

und deren Darstellung schon früher beschrieben wurde, ist unlöslich in Äther, ziemlich leicht löslich in Eisessig und Xylol, von denen sie aber beim Kochen verschmiert wird, schwerer in Benzol. Aus letzterem krystallisiert sie in perlmutterglänzenden, bei 235° schmelzenden Blättchen. In kalter, verdünnter Soda ist sie unlöslich und wird durch Schütteln mit konzentrierter Salzsäure nicht verändert.

Sie erwies sich halogenfrei.

0.1562 g Sbst.: 0.2545 g CO<sub>2</sub>, 0.0272 g H<sub>2</sub>O. — 0.1711 g Sbst.: 0.2804 g CO<sub>2</sub>, 0.0359 g H<sub>2</sub>O. — 0.1336 g Sbst.: 5.3 ccm N (15.5°, 766 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>ONSe (210). Ber. C 45.71, H 2.38, N 6.66.  
Gef. » 44.44, 44.67, » 1.94, 2.33, » 6.59.

10-proz. Kalilauge löst beim Erwärmen unter Ammoniakentwicklung, während aus der Lösung, in der Cyankalium nachweisbar ist, durch Salzsäure eine farblose Säure ausgefällt wird, die aber nicht die Di-selenosalicylsäure zu sein scheint.

Mangels genügender experimenteller Daten erscheint es uns verfrüht, eine Formel für die Verbindung aufzustellen, und es wird noch weiterer Untersuchungen, die durch die große Empfindlichkeit des Körpers gegen Lösungsmittel sehr erschwert sind, bedürfen, um seine Konstitution aufzuklären.

Charlottenburg, Techn.-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

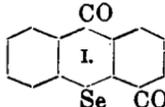
### 358. R. Lesser und R. Weiß:

#### Über Selenoxanthon und Selenoxanthon-carbonsäure.

#### Über selenhaltige aromatische Verbindungen. V.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 28. Juli 1914.)

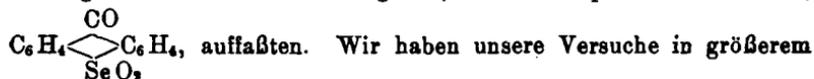
In unserer letzten Mitteilung<sup>2)</sup> hatten wir zwei Einwirkungsprodukte von konzentrierter Schwefelsäure auf die Diphenylselenid-di-o-carbonsäure (Formel II) beschrieben, nämlich die Selenoxanthon-

carbonsäure,  , und eine neutrale, bei 318° unt. Zers. schmelzende Verbindung, die wir unter Vorbehalt, da die Analysen

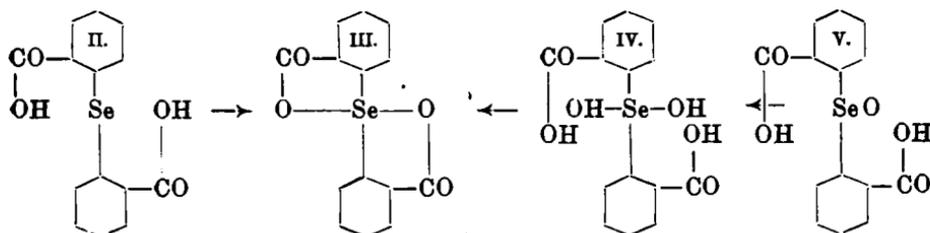
<sup>1)</sup> Siehe die voranstehende Mitteilung von R. Lesser und A. Schöller.

<sup>2)</sup> B. 46, 2640 [1913].

keine gut stimmenden Werte ergaben, als Benzophenon-selenon,

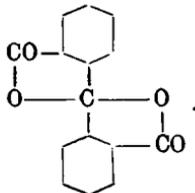


Maßstab wiederholt und sind dabei zu dem überraschenden Ergebnis gekommen, daß die neutrale Verbindung nicht das erwartete Selenon, sondern ein Dilacton (Formel III), d. h. das innere Anhydrid einer hypothetischen Diphenyl-dioxy-selenid-di-*o*-carbonsäure (Formel IV) bzw. Diphenyl-selenoxyd-di-*o*-carbonsäure (Formel V) ist<sup>1)</sup>.



Die Schwefelsäure wirkt also in diesem Falle und zwar hauptsächlich bei höherer Temperatur nicht kondensierend, sondern oxydierend, was durch die reichliche Entwicklung von schwelliger Säure und den Umstand, daß die Selenidsäure mit Kaliumpermanganat<sup>2)</sup> ebenfalls fast quantitativ das Dilacton liefert, bewiesen wird. Entscheidend für die Richtigkeit unserer Auffassung ist aber die Rückverwandlung des Dilactons in die Selenidsäure. Kocht man eine alkalische Lösung des Dilactons mit überschüssigem Zinkstaub, so erhält man im Filtrat nach dem Ansäuern mit einer Mineralsäure nur sehr reine Selenidsäure, während aus der nicht reduzierten alkalischen Lösung eine Mineralsäure wieder das Dilacton ausfällt; da letzteres in Alkali löslich ist, so muß es in der alkalischen Lösung in Form des Salzes

<sup>1)</sup> Es würde also dem inneren Anhydrid der Benzophenon-dicarbonsäure entsprechen:



Graebe und Juillard, A. 242, 246 [1887].

<sup>2)</sup> loc. cit.

der hypothetischen, in freiem Zustand nicht existenzfähigen Dioxy-selenid- oder Selenoxydsäure vorhanden sein. Auch die Analysen befinden sich in guter Übereinstimmung mit dieser Auffassung. Wir haben nun versucht, das Benzophenon-selenon über das Selenoxanthon darzustellen. Man erhält das Selenoxanthon, wenn man die Selenoxanthoncarbonsäure, die, wie sich herausgestellt hat, das Hauptprodukt der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf die Selenidsäure bei niedriger Temperatur (45—50°) ist, mit Ätzkalk destilliert, oder bequemer durch Kondensation der Diphenylselenid-*o*-carbonsäure,



die aus Selenophenol und diazotierter Anthranilsäure entsteht, mittels konzentrierter Schwefelsäure.

