

und Cyclammoniumsalze die Azomethingruppe C:N, die in ihrer Ammoniumform $C:\overset{V}{N}$: ebenfalls farbtiefer wirkt als in der Aminform.

Ac

Die farbigen tertiären und quaternären Salze der Alkyliiden-amine mit offener Kette sind in vielen Beispielen bekannt und bilden die einfachsten Fälle¹⁾.

Somit erklärt sich das Auftreten aller farbigen Salze in der Cyclammonium- und Cycloxonium-Reihe aus dem Verhalten der Azomethin- und Carbonyl-Gruppe in offener Kette.

328. R. Lesser und A. Schoeller: Über Selenonaphthenchinon²⁾. Über selenhaltige aromatische Verbindungen. III³⁾.

(Eingegangen am 7. Juli 1914.)

Die Darstellung des Selenonaphthenchinons, des selenhaltigen Isologen des Isatins, bereitete anfangs einige Schwierigkeiten, die erst überwunden wurden, als sich herausstellte, daß es eine gegen die meisten Reagenzien außerordentlich empfindliche Verbindung ist, die in ihrem Verhalten weniger dem Thionaphthenchinon, als dem sauerstoffhaltigen Körper, dem Cumarandion, ähnelt. Die von Friedländer und seinen Mitarbeitern⁴⁾ für das Thionaphthenchinon verwendeten Methoden versagten hier, und erst nach dem von Pummerer⁵⁾ zur Darstellung des Isatins und des Thionaphthenchinons angegebenen Verfahren, das in der Kondensation des Indoxyls und des 3-Oxythionaphthens mit aromatischen Nitroverbindungen und der hydrolytischen Spaltung der so entstandenen Anile besteht, gelang es unter Anwendung gewisser Vorsichtsmaßregeln, das Selenonaphthenchinon zu gewinnen. In den beiden durch Kondensation von 3-Oxy-selenonaphthen mit *p*-Nitroso-dimethylanilin und Nitroso-benzol erhaltenen

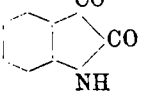
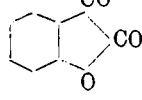
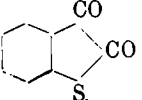
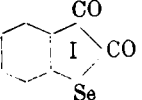
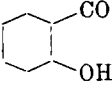
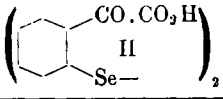
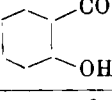
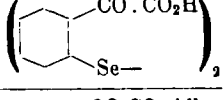
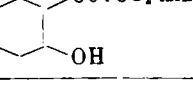
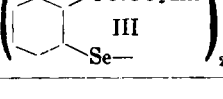
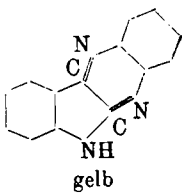
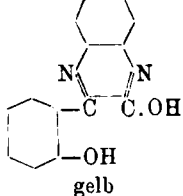
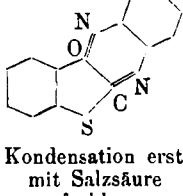
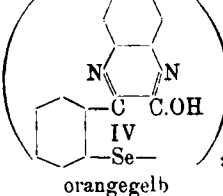
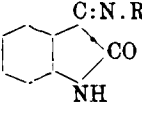
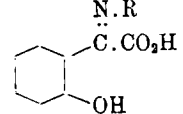
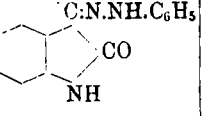
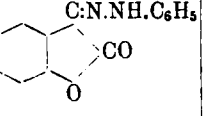
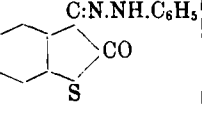
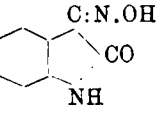
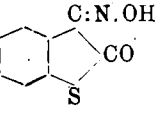
¹⁾ Ist die saure Gruppe (Ac) durch Jod vertreten, so sind die Salze im Vergleich zu den Chloriden etwas dunkler nach braunrot hin gefärbt, indem der Bindung zwischen Carbonyl- oder Azomethin-Gruppe und Jod noch eine besondere Absorption zukommt.

²⁾ A. Schoeller, Über Selenonaphthenchinon. Dissert. d. Techn. Hochschule Charlottenburg, 1914.

³⁾ Lesser und Weiß, B. **45**, 1835 [1912]; **46**, 2640 [1913].

⁴⁾ B. **41**, 227 [1908].

⁵⁾ D. R.-P. 214781, Friedländer IX, 568; Pummerer, B. **43**, 1370 [1910]. Die allgemeine Methode rührt von P. Ehrlich und Fr. Sachs her, B. **32**, 2341 [1899].

	<p>Isatin,  rotbraun Schmp. 200—201°</p>	<p>Cumarandion,  gelb Schmp. 134°</p>	<p>Thionaphthen- chinon,  orangegelb Schmp. 121°</p>	<p>Selenonaphthen- chinon,  rot Schmp. 102—103°</p>
Wasser bezw. Luft- feuchtigkeit	wirkt nicht ein	<p>schon durch Luft- feuchtigkeit entsteht</p> 	wirkt nicht ein	<p>an der Luft be- ständig. Wasser, z. B. verdünnte Essigsäure, gibt</p> 
Alkali	löst, beim Ansäuern fällt es unverändert aus		löst, beim Ansäuern fällt es unverändert aus	
Alkohole	wirken nicht ein		wirken nicht ein	
o-Diamine	 gelb	 gelb	 Kondensation erst mit Salzsäure farblos	 orangegelb
Primäre aro- mat. Amine			Verbindungen, deren Konstitution noch nicht ermittelt ist	
Phenyl- hydrazin				Gemisch von ver- schiedenen Verbindungen
Hydroxyl- amin		?		

