure ab. Z. B. wurden erhalten aus 3.2 g Säure bei 2-stündigem Erwärmen mit 30 g konzentrierter Schwefelsäure: 0.9 g Xanthonsäure und 1.9 g Selenon (roh). Aus 10 g Säure bei 5-stündigem Erwärmen mit 100 g Schwefelsäure: 1.7 g Säure und 7 g Selenon (roh).

Essigsäureanhydrid läßt die Selenidsäure unverändert. Bei der Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat in neutraler bzw. alkalischer Lösung, wurde in verschiedenen Versuchen beim Ansäuern der vom Braunstein befreiten Lösung — sowohl in der Hitze, wie in der Kälte — nur das Selenon erhalten.

Methylester der Phenyl-selenoglykol-*o*-carbonsäure,
 $C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)Se \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$.

Zur näheren Charakterisierung dieser Säure¹⁾ wurde noch der Methylester mittels Methylalkohol und Salzsäure dargestellt. Der nach dem Verjagen des Methylalkohols aus schwach sodaalkalischer Suspension ausgeätherte Ester bleibt zuerst ölig, erstarrt aber in der Kälte zu einem harten Krystallkuchen. Aus heißem Benzin vom Sdp. 60—70°, in dem er leicht löslich ist, erhält man ihn in perlmutterglänzenden, sich fettig anführenden Blättchen, die bei 62—63° schmelzen. Er zeigt einen ganz schwachen, etwas an Anthranilsäuremethylester erinnernden Geruch, der auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren wahrzunehmen ist.

0.1241 g Sbst.: 0.2133 g CO₂, 0.0494 g H₂O. — 0.1275 g Sbst.: 0.2166 g CO₂, 0.0456 g H₂O.

$C_{11}H_{12}O_4Se$ (287). Ber. C 45.99, H 4.18,
 Gef. » 46.88, 46.33, » 4.46, 4.0.

Der Äthylester der Säure wurde auf dieselbe Weise dargestellt, konnte aber bisher nur als ein nicht erstarrendes Öl erhalten werden, das daher nicht näher untersucht wurde.

Säuren der *m*- und *p*-Reihe.

Bei der Einwirkung von diazotierter *m*-Amino-benzoesäure sowohl auf KHSe, wie K₂S₂, die in einer Wasserstoff-, bzw. Kohlensäureatmosphäre in der bei der Anthranilsäure beschriebenen Weise vorgenommen wurde, konnte stets nur die Diphenylselenid-di-*m*-carbonsäure, $Se(C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$, und trotz sorgfältigen Aufarbeitens der Mutterlauge nicht die entsprechende Diselenidsäure erhalten werden.

Das Rohprodukt ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Eisessig, der sich am besten zum Umkrystallisieren eignet. Man erhält die Säure so in etwas gelblich gefärbten, glänzenden Krystallen, die unter dem Mikroskop aus langen, farblosen Nadeln oder

¹⁾ B. 45, 1837 [1912].

Stäbchen bestehen, und deren Schmelzpunkt bei 296—297° liegt. Von ca. 260° an sublimiert sie. Konzentrierte Schwefelsäure löst nicht ganz leicht mit gelber, rauchende Schwefelsäure mit intensiv blaugrüner Farbe. Die Ausbeute beträgt ca. 40—50° der angewendeten *m*-Aminosäure.

0.1818 g Sbst.: 0.2544 g CO₂, 0.0888 g H₂O. — 0.1500 g Sbst.: 0.2876 g CO₂, 0.0454 g H₂O. — 0.1297 g Sbst.: 0.0310 g Se.

C₁₄H₁₀O₄Se (321). Ber. C 52.3, H 3.1, Se 24.61.
Gef. » 52.63, 52.3, » 3.27, 3.38, » 23.96.

Bei der Oxydation der Säure in Form des Salzes mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat entsteht die Diphenylselenon-di-*m*-carbonsäure, SeO₂(C₆H₄.CO₂H)₂. Die mit einer Mineralsäure ausgefüllte Säure bildet einen krystallinischen Niederschlag, der leicht löslich in Alkohol und Eisessig ist. Aus heißem Wasser, das ziemlich schwer löst, mehreremal eventuell unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, scheidet sie sich in farblosen, großen Prismen ab. Sie fangen von ca. 255° an sich gelb zu färben und schmelzen bei 262—263° unter lebhafter Zersetzung.