Das Selenoxanthon,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown \\ \text{Se} \end{matrix} C_6H_4$ , VII., ist eine dem Thioxanthon

sehr ähnliche, in gelblichen Nadeln vom Schmp. 191—192° krystallisierende Verbindung. Gänzlich abweichend ist aber sein Verhalten gegen Oxydationsmittel. Während das Thioxanthon hierbei glatt das Benzophenon-sulfon liefert, wirken Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 und Kaliumpermanganat auf das Selenoxanthon überhaupt nicht ein. Mit Chromsäure, und zwar auch überschüssiger, in Eisessig entsteht ebenfalls nicht das Selenon, sondern eine eigentümliche Additionsverbindung von 1 Mol. Chromsäure und 1 Mol. Selenoxanthon. Wie man die Verbindung formulieren soll, ob als komplexes Salz oder reines Additionsprodukt, möchten wir dahingestellt lassen. Es ist ein orangegelber, schön krystallisierter, an der Luft ganz beständiger Körper, abgesehen davon, daß er sich im Sonnenlicht anscheinend ohne sonstige Veränderung dunkel färbt. Er wird dagegen langsam durch Wasser, rasch durch Alkalien in Chromsäure und eine neue, bei 230—231° unter Zersetzung schmelzende farblose Verbindung gespalten. Diese neue Verbindung zeigt ein sehr merkwürdiges Verhalten; sie wird durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt unter Abgabe von 2 Mol. Wasser und in Lösung durch Wasserstoffsperoxyd quantitativ in das Selenoxanthon zurückverwandelt. Mit Rücksicht darauf, daß unsere bisherigen Analysen noch kein einwandfreies Bild des Reaktionsverlaufes geben, möchten wir die Diskussion über diese Verhältnisse bis zu unserer nächsten, in Bälde erscheinenden Mitteilung verschieben. Jedenfalls glauben wir schon auf Grund unserer

bisherigen Versuchsergebnisse sagen zu können, daß das Benzophenon-selenon nicht existenzfähig ist.

Da uns eine größere Menge der Selenoxanthon-carbonsäure zur Verfügung stand, so haben wir diese Gelegenheit benutzt, um eine Anzahl von Estern mit den Normalparaffinalkoholen, die sämtlich fest und schön krystallisiert sind, darzustellen und zu prüfen, ob und welche Schmelzpunkts-Regelmäßigkeiten sie zeigen.

Hierüber ist bisher eigentlich nur bekannt, daß die Schmelzpunkte der Methylester höher liegen, als die der Äthylester<sup>1)</sup>. Wie man aus der Tabelle auf S. 2514 ersieht, kann man, wie bei den normalen Fettsäuren<sup>2)</sup>, auch bei diesen Estern deutlich zwei Reihen, nämlich die mit einer geraden und die mit einer ungeraden Zahl von Kohlenstoffatomen unterscheiden. In der geraden Reihe sinken die Schmelzpunkte mit einer Ausnahme bis zum Cetylester, in der ungeraden Reihe sinken sie bis zum Heptylester, um von da an wieder regelmäßig zu steigen. Auch der Farbe nach unterscheiden sich beide Reihen deutlich, indem die Ester mit einer ungeraden Zahl von Kohlenstoffatomen durchschnittlich intensiver gelb gefärbt sind als die mit einer geraden Zahl von Kohlenstoffatomen, wenigstens bis zum Decylester. Eine eigenartige Stellung nimmt der Tetracyclester ein. Er ist im Gegensatz zu den ihm nächst stehenden Gliedern nur ganz schwach gelblich gefärbt, etwa wie der Methyl-, Äthyl- und Propylester und fällt mit einem Schmelzpunkt von 72.5—73.5° ebenfalls ganz aus seiner Reihe heraus. Wir haben den Tetracyclalkohol aus reinster Myristinsäure bzw. ihrem Methylester durch Reduktion mit metallischem Natrium nach Bouveault-Blanc dargestellt und konstatiert, daß die Eigenschaften unseres Präparates mit den in der Literatur angegebenen vollständig übereinstimmen. Da auch ein Zweifel, ob die Myristinsäure wirklich die normale Fettsäure mit 14 Kohlenstoffatomen ist, nach den wichtigen Untersuchungen von Krafft<sup>3)</sup> kaum erlaubt scheint, so muß man sich bis auf weiteres mit dieser Anomalie abfinden.

<sup>1)</sup> Z. B. H. Meyer: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 2. Aufl., S. 107 [1909]. Als zwei weitere Ausnahmen von dieser Regel führe ich die in der vorhergehenden Arbeit mit A. Schöller: »Über *o*-Selencyan-benzoesäure« beschriebenen Methylester der Chlor-selenophenol-*o*-carbonsäure und der *o*-Selencyan-benzoesäure an, die niedriger als die entsprechenden Äthylester schmelzen. Lesser.

<sup>2)</sup> v. Baeyer, B. 10, 1286 [1877]; Krafft, B. 11, 2220 [1878].

<sup>3)</sup> B. 15, 1706 [1882].

Ester der Selenoxanthon-carbonsäure mit  
normalen Paraffinalkoholen.

	Ungerade Reihe	Gerade Reihe
R. CH <sub>3</sub>	Ganz schwach gelblich Schmp. 180—181°	Ganz schwach gelblich Schmp. 162—163°
R. C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		
R. C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Schwach gelblich Schmp. 126—127°	
R. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		Ganz schwach gelblich Schmp. 116—117°
R. C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Gelblich Schmp. 73—74°	Ganz schwach gelblich Schmp. 82—83°
R. C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		
R. C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	Gelb Schmp. 70—71°	Ganz schwach gelblich Schmp. 74—75°
R. C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		
R. C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Gelb Schmp. 74.5—75.5°	Gelblich Schmp. 68—69°
R. C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		
R. C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	Gelblich Schmp. 75.5—76.5°	Gelblich Schmp. 66—67°
R. C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>		Ganz schwach gelblich Schmp. 72.5—73.5°
R. C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>		
R. C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>		
R. C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>		Gelb Schmp. 63—64°
R. C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>		Gelb Schmp. 83.5—84.5°
R. C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>		

### Experimenteller Teil.

Die als Ausgangsmaterial dienende Diphenylselenid-di-*o*-carbonsäure  $\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H})_2$  wurde ursprünglich nur als Nebenprodukt<sup>1)</sup> bei der Darstellung der Diselenidsäure ( $\text{Se}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ ) — Di-selenosalicylsäure — gewonnen, als wir indessen größere Mengen für unsere Versuche benötigten, vorteilhaft durch Einwirkung von *o*-Jodbenzoesäure<sup>2)</sup> auf das Natriumsalz der reduzierten Di-selenosalicylsäure dargestellt<sup>3)</sup>.