Anilen, von denen sich übrigens nur das erstere als geeignet zur Darstellung des Chinons erwies, wird wie bei den entsprechenden Isologen der Aminrest durch Phenylhydrazin¹⁾ verdrängt. In ähnlicher Weise wirkt Hydroxylamin substituierend auf die Anile ein, wofür noch kein Beispiel vorliegt. Die so entstandenen Verbindungen sind identisch mit den durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid und salpetriger Säure auf das Oxy-selenonaphthen bereiteten Körpern. Das Chinon ist, abgesehen von seiner Empfindlichkeit gegen viele Reagenzien, eine an der Luft vollkommen beständige Verbindung, die prachtvolle, rote, unzersetzt sublimierende Nadeln vom Schmp. 102—103° bildet.

Die Eigenschaften und Reaktionen im Vergleich mit seinen Isologen sind in der Tabelle auf S. 2293 zusammengestellt.

Mit Indoxyl und seinen Isologen kondensiert sich das Selenonaphthenchinon zu indigoiden Farbstoffen, von denen hervorzuheben wäre, daß sie die niedrigsten, bisher bei Indigofarbstoffen beobachteten Schmelzpunkte zeigen. Außerdem wurde noch der symmetrische schwefel- und selenhaltige Indigo dargestellt, so daß zusammen mit dem schon früher beschriebenen²⁾ jetzt sämtliche acht möglichen Kombinationen des Indigos (mit der Imido-, Schwefel- und Selen-Gruppe) vorliegen.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Halogen auf 3-Oxy-selenonaphthen.

Die als Ausgangsmaterial für sämtliche Versuche dienende Diphenyldiselenid-di-*o*-carbonsäure (Diselenosalicylsäure) wurde nach den Angaben von Lesser und Weiß³⁾ mit der Abänderung dargestellt, daß man die diazotierte Lösung der Anthranilsäure unter Turbinieren in die K_2Se_2 -Lösung einfließen läßt. Man erhält so auf je 13.7 g Anthranilsäure ca. 11 g Diselenosalicylsäure. Bei der Darstellung des Oxy-selenonaphthens erwies es sich als vorteilhaft, die Phenyl-selenoglykol-carbonsäure mit Essigsäureanhydrid nur auf 100—105° zu erhitzen, da schon bei dieser Temperatur die Kondensation eintritt, und nach dem — möglichst vollständigen — Abdestillieren des überschüssigen Anhydrids im Vakuum die Verseifung mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge vorzunehmen. Durch Ansäuern mit

¹⁾ Pummerer, B. 44, 349 [1911]; v. Auwers, A. 381, 297 [1911]. Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie 2, 130 [1903]; Fries und Pfaffendorf, B. 45, 159 [1914].

²⁾ Lesser und Weiß, B. 45, 1839 [1912]; 46, 2653 [1913].

³⁾ B. 46, 2641 [1913].

verdünnter Salzsäure unter guter Eiskühlung erhält man das Naphthen in fast farblosen Nadeln in einer Ausbeute von 90—95 % der Theorie¹⁾.

Läßt man Brom auf die Eisessiglösung des Naphthens bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so entsteht im Gegensatz zum 3-Oxy-thionaphthen, gleichgültig, ob man die berechnete Menge oder einen starken Überschuß nimmt, unter Bromwasserstoff-Entwicklung nur ein Monobromderivat.

Bei höherer Temperatur wirkt das Brom oxydierend, indem schön krystallisierter »Selenindigo« nebst Spuren anderer, nicht näher untersuchter Verbindungen gebildet wird.

Das 2-Brom-3-oxy-selenonaphthen ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, etwas schwerer in Ligroin. Aus Benzin vom Sdp. 90—100° krystallisiert es in wolligen, hellgelben Nadeln vom Schmp. 103°, die sich bei längerem Aufbewahren etwas zersetzen.

0.1586 g Sbst.: 0.2022 g CO₂, 0.0304 g H₂O.

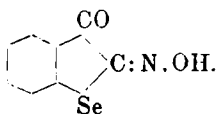
C₈H₅OBrSe (276). Ber. C 34.78, H 1.82.

Gef. » 34.76, » 2.12.

Die Verbindung reagiert mit Anilin unter Erwärmung, es entstehen aber nur Harze; in alkoholischer Lösung reagiert sie nicht mit Anilin.

Bei der Einwirkung von Chlor auf das Naphthen in eisessigsaurer Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls Indigo gebildet. Es gelang nicht, daneben ein krystallisiertes, einheitliches Reaktionsprodukt zu erhalten.

2-Nitroso-3-oxy-selenonaphthen und Derivate,



Zur Darstellung der Nitrosoverbindung löst man das Naphthen in der berechneten Menge verdünnter Natronlauge, versetzt mit der berechneten Menge Natriumnitrit und rührt dann in eisgekühlte Salzsäure ein, wodurch die Nitrosoverbindung quantitativ als gelber, krystallinischer Niederschlag ausgeschieden wird.

Sie ist sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, fast unlöslich in Ligroin, ziemlich leicht löslich in Benzol und in kochendem

¹⁾ Auch aus der Phenyl-thioglykol-carbonsäure erhält man nach dieser Methode ein sehr reines, krystallisiertes, fast farbloses Oxy-thionaphthen in beinahe quantitativer Ausbeute.

Wasser. Aus den beiden letzteren Lösungsmitteln krystallisiert sie in langen, seideglänzenden, gelben Nadeln vom Schmp. 154—155° unter Zersetzung.

0.1463 g Sbst.: 0.2311 g CO₂, 0.0307 g H₂O. — 0.1232 g Sbst.: 6.2 ccm N (11°, 714 mm). — 0.1231 g Sbst.: 6.7 ccm N (12°, 714 mm).

C₈H₅O₂NSe (226). Ber. C 42.44, H 2.22, N 6.19.

Gef. » 43.01, » 2.33, » 5.68, 6.13.

Die Nitrosoverbindung löst sich leicht in Alkalihydroxyden und Carbonaten mit gelber Farbe und wird aus den Lösungen durch Mineralsäuren unverändert wieder ausgefällt. Sie ist sehr beständig. Konzentrierte Schwefelsäure löst auch bei mehrstündigem Erwärmen auf 100° unverändert mit gelber Farbe, erst beim Erhitzen auf 150° tritt eine Einwirkung ein. Aus konzentrierter Salzsäure krystallisiert sie auch nach längerem Kochen unverändert wieder aus. Durch längeres Kochen mit 30-proz. Natronlauge wird die gelbe Lösung entfärbt und Diseleno-salicylsäure gebildet.

