

**235. R. Lesser und R. Weiß: Über den »Selen-indigo«
(Bis-selenonaphthen-indigo) und selenhaltige aromatische
Verbindungen. I.**

(Eingeg. am 10. Juni 1912; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. R. Lesser.)

Nachdem von P. Friedländer gezeigt worden war, daß die Imidgruppe im Indigo durch Schwefel ersetzbar ist, erschien auch die Existenz eines »Selen-indigos« nicht unwahrscheinlich. Versuche zu seiner Darstellung wurden von uns schon vor etwa 5 Jahren begonnen, führten aber damals nicht zum Ziel. Wir fanden dann bei erneuter Aufnahme unserer Versuche vor kurzem in der Einwirkung von diazotierter Anthranilsäure auf Alkalihydroselenid einen Weg, zur Di-selenosalicylsäure (oder Diphenyldiselenid-di-*o*-carbonsäure) zu gelangen und von dieser aus zum 3-Oxy-selenonaphthen bezw. dem »Selen-indigo« selbst. Es zeigte sich, daß die Selenverbindungen den entsprechenden schwefelhaltigen sehr ähnlich in ihrem Verhalten und in ihren chemischen Eigenschaften sind, und daß bei den Farbstoffen — wohl bedingt durch das größere Molekül — eine Vertiefung nach blau zu eintritt. Im weiteren Verlauf unserer Arbeit stellten wir dann das dem Saccharin entsprechende »Selen-saccharin« dar und konstatierten hier das völlige Fehlen des charakteristischen süßen Geschmackes. Während der chemische Charakter kaum geändert ist, ist die physiologische Wirkung eine total andere geworden. Weitere Versuche über den Einfluß, den der Ersatz des Schwefels durch Selen ausübt, sind im Gange. Wir heben noch die hervorragende Krystallisationsfähigkeit der bisher von uns untersuchten Selenverbindungen hervor, die die der entsprechenden Schwefelverbindungen teilweise weit übertrifft. Unsere bisherigen Ergebnisse sind im Folgenden kurz beschrieben.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von diazotierter Anthranilsäure auf Alkali-
hydroselenid.

Der aus 24 g Seleneisen¹⁾ und 62 g Salzsäure (spez. Gew. 1.12) entwickelte Selenwasserstoff wird nach Passieren einer mit etwas

¹⁾ Der Selenwasserstoff wird nach unserer Erfahrung am besten aus Seleneisen und Salzsäure entwickelt. Eisen und gefälltes — nicht geschmolzenes — Selen in molekularem Verhältnis gemischt, verbinden sich in einer Verbrennungsröhre schon bei schwacher Rotglut momentan unter Aufglühen zu einer absolut luftbeständigen, leicht pulverisierbaren Schmelze, die mit Salzsäure schon in der Kälte, leichter beim Erwärmen einen sehr regelmäßigen H₂Se-Strom liefert.

Wasser¹⁾ beschickten Waschflasche in eine konzentrierte Lösung von 8 g Kalihydrat und 24 g Kaliumcarbonat unter Eiskühlung geleitet, die in einem großen Rundkolben, durch dessen Stopfen ein Tropftrichter geht, sich befindet. Die Luft wird zuvor aus dem ganzen Apparat durch Wasserstoff verdrängt und während der Operation ein langsamer Wasserstoffstrom hindurchgeleitet. Nach beendigter Selenwasserstoff-Entwicklung läßt man durch den Tropftrichter langsam unter gutem Umschütteln eine in der üblichen Weise mit möglichst geringem Überschuß an Salzsäure diazotierte Lösung von 13.7 g Anthranilsäure zufließen. Die Flüssigkeit färbt sich rot und trübt sich bisweilen durch etwas ausgeschiedenes Selen. Nachdem man noch einige Zeit in der Kälte hat stehen lassen, erwärmt man die Flüssigkeit langsam im Wasserbad zur Zersetzung der gebildeten Diazoverbindung, drückt die heiße Lösung aus dem Kolben heraus und fällt — eventuell nach vorherigem Filtrieren von etwas ausgeschiedenem Selen — noch heiß mit einer Mineralsäure. Der ausgeschiedene, schwach gefärbte Niederschlag wird nach dem Erkalten abgesaugt, getrocknet und dann aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Zunächst scheidet sich eine in kaltem Eisessig sehr schwer lösliche, schwach gelblich gefärbte Säure aus, die unter dem Mikroskop wohlausgebildete, glänzende, in einander verwachsene Krystalle zeigt.