Man löst 16 g Di-selenosalicylsäure mit 12 g Natriumhydroxyd in ca. 150—200 ccm Wasser und trägt, indem man die Lösung in gelindem Sieden erhält, im Verlauf von mehreren Stunden 16 g Zinkstaub ein. Dann filtriert man direkt in eine konzentrierte Lösung von 20 g *o*-Jodbenzoesäure mit der berechneten Menge Soda hinein und erhitzt das Gemisch unter Zusatz von etwas Kupferpulver im Autoklaven 5—6 Stunden auf 180—190°. Nach dem Filtrieren wird die zum Sieden erhitzte und eventuell mit Tierkohle be-

<sup>1)</sup> B. 45, 1837 [1912]; 46, 2646 [1913].

<sup>2)</sup> *o*-Chlorbenzoesäure setzt sich nicht bzw. sehr träge mit der reduzierten Diselenidsäure um.

<sup>3)</sup> Das Verfahren entspricht dem von Fr. Mayer für die Darstellung der Diphenylsulfid-di-*o*-carbonsäure angegebenen. B. 43, 588 [1910].

handelte Lösung mit Salzsäure angesäuert und die Diphenylselenid-di-*o*-carbonsäure als krystallisierter schwach gefärbter Niederschlag ausgefällt, der durch Krystallisation aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle völlig gereinigt wird, für die meisten Zwecke aber auch ohne weiteres verwendet werden kann. Die Ausbeute an Rohsäure, die gewöhnlich schon einen Schmelzpunkt von 231—232° (anstatt 234—235°) zeigt, beträgt 22—23 g, also ca. 85% der Theorie.

Je nachdem man die Kondensation der Säure mit konzentrierter Schwefelsäure bei niedriger oder höherer Temperatur vornimmt, wird mehr von der Selenoxanthon-carbonsäure oder dem Dilacton erhalten.

Erhitzt man z. B. 10 g der fein verriebenen Säure mit 100 g konzentrierter Schwefelsäure ca. 4—5 Stunden unter häufigem Umschütteln im Wasserbad auf 45—50°, so erhält man durchschnittlich 6—7 g Säure und 1—2 g Dilacton (Rohprodukte).

Zur Aufarbeitung gießt man die schwefelsaure Lösung in 1¼—1½ l Eiswasser, saugt nach kurzem Stehen den schwach gelblich gefärbten Niederschlag ab und schüttelt ihn bezw. verreibt ihn behufs feiner Verteilung mit so viel verdünnter Sodalösung, daß die Reaktion ganz schwach alkalisch bleibt. Dann filtriert man sofort vom ungelösten farblosen Dilacton ab, da dieses bei längerem Stehen besonders in feiner Verteilung nicht unlöslich in kalter Soda ist, und fällt aus dem zum Sieden erhitzten Filtrat mit Salzsäure die Selenoxanthon-carbonsäure aus. Letztere muß ganz klar in verdünnter kalter Soda löslich sein, andernfalls, da sie dann noch etwas Dilacton enthält, nochmals auf dieselbe Weise damit behandelt werden. Die Selenoxanthon-carbonsäure wird, wie früher beschrieben, durch Krystallisation aus viel Eisessig unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. 10 g der Ausgangssäure geben ca. 4—4.5 g reine Selenoxanthon-carbonsäure.

Erhitzt man dagegen 10 g Selenidsäure mit 100 g konzentrierter Schwefelsäure auf Wasserbadtemperatur, d. h. auf 90—95°, so erhält man etwa 6—7 g Dilacton (in Übereinstimmung mit unsern früheren Angaben<sup>1)</sup>) und nur 1—1.5 g Xanthonensäure.

Bei höherer Temperatur überwiegt also die kondensierende Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure, bei niedriger Temperatur die oxydierende.

Wir führen nochmals kurz den Durchschnitt der von uns früher für das Dilacton gefundenen Analysenwerte an.

$C_{14}H_8O_4Se$  (319). Ber. C 52.66, H 2.5, Se 24.76.  
Gef. » 52.5, » 2.54, » 25.92.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab:

0.1991 g Sbst.:	in 44.26 g Nitrobenzol	0.06° Siedepunktserhöhung.
0.3037 » » »	44.26 » »	0.08° »
0.4632 » » »	44.26 » »	0.17° »

Ber. M 319. Gef. M 375, 429, 308.

<sup>1)</sup> loc. cit.

In Ergänzung unserer früheren Beschreibung des Dilactons führen wir noch an, daß es am besten durch Lösen in Natron- oder Kalilauge eventl. unter Zusatz von etwas Tierkohle, wobei die Lösung trotzdem schwach gelblich gefärbt bleibt, und nachheriges Ausfällen aus der siedenden Lösung mit einer Mineralsäure gereinigt wird. Man erhält es so in langen, farblosen Nadeln, die erst einige Grade höher als früher angegeben<sup>1)</sup>, nämlich bei 323—325° unter Zersetzung schmelzen. Auch Ammoniak und Soda lösen das Dilacton, aber schwieriger. Methylsulfat wirkt auf die alkalische Lösung nicht ein.

Kocht man die konzentrierte ätzalkalische Lösung einige Zeit mit einem Überschuß von Zinkstaub, so wird sie ganz farblos und aus dem Filtrat wird durch eine Mineralsäure jetzt die Diphenylselenid-dicarbonensäure vom Schmp. 234—235° in großer Reinheit ausgefällt. Auch in Eisessiglösung wird das Dilacton durch Zinkstaub glatt in die Selenidsäure zurückverwandelt. Man kann so beliebig die Säure durch Oxydationsmittel in das Dilacton und dieses durch Reduktion zurück in die Säure verwandeln.