Schüttelt man die konzentrierte soda-alkalische Lösung mit dem Andert-halbfachen der berechneten Menge Dimethylsulfat, so erstarrt sie allmählich zu einem soda-unlöslichen, gelben Krystallbrei der Methylverbindung. Die Ausbeute ist quantitativ. Aus Benzin, Sdp. 90—100°, krystallisiert die Verbindung in gelben, bronzeglänzenden Blättchen vom Schmp. 146—147°.

0.1567 g Sbst.: 0.2595 g CO₂, 0.0399 g H₂O.

C₉H₇O₂NSe (240). Ber. C 44.97, H 2.94.

Gef. » 45.16, » 2.84.

Ebenso entsteht mit Essigsäureanhydrid die Acetylverbindung, die aus Methylalkohol in glänzenden, gelben, bei 177—178° schmelzenden Nadeln krystallisiert.

0.1627 g Sbst.: 0.2651 g CO₂, 0.0382 g H₂O.

C₁₀H₇O₃NSe (268). Ber. C 44.71, H 2.63.

Gef. » 44.44, » 2.63.

Die analog mit Benzoylchlorid dargestellte Benzoylverbindung krystallisiert aus Methylalkohol in gelben, glänzenden Blättchen vom Schmp. 184—185°.

0.1499 g Sbst.: 0.3010 g CO₂, 0.0375 g H₂O.

C₁₅H₉O₃NSe (330). Ber. C 54.53, H 2.73.

Gef. » 54.76, » 2.79.

Versuche zur Darstellung einer Dinitroso-Verbindung durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die Nitrosoverbindung führten zu einer aus Toluol und Wasser in gelben Nadeln krystallisierenden Verbindung vom Schmp. 168° unter Zersetzung, deren Analyse aber kein eindeutiges Resultat ergab.

Die Reduktion der Nitrosoverbindung wurde in der verschiedensten Weise vorgenommen, doch konnte eine einwandfreie Auf-

klärung der dabei entstehenden Verbindungen nicht erreicht werden. Jedenfalls ist der Reaktionsverlauf ein ganz anderer und infolge des eigenartigen Verhaltens der Selenverbindungen viel komplizierter wie bei der entsprechenden Schwefelverbindung und führte daher auch nicht zum gesuchten Chinon.

Von den zahlreichen¹⁾ angestellten Versuchen sei nur die Reduktion mit Eisenpulver und verdünnten Säuren etwas näher beschrieben, da dies eine der Methoden ist, durch die Friedländer mit seinen Mitarbeitern²⁾ vom 2-Nitroso-3-oxy-thionaphthen aus zum entsprechenden Chinon gelangte.

Man löst 1.1 g Nitrosoverbindung in 12 ccm Eisessig, fällt sie durch Zusatz von 150 ccm Wasser fein verteilt wieder aus, gibt 1 g Eisenfeile hinzu und erwärmt unter Umschütteln eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, wobei die Nitrosoverbindung in Lösung geht. Aus dem schwach gelb gefärbten Filtrat scheiden sich auf Zusatz von Schwefelsäure fast farblose, flimmernde Blättchen aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, in dem sie ziemlich schwer löslich ist — in reinem Wasser dissoziiert sie — erhält man die Verbindung in schönen, großen, schwach gelblich gefärbten Tafelchen, die bis 120° unverändert bleiben und sich dann langsam dunkel färben und zersetzen. Die dreimal umkrystallisierte Verbindung wurde analysiert.

0.1959 g Sbst.: 0.2355 g CO₂, 0.0752 g H₂O. — 0.1220 g Sbst.: 0.1497 g CO₂, 0.0432 g H₂O. — 0.2267 g Sbst.: 10.4 ccm N (26.5°, 760 mm). — 0.1291 g Sbst.: 7.3 ccm N (14.5°, 707 mm).

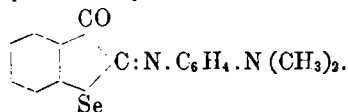
C₁₆H₁₆O₆N₂SSe₂ (512). Ber. C 36.75, H 3.07, N 5.36.
Gef. > 32.78, 33.16, > 4.29, 3.96, > 5.29, 5.43.

Der Schwefel wurde qualitativ durch die Nitroprussid-Reaktion nachgewiesen.

Nach den Analysenzahlen muß es zweifelhaft bleiben, ob hier wirklich die Base $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C.OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C.NH}_2 \\ \text{Se} \end{array} \right)_2 \text{H}_2\text{SO}_4$ in Form ihres schwefelsauren Salzes vorliegt. Es gelang aber nicht, ein reineres Präparat zu erhalten, und die freie Base, die aus der Lösung des schwefelsauren Salzes als zunächst farbloser, flockiger Niederschlag ausgefällt wird, der sich rasch dunkel färbt und äußerst unbeständig zu sein scheint, erwies sich als noch ungeeigneter zur Analyse. Das salzsaure Salz ist dem schwefelsauren sehr ähnlich, das überchlorsaure Salz krystallisiert in Nadeln und ist leicht löslich in Wasser. Eisenchlorid wirkt in der wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes nicht oxydierend, sondern bildet ein krystallinisches Eisendoppelsalz. Es gelang auf keine Weise, aus dem Reduktionsprodukt durch Oxydation das Chinon zu erhalten.

¹⁾ siehe die Dissertation. ²⁾ B. 41, 235 [1908].