0.1813 g Sbst.: 0.2788 g CO₂, 0.0453 g H₂O. — 0.1609 g Sbst.: 0.065 g Se.

C₁₄H₁₀O₄Se₂. Ber. C 42.00, H 2.5, Se 39.50.

Gef. » 41.95, » 2.8, » 39.15.

Die Säure ist also die der Di-thiosalicylsäure (Diphenyldisulfiddicarbonsäure) entsprechende »Di-selenosalicylsäure«, Diphenyldiselenid-di-o-carbonsäure, (—Se.C₆H₄.CO₂H)₂. Die Ausbeute an reiner Säure beträgt etwa 50% der angewendeten Anthranilsäure. Sie ist fast unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Eisessig. Der Schmelzpunkt liegt bei 296—297° unter Zersetzung. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie kalt ziemlich schwer, beim Erwärmen mit dunkelgrüner Farbe, die bei stärkerem Erhitzen in blauviolett übergeht.

Aus den Mutterlaugen, die zweckmäßig von mehreren Versuchen vereinigt werden, krystallisiert nach starkem Einengen noch eine zweite Säure aus.

0.1456 g Sbst.: 0.2704 g CO₂, 0.0408 g H₂O. — 0.1451 g Sbst.: 0.0368 g Se.

C₁₄H₁₀O₄Se. Ber. C 52.30, H 3.10, Se 24.60.

Gef. » 51.36, » 3.18, » 25.36.

¹⁾ Alles bei den Versuchen verwendete Wasser muß ausgekocht werden.

Die Säure ist also die Diphenylselenid-di-*o*-carbonsäure, $\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H})_2$. Sie ist ebenfalls schwach gelblich gefärbt, aber sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig und krystallisiert erst bei starker Konzentration oder beim Verdünnen mit Wasser in mikroskopisch kleinen, zu Drusen verwachsenen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt wurde bei 228—229° gefunden, doch ist es möglich, daß der ganz reinen Säure noch etwas höher liegt, da sie wegen ihrer großen Löslichkeit nur schwierig ganz rein zu erhalten ist.

Mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, geht sie in zwei neue Verbindungen über, deren eine in gelben, mikroskopischen Nadelchen krystallisiert und die Selenoxanthon-carbonsäure ist, während die andere neutral reagierende, farblose, glasglänzende Prismen bildet und wahrscheinlich ein Oxydationsprodukt des freien Selenoxanthons darstellt. Über beide werden wir in unserer nächsten Mitteilung berichten.

Überführung der »Di-selenosalicylsäure« in die Phenylselenoglykol-*o*-carbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{Se}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} \end{array}\right.$

Die Diselenosalicylsäure läßt sich in alkalischer Lösung durch Kochen mit Zinkstaub (mit Natriumhydrosulfit gelingt es nicht) leicht in die Selenosalicylsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{SeH} \end{array}\right.$, überführen, die aber nur in Form ihres Alkalisalzes beständig zu sein scheint. Säuert man nämlich die reduzierte Lösung mit einer Mineralsäure an, so fällt die unveränderte »Di-selenosalicylsäure« quantitativ wieder aus. Die mit Zinkstaub im Überschuß gekochte alkalische Lösung der Säure filtriert man direkt in die Lösung der berechneten Menge eines chlorsigsäuren Salzes, erwärmt noch einige Zeit und fällt dann durch eine Mineralsäure die neue Säure als fast farbloses, krystallinisches Pulver aus. Die Ausbeute ist quantitativ und bei Verwendung reinen Ausgangsmaterials die Säure genügend rein. Sie ist ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig und krystallisiert daraus in farblosen Krystallen, die unter dem Mikroskop aus kleinen Nadelchen bestehen. Der Schmelzpunkt liegt bei 233—234° unter Zersetzung. In Wasser ist die Säure sehr schwer löslich, leichter in Alkohol.