Schon in unserer früheren Mitteilung<sup>2)</sup> hatten wir angegeben, daß Kaliumpermanganat die Selenidsäure in das Dilacton überführt und nicht die erwartete Diphenylselenon-dicarbonensäure,  $\text{SeO}_2(\text{C}_6\text{H}_4.\text{CO}_2\text{H})_2$ , liefert. Wir haben den Versuch mit dem Methyl ester,  $\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_4.\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ , vom Schmp. 70—71°<sup>3)</sup> wiederholt.

Löst man 4.5 g des Esters in ca. 300 ccm reinem bzw. vorher mit Kaliumpermanganat behandeltem Aceton und läßt eine heiße, 3 g Kaliumpermanganat enthaltende, wäßrige Acetonlösung (20 ccm Wasser und 100 ccm Aceton) dazutropfen, so wird die Lösung nicht entfärbt. Erst beim Kochen am Rückflußkühler tritt langsam eine Oxydation ein. Die vom Braunstein abfiltrierte Acetonlösung scheidet nach starkem Einengen ein bald erstarrendes Öl (2.1 g) aus, das sich als unveränderter Ester erwies. In dem Filtrat konnte nach Zusatz von Mineralsäure neben 0.7 g verseifter Selenidsäure nur eine kleine Menge des Dilactons isoliert werden. Die Selenonsäure scheint also auch in Form ihres Esters nicht existenzfähig zu sein.

#### Selenoxanthon-carbonsäure (Formel I) und Derivate.

Unserer früheren Beschreibung der Säure möchten wir noch hinzufügen, daß das Kaliumsalz gelbe, nicht ganz leicht in Wasser lösliche Nadeln, das Bariumsalz ebenfalls gelbe, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln bildet.

Kocht man die Säure mit überschüssigem Thionylchlorid einige Zeit am Rückflußkühler, so geht sie zunächst in Lösung, aus der sich aber schon in der Wärme das Chlorid größtenteils in gelben Kry-

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> B. 46, 2647 [1913].

stallen abscheidet. Nach Entfernung des überschüssigen Thionylchlorids krystallisiert man den gelben krystallinischen Rückstand aus trockenem Benzol um, das ziemlich schwer löst, und erhält das Chlorid so in gelben glänzenden Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmp. 220—221° zeigen.

0.1922 g Sbst.: 0.3685 g CO<sub>2</sub>, 0.0404 g H<sub>2</sub>O. — 0.1580 g Sbst.: 0.0660 g AgCl. — 0.1708 g Sbst.: 0.0780 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>ClSe (321.5). Ber. C 52.29, H 2.17, Cl 11.04.

Gef. • 52.29, • 2.35, • 10.33, 11.29.

Die im Folgenden beschriebenen Ester mit den normalen Paraffinalkoholen wurden in der Weise dargestellt, daß das Säurechlorid bei den niedrigeren Gliedern der Reihe mit einem größeren Überschuß des Alkohols am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung gekocht wurde, worauf sich der Ester beim Erkalten krystallisiert abschied. Von den höheren Alkoholen wurde nur ein sehr geringer Überschuß — etwa 5% — genommen und nach dem Zusammenschmelzen mit dem Chlorid — bei den festen Alkoholen nach sorgfältigem Verreiben, wobei die Reaktion bei einer Ölbadtemperatur von höchstens 130—140° eintrat, erst unter gewöhnlichem Druck, dann unter Evakuieren erwärmt, um die Salzsäure aus dem zähflüssigen Öl zu entfernen. Der Rückstand erstarrt dann beim Erkalten zu einem festen Krystallkuchen. Alle Ester wurden so oft umkrystallisiert, bis ihr Schmelzpunkt konstant blieb. Die angegebenen Schmelzpunkte sind die korrigierten<sup>1)</sup>.

Die Alkohole wurden, so weit vorhanden, von Kahlbaum bezogen, der Nonyl-, der Undecyl-, der Tetradecyl- und Octadecylalkohol aus den Methylestern der entsprechenden Normalfettsäuren nach der vorzüglichen Bouveault-Blancschen Methode<sup>2)</sup> durch Reduktion mit metallischem Natrium dargestellt<sup>3)</sup>. Alle Alkohole zeigten die in der Literatur angegebenen Siede- bzw. Schmelzpunkte.

<sup>1)</sup> Das benutzte Thermometer ist von der Firma C. Richter, Berlin N., Chausseest. 106, angefertigt und so kalibriert, daß es bei einer Außentemperatur von 20° die korrigierten Temperaturen angibt.

Durch Vergleich mit einem Satz von Thermometern derselben Firma, je 50° umfassend, deren Skala inkl. Quecksilbergefaß nur ca. 4.5 cm lang war, und sich daher vollständig in der Schwefelsäure befand, konnte festgestellt werden, daß die Abweichungen von den wahren korrigierten Temperaturen erst bei ca. 250° ± 1° betragen.

<sup>2)</sup> Z. B. D. R.-P. 164294, Friedländer VIII, 1260.

<sup>3)</sup> Für die Darstellung der Ester sowie die Ausführung einer Anzahl von Analysen spreche ich Hrn. Dr.-Ing. Klingenberg auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

Methylester. Aus Methylalkohol ganz schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 180—181°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Methylalkohol und Benzin vom Sdp. 120—130°.

$C_{15}H_{10}O_3Se$  (317). Ber. C 56.78, H 3.15.  
Gef. • 57.77, 57.37, • 3.86, 3.47.

Äthylester. Schwer löslich in Benzin vom Sdp. 120—130°, leichter in Äthylalkohol. Aus letzterem ganz schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 162—163°.

0.1404 g Sbst.: 0.3002 g  $CO_2$ , 0.0481 g  $H_2O$ .  
 $C_{18}H_{12}O_3Se$  (331). Ber. C 58.00, H 3.62.  
Gef. • 58.31, • 3.83.

