

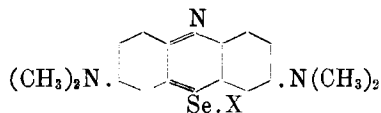
nach dem Absaugen des Chlorsilbers und der ersten, aus zurückgebildetem Material bestehenden Ausscheidung langsam eindunsten läßt. Nach etwa 14 Tagen hat sich ein Gemisch von Dimethyl-isatin I und IV gebildet, welches durch mehrmaliges Auskochen mit 50-prozentiger Essigsäure und Umkrystallisieren aus Eisessig vom Ausgangsprodukt befreit werden kann.

18. P. Karrer: Über Selen-methylenblau.

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

(Eingegangen am 5. November 1917.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich anläßlich der Beschreibung einiger neuer Selenazinfarbstoffe gezeigt, daß die verschiedenen Angaben der wissenschaftlichen und Patentliteratur²⁾ über die Darstellung des sogenannten Selen-methylenblaus, d. h. des 3.6-Tetramethyldiamino-selenazins:



alle durchweg unrichtig sind, daß das Selen-methylenblau bisher überhaupt nicht erhalten worden ist, und daß es nach Verfahren, die den alten Methylenblau-Synthesen entsprechend angelegt sind, niemals entsteht.

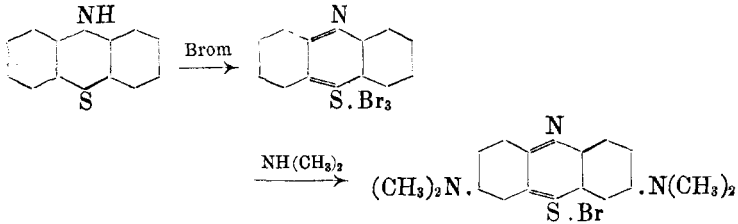
Zugleich war damals die Beschreibung eigener Versuche in Aussicht gestellt worden, bei denen das Selen-methylenblau wirklich erhalten wird. Dies hole ich heute nach.

Die Methode ist derjenigen nachgebildet, die Kehrman³⁾ jüngst zur Darstellung von Methylenblau empfahl, und die darin besteht, daß man das Thiodiphenylamin durch Bromlösung in das Phenazthionium-perbromid überführt, das mit Dimethylamin leicht in Methylenblau übergeht:

¹⁾ B. 49, 597 [1916].

²⁾ A. v. Wassermann und E. Wassermann, D. R.-P. 261793. — Cornelius, J. pr. [2] 88, 395. — W. Fraenkel, D. R.-P. 280713.

³⁾ Kehrman, B. 49, 53 [1916].



Ganz analog gelingt es nun, das Seleno-diphenylamin in Selenmethylenblau zu verwandeln. Daß diese Umsetzung bei der Selenverbindung vor sich gehen würde, war keineswegs vorauszusehen, da ja alle die anderen Methylenblau-Synthesen sich auf die Selenverbindung nicht übertragen lassen. Tatsächlich ist auch bei dem vorliegenden Verfahren die Ausbeute außerordentlich schlecht und nicht zu vergleichen mit den guten quantitativen Resultaten, die Kehrman bei der Schwefelverbindung erzielte.

Das so gewonnene Selen-methylenblau zeigt alle die Eigenschaften, die man von ihm erwarten durfte; sie weichen erheblich von dem ab, was man in der Literatur darüber findet.

Das Bromid krystallisiert prachtvoll in langen, metallisch glänzenden Nadeln. Es ist leicht löslich in warmem, ziemlich leicht in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Salze (Alkalibromide usw.) und Säuren (z. B. Bromwasserstoffsäure) fällen den Farbstoff aus der wäßrigen Lösung fast quantitativ. Gegen Säuren ist das Selenmethylenblau ganz beständig, selbst beim Kochen. Selen wird selbstverständlich nicht abgespalten, noch weniger riecht das Präparat danach. Im äußeren Habitus und im großen Krystallisationsvermögen sieht der neue Selenfarbstoff früher beschriebenen Selenfarbstoffen zum Verwechseln ähnlich, besonders dem 3.6-Diamino-selenazin und dem 3-Amino-selenazin.