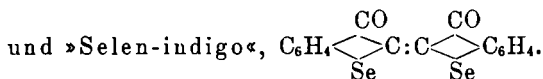
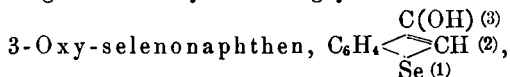
0.1985 g Sbst.: 0.3051 g CO_2 , 0.0572 g H_2O . — 0.1851 g Sbst.: 0.2847 g CO_2 , 0.0544 g H_2O . — 0.1481 g Sbst.: 0.0455 g Se.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{Se}$. Ber. C 41.7, H 3.08, Se 30.55.
Gef. » 41.9, 41.96, » 3.2, 3.3, » 30.7.

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Säure unverändert mit gelber Farbe, Monohydrat mit roter Farbe, die beim Erwärmen unter Kohlen-säureabspaltung in grün übergeht. Chlorsulfonsäure löst mit purpur-

roter Farbe unter noch stärkerer Kohlensäureentwicklung; beim Eingießen in Wasser entsteht ein roter Niederschlag, der sich aber in Alkalien mit blauvioletter Farbe löst. Wir haben den hierbei entstehenden Farbstoff, der keine Sulfosäure darstellt, da er sich auch bei der weiterhin beschriebenen Darstellung des Selenindigos in Spuren bildet, noch nicht näher untersucht.

Überführung der Phenyl-selenoglykol-*o*-carbonsäure in



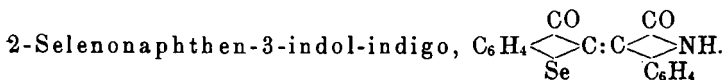
Die Phenyl-selenoglykol-*o*-carbonsäure verhält sich in mancher Beziehung anders, als die entsprechende schwefelhaltige Säure. Sie gibt weder mit Alkali verschmolzen, noch mit Nitrokohlenwasserstoffen gekocht, das entsprechende Naphthen bezw. den Indigo. Mit geschmolzenem Alkali längere Zeit bis 200° erhitzt, bleibt die Säure unverändert, während bei höherem Erhitzen anscheinend Zersetzung eintritt; beim Kochen mit Nitrobenzol oder auch Nitrotoluol oder Dinitrobenzol verharzt sie vollständig. Dagegen gelingt die Kondensation leicht mit Essigsäureanhydrid mit oder ohne Zusatz eines Acetats. Ein Teil der Säure wird mit dem gleichen Gewicht wasserfreien Kaliumacetats in ca. der 8-fachen Menge Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die anfangs prachtvoll grünblau fluoreszierende Lösung wird schließlich rötlich. Bei kleineren Mengen wird dann entweder das Anhydrid mit Wasser zersetzt, Natronlauge im Überschuß zugefügt und einige Zeit zur Zersetzung der entstandenen Acetylverbindung gekocht, anderenfalls das Essigsäureanhydrid abdestilliert und der Rückstand ebenfalls mit etwa 10-proz. Natronlauge bis zur vollkommenen Zersetzung erhitzt. Säuert man die abgekühlte alkalische Lösung mit einer Mineralsäure an, so fällt ein schwach gefärbter, flockiger Niederschlag, das 3-Oxy-selenonaphthen, aus. Es läßt sich sehr gut aus Wasser, in dem es in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisieren und scheidet sich so in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln aus. Für die Analyse wurde es noch einmal aus Petroläther, in dem es sich etwas schwerer als in anderen organischen Lösungsmitteln löst, umkrystallisiert. Man erhält es so in wasserklaren, glänzenden und ganz luftbeständigen Krystallen vom Schmp. 76—77°, die einen dem Oxythionaphthen sehr ähnlichen Geruch besitzen.