Propylester. Krystallisiert aus Benzin vom Sdp. 90—100°, in dem er ziemlich leicht löslich ist, in ganz schwach gelblich gefärbten Krystallen — unter dem Mikroskop feine Nadelchen — vom Schmp. 126—127°.

$C_{17}H_{14}O_3Se$  (345). Ber. C 59.13, H 4.05.  
Gef. • 59.79, 59.68, • 4.57, 4.55.

Butylester. Ziemlich leicht löslich in Benzin vom Sdp. 70—80° Krystallisiert daraus in glänzenden, ganz schwach gelblichen, würfelförmlichen, kleinen Krystallen vom Schmp. 116—117°.

$C_{18}H_{16}O_3Se$  (359). Ber. C 60.17, H 4.45.  
Gef. • 61.03, 60.74, • 4.60, 4.66.

Amylester. Aus Benzin vom Sdp. 70—80°, in dem er ziemlich leicht löslich ist, krystallisiert er in mikroskopischen, gelblichen Nadeln oder Stäbchen vom Schmp. 73—74°.

$C_{19}H_{18}O_3Se$  (373). Ber. C 61.12, H 4.82.  
Gef. • 61.30, • 4.99.

Hexylester. Er ist ziemlich leicht löslich in Benzin vom Sdp. 70—80° und krystallisiert daraus in ganz schwach gelblich gefärbten Nadeln — unter dem Mikroskop Stäbchen — vom Schmp. 82—83°.

$C_{20}H_{20}O_3Se$  (387). Ber. C 62.01, H 5.16.  
Gef. • 62.08, • 5.29.

Heptylester. Krystallisiert aus Benzin vom Sdp. 70—80° in diamantglänzenden, gelben Krystallen — unter dem Mikroskop Pyramiden — vom Schmp. 70—71°.

$C_{21}H_{22}O_3Se$  (401). Ber. C 62.84, H 5.48.  
Gef. • 63.60, 63.49, • 5.69, 5.72.

Octylester. Krystallisiert aus Benzin vom Sdp. 60—70° in ganz schwach gelblich gefärbten, glänzenden Nadeln — unter dem Mikroskop Stäbchen — vom Schmp. 74—75°.

$C_{22}H_{24}O_3Se$  (415). Ber. C 63.61, H 5.78.  
Gef. • 64.48, 64.15, • 6.23, 6.1.

Nonylester. Aus Benzin vom Sdp. 50—60° glasglänzende, derbe, zu Drusen vereinigte gelbe Prismen vom Schmp. 74.5—75.5°.

$C_{23}H_{26}O_3Se$  (429). Ber. C 64.34, H 6.06.  
Gef. » 64.76, » 6.22.

Der aus dem Nonylsäure-methylester dargestellte Nonylalkohol siedete unter 11 mm Druck bei 101°.

Decylester. Aus Petroläther gelblich gefärbte, verfilzte, feine Nadeln vom Schmp. 68—69°.

$C_{24}H_{28}O_3Se$  (443). Ber. C 65.01, H 6.32.  
Gef. » 65.24, » 6.61.

Undecylester. Krystallisiert aus Petroläther in gelben, glasglänzenden Krystallen — unter dem Mikroskop Tafeln — vom Schmp. 75.5—76.5°.

$C_{25}H_{30}O_3Se$  (457). Ber. C 65.64, H 6.56.  
Gef. » 65.50, » 6.89.

Der noch nicht beschriebene Undecylsäure-methylester bildet eine wasserhelle, angenehm riechende, unter 9—10 mm Druck bei 123° siedende Flüssigkeit.

$C_{12}H_{24}O_2$  (200). Ber. C 72.00, H 12.00.  
Gef. » 71.68, » 12.15.

Dodecylester. Aus Benzin vom Sdp. 50—60° derbe, glänzende, gelbe Krystalle vom Schmp. 66—67°.

$C_{26}H_{32}O_3Se$  (471). Ber. C 66.24, H 6.79.  
Gef. » 66.67, » 6.88.

Tetradecylester. Aus Petroläther ganz schwach gelblich gefärbte, zu Drusen verwachsene Nadelchen vom Schmp. 72.5—73.5°.

$C_{28}H_{36}O_3Se$  (499). Ber. C 67.33, H 7.22.  
Gef. » 66.90, 67.33, » 7.21, 7.29.

Hexadecylester (Cetyler). Aus Petroläther voluminöser, gelber, aus winzigen mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag vom Schmp. 63—64°.

$C_{30}H_{40}O_3Se$  (527). Ber. C 68.31, H 7.59.  
Gef. » 68.73, » 7.62.

Octadecylester. Aus Benzin vom Sdp. 50—60° mikroskopische, gelbe, zu kugligen Aggregaten vereinigte Nadelchen vom Schmp. 83.5—84.5°.

$C_{32}H_{44}O_3Se$  (555). Ber. C 69.19, H 7.93.  
Gef. » 68.83, » 7.54.

Das Amid der Selenoxanthon-carbonsäure wurde durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die Benzollösung des Chlorids dargestellt. Es ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und krystallisiert daraus in langen, verfilzten, gelbgefärbten Nadeln (intensiver gelb als die freie Säure) vom Schmp. 263—264°.

$C_{14}H_9O_2NSe$  (303). Ber. C 55.44, H 2.97, N 4.62.  
Gef. » 56.3, 55.94, » 3.35, 3.3, » 4.94.

Das Phenylamid, das aus dem Chlorid in Benzollösung mit Anilin dargestellt wurde, ist ebenfalls ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in

Eisessig und krystallisiert aus letzterem in schwach gelblich gefärbten, verfilzten Nadeln vom Schmp. 270—271°.

$C_{70}H_{113}O_9NSe$  (378). Ber. C 63.49, H 3.44, N 3.7.

Gef. > 64.19, > 3.65, > 4.05, 3.97.