0.1298 g Sbst.: 0.2284 g CO₂, 0.0384 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₆Se (353). Ber. C 47.59, H 2.83.
Gef. » 47.98, » 3.2.

Läßt man ebenso die diazotierte *p*-Amino-benzoessäure auf eine KHSe bzw. K₂Se₂-Lösung einwirken, so erhält man ein schwer zu trennendes Gemisch der entsprechenden *p*-Diselenid- und Selenidsäure. Die Diselenidsäure, (Se.C₆H₄.CO₂H)₂, scheint schwerer in Eisessig löslich zu sein; man erhält sie also, wenn man das Rohprodukt, das an und für sich in schlechter Ausbeute entsteht, mehrere Male (ca. 5—6) aus Eisessig und dann nochmals aus Methylalkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt von 314—315° umkrystallisiert. Sie stellt dann ein hellgelbes Pulver von mikroskopisch deutlich krystallinischer Struktur dar.

1483 g Sbst.: 0.2340 g CO₂, 0.0402 g H₂O. — 0.1560 g Sbst.: 0.2411 g CO₂, 0.0365 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₄Se₂ (400). Ber. C 42.0, H 2.5,
Gef. » 43.03, 42.13, » 3.01, 2.59.

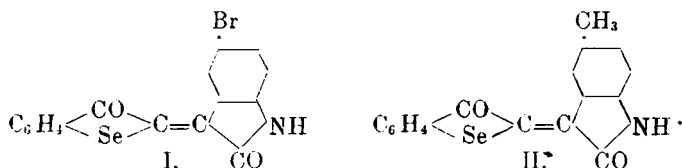
Die Selenidsäure, *p*-Se(C₆H₄.CO₂H)₂, findet sich gewöhnlich in den Mutterlaugen, entsteht manchmal aber auch als Hauptprodukt und kann ebenfalls nur durch häufiges Umkrystallisieren aus Eisessig bzw. Methylalkohol rein erhalten werden. Sie bildet einen gelben, pulverigen Niederschlag von krystallinischer Beschaffenheit. Der Schmelzpunkt der von uns analysierten Präparate lag das eine Mal bei 312—313°, ein anderes Mal bei 315—316°. Jedenfalls liegen die

Schmelzpunkte beider Säuren so nahe beieinander, daß nur die Analyse darüber entscheiden kann, welche vorliegt.

0.1655 g Sbst.: 0.3142 g CO₂, 0.0459 g H₂O. — 0.3280 g Sbst.: 0.0881 g Se. — 0.3498 g Sbst.: 0.0926 g Se.

C₁₄H₁₀O₄Se (321). Ber. C 52.3, H 3.1, Se 25.36,
Gef. » 51.78, » 3.1, » 26.86, 23.78.

Indigoide Farbstoffe aus 3-Oxy-selenonaphthen und
Kondensationsprodukte des letzteren.



2-Selenonaphthen-[5-brom-3-indol]-indigo (Formel I).

Der Farbstoff wird durch Kochen gleicher Moleküle Oxyselenonaphthen und 5-Bromisatin vom Schmp. 255°¹⁾ in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen Piperidin in roten, seidglänzenden Nadeln erhalten. Er ist schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, sublimiert von ca. 260° an und schmilzt auf dem Bloc Maquenne gegen 355°. Konzentrierte Schwefelsäure löst unverändert mit blaugrüner, rauchende mit intensiv violetter Farbe unter Bildung einer wasserlöslichen, roten Sulfosäure.

0.1300 g Sbst.: 0.2256 g CO₂, 0.0256 g H₂O.

C₁₆H₈O₂NBrSe (405). Ber. C 47.4, H 1.97,
Gef. » 47.33, » 2.20.

2-Selenonaphthen-[5-methyl-3-indol]-indigo (Formel II).