Färberisch verhält sich Selen-methylenblau wie Methylenblau. Es ist wie dieses ein Vitalfarbstoff und färbt in ganz ähnlicher Weise verschiedene Bazillen. Die große Verwandtschaft von Thiazin- und Selenazin-Farbstoffen kommt darin erneut zum Ausdruck.

Versuchs-Teil.

2 g Seleno-diphenylamin¹⁾ werden in ca. 100 ccm Eisessig warm gelöst, die Lösung schnell auf gewöhnliche Temperatur gekühlt und dann soviel einer 5-prozentigen Bromlösung in Eisessig zugefügt, bis das Phenazselenoniumperbromid vollständig in braunen, lebhaft

¹⁾ J. pr. [2] 88, 395 u. ff. (Cornelius).

schillernden Krystallfittern ausgefällt ist. Diese werden auf trockner Nutsche abgesaugt und mit absolutem Äther gut ausgewaschen.

Gleich hierauf übergießt man die trockenen Krystalle mit 50 ccm 96-prozentigem Alkohol und fügt unter Reiben mit einem Pistill soviel einer 5-prozentigen alkoholischen Dimethylamin-Lösung hinzu, bis die Farbe rein blau geworden ist. Nach 10 Minuten wird die blaue Lösung filtriert und zu dem Filtrat viel absoluter Äther zugesetzt. Dabei fällt das Bromid des Selen-methylenblaus, vermengt mit anderen Salzen, wohl vor allem mit Dimethylammoniumbromid, aus. Man saugt trocken ab, wäscht den Niederschlag mit Äther gut aus und krystallisiert ihn dann aus wenig kochendem Wasser um. Beim Erkalten krystallisiert dann das Selen-methylenblaubromid in prachtvollen, grün metallisch schimmernden Nadeln aus. Sie werden abgenußt, mit Wasser nachgewaschen, und aus bromwasserstoffsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Daraus erhält man den Farbstoff quantitativ in schönen, filzigen Nadeln. Sie zeigen die früher erwähnten Eigenschaften. Die Lösungsfarbe in Wasser ist fast dieselbe wie beim Methylenblau.

0.1240 g Sbst. (bei 115° getrocknet): 0.2130 g CO₂, 0.0540 g H₂O. —
0.1455 g Sbst.: 5.2 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Säure (nach Kjeldahl). — 0.1300 g Sbst.:
0.0256 g Se.

C₁₆H₁₈N₃BrSe. Ber. C 46.67, H 4.40, N 10.21, Se 19.25.
Gef. » 46.84, » 4.84, » 10.01, » 19.69.

19. Sven Bodforss: Über die Kondensation von Aldehyden mit ω -Brom-acetophenon und über einige dabei erhaltenen Produkte.

(Eingegangen am 30. Oktober 1917.)

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung¹⁾ habe ich einige Resultate einer Untersuchung über eine von Widman entdeckte Reaktion sowie über die Reaktionsverhältnisse eines dabei erhaltenen Produktes, des Benzoyl-*[m*-nitro-phenyl]-oxidoäthans, berichtet.

Die Untersuchung ist jetzt fortgesetzt worden.

Wird eine Alkohollösung von ω -Brom-acetophenon mit Natriumalkoholat versetzt, so entstehen, wie zuerst Fritz²⁾ beobachtete, zwei isomere Körper, die sogenannten »Brom-diphenacyl«, die nach einer Untersuchung von Widman³⁾ als *cis*- und *trans*-2-Brom-3.4-oxido-3.5-tetrahydro-furane charakterisiert worden sind.

¹⁾ B. 49, 2795 [1916]. ²⁾ B. 28, 3028 [1895]. ³⁾ A. 400, 86 [1913].