Die Selenoxanthon-carbonsäure läßt sich leicht durch Kohlen-säureabspaltung in das Selenoxanthon (Formel VII) überführen<sup>1)</sup>. Anfänglich wurde das Calcium- bezw. das Bariumsalz mit Ätzkalk oder Ätzbaryt destilliert, indessen zeigte es sich, daß die Ausbeute an Selenoxanthon ebenso gut wird, wenn man die freie Säure in Portionen von 0.5 g mit der 8—10-fachen Ätzkalkmenge gut mischt und das Gemisch in einem kurzen Verbrennungsrohr in möglichst dünner Schicht erhitzt. Das Selenoxanthon setzt sich dann in gelblich gefärbten Nadeln im vorderen Teil des Rohres ab, das am besten abgesprengt und mit einem Lösungsmittel — Alkohol oder Chloroform — extrahiert wird. Mit dem Xanthon destilliert noch eine geringe Menge einer öligen, eigentümlich riechenden Flüssigkeit mit über, wahrscheinlich das Diphenylselenid  $Se(C_6H_5)_2$ .

Je 10 g Säure, die in Portionen von 0.5 g mit Ätzkalk destilliert wurden, gaben durchschnittlich 3.6—3.9 g reines, aus Alkohol umkrystallisiertes Xanthon, also ca. 45% der theoretischen Ausbeute.

Das Selenoxanthon ist ziemlich leicht löslich in Aceton, Eisessig, Chloroform, etwas schwerer in Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol. Aus allen diesen Lösungsmitteln krystallisiert es in schwach gelblich gefärbten, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 191—192°, die sehr leicht unzersetzt sublimieren.

0.1282 g Sbst.: 0.2812 g  $CO_2$ , 0.0375 g  $H_2O$ . — 0.1010 g Sbst.: 0.2220 g  $CO_2$ , 0.0324 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_8OSe$  (259). Ber. C 60.23, H 3.09.

Gef. > 59.82, 59.95, > 3.26, 3.59.

Das Selenoxanthon ist absolut unlöslich in Alkali, unverändert löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe. Mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 auf dem Wasserbade erwärmt, geht es mit roter Farbe in Lösung, scheidet sich aber beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus. In Acetonlösung mit Kaliumpermanganat längere Zeit am Rückflußkühler gekocht, bleibt es ebenfalls unverändert.

<sup>1)</sup> Eine gegenteilige Angabe in unserer früheren Mitteilung (loc. cit.), ebenso wie die fernere, daß die Säure, falls man sie aus der heißen alkalischen Lösung mit einer Mineralsäure fälle, in das Dilacton (damals als Selenon bezeichnet) übergehe, beruht darauf, daß die Rohsäure, mit der die Versuche angestellt wurden, längere Zeit mit Sodalösung in Berührung gestanden hatte und daher reichliche Mengen von Dilacton enthielt.

Da die Bereitung des Selenoxanthons aus der Säure äußerst mühsam und zeitraubend ist, so wurde nach einer andren Darstellungsweise gesucht und in der Kondensation der Diphenylselenid-*o*-carbonsäure — aus diazotierter Anthranilsäure und Selenophenol<sup>1)</sup> — gefunden.

Es ist uns nicht gelungen, das als Ausgangsmaterial dienende Diphenylselenid,  $\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , nach der Methode von Krafft<sup>2)</sup> durch Erhitzen von Sulfobenzid mit rotem Selen zu erhalten, obwohl wir verschiedene Versuche nach seinen Angaben gemacht haben. Wir fanden dann in der Einwirkung von diazotiertem Anilin auf eine Alkaliselenid- bzw. -diselenidlösung eine ebenfalls bequeme und jedenfalls billigere Darstellungsmethode.

Die Alkaliselenid- bzw. -diselenidlösung wird genau so und in denselben Mengenverhältnissen wie früher<sup>3)</sup> bei der Bereitung der Diphenyldiselenid-dicarbonensäure angegeben wurde, dargestellt, nur daß man an Stelle von 13.7 g Anthranilsäure 25 g Anilinchlorhydrat diazotiert und unter gutem Rühren in die Alkaliselenid-Lösung einfließen läßt. Nach vollendeter Einwirkung wird die alkalische Lösung ausgeäthert, der ätherische Auszug mit geschmolzenem Chlorcalcium behandelt und das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende dickflüssige, dunkelgefärbte Öl unter gewöhnlichem Druck destilliert. Aus zwei vereinigten Versuchen wurden aus je 24 g Seleneisen und 25 g Anilinchlorhydrat 40 g etwas gefärbtes, aber fast konstant bei 300—305° siedendes Diphenylselenid,  $\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , erhalten. Die Bildung von Diphenyldiselenid,  $(\text{Se}.\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , die zu erwarten gewesen wäre, konnte nicht nachgewiesen werden, obwohl einige Male die Destillation des ätherischen Auszuges unter vermindertem Druck vorgenommen wurde. Aus der alkalischen, ausgeätherten Flüssigkeit scheidet sich auf Zusatz von einer Mineralsäure fast nur metallisches, verunreinigtes Selen aus. Die Überführung des Selenids in das Diselenid und die Reinigung des letzteren erfolgte dann genau nach den Angaben von Krafft<sup>4)</sup>, durch Erhitzen des ersteren, während 1—2 Tagen mit metallischem Selen, Destillation des Reaktionsproduktes unter vermindertem Druck und Krystallisation des Rohdiselenids aus viel Alkohol. Die Ausbeuten entsprachen ungefähr den von ihm angegebenen.

<sup>1)</sup> Entsprechend der Darstellung der Diphenylsulfid-*o*-carbonsäure aus Thiophenol und diazotierter Anthranilsäure. Graebe und Schultess, A. 263, 4 [1891].

<sup>2)</sup> Krafft und Vorster, B. 26, 2817 [1893].

<sup>3)</sup> B. 46, 2641 [1913].

<sup>4)</sup> Krafft und Lyons, B. 27, 1762 [1894].

Die Reduktion des Diselenids zum Selenophenol haben wir teils nach Krafft<sup>1)</sup> mit metallischem Natrium, teils mit Zinkstaub vorgenommen.