Darstellung des Chinons aus dem Selenonaphthenchinon-
p-dimethylamido-2-anil,



Zur Darstellung des Anils löst man molekulare Mengen von 3-Oxy-selenonaphthen und *p*-Nitroso-dimethylanilin für sich in wenig Alkohol, gießt die abgekühlten Lösungen zusammen und tropft unter Eiskühlung und Rühren das Doppelte der (auf Naphthen) berechneten Menge wäßriger normaler Natronlauge langsam hinzu. Die Reaktion beginnt nach den ersten Tropfen Natronlauge, und das gebildete Anil scheidet sich als metallisch glänzender, dunkelgrüner Niederschlag aus. Nach eintägigem Stehen im Eisschrank saugt man das gebildete Anil ab, dessen Menge ca. 70 % der theoretischen beträgt. Anscheinend findet noch eine Nebenreaktion statt, da es auch unter verschiedenlichster Abänderung der Versuchsbedingungen nicht gelang, eine bessere Ansbeute zu erzielen, und aus den eingeengten Mutterlauge neben etwas krystallisiertem »Selenindigo« nur stark verschmierte Substanzen, wahrscheinlich Oxydationsprodukte, isoliert werden konnten.

Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig, schwer in kaltem, leichter in warmem Benzol, Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff. Aus letzterem krystallisiert sie in schönen, grünen, metallisch glänzenden Prismen vom Schmp. 166—167°, während das Pulver und die Lösungen intensiv rot gefärbt sind.

0.1358 g Sbst.: 0.2894 g CO₂, 0.0489 g H₂O. — 0.1643 g Sbst.: 0.3525 g CO₂). — 0.1332 g Sbst.: 10.3 ccm N (21°, 719 mm).

C₁₆H₁₄O₂N₂Se (329). Ber. C 58.31, H 4.28, N 8.51.

Gef. » 58.12, 58.51, » 4.82, » 8.49.

Gegen Mineralsäuren ist die Verbindung sehr empfindlich. Dagegen gelingt es, durch Zusatz von absolut-ätherischer Salzsäure zu der Lösung in Chloroform ein krystallisiertes, braunes Salz zu erhalten, das aber an der Luft sofort unter Zersetzung zerfließt. Konzentrierte Schwefelsäure löst unter Zersetzung mit dunkelroter Farbe.

In ganz derselben Weise entsteht das Selenonaphthenchinon-2-anil aus Oxy-naphthen und Nitrosobenzol. Die Verbindung krystallisiert aus Benzin, Sdp. 90—100°, in orangefarbenen Nadeln, bisweilen auch in großen, etwas dunkler gefärbten Blättchen. Beide schmelzen bei 145—146°. Sie ist sehr leicht löslich in Benzol, Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff.

0.2056 g Sbst.: 0.4434 g CO₂, 0.0605 g H₂O. — 0.1241 g Sbst.: 5.3 ccm N (15.5°, 766 mm).

C₁₄H₉O₂NSe (286). Ber. C 58.68, H 3.16, N 4.89.

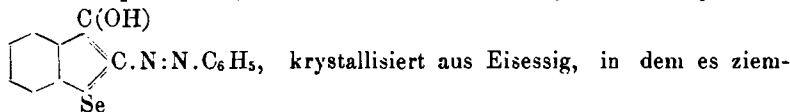
Gef. » 58.82, » 3.29, » 5.09.

¹⁾ Die Wasserstoffbestimmung verunglückte.

Aus den Mutterlaugen krystallisiert in sehr geringer Menge ein noch nicht näher untersuchter Körper in granatroten Prismen, die denselben Schmp. 145—146° haben. Der Mischschmelzpunkt der beiden liegt indessen ca. 20° tiefer, so daß die Verbindungen nicht identisch sind.

In beiden Anilen wird der Aminrest durch kurzes Kochen in eisessigsaurer Lösung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin glatt durch dieses verdrängt, und die entstehende Verbindung erwies sich als identisch mit dem aus Diazobenzolchlorid und 3-Oxy-selenonaphthen gebildeten Azokörper.

Das in bekannter Weise durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf das Naphthen dargestellte 2-Azobenzol-3-oxy-selenonaphthen



lich leicht löslich ist, in orangeroten Nadeln vom Schmp. 207—208°.

0.1390 g Sbst.: 0.2830 g CO₂, 0.0430 g H₂O. — 0.1329 g Sbst.: 11.6 ccm N (19.5°, 716.5 mm). — 0.1276 g Sbst.: 10.7 ccm N (15.5°, 716 mm).

C₁₄H₁₀ON₂Se (301). Ber. C 55.78, H 3.34, N 9.30.

Gef. » 55.58, » 3.44, » 9.65, 9.36.

Natroulauge löst unverändert mit roter Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure und mit Chlorwasserstoff gesättigter Eisessig färben die gelbe essigsaurer Lösung intensiv rot; durch Eingießen in Wasser wird die unveränderte Verbindung wieder ausgefällt. Rauchende Schwefelsäure löst mit roter Farbe unter Bildung einer wasserlöslichen gelben Sulfosäure, deren Salze rot gefärbt sind.

Ebenso wie durch Phenylhydrazin wird in beiden Anilen der Aminrest durch Kochen der essigsaurer Lösung mit Hydroxylamin-chlorhydrat und einem Überschuß von geschmolzenem Kaliumacetat verdrängt und das früher beschriebene 2-Nitroso-3-oxy-selenonaphthen erhalten. Auch die Methyl- und Benzoylderivate beider Verbindungen erwiesen sich identisch. Das aus dem *p*-Dimethylamino-2-anil abgespaltene *p*-Amino-dimethylanilin konnte in der Mutterlauge durch die Bildung von Methylenblau nachgewiesen werden.

Zur Darstellung des Chinons erwies sich nur das *p*-Dimethylamino-2-anil geeignet, da das einfache Anil (abgesehen von der schwereren Zugänglichkeit des Nitrosobenzols) von Mineralsäuren erst in der Wärme aufgespalten wird, wobei das sehr empfindliche Chinon größtenteils verharzt.

Bei genauer Innehaltung der im Folgenden beschriebenen Arbeitsweise erhält man das Chinon in guter Ausbeute und absolut rein.