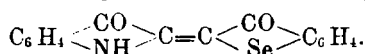
Ebenso wie der vorige aus Methylisatin, Schmp. 184—185°, und Oxy-selenonaphthen erhalten. Rote, seidglänzende Nadeln, die ziemlich schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich sind, von 250° an sublimieren und auf dem Bloc Maquenne bei ca. 325—330° schmelzen. Konzentrierte Schwefelsäure löst unverändert mit grüner, rauchende mit violetter Farbe unter Bildung einer wasserlöslichen, roten Sulfosäure.

0.1474 g Sbst.: 0.3255 g CO₂, 0.0452 g H₂O.

C₁₇H₁₁O₂NSe (340). Ber. C 60.0, H 3.23,
Gef. » 60.24, » 3.43.

¹⁾ Konstitution siehe Kalb, B. 42, 2655, 3661 [1909].

2-Selenonaphthen-2-indol-indigo,



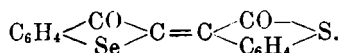
Wird durch Kochen molekularer Mengen Isatinchlorid¹⁾ und Oxy-selenonaphthen in Benzollösung als dunkel violetter Niederschlag erhalten. Sehr schwer mit rot violetter Fluorescenz in Xylol löslich; krystallisiert daraus in schwarz-violetten, zu Büscheln vereinigten Nadelchen, die von ca. 250° an unzersetzt sublimieren und gegen 335° auf dem Bloc Maquenne schmelzen. Konzentrierte Schwefelsäure, wie Chlorsulfonsäure und rauchende Schwefelsäure lösen mit intensiv blauer Farbe, letztere unter Bildung einer wasserlöslichen, rotvioletten, fluorescierenden Sulfosäure, deren Alkalisalze nur schwach gelblich gefärbt sind.

0.1529 g Sbst.: 0.3309 g CO₂, 0.0398 g H₂O.

C₁₆H₈O₂NSe (326). Ber. C 58.89, H 2.76.

Gef. » 59.03, » 2.91.

2-Selenonaphthen-3-thionaphthen-indigo,



Gleiche Moleküle Oxy-selenonaphthen und Thionaphthenchinon werden in wenig Eisessig mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure (oder Schwefelsäure) ca. 1/2—1 Stunde am Rückflußkühler gekocht, wobei sich die Lösung violett färbt. Nach dem Erkalten scheiden sich dunkelviolette Nadeln aus, während aus der Mutterlauge kaum noch etwas durch Eingießen in Wasser gewonnen werden kann. Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in Eisessig, Toluol, Xylol und bildet aus Toluol umkrystallisiert violettbraune Nadeln, vom Schmp. 203—204°. Konzentrierte Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure und rauchende Schwefelsäure lösen mit intensiv-grüner Farbe, letztere unter Bildung einer violettrot gefärbten, wasserlöslichen Sulfosäure.

0.1615 g Sbst.: 0.3344 g CO₂, 0.0368 g H₂O.

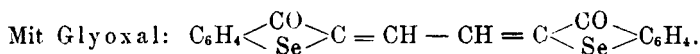
C₁₆H₈O₂SSe (343). Ber. C 55.98, H 2.33.

Gef. » 56.48, » 2.55.

Die im Folgenden beschriebenen Kondensationsprodukte von Oxy-selenonaphthen mit Aldehyden und Fluorenon wurden durch Kochen der alkoholischen (bezw. methylalkoholischen) oder Eisessig-

¹⁾ Darstellung nach Bezdik und Friedländer, M. 29, 377 [1908].

Lösung molekularer Mengen der Komponenten mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure erhalten, wobei sich gewöhnlich das Reaktionsprodukt in kurzer Zeit krystallisiert und in guter Ausbeute abscheidet. Sie sind in konzentrierter Schwefelsäure unverändert, in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer wasserlöslichen Sulfosäure löslich.



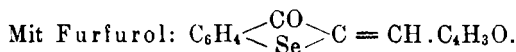
In alkoholischer Lösung. Falls man vom Glyoxalnatrium-Bisulfid ausgeht, muß man etwa die 4—5-fache Menge desselben an konzentrierter Salzsäure nehmen. Violetrote Nadeln, schwer löslich in Toluol, Xylol, etwas leichter in Nitrobenzol. Daraus umkrystallisiert schmelzen sie bei 299—300°. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelbgrüner, Chlorsulfonsäure mit gelbbrauner Farbe, rauchende Schwefelsäure mit intensiv-grüner Farbe.