Zur Darstellung der Diphenylselenid-*o*-carbonsäure (F. VI) löst man 6 g aus Alkohol umkrystallisiertes Diselenid in ca. 50 ccm Alkohol, gibt eine konzentrierte wäßrige Lösung von 6 g Kaliumhydroxyd (2—3 ccm Wasser) und noch ca. 50 ccm Alkohol hinzu und trägt allmählich in die am Rückflußkühler zum Sieden erhitzte Lösung 6 g Zinkstaub ein. Nach 2-stündigem Kochen, wobei die gelbliche Lösung fast farblos wird, filtriert man direkt in einen mit Gaseinleitungsrohr und Tropftrichter versehenen, sowie mit einem abwärts gerichteten Kühler verbundenen  $\frac{3}{4}$ -l-Rundkolben, aus dem man die Luft durch Wasserstoff verdrängt<sup>2)</sup> hat, hinein und destilliert den Alkohol im Ölbad möglichst vollständig ab. Falls man mit metallischem Natrium reduziert, erübrigt sich natürlich die Filtration. Dann gibt man nach dem Abkühlen nochmals 3 g Kaliumhydroxyd in ca. 150—200 ccm ausgekochtem Wasser hinzu, wodurch fast der ganze farblose, feste Rückstand in Lösung geht, und läßt in die eisgekühlte Lösung 5.5 g diazierte Anthranilsäure unter gutem Schütteln eintropfen, wobei sich die Diazoverbindung,  $C_6H_5 \cdot Se \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ , als krystallinischer, schwach gelblich gefärbter Niederschlag ausscheidet. Durch längeres Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder rascher durch Erwärmen auf dem Wasserbade wird sie zersetzt und man erhält eine klare, nur durch Öltröpfchen — von unverändertem Diselenid — getrübe, rotbraune Flüssigkeit. Zur Entfernung des letzteren schüttelt man die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Äther aus, kocht dann die wäßrige Lösung mit Tierkohle, engt das Filtrat auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne ein und nimmt den Rückstand in ganz wenig Wasser auf, wobei das Kaliumsalz der Säure, da es in Wasser nicht ganz leicht löslich ist, ungelöst bleibt. Man saugt es scharf ab und krystallisiert es, wenn es nicht farblos ist, nochmals aus ganz wenig Wasser um. Durch Zersetzung mit Salzsäure erhält man dann die Säure als farblosen, krystallinischen Niederschlag, dessen Menge etwa 4 g beträgt. Aus Alkohol krystallisiert sie in derben, glänzenden Krystallen vom Schmp. 189—190°.

0.1222 g Sbst.: 0.2526 g  $CO_2$ , 0.0421 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{10}O_2Se$  (277). Ber. C 56.32, H 3.43.

Gef. » 56.37, » 3.85.

<sup>1)</sup> Krafft und Lyons, loc. cit.

<sup>2)</sup> Während des ganzen Versuches leitet man einen langsamen Wasserstoffstrom hindurch.

Die Diphenylselenid-*o*-carbonsäure (Formel VI) ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Das Kaliumsalz (ebenso das Natriumsalz) bildet in Wasser nicht ganz leicht lösliche Nadeln, das Bariumsalz einen farblosen, nicht krystallisiert erhaltenen Niederschlag. Das mit Thionylchlorid dargestellte Chlorid krystallisiert aus Benzin vom Sdp. 50—60°, in dem es leicht löslich ist, in derben, glasglänzenden, gelblichen Krystallen vom Schmp. 72—73°.

0.1049 g Sbst.: 0.2035 g CO<sub>2</sub>, 0.0315 g H<sub>2</sub>O. — 0.1243 g Sbst.: 0.0564 g AgCl.

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O Cl Se (295.5). Ber. C 52.79, H 3.04, Cl 12.02.

Gef. » 52.91, » 3.36, » 11.36.

Zur Darstellung des Methylesters kocht man das Chlorid mit Methylalkohol, nimmt den nach dem Abdestillieren des überschüssigen Methylalkohols erhaltenen öligen Rückstand in Äther auf, schüttelt ihn mit sehr verdünnter Sodalösung durch und trocknet mit geschmolzenem Chlorcalcium. Der Rückstand der ätherischen Lösung erstarrt erst nach einigem Stehen in der Kälte zu einer strahlig krystallinischen Masse. Aus Petroläther, in dem er leicht löslich ist, krystallisiert der Methylester in prachtvollen, diamantglänzenden, farblosen Stäbchen vom Schmp. 71—72°.

0.1135 g Sbst.: 0.2376 g CO<sub>2</sub>, 0.0438 g H<sub>2</sub>O. — 0.1106 g Sbst.: 0.3320 g CO<sub>2</sub>, 0.0409 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Se (291). Ber. C 57.73, H 4.12.

Gef. » 57.09, 57.21, » 4.32, 4.12.

Durch Einleiten von Ammoniak in die Benzollösung des Chlorids wurde das Amid dargestellt. Es ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und krystallisiert daraus in langen, diamantglänzenden, farblosen Nadeln, die bei 201—202° schmelzen.

38.4 mg Sbst.: 80.0 mg CO<sub>2</sub>, 16.52 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1106 g Sbst.: 0.2296 g CO<sub>2</sub>, 0.0443 g H<sub>2</sub>O. — 0.1272 g Sbst.: 6.05 ccm N (21°, 718 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ONSe (276). Ber. C 56.52, H 3.98, N 5.07.

Gef. » 56.82, 56.62, » 4.81, 4.48, » 5.21.

Das Phenylamid, das durch Einwirkung von Anilin auf das in Benzol gelöste Chlorid erhalten wurde, krystallisiert aus verdünntem Alkohol (in Alkohol ist es sehr leicht löslich) in prachtvollen, langen, seideglänzenden, farblosen Nadeln vom Schmp. 145.5—146.5°.

41.88 mg Sbst.: 98.85 mg CO<sub>2</sub>, 17.8 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1358 g Sbst.: 5.3 ccm N (21°, 718 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ONSe (352). Ber. C 64.77, H 4.26, N 3.98.

Gef. » 64.45, » 4.76, » 4.28.