In einen großen Rundkolben gibt man 200 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.12) und 200 g Eis, sowie ca. 400 ccm Äther und trägt allmählich in möglichst kleinen Portionen 2.5 g fein gepulvertes, am besten aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiertes¹⁾ *p*-Dimethylamino-2-anil unter Eiskühlung und Schütteln ein, indem man darauf achtet, daß letzteres nicht zusammenbackt, sondern vollständig in Lösung geht. Dann trennt man die ätherische von der wäßrigen Lösung, gibt letztere in den Kolben zurück und trägt nach Zufügung von 400 ccm frischem Äther abermals 2.5 g fein gepulvertes Anil ein und wiederholt die Operation noch zweimal. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt und dann kurze Zeit mit geschmolzenem Chlorcalcium und etwas Tierkohle gekocht. Das Filtrat hinterläßt nach dem Abdestillieren des Äthers das Chinon in roten Nadeln, die indessen durch geringe Mengen einer gelben Substanz — durch Aufspaltung des Chinons entstandene Diseleno-di-*o*-benzoylameisensäure — verunreinigt sind. Zur Trennung löst man den ganzen Rückstand in ca. 750 ccm Benzin (Sdp. 90–100°), die den größten Teil der Säure — 0.3 g — ungelöst läßt. Das Filtrat scheidet nach dem Abkühlen nach einiger Zeit noch Spuren derselben Verbindung aus, von denen abermals abfiltriert wird. Nach dem Einengen auf ca. 250 ccm krystallisiert das Chinon beim langsamen Erkalten in prächtigen, roten, glasglänzenden Nadeln aus. Die Menge beträgt 4.5 g, also 70% der theoretischen. Beim Einengen der von mehreren Versuchen vereinigten Mutterlaugen scheiden sich zu kugligen Aggregaten verwachsene orangegelbe Nadeln aus, die denselben Schmelzpunkt wie das Chinon zeigen und bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzin in die roten Nadeln übergehen. Möglicherweise liegt hier ein Dimorphismus vor, doch schied sich die orangegelbe Form stets nur aus den Mutterlaugen aus. Aus der wäßrigen Lösung konnte das *p*-Amino-dimethylanilin in sehr reiner Form isoliert werden.

Das Selenonaphthen-chinon [Formel 1²⁾] sublimiert unzer setzt von ca. 100° an in langen glänzenden, ganz luftbeständigen, roten Nadeln und schmilzt bei 102–103°. Es löst sich leicht ohne Zersetzung in wasserfreien Lösungsmitteln, wie Äther, Benzol, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer in kaltem, leichter in warmem Benzin, Sdp. 90–100°. Im Gegensatz zu den intensiv rot gefärbten Kristallen ist die Farbe der Lösungen rotgelb.

0.1236 g Sbst.: 0.2055 g CO₂, 0.0222 g H₂O. — 0.1361 g Sbst.: 0.2275 g CO₂, 0.0270 g H₂O.

0.1207 g Sbst.: in 41.3 g Eisessig 0.03° Siedepunktserhöhung.

0.2032 » » » 41.3 » » 0.05° »

0.2958 » » » 41.3 » » 0.075° »

C₈H₄O₂Se (211). Ber. C 45.50, H 1.91, M 211.

Gef. » 45.35, 45.59, » 2.03, 2.22, » 246, 248, 241.

¹⁾ Das aus Alkohol krystallisierte Anil enthält stets Spuren von Selenindigo, die beim Ausäthern eine lästige Schaumbildung bewirken.

²⁾ Die Ziffern beziehen sich auf die in der Tabelle entsprechend bezeichneten Formeln.

Das Chinon gibt mit thiophen-haltigem Benzol und konzentrierter Schwefelsäure die Indophenin-Reaktion mit etwas violetterer Nuance als das Isatin. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe, die allmählich unter Zersetzung in grün übergeht.

Einwirkung von Wasser und Alkalien auf das Chinon.
Chinonsäure (*o*-Di-seleno-benzoyl-ameisensäure) (Formel II).

Das Chinon ist äußerst empfindlich gegen die verschiedensten Reagenzien. In wäßriger Lösung, z. B. in verdünnter Essigsäure wird es bereits aufgespalten. Wäßrige Ätzalkalien wirken schon in starker Verdünnung sehr energisch unter weitergehender Zersetzung auf das Chinon ein. Zur Milderung der Reaktion bei der Darstellung der Chinonsäure wird es daher zweckmäßig in Äther gelöst und mit eiskalter, sehr verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt. Die gelbe alkalische Lösung wird dann von der ätherischen getrennt, mit frischem Äther überschichtet und unter Eiskühlung mit Salzsäure angesäuert. Beim Einengen der gelben ätherischen Lösung bleibt die Säure als gelbes, krystallinisches Pulver zurück. Sie ist sehr leicht löslich in Äther, Aceton, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Benzol, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff, schwer in kaltem, leichter in heißem Chloroform. Aus letzterem umkrystallisiert bilden sich mikroskopische, orangefarbene, glänzende Prismen, die keinen einheitlichen Schmelzpunkt zeigen, da sie sich schon von 100° an verändern.

Sie zersetzen sich, je nachdem sie langsam oder sehr rasch erhitzt werden, schon gegen 200° oder erst bei ca. 285°.

Die Säure ist außerordentlich empfindlich und wird, wie die folgenden Analysen zeigen, die mit verschiedentlich oft aus Chloroform umkrystallisierten Präparaten ausgeführt sind, schon in Chloroform etwas zersetzt. Trotzdem kann der Entstehung und dem Verhalten nach kein Zweifel an der Richtigkeit der angenommenen Konstitution herrschen.

0.1017 g Sbst.: 0.1613 g CO₂, 0.0291 g H₂O. — 0.1016 g Sbst.: 0.1586 g CO₂, 0.0255 g H₂O. — 0.1177 g Sbst.: 0.1750 g CO₂, 0.0241 g H₂O. — 0.2074 g Sbst.: 0.3142 g CO₂, 0.0222 g H₂O. — 0.1244 g Sbst.: 0.1807 g CO₂, 0.0336 g H₂O.

C₁₆H₁₀O₆Se₂ (456).