0.14 g Sbst.: 0.2493 g CO₂, 0.0412 g H₂O.
 C₈H₆OSe. Ber. C 48.7, H 3.03.
 Gef. » 48.6, » 3.28.

Das 3-Oxy-selenonaphthen ist in seinem ganzen Verhalten dem entsprechenden Oxy-thionaphthen sehr ähnlich und zeichnet sich vor diesem durch seine bedeutend größere Krystallisationsfähigkeit aus. Es bildet dementsprechend eine große Anzahl von Kondensationsprodukten, von denen im Folgenden einige beschrieben sind. In Alkalien löst es sich leicht unter schwacher Rotfärbung und geht auf Zusatz eines Oxydationsmittels, z. B. Ferricyankalium, in den »Selen-indigo« (nach der Friedländerschen¹⁾ Bezeichnung 2.2-Bis-selenonaphthen-indigo) über. Man braucht zu seiner Darstellung natürlich nicht das Naphthen zu isolieren, sondern kann ihn direkt aus der alkalischen Lösung des Naphthens, die wie vorhin beschrieben, gewonnen wird, mit Ferricyankalium ausfällen. Man erhält ihn so in violettroten Flocken, die nach dem Trocknen ein violettrotes Pulver bilden. Er ist sehr schwer in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich, leichter in hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen. Namentlich aus Xylol krystallisiert er sehr schön in rotbraunen, glänzenden Nadelchen, die dem Thioindigo sehr ähnlich sehen. Von ca. 270° an sublimiert er unzersetzt als violetter Dampf und schmilzt, auf erhitztes Metall, z. B. den Bloc Maquenne, gebracht, zwischen 330° und 335°.

0.1533 g Sbst.: 0.279 g CO₂, 0.0344 g H₂O.
 C₁₆H₈O₂Se₂. Ber. C 49.23, H 2.05.
 Gef. » 49.65, » 2.42.

Der »Selen-indigo« löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe und fällt auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Rauchende Schwefelsäure löst ihn mit tiefblauer Farbe und führt ihn in eine wasserlösliche, rotviolette Sulfosäure über. Mit Alkali und Hydrosulfit behandelt, gibt es eine gelbe Küpe, die sich mit einer roten Blume bedeckt und aus der Baumwolle und Wolle in violettroten Tönen angefärbt wird, die blautichiger als die Färbungen mit Thioindigo sind. Auf Baumwolle zieht er wie dieser nicht sehr gut.



Ebenso leicht wie beim Oxy-thionaphthen gelingt die Kondensation des Oxy-selenonaphthens mit Isatin und zwar sowohl mit

¹⁾ Für die im Folgenden und später beschriebenen komplizierteren, selenhaltigen, indigoiden Farbstoffe werden wir die Friedländersche Nomenklatur unter sinngemäßer Abänderung anwenden; vgl. B. 41, 773 [1908] und M. 29, 365 [1908].

Säuren wie mit Alkalien. In langen, roten, seideglänzenden Nadeln scheidet er sich sofort aus, wenn man eine alkoholische Lösung von molekularen Mengen der Komponenten mit einem Tropfen Piperidin versetzt und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Er ist schwer löslich in Xylol, leichter in Nitrobenzol und sublimiert unzersetzt von etwa 250° an. Es schmilzt bei ca. 350°. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn unverändert mit olivgrüner Farbe. Mit Alkali und Hydrosulfit gibt er eine gelbe Küpe und färbt daraus ebenfalls etwas blautichiger als das Thioindigo-Scharlach an¹⁾.

0.1995 g Sbst.: 0.436 g CO₂, 0.058 g H₂O.

C₁₆H₉O₃NSe. Ber. C 58.9, H 2.8.

Gef. » 59.6, » 3.2.

Acenaphthen-selenonaphthen-indigo, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} : \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Se} \quad \text{CO} \end{array} C_{10}H_6$.