Zur Darstellung des Selenoxanthons wurden 5 g der Säure mit 60 g konzentrierter Schwefelsäure ca. 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die rotgefärbte Lösung wurde dann auf Eis gegossen, der

gelbliche Niederschlag nach kurzem Stehen abgesaugt, noch feucht mit verdünntem Ammoniak digeriert und der ungelöste Teil abgesaugt und getrocknet. Die Menge des Rohprodukts beträgt etwa 2.8 g. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man das Xanthon in seideglänzenden, gelblichen Nadeln vom Schmp. 191—192°, die sich in jeder Beziehung mit denen des Xanthons aus der Selenoxanthon-carbonsäure identisch erwiesen. Aus der ammoniakalischen Lösung konnte durch Zusatz von Salzsäure nur eine stark verharzte Säure zurückgewonnen werden.

#### Einwirkung von Chromsäure auf das Selenoxanthon.

Zur Darstellung der Chromsäure-Verbindung löst man 2.6 g Xanthon in 30—40 ccm Eisessig und läßt zu der in gelindem Sieden erhaltenen Lösung langsam eine Lösung von 2 g Chromsäure in möglichst wenig Wasser, die mit ca. 50—60 ccm Eisessig versetzt ist, hinzutropfen. Bisweilen schon in der siedenden, dunkelgrün gefärbten Lösung, manchmal auch erst nach einigem Stehen bezw. Verdünnen mit etwas Wasser scheidet sich ein krystallisierter, orangegebler Niederschlag — unter dem Mikroskop deutliche Stäbchen — aus. Man kann nun entweder den Niederschlag gleich absaugen und aus dem Filtrat durch Zusatz von mehr Wasser und nach längerem Stehen eine weitere Menge der Verbindung gewinnen oder gleich durch viel Wasser die ganze Menge ausfällen. Da die Verbindung durch Wasser etwas dissoziiert wird, so wäscht man sie am besten mit Eisessig bezw. verdünnter Essigsäure aus. Man erhält aus 2.6 g Xanthon ungefähr 2.6—3 g der Chromsäureverbindung. Die Chromsäureverbindung zersetzt sich beim Erhitzen auf dem Platinblech plötzlich unter starkem Aufblähen und mit beinahe explosionsartiger Heftigkeit. Ein Lösungsmittel wurde nicht gefunden und daher das Rohprodukt analysiert.

0.1223 g Sbst.: 0.1928 g CO<sub>2</sub>, 0.0275 g H<sub>2</sub>O. — 0.1013 g Sbst.: 0.1599 g CO<sub>2</sub>, 0.0237 g H<sub>2</sub>O. — 0.2056 g Sbst.: 0.0451 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.2090 g Sbst.: 0.0423 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>1)</sup>.

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>SeCr(C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Se, CrO<sub>3</sub>.359).

Ber. C 43.45, H 2.23, Cr 14.48.

Gef. » 42.99, 43.05, » 2.52, 2.62, » 15.0, 13.85.

Der Beweis, daß die Verbindung wirklich Chromsäure enthält, wurde dadurch erbracht, daß das beim Kochen der Substanz mit Salzsäure entwickelte Chlor in Jodkaliumlösung aufgefangen und das freie Jod titrimetrisch bestimmt wurde.

<sup>1)</sup> Die Chrombestimmungen wurden, da ein direktes Glühen der Substanz nicht möglich ist, in der Weise ausgeführt, daß die Substanz mit Alkohol und Salzsäure einige Zeit gekocht und im Filtrat nach dem Verjagen des Alkohols, das Chrom in bekannter Weise durch Ammoniak als Oxydhydrat ausgefällt und als Oxyd gewogen wurde.

Auf 0.1738 g Sbst. wurden verbraucht 10.55 ccm 0.01503 g Thiosulfatlösung; auf 0.2575 g Sbst. wurden verbraucht 20.0 ccm 0.01503 g Thiosulfatlösung.

Ber. Cr 14.48. Gef. Cr 10.02, 12.8<sup>1)</sup>.

Die Substanz wird im Sonnenlicht rasch gebräunt und schließlich schwarzbraun, ohne durch Liegen im Dunkeln die ursprüngliche Farbe wieder zu erlangen. Im diffusen Tageslicht färbt sie sich nur sehr langsam etwas dunkler. Durch Wasser wird die Verbindung, wie schon erwähnt, langsam aufgespalten; rasch geschieht die Zersetzung durch alkalische Flüssigkeiten, wie Ammoniak und verdünnte Natronlauge. Kocht man die Substanz z. B. kurze Zeit mit wäßrigem Ammoniak, so erhält man eine durch chromsaures Ammonium gelb gefärbte Lösung, aus der sich farblose, perlmutterglänzende Blättchen abscheiden. Aus 2.5 g Chromsäure-Verbindung erhält man ungefähr 1.8—2 g des Zersetzungsproduktes. Das letztere ist schwer löslich in Wasser und krystallisiert daraus in glänzenden, farblosen, langen Nadeln. Alkohol und Eisessig lösen es leicht; aus ersterem erhält man es in farblosen, langen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln, die bei 230—231° unter Wasserabspaltung wieder quantitativ in das Selenoxanthon übergehen. Die gleiche Umwandlung findet statt, wenn man eine Lösung der Verbindung, z. B. in Eisessig, mit verdünntem Wasserstoffsperoxyd versetzt. Das Selenoxanthon fällt dann quantitativ in gelblichen Nadeln aus. Auch aus der in den Mutterlauge verbliebenen Chromsäureverbindung, die auf weiteren Zusatz von Wasser zu der Eisessiglösung nicht mehr ausgeschieden wird, kann man durch Wasserstoffsperoxyd die letzten Spuren von Selenoxanthon wieder gewinnen.

Durch Kaliumpermanganat wird die Verbindung nicht verändert. Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 löst sie leicht, auf Zusatz von Wasser fällt aber nichts aus. Die wäßrige Lösung wird durch Kalilauge gelb gefärbt, weniger gelb durch Soda, schwach gelblich durch Ammoniak; beim Einengen krystallisiert die Verbindung unverändert wieder aus.

In unserer nächsten Mitteilung hoffen wir, die Aufklärung der merkwürdigen Reaktion geben zu können.

Charlottenburg, Techn.-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

---

<sup>1)</sup> Die Werte sind nicht ganz genau, da die Substanz nur schwierig von Salzsäure benetzt wird, zeigen aber deutlich, daß das Chrom in Form von Chromsäure vorliegt.