Ber. C 42.10,

H 2.19.

Gef. » 43.26, 42.58, 40.55, 41.32, 39.62, » 3.2, 2.78, 2.29, 1.19, 3.02.

Die Salze der Säure wurden nur in gallertartigem Zustand erhalten und daher nicht näher untersucht. Die Rückverwandlung in das Chinon gelang auf keine Weise.

Die in üblicher Weise durch Einleiten von Salzsäuregas in die methyl- und äthylalkoholische Lösung der Säure erhaltenen Ester er-

wiesen sich identisch mit den Einwirkungsprodukten von den entsprechenden Alkoholen auf das Chinon.

Chinon und Alkohole (Formel III).

Das Chinon löst sich leicht mit rotgelber Farbe in primären aliphatischen Alkoholen; nach kurzem Erwärmen wird die Lösung hellgelb, und nach ca. halbstündigem Kochen ist die Umwandlung in den entsprechenden Ester der Chinonsäure quantitativ beendet. Der schwer lösliche Methyl ester scheidet sich schon während des Kochens aus, die höheren Homologen krystallisieren erst beim Erkalten bezw. Einengen der Lösung aus.

Der Methyl ester ist sehr leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Benzin, Sdp. 90—100°, und Methylalkohol. Aus letzterem krystallisiert er in glänzenden, gelben Blättchen vom Schmp. 157—158°.

0.1935 g Sbst.: 0.3143 g CO₂, 0.0537 g H₂O. — 0.2015 g Sbst.: 0.3316 g CO₂, 0.0620 g H₂O. — 0.1208 g Sbst.: 0.1960 g CO₂, 0.0341 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₆Se₂ (484). Ber. C 44.58, H 2.91.
Gef. » 44.39, 44.88, 44.25, » 3.82, 3.44, 3.15.

Der Ester wird durch kurzes Erwärmen mit 10-proz. Alkalilauge zur Chinonsäure verseift, die durch Veresterung mit Methylalkohol und Salzsäure in den Ester zurückverwandelt wurde.

Beide Ester erwiesen sich identisch mit dem aus der Chinonsäure (die direkt aus dem Chinon erhalten war) mittels Methylalkohol und Salzsäure dargestellten Ester.

Der Äthylester ist schwer löslich in Benzin, Sdp. 90—100°, leichter in Alkohol und krystallisiert daraus in gelben Nadeln vom Schmp. 125—126°.

0.2342 g Sbst.: 0.3987 g CO₂, 0.0755 g H₂O.

C₂₀H₁₈O₆Se₂ (512). Ber. C 46.84, H 3.54.
Gef. » 46.43, » 3.60.

Der Propylester ist leicht löslich in Benzin, Sdp. 90—100°, etwas schwerer in solchem vom Sdp. 60—70°, aus dem er sich in derben, glänzenden, bei 111—112° schmelzenden Krystallen abscheidet.

0.1174 g Sbst.: 0.2112 g CO₂, 0.0463 g H₂O.

C₂₂H₂₂O₆Se₂ (540). Ber. C 48.85, H 4.10.
Gef. » 49.10, » 4.41.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin sowohl auf das Chinon wie auf die Ester der Chinonsäure ergab unter den verschiedensten Bedingungen ein Gemisch von schwer trennbaren und daher nicht rein zu erhaltenden Verbindungen. Beim Methyl ester konnte eine bei 72—73° schmelzende, aus Benzin, Sdp. 90—100°, in gelben, glänzenden, mikroskopischen Prismen krystallisierende Verbindung in sehr geringer Menge isoliert werden, deren Analyse aber keine gut stimmende Werte gab, so daß es zweifelhaft bleiben muß, ob sie das gesuchte Hydrason war.

Einwirkung von *o*-Diaminen auf das Chinon und die Ester der Chinonsäure (Formel IV).

Im Gegensatz zum Thionaphthenchinon¹⁾ reagiert das Selenonaphthenchinon schon in der Kälte mit *o*-Diaminen. Mischt man molekulare Mengen Chinon und *o*-Phenylendiamin in kalter absolut-ätherischer Lösung mit einander, so scheidet sich schon in der Kälte ein Niederschlag orangegelber, mikroskopischer Nadelchen ab; diese sind, wie Analyse und Verhalten zeigen, das Phenazin nicht des Chinons, sondern der Chinonsäure. Die Ausbeute beträgt etwa 80% der theoretischen und wird durch Erwärmen oder Zusatz eines Kondensationsmittels nicht merklich beeinflußt. Anstatt Äther kann man auch Eisessig nehmen, doch ist die Ausbeute dann nicht so gut. Das Diphenazin ist fast unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Nur Anilin löst in der Wärme, aber anscheinend nicht unverändert, da sich beim Erkalten nichts wieder ausscheidet. Zur Analyse wurde daher ein mit Eisessig, Xylol und absolutem Alkohol ausgekochtes Präparat benutzt, das auf dem Bloc Maquenne bei 320—325° schmolz.

0.1156 g Sbst.: 0.2411 g CO₂, 0.0374 g H₂O. — 0.1136 g Sbst.: 0.2349 g CO₂, 0.0386 g H₂O. — 0.1276 g Sbst.: 10.9 ccm N (20.5°, 722 mm). — 0.1292 g Sbst.: 10.9 ccm N (18°, 716 mm).

C₂₃H₁₈O₂N₄Se₂ (600). Ber. C 56.00, H 3.02, N 9.34.
Gef. » 56.88, 56.45, » 3.62, 3.80, » 9.45, 9.32.

Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte unverändert mit gelbroter Farbe, beim Erwärmen unter Zersetzung. In Soda ist die Verbindung auch in der Wärme unlöslich, leicht dagegen in kalter 10-prozentiger Kalilauge mit gelber Farbe. Konzentrierte Kalilauge fällt das Kaliumsalz als gelben krystallinischen Niederschlag, der sich auf Zusatz von Wasser wieder löst und durch Mineralsäure in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandelt wird. Hieraus ergibt sich mit Sicherheit, daß die Verbindung nicht des Phenazin des Chinons, sondern das Diphenazin der Chinonsäure ist.

Schüttelt man die alkalischen Lösungen mit Dimethylsulfat oder Benzoylchlorid, so entstehen gelbe, krystallinische Niederschläge. Die Methylverbindung wurde etwas genauer untersucht, doch gab die Analyse, da kein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden konnte — nur Nitrobenzol löst einigermaßen, aber anscheinend nicht ohne Zersetzung — keine eindeutigen Werte. Aus den ätherischen bzw. Eisessig-Mutterlaugen des Phenazins konnte keine einheitliche Verbindung isoliert werden.

In gleicher Weise wie das *o*-Phenylendiamin reagiert das 1.2-Naphthylendiamin mit dem Chinon in kalter ätherischer Lösung unter Bildung des Di-naphthazins in ungefähr 90% der theoretischen

¹⁾ Friedländer und Mitarbeiter, B. 41, 237 [1908].

Menge. Die Verbindung bildet ebenfalls ein orangefarbenes Krystallpulver und konnte wie das Phenazin mangels eines geeigneten Lösungsmittels nur doch Auskochen mit Xylol und Eisessig gereinigt werden. Sie schmilzt auf dem Bloc Maquenne anscheinend ohne Zersetzung nach vorherigem Sintern bei 352—355°.

0.1545 g Sbst.: 0.3538 g CO₂, 0.0463 g H₂O. — 0.1522 g Sbst.: 10.3 ccm N (16°, 757 mm).

C₂₆H₂₂O₂N₄Se₂ (700). Ber. C 61.75, H 3.14, N 8.00.
Gef. » 62.45, » 3.35, » 7.95.

Die Verbindung ist leicht und unverändert löslich in kalter alkoholischer Kalilauge, beim Erwärmen mit konzentrierter wäßriger tritt Verharzung ein.

Die Chinonsäureester reagieren mit *o*-Diaminen in essigsaurer Lösung erst auf Zusatz von etwas konzentrierter Salzsäure und beim Erwärmen. Das Kondensationsprodukt des Methylesters mit *o*-Phenylendiamin bildet einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, nur sehr schwer löslich in Nitrobenzol ist und sich daraus als gelbes Krystallpulver abscheidet. Es färbt sich von ca. 330° an dunkel und schmilzt unter Zersetzung zwischen 350° und 360°. Die Verbindung ist der Analyse und dem Verhalten nach das salzsaure Salz des schon beschriebenen Diphenazins.

0.2058 g Sbst.: 0.3762 g CO₂, 0.0516 g H₂O. — 0.4790 g Sbst.: 0.2009 g AgCl.

C₂₈H₁₈O₂N₄Se₂·2HCl (673). Ber. C 49.95, H 2.67, Cl 10.82.
Gef. » 49.86, » 2.80, » 10.37.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe unter Salzsäureentwicklung. Kocht man die Verbindung mit Natriumacetat-Lösung, so erhält man einen gelben, krystallinischen, bei 320—325° schmelzenden Körper, dessen Analyse folgende Zahlen gab:

0.1497 g Sbst.: 0.3080 g CO₂, 0.0414 g H₂O. — 0.1474 g Sbst.: 11.8 ccm N 18°, 766 mm).

C₂₈H₁₈O₂N₄Se₂ (600). Ber. C 56.00, H 3.02, N 9.34.
Gef. » 56.11, » 3.09, » 9.46.

Die Verbindung erwies sich in jeder Beziehung identisch mit dem Diphenazin aus Chinon und *o*-Phenylendiamin, und auch der Mischschmelzpunkt beider Verbindungen, der allerdings auf dem Maquenneschen Block genommen werden mußte, zeigte keine Depression.

Mit 1.2-Naphthylendiamin reagiert der Methylester genau ebenso. Da das entstandene salzsaure Salz fast unlöslich in Nitrobenzol ist und außerdem sehr leicht Salzsäure abspaltet, so wurde es durch Kochen mit Kaliumacetat-

Lösung in die freie Verbindung übergeführt und diese, die ebenfalls äußerst schwer löslich in Nitrobenzol ist, durch Auskochen mit Eisessig und Xylol gereinigt. Der so erhaltene, orangegelbe, krystallinische Körper ist nach Analyse und Verhalten das schon beschriebene Dinaphthazin. Auch hier zeigte der Mischschmelzpunkt keine Depression.

0.1533 g Subst.: 0.3461 g CO₂, 0.0470 g H₂O. — 0.1537 g Subst.: 10.5 ccm N (17°, 755 mm).

C₃₆H₂₂O₂N₄Se₂ (700). Ber. C 61.75, H 3.14, N 8.00.

Gef. » 61.57, » 3.43, » 7.99.

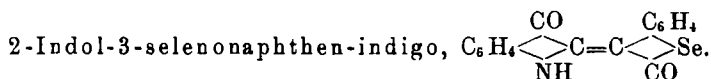
Ferner wurde noch die Einwirkung von primären aromatischen Aminen, insbesondere von Anilin und *p*-Amino-dimethylanilin, auf das Chinon untersucht. Die Verbindungen reagieren beim Kochen in ätherischer Lösung leicht unter Bildung schön krystallisierter Körper von absolut scharfem Schmelzpunkt mit einander. Chinon + Anilin: Aus Benzol gelbe, glänzende Prismen vom Schmp. 218—219°.

Chinon + *p*-Amino-dimethylanilin: Aus Xylol granatrote, glänzende Prismen vom Schmp. 226° unter Zersetzung.

Da indessen eine größere Anzahl von Analysen keinen sicheren Aufschluß erbrachte, ob hier die erwarteten 3-Anile des Chinons vorliegen, so muß die Aufklärung ihrer Konstitution noch näherer Untersuchung vorbehalten bleiben¹⁾.

Indigoide selenhaltige Farbstoffe.

Die Kondensationsprodukte des Selenonaphthenchinons mit Indoxyl, 3-Oxy-thionaphthen und 3-Oxy-selenonaphthen wurden durch Kochen molekularer Mengen der Komponenten in eisessigsaurer Lösung unter Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure dargestellt, wobei sich die Farbstoffe als Krystallbrei dunkler Nadeln abscheiden.