Der Farbstoff, der aus Oxy-selenonaphthen und Acenaphthenchinon wie der vorhergehende dargestellt wurde, bildet etwas gelbstichigere, rote Nadeln von im übrigen sehr ähnlichen Eigenschaften. Er sublimiert von etwa 220° an und schmilzt bei 272°. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit blaugrüner Farbe. Mit Alkali und Hydrosulfit gibt er ebenfalls eine gelbgefärbte Küpe.

0.1687 g Sbst.: 0.4118 g CO₂, 0.0509 g H₂O.

C₂₀H₁₀O₂Se. Ber. C 66.48, H 2.77.

Gef. » 66.68, » 3.37.

»Di-selenosalicylsäure«-diamid, (—Se.C₆H₄.CO.NH₂)₂, und

»Selen-saccharin« (Benzoessäure-selenonimid), $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} : \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SeO}_2 \quad \text{NH} \end{array}$.

Zur Darstellung des Di-selenosalicylsäure-diamids wurden 10 g der Säure mit 11 g Phosphorpentachlorid innig verrieben und das Gemisch im Ölbad bis zur Verflüssigung erhitzt. Nachdem die Salzsäureentwicklung aufgehört hat, löst man die Masse in Benzol, filtriert von geringen Verunreinigungen ab und leitet trocknes Ammoniak bis zur Sättigung ein. Der ausfallende, voluminöse, gelblich gefärbte Niederschlag wird abgesaugt, mit Benzol und nach dem Trocknen nochmals mit Wasser ausgewaschen. Es wurden ca. 7 g trocknes Rohprodukt erhalten. Das Amid wird dann aus Eisessig, in dem es

¹⁾ Für die Ausfärbungen sind wir den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning zu Dank verpflichtet.

in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisiert und bildet gelbliche, glänzende Nadelchen vom Schmp. 265—266°.

0.1287 g Sbst.: 0.2027 g CO₂, 0.0398 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₂N₂S₂. Ber. C 42.21, H 3.01.
Gef. » 42.9, » 3.45.

Zur Überführung in das »Saccharin« werden 2.4 g des fein verriebenen Amids mit ca. 1/2 l Wasser zum Kochen erhitzt und unter Rühren und Weiterkochen langsam 42 ccm einer 2 1/2-proz. Kaliumpermanganatlösung zugefügt. Nachdem die Lösung farblos geworden ist, filtriert man vom Braunstein ab, engt das Filtrat auf dem Wasserbad ein und versetzt mit Salzsäure, worauf sich das »Seleno-saccharin« in farblosen, glänzenden Krystallnadeln abscheidet. Ausbeute 2.6 g. Behufs weiterer Reinigung wird es aus Wasser umkrystallisiert; in kaltem ist es sehr schwer löslich, in heißem viel leichter, aber auch verhältnismäßig schwer. Es schmilzt bei 227—228° unter Zersetzung.

0.1388 g Sbst.: 0.1822 g CO₂, 0.0343 g H₂O.

C₇H₅O₃NSe. Ber. C 36.52, H 2.17.
Gef. » 35.81, » 2.75.

Das »Selen-saccharin« ist dem Saccharin in seinem chemischen Verhalten überaus ähnlich. Der Imidwasserstoff kann leicht durch Metalle und Radikale ersetzt werden. Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich. Nur die charakteristische Eigenschaft des Saccharins, der süße Geschmack, ist vollständig verschwunden. Es schmeckt ganz schwach adstringierend.

Ebenso erhält man durch Oxydation der freien Diselenosalicylsäure die Muttersubstanz des Saccharins, die *o*-Seleno-benzoesäure, die sowohl selbst wie in Form ihrer Salze äußerst leicht in Wasser löslich ist.

Wir beabsichtigen, unsere Versuche, die sich in erster Linie auf die Darstellung weiterer selenhaltiger, indigoider Farbstoffe, namentlich auch gemischt selen- und schwefelhaltiger, und anderer Umwandlungsprodukte der von uns beschriebenen Verbindungen erstrecken sollen, fortzusetzen und bitten, uns dies Gebiet noch einige Zeit zu überlassen.

Charlottenburg, Techn.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule.