

erwärmt. Beim Erkalten krystallisiert ein gelblichgrüner Körper in feinen Nadeln aus. Der Körper ist in fast allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich und erleidet bereits beim Kochen mit Wasser Zersetzung. Selbst durch Auflösen des Körpers in Ammoniak und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure tritt Zersetzung ein. Am besten ließ sich der Körper noch aus einem Gemisch von verdünnter Essigsäure und schwelliger Säure umkrystallisieren, wobei er in schönen Nadeln zum Vorschein kommt, die sich bei 275° schwarz färben.

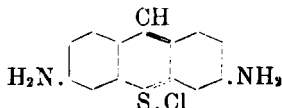
0.2132 g Sbst.: 0.4421 g CO₂, 0.0996 g H₂O. — 0.1833 g Sbst.: 0.3791 g CO₂, 0.0873 g H₂O.

C₁₇H₁₉NO₆S. Ber. C 55.9, H 5.2.
Gef. » 56.55, 56.41, » 5.22, 5.33.

64. P. Ehrlich und Hugo Bauer: Über 3.6-Diamino-seleno-pyronin (3.6-Diamino-xantho-selenonium).

[Aus der Chem. Abteil. des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 22. März 1915.)

Nachdem die Darstellung und biologische Untersuchung des 1.3-Diamino-phenazselenoniumchlorids als eines Vertreters der Selenazin-Farbstoffe durchgeführt war¹⁾, erschien es Ehrlich wünschenswert, auch in der Pyronin-Reihe den Einfluß ringförmig gebundenen Selen auf Eigenschaften und Wirkung der Farbstoffe kennen zu lernen. Da für biologische Zwecke, wie schon früher¹⁾ erwähnt, Farbstoffe mit unsubstituierten Aminogruppen sich als geeigneter erwiesen hatten, wurde von vornherein die Darstellung eines derartigen Seleno-pyronins ins Auge gefaßt. Als einziges Analogon hierzu war nur das 3.6-Diamino-thiopyronin bekannt, das



Kehrmann und Löwy²⁾ unter Anwendung einer Methode Sandmeyers³⁾ durch Einwirkung von Schwefelsesquioxid, S₂O₃, auf das diacetylierte 3.6-Diamino-diphenylmethan in sehr schlechter Ausbeute erhalten hatten.

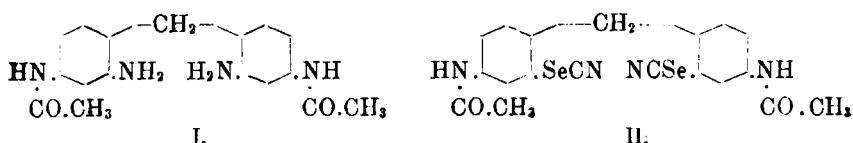
¹⁾ B. 47, 1873 [1914].

²⁾ B. 45, 290 [1912].

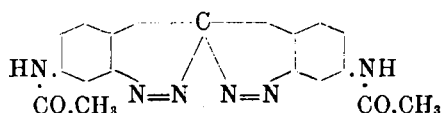
³⁾ D. R.-P. 65739.

Eine Übertragung dieser Reaktion auf das Selen schien wenig aussichtsvoll, da ein dem Schwefelsesquioxyd entsprechendes Selenoxyd, Se_2O_3 , nicht bekannt ist. Die in dieser Richtung angestellten Versuche verliefen auch durchaus negativ. Deshalb wurde in Anwendung der schon früher¹⁾ beschriebenen Methode versucht, das Selen über die Amino-Gruppe einzuführen und dann den Selenoxanthon-Ring zu schließen. In der Tat ließ sich auf diese Weise das Ziel erreichen, wenn auch die genauere Aufklärung der einzelnen Phasen der Reaktion leider nicht gelang.

Als Ausgangsmaterial diente das schon von H. Duval²⁾ beschriebene *p,p'*-Diacetyldiamino-*o,o'*-diamino-diphenylmethan (I.), dessen Darstellung verbessert wurde.



Durch Einwirkung von Selen-cyankalium auf die Bisdiazoverbindung dieser Substanz in essigsaurer Lösung wurde ein Produkt erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel II hätte entsprechen sollen. Leider gelang es nicht, aus dem Rohprodukt eine Substanz von einheitlicher oder auch nur konstanter Zusammensetzung zu isolieren, die sich dieser oder einer anderen Formel angepaßt hätte. Die starke Verunreinigung des Reaktionsproduktes ist durch die schon von Duval festgestellte Veränderlichkeit der Bisdiazoverbindung zu erklären, die zu Endo-bisazo-Verbindungen:



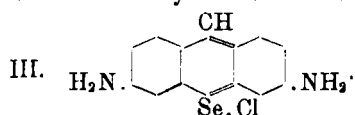
führt. In essigsaurer Lösung scheint diese Umwandlung besonders begünstigt zu sein.

Das Rohprodukt wurde durch Auskochen mit Alkohol in einen leicht und schwer löslichen Anteil zerlegt, von denen der letztere sich in das Pyronin überführen ließ, während der erstere, dem ein widerlicher Geruch anhaftete, nicht weiter untersucht wurde. Der Ringschluß ließ sich durch Erwärmen mit konzentrierter Säure, am besten Schwefelsäure, bewerkstelligen, wobei gleich-

¹⁾ B. 46, 92 [1913].

²⁾ Bl. [4] 7, 530 [1910].

zeitig Abspaltung der beiden Acetylreste und Oxydation zum Farbstoff eintrat, der als Chlorhydrat isoliert wurde:



Im Gegensatz zum Zwischenprodukt ließ sich der Farbstoff in analysenreinem Zustande als schön krystallisierter Körper erhalten. In chemischer Beziehung stimmen die Eigenschaften des Selenopyronins fast vollkommen mit denen des Thiopyronins überein, hingegen unterscheidet sich der Selenfarbstoff charakteristisch durch das Fehlen der Fluorescenz. Die Nuance ist sowohl in Lösung als auch in der Ausfärbung bedeutend blautichiger als beim 3.6-Diamino-thiopyronin. Es zeigt sich also auch in diesem Falle die farbvertiefende Wirkung des Selen.

Hr. Dr. Benda hatte die Güte, im Laboratorium der Firma Cassella & Co. vergleichende Färbungen mit Thio- und Selenopyronin ausführen zu lassen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen. Der Vergleich ergab, daß Thiopyronin auf Seide ein schönes, fluorescierendes Rosa färbt, das etwas gelber und weniger klar ist als bei Rhodamin 6 G. Das Selenopyronin hingegen färbt viel blautichiger, außerdem weniger klar, etwa wie »Cerise«, und nicht fluorescierend. Die Waschechtheiten der Seidefärbungen sind bei beiden Farbstoffen schlecht.

Auf tannierter Baumwolle gibt Thiopyronin ein reines Gelbrot, Selenopyronin ein bläuliches, an Safranin erinnerndes Rot, beide Färbungen sind gut waschecht.

Die Lichtechtheit des Selenopyronins ist noch schlechter als die des Thiopyronins, besonders auf tannierter Baumwolle.

Die biologische Untersuchung ergab, daß bei Trypanosomen-Erkrankungen eine nur vorübergehende Heilung erzielt wird. Die Toxizität für Mäuse beträgt nach Untersuchungen von Frl. Leupold bei Thiopyronin etwa $\frac{1}{2500}$ g, bei Selenopyronin etwa $\frac{1}{2000}$ g pro 20 g Gewicht. Eine besonders auffallende Erscheinung bildete das Auftreten starker Ödeme, die bei Mäusen durch beide Farbstoffe hervorgerufen wurden.

Experimentelles.

o,o'-Dinitro-*p,p'*-diamino-diphenylmethan.

Bei der Darstellung dieser Substanz, die sich nach den von Schnitzspahn¹⁾, Duval²⁾ und letzthin von Benda³⁾ gemachten

¹⁾ J. pr. [2] 65, 318. ²⁾ Bl. [4] 7, 529 [1910]. ³⁾ B. 45, 1791 [1912].

Angaben leicht in quantitativer Ausbeute erhalten läßt, wurde die Beobachtung gemacht, daß bei einer gewissen Konzentration der schwefelsauren Lösung die Substanz als Sulfat in guter Ausbeute und reinem Zustande ausfällt, ein Umstand, der die sonst schwierige Reinigung des Präparates sehr erleichtert. Die Vorschrift ist folgende:

10 g *p,p'*-Diamino-diphenylmethan werden in 500 ccm konzentrierter Schwefelsäure ohne Rücksicht auf die eintretende Erwärmung aufgelöst und mit einer Mischung von 42 ccm 100-proz. Salpetersäure mit 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure bei einer unter 0° liegenden Temperatur nitriert. Beim folgenden Verdünnen mit 6—7 l Wasser krystallisiert das Dinitro-Produkt als Sulfat aus. Ausbeute 158 g.

Aus dem Sulfat wird mit Ammoniak leicht die Base in reinem Zustande erhalten. Die schwefelsaure Mutterlauge des Sulfats gab beim Fällen mit Ammoniak noch 33.5 g eines weniger reinen Produkts.

Das Diacetyl-Derivat¹⁾ wurde dargestellt durch Auflösen von 58 g ($\frac{1}{5}$ Mol) Dinitro-diamino-diphenylmethan in 290 ccm heißem Eisessig, dem 15 g wasserfreies Na-Acetat zugesetzt waren, und allmählichen Zusatz von 47 ccm Essigsäureanhydrid zur heißen Lösung. Die Flüssigkeit wurde noch warm in viel Wasser eingerührt und das ausgeschiedene Acetylderivat samt seiner Mutterlauge bis fast zum Sieden erhitzt, wodurch das folgende Absaugen sehr erleichtert wird. Ausbeute quantitativ.

o,o'-Diamino-*p,p'*-diacetyl-diamino-diphenylmethan
(Formel I).

Nach den Angaben von Duval²⁾ sind größere Mengen nicht zu erhalten. Folgendes Verfahren liefert zufriedenstellende Ausbeuten:

74.5 g *o,o'*-Dinitro-*p,p'*-diacetyl-diamino-diphenylmethan ($\frac{1}{5}$ Mol) werden in 1200 ccm Alkohol suspendiert und nach Zusatz von 300 g Zinnchlorür und 300 ccm Salzsäure 1.19 kräftig gerührt. Die Temperatur steigt langsam an und wird bei 40° konstant erhalten. Der Nitrokörper geht allmählich in Lösung, und an seiner Stelle scheidet sich das Zinndoppelsalz des Reduktionsproduktes als schwach bräunlicher Niederschlag ab. Nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank wird der Niederschlag abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, in etwa 1 l Wasser suspendiert und durch Einleiten von H₂S vom Zinn befreit. Das ziemlich schwer lösliche Chlorhydrat des Reduktionsproduktes ist zum größten Teil im Zinnschlamm enthalten und wird durch öfteres Auskochen mit heißem Wasser entzogen. Aus den vereinigten Filtraten vom Schwefelzinn wird mit Ammoniak die Base in weißen, dichten Flocken, die die Flüssigkeit zu einem dicken Brei erstarren lassen, ausgefällt, abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

¹⁾ Bl. [4] 7, 529 [1910].

²⁾ l. c.

Die Ausbeute schwankt, weil eine teilweise Abspaltung des Essigsäurerestes während der Reduktion nicht zu vermeiden ist und beträgt im Durchschnitt 40 g.

o,o'-Bisdiazo-*p,p'*-diacetyl-diamino-diphenylmethan
+ Selencyankalium.

15.6 g *o,o'*-Diamino-*p,p'*-diacetyl-diamino-diphenylmethan ($\frac{1}{20}$ Mol) werden in 120 ccm Wasser suspendiert und mit 37 ccm Salzsäure (1.12) versetzt. Zuerst erfolgt Lösung, dann krystallisiert das schwer lösliche Chlorhydrat aus. Nach Zugabe von Eis wird mit 20 ccm 5*n*-Natriumnitrit versetzt und so lange gerührt, bis das Chlorhydrat verschwunden ist und dem rotbraunen Niederschlag der Bisdiazo-Verbindung Platz gemacht hat. Dann fügt man soviel Natriumacetat-Lösung zu, daß die Reaktion auf Kongopapier verschwindet und vermischt sofort mit einer Lösung von 15 g Selencyankalium in wenig Wasser. Die auftretende Stickstoffentwicklung treibt die Flüssigkeit zu einem steifen Schaum auf, der durch Zusatz von etwas Äther zum Verschwinden gebracht wird. Man rührt noch 1 Stunde, läßt dann einige Stunden stehen, saugt den braunen Niederschlag ab und trocknet nach dem Auswaschen mit Wasser im Vakuum. Ausbeute 18 g.

Das Rohprodukt wurde einige Male, so lange noch etwas in Lösung ging, mit Alkohol unter Rückfluß ausgekocht. Ein dunkelbrauner, unlöslicher Rückstand blieb in geringer Menge zurück. Der erste Alkoholauszug gab beim Abdunsten eine dunkle, übelriechende Schmiere, die nicht weiter untersucht wurde. Die folgenden Auszüge ließen beim Einengen gelbe bis braune, sandige Niederschläge ausfallen, die amorph waren, sich nicht umkrystallisieren und auch durch öfteres Umlösen aus Alkohol sich nicht in eine Substanz von konstanter Zusammensetzung überführen ließen. Der Selengehalt blieb hinter dem für das erwartete Zwischenprodukt (Formel II) berechneten erheblich zurück. Bis 300° wurde kein Schmelzpunkt beobachtet.

Das gereinigte Zwischenprodukt wurde direkt weiter verarbeitet.

3.6-Diamino-seleno-pyronin
(3.6-Diamino-xantho-selenonium) (Formel III).

5 g Zwischenprodukt wurden in 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die Flüssigkeit unter Entwicklung von Essigsäure und Schwefeldioxyd intensiv rot färbte. Nach Ablauf dieser Zeit wurde durch Zusatz von 250 ccm Wasser der Farbstoff in roten Flocken abgeschieden, abgesaugt und mit Salzsäure 1.12 kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei der größte Teil in Lösung ging. Die vom Rückstand abfiltrierte Lösung wurde mit Wasser verdünnt und der

nunmehr als Chlorhydrat abgeschiedene Farbstoff abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 2.1 g.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Farbstoff in metallisch grünlänzenden Nadelchen erhalten.

0.1184 g Sbst.: 0.2154 g CO₂, 0.0408 g H₂O. — 0.1296 g Sbst.: 10.9 ccm N (22°, 747 mm). — 0.3001 g Sbst.: 0.0764 g Se.

C₁₃H₁₁N₂SeCl. Ber. C 50.40, H 3.55, N 9.05, Se 25.53.

Gef. » 49.62, » 3.85, » 9.53, » 25.46.

Der Farbstoff ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer mit roter Farbe und ohne Fluorescenz löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blutroter Farbe, die beim Verdünnen mit wenig Wasser bestehen bleibt, während bei Zusatz von mehr Wasser der größte Teil des Farbstoffs ausfällt. Natriumnitrit liefert in salzsaurer Lösung eine fast farblose Diazoverbindung, die mit Resorcin oder R-Salz rot kuppelt. Natronlauge fällt die Base in blauroten Flocken, die in farbloser Form als Carbinol-Verbindung in Äther löslich ist. Die ätherische Lösung bildet beim Schütteln mit Säuren, auch mit Essigsäure, den Farbstoff zurück. Ammoniak wandelt nach längerem Stehen die Farbbase in die farblose Carbinolbase um. Ammoniumcarbonat fällt rote Flocken des Carbonats, das beim Erwärmen mit roter Farbe in Lösung geht. Jodid und Nitrat des Farbstoffs sind schwer löslich, unlöslich sind Bichromat und Chloroplatinat.

65. Hugo Bauer: Zur Bestimmung des Selens in organischen Verbindungen.

[Aus der Chem. Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 22. März 1915.)

Eine brauchbare, zuverlässige Resultate liefernde Methode zur Bestimmung des Selens ist bisher nicht bekannt geworden¹⁾. Erst kürzlich wieder erwähnen Lesser und Weiß²⁾, daß sie auf Selenbestimmungen nach ihren bisherigen Erfahrungen keinen großen Wert legen. Auf der Suche nach einer genauen Methode habe ich die Verfahren von Frerichs³⁾, Becker und Jul. Meyer⁴⁾, sowie Michaelis und Röhmer⁵⁾ angewendet. Während ich mit den beiden erstge-

¹⁾ Vergl. Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. 2. Aufl. S. 299.

²⁾ B. 46, 2649 [1913]. ³⁾ Ar. 240, 656 [1902]. ⁴⁾ B. 37, 2551 [1904].

⁵⁾ B. 30, 2827, Anm. [1897].