0.1458 g Sbst.: 0.2781 g CO₂, 0.0320 g H₂O.

C₁₈H₁₀O₂Se₂ (416). Ber. C 51.95, H 2.4.

Gef. » 52.02, » 2.46.

Mit Önanthol und Citral entstehen ölige Kondensationsprodukte, die nicht näher untersucht wurden.

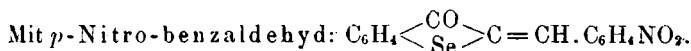


In alkoholischer Lösung. Aus Alkohol umkrystallisiert orange-farbene, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 145—147°, die leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich sind. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit dunkelroter Farbe und grüner Fluoreszenz, rauchende Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe.

0.1486 g Sbst.: 0.3122 g CO₂, 0.0422 g H₂O.

C₁₃H₈O₂Se (275). Ber. C 56.72, H 2.9.

Gef. » 57.31, » 3.16.



In Eisessig. Rötliche, goldschimmernde Nadeln oder Stäbchen; nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig Schmp. 243—244°. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv-blaugrüner Farbe.

0.1368 g Sbst.: 0.2758 g CO₂, 0.0383 g H₂O.

C₁₅H₉O₃NSe (330). Ber. C 54.54, H 2.72.

Gef. » 54.91, » 3.1.

Mit 2,4-Dinitro-benzaldehyd¹⁾: $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ Se \end{array} \right\rangle C = CH.C_6H_3(NO_2)_2$.

In Eisessig. Existiert in 2 Modifikationen, roten oder orange-farbenen Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Xylol mit orange-gelber Farbe, beim raschen Abkühlen scheiden sich gewöhnlich orange-gelbe Nadeln ab. Beide schmelzen unter Zersetzung bei 226—227°. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit tiefblauer Farbe, ebenso rauchende Schwefelsäure in der Kälte, beim Erwärmen geht die Farbe unter Bildung einer wasserlöslichen Sulfosäure in rot über.

0.1522 g Subst.: 0.2698 g CO₂, 0.0372 g H₂O.

C₁₅H₅O₅N₂Se (375). Ber. C 48.0, H 2.56.

Gef. » 48.36, » 2.73.

Mit Salicylaldehyd: $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ Se \end{array} \right\rangle C = CH.C_6H_4.OH$.

In alkoholischer Lösung. Braungelbe, glänzende Stäbchen. Ziemlich schwer löslich in Xylol. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren daraus 206—207° unter Zersetzung. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit purpurroter Farbe; rauchende Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe unter Bildung einer orangefarbenen-wasserlöslichen Sulfosäure, Ätzalkalien, ebenso Soda und Ammoniak lösen mit purpurroter Farbe.

0.1473 g Subst.: 0.3274 g CO₂, 0.0473 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₂Se (301). Ber. C 59.8, H 3.32.

Gef. » 60.62, » 3.59.

Mit *o*-Phthalaldehydsäure: $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ Se \end{array} \right\rangle C = CH.C_6H_4.CO_2H$.

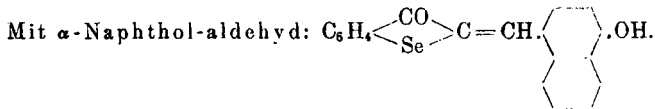
In Eisessig. Gelbe glänzende Tafeln aus Xylol. Schmp. 226—227°. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit grünvioletter Fluorescenz, rauchende Schwefelsäure mit intensiv grüner Farbe. Alkalien lösen mit gelblicher Farbe.

¹⁾ Nach früheren Beobachtungen des einen von uns (Lesser) krystallisiert das aus 2,4-Dinitro-benzylchlorid und Anilin entstehende Dinitrobenzylanilin in 3 Modifikationen. Sachs und Kempf, B. 35, 1237 [1902] beschreiben es als goldgelbe, rechteckige Täfelchen. Cohn und Friedländer ebenda, S. 1266, als orangefarbenen Körper, dieselben M. 23, 548 [1902], als orangefarben, bei 132° schmelzende Krystalle. Beim langsamen Verdunsten einer verdünnten, ätherischen oder alkoholischen Lösung erhält man wohl ausgebildete, große, orangefarbene Krystalle. Aus konzentrierten alkoholischen Lösungen scheidet sich meistens ein Gemisch der gelben und roten Modifikation aus. Man erhält beide rein, wenn man eine heiße alkoholische Lösung mit einem mechanisch ausgesuchten Teilchen impft, Sie lassen sich so beliebig ineinander überführen und sind beide dauernd beständig. Alle 3 Modifikationen schmelzen in Übereinstimmung mit Sachs und Kempf bei 94°; die Angabe von Friedländer über den Schmelzpunkt muß daher auf einem Versehen beruhen.

0.1274 g Sbst.: 0.2730 g CO₂, 0.0325 g H₂O.

C₁₆H₁₀O₃Se (329). Ber. C 58.4, H 3.04.

Gef. » 58.44, » 2.83.



In Methylalkohol. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln. Nur Nitrobenzol löst leichter, doch scheidet sich daraus eine gelatinöse, rote, unfiltrierbare Masse aus; unter dem Mikroskop dünne rote Blättchen. Aus Eisessig umkrystallisiert werden rote Nadelchen vom Schmp. 244—245° erhalten. Löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe, in rauchender Schwefelsäure mit braungrüner Farbe. Ammoniak, Soda und Ätzalkalien lösen mit violetter bis violettroter Farbe.

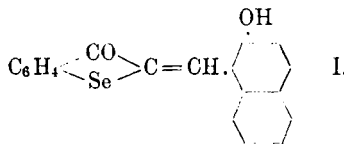
0.1566 g Sbst.: 0.3725 g CO₂, 0.0473 g H₂O.

C₁₉H₁₂O₂Se (351). Ber. C 64.95, H 3.42.

Gef. » 64.87, » 3.38.

Mit β -Naphthol-aldehyd.

In Methylalkohol und Äthylalkohol. Als schwach gefärbter krystallinischer Niederschlag ausgeschieden. Ziemlich schwer löslich in Benzin vom Sdp. 120—130°. Scheidet sich daraus in großen, glänzenden schwach rötlich gefärbten Krystallen aus, die bei 210—211° nach vorheriger Dunkelfärbung schmelzen. Eine zweite Portion wurde aus Amylalkohol, der leichter löst, umkrystallisiert und zeigte, abgesehen von etwas stärkerer Rotfärbung dieselben Eigenschaften. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit bräunlich gelber, rauchende Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe. In Soda und Natronlauge ist die Substanz unlöslich. Hiernach konnte sie nicht das erwartete (I) Kondensationsprodukt sein, was auch die Analyse bestätigte.



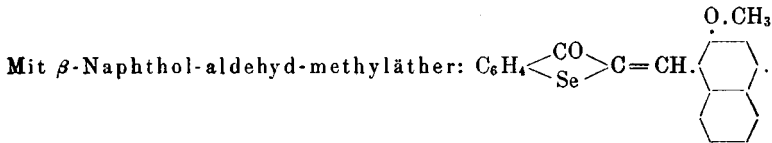
0.1512 g Sbst.: 0.3361 g CO₂, 0.0424 g H₂O. — 0.1651 g Sbst.: 0.3736 g CO₂, 0.0490 g H₂O. — 0.3194 g Sbst.: 0.0914 g Se. — 0.3068 g Sbst.: 0.0869 g Se.

C₁₉H₁₂O₂Se (351). Ber. C 64.95, H 3.42, S 22.51.

Gef. » 60.64, 60.68, » 3.13, 3.29, » 28.61, 28.32.

Diese Zahlen stimmen auf eine Verbindung C₂₇H₁₆O₂Se₂ (530), entstanden durch Vereinigung zweier Moleküle Oxyselenonaphthen mit 1 Mol. β -Naphthol-aldehyd unter Austritt von 2 Mol. Wasser. Für diese berechnet sich C 61.13, H 3.02, Se 29.81. In welcher Weise sie zu formulieren ist, muß noch dahingestellt bleiben. Daß die Oxygruppe in Reaktion getreten ist, zeigt die

folgende Verbindung mit β -Naphtholaldehyd-methyläther, die nach Festlegung des Wasserstoffatoms der Oxygruppe durch Methyl, wieder die erwartete Zusammensetzung aufweist.