Aus Indoxyl²⁾ und Chinon. Der Farbstoff ist leicht löslich in Xylol, schwer in Benzol und krystallisiert daraus in kleinen, blauschwarzen Prismen vom Schmp. 241—242°.

¹⁾ Auch das noch nicht dargestellte Kondensationsprodukt von Thionaphthenchinon und *p*-Amino-dimethylanilin — aus Benzol rote, mikroskopische Prismen vom Schmp. 205—206° unter Zersetzung, sehr ähnlich der entsprechenden Selenverbindung — gab bei der Analyse keine eindeutigen Zahlen.

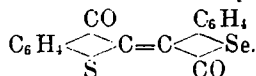
²⁾ Darstellung nach D. R.-P. Nr. 113240, Friedländer V, 940. Inzwischen ist von Friedländer (B. 47, 1923 Anm. [1914]) eine viel bequemere Darstellungsmethode angegeben worden.

0.1608 g Sbst.: 0.3521 g CO₂, 0.0446 g H₂O. — 0.1583 g Sbst.: 0.3424 g CO₂, 0.0368 g H₂O.

C₁₆H₉O₂NSe (326). Ber. C 58.90, H 2.73.
Gef. » 59.72, 59.00, » 3.10, 2.60.

Chloroform löst den Farbstoff schwer mit rotvioletter Farbe und intensiv blauer Fluorescenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst unverändert mit tief grüner Farbe, ebenso Chlorsulfonsäure, die bei letzterer rasch in violett übergeht. Rauchende Schwefelsäure löst mit intensiv violetter Farbe unter Bildung einer roten, wasserlöslichen Sulfosäure.

2-Thionaphthen-3-selenonaphthen-indigo,



Aus 3-Oxy-thionaphthen und Chinon. Der Farbstoff krystallisiert aus Benzol, in dem er ziemlich leicht löslich ist, in feinen, dunkelrotbraunen, bei 196—197° schmelzenden Nadeln.

0.1023 g Sbst.: 0.2113 g CO₂, 0.0242 g H₂O.
C₁₆H₈O₂SSe (343). Ber. C 55.94, H 2.34.
Gef. » 56.32, » 2.64.

Chloroform löst den Farbstoff sehr schwer mit intensiv rotvioletter Farbe ohne Fluorescenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte ziemlich schwer, leichter beim Erwärmen unverändert mit grüner Farbe, rauchende Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe unter Zersetzung, Chlorsulfonsäure mit gelbbrauner Farbe ebenfalls unter Zersetzung.

2.3-Bis-selenonaphthen-indigo, C₆H₄ $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Se} \end{array} = \text{C} = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array} \text{Se}.$

Aus 3-Oxy-selenonaphthen und Chinon. Der Farbstoff ist leicht löslich in Benzol, schwerer in Benzin vom Sdp. 120—130° und krystallisiert aus letzterem in rotbraunen, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 186—187°.

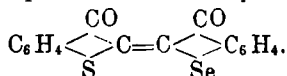
0.0902 g Sbst.: 0.1616 g CO₂, 0.0160 g H₂O. — 0.1291 g Sbst.: 0.2300 g CO₂, 0.0268 g H₂O.

C₁₆H₈O₂Se₂ (390). Ber. C 49.05, H 2.06.
Gef. » 48.86, 48.59, » 1.97, 2.34.

Chloroform löst den Farbstoff mit violetter Farbe und blauer Fluorescenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst unverändert mit grüner Farbe, ebenso Chlorsulfonsäure und rauchende Schwefelsäure, die letzteren anscheinend unter Zersetzung. Alle drei Farbstoffe subli-

mieren unzerst. Als letzte der acht möglichen Selen- bzw. Selen-Stickstoff und Selen-Schwefel enthaltenden Kombinationen des Indigos wurde der Farbstoff aus 3-Oxy-selenonaphthen und 2-Dibrom-3-ketodihydro-thionaphthenchinon¹⁾ dargestellt.

2-Selenonaphthen-2-thionaphthen-indigo,



Man erhält ihn durch Kochen molekularer Mengen der Komponenten in Eisessig unter Zusatz von geschmolzenem Kaliumacetat. Der Farbstoff ist sehr schwer löslich in Benzol, leichter in Xylol, aus dem er in dunkelroten Nadeln krystallisiert, die von ca. 315° an sublimieren und, auf erhitztes Metall gebracht, gegen 350° schmelzen.

0.1326 g Sbst.: 0.2748 g CO₂, 0.0366 g H₂O.

C₁₆H₈O₉SSe (343). Ber. C 55.94, H 2.34.

Gef. » 56.52, » 3.1.0

Chloroform löst den Farbstoff sehr schwer mit violetter Farbe und blauer Fluorescenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst unverändert mit bläulich grüner Farbe, Chlorsulfonsäure mit gelbgrüner Farbe. Von rauchender Schwefelsäure wird er mit prachtvoll blauer Farbe unter Bildung einer wasserlöslichen, carminroten Sulfosäure gelöst.

Alle Farbstoffe lassen sich in alkalischer Lösung leicht durch Hydrosulfit verküpen; aus der gelben Lösung werden sie unverändert durch Luft, schneller durch Ferricyankalium wieder ausgeschieden.

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

329. H. Simonis und P. Remmert: Über einige fett-aromatische Glykole.

(Eingegangen am 10. Juli 1914.)

Vorliegende Arbeit behandelt einen Körpertypus von zweiwertigen sekundär-tertiären Carbinolen der Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH(OH).R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C(OH)R}_2 \end{array}$, der durch kräftige Einwirkung von Grignardschem Reagens auf die Phthalaldehydsäuren erhalten wird. Die Verstärkung bestand einerseits in der Verwendung eines großen Überschusses von Grignardschem Reagens und andererseits in der Anwendung von Anisol

¹⁾ Darstellung nach Friedländer, B. 41, 233 [1908].