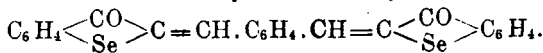
In konzentrierter, methylalkoholischer Lösung. Verharzt etwas. Gelbe Krystalle, leicht löslich in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln, schwerer in Benzin vom Sdp. 90—100°, krystallisiert daraus in gelben glänzenden Krystallen (unter dem Mikroskop flache Tafeln) vom Schmp. 127—128°. Bei zu großer Konzentration scheidet sich die Verbindung leicht ölig aus. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, die beim Erwärmen in rot übergeht.

0.1568 g Sbst.: 0.3808 g CO_2 , 0.0564 g H_2O .

$C_{20}H_{14}O_2Se$ (365). Ber. C 65.75, H 3.83.

Gef. » 66.24, » 4.02.

Mit Terephthalaldehyd:



In Eisessig. Orangerote in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Nadeln. Aus Nitrobenzol umkrystallisiert sublimieren sie von ca. 296° an in orangefarbenen Nadeln und schmelzen auf dem Bloc Maquenne bei ca. 330°. Konzentrierte Schwefelsäure löst unverändert mit tiefgrüner Farbe.

0.1522 g Sbst.: 0.3258 g CO_2 , 0.0420 g H_2O .

$C_{24}H_{14}O_2Se_2$ (492). Ber. C 58.53, H 2.84.

Gef. » 58.37, » 3.05.

Mit β -Anthrachinon-aldehyd¹⁾: $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Se} \end{matrix} C = CH \cdot C_{14}H_7O_2$.

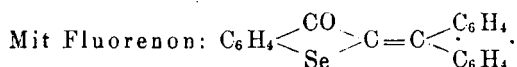
In Eisessig. Orangerote goldglänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; etwas leichter in Nitrobenzol. Daraus umkrystallisiert sublimieren sie von ca. 270° an und schmelzen auf dem Bloc Maquenne bei 348—349°. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv grüner Farbe. Alkalische Hydro-sulfidlösung gibt eine rote Küpe, aus der Baumwolle ganz schwach gelblich angefärbt wird.

¹⁾ Für die Überlassung einer Probe des Aldehyds sprechen wir Hrn. Prof. Fr. Ullmann auch an dieser Stelle unsern besten Dank aus.

0.1383 g Sbst.: 0.3392 g CO₂, 0.0386 g H₂O.

C₂₁H₁₂O₂Se (415). Ber. C 66.50, H 2.89.

Gef. » 66.88, » 3.10.



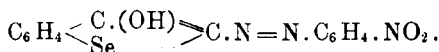
Durch längeres, ca. 20-stündiges Kochen in alkoholischer Lösung. Dunkelrote glänzende Krystalle, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Aus Benzin vom Sdp. 90—100° werden lange rote Nadeln vom Schmp. 169—171° erhalten. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit braugelber Farbe.

0.1543 g Sbst.: 0.3952 g CO₂, 0.0517 g H₂O.

C₂₁H₁₂OSe (359). Ber. C 70.19, H 3.34.

Gef. » 69.85, » 3.74.

p-Nitrobenzoldiazo-3-oxy-selenonaphthen,



Eine Salzsäure in möglichst geringem Überschuß enthaltende Lösung von *p*-Nitrobenzol-diazo-chlorid wird zu der mit Natriumacetat versetzten molekularen Menge des Natriumsalzes des Oxy-selenonaphthens hinzugesetzt. Nach einigen Stunden übersäuert man mit Salzsäure und fällt den Azofarbstoff so in rotbraunen Flocken aus. Er ist ziemlich schwer in Xylol löslich und scheidet sich daraus in rotbraunen Krystallen ab, die bei 239—241° unter Zersetzung schmelzen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit dunkelroter Farbe; Alkalien mit violetter Farbe und intensiv rotvioletter Fluorescenz.

0.1401 g Sbst.: 0.2484 g CO₂, 0.0366 g H₂O.

C₁₄H₉O₂N₃Se (346). Ber. C 48.50, H 2.6.

Gef. » 48.22, » 2.66.

Charlottenburg, Techn.-Chem. Labor. der Techn. Hochschule.