

läßt bei $315 \mu\mu$ nur einen Knick übrig, und die des Anthraflavins (Fig. 7) hat auch diesen nicht mehr; dagegen hat diese bei 445 und $490 \mu\mu$ charakteristische Streifen, im ganzen drei.

Der Eintritt einer *meta*- bzw. *para*-ständigen Hydroxylgruppe in das Anthrachinon ändert den Charakter seiner Spektralkurve in Schwefelsäurelösung stärker als in der *ortho*-Stellung.

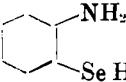
Die Spektren des Anthragallols und des Naphthazarins (Fig. 8) sind unter einander und dem des Purpurins ziemlich ähnlich.

11. Hugo Bauer:

Über *o*-Nitrophenyl-selencyanid und *o*-Amino-selenophenol.

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

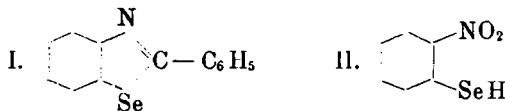
(Eingegangen am 11. Dezember 1912.)

Die Darstellung des noch unbekannten *o*-Amino-selenophenols,  , bot wegen der Möglichkeit, es zu Farbstoff-Synthesen ver-

wenden zu können, Interesse. Die auf Veranlassung von Exz. Ehrlich unternommenen Versuche führten zu einer Reihe von selenhaltigen Verbindungen, deren Analoga in der Schwefelreihe schon lange bekannt sind. Zunächst wurde die von A. W. Hofmann¹⁾ zur Gewinnung des *o*-Amino-thiophenols benutzte Methode versucht, die darauf beruht, daß beim Zusammenschmelzen von Benzanilid und

Schwefel Phenyl-benzthiazol,  C—C₆H₅, entsteht, das

durch Schmelzen mit Alkali in Benzoësäure und *o*-Amino-thiophenol gespalten wird. Die Reaktion zwischen Benzanilid und Selen trat jedoch auch bei mehrständigem Erhitzen bis zum Siedepunkt des Benzanilids nicht ein. Das Phenyl-benzselenazol (Formel I), das auf

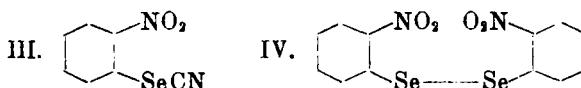


diesem Wege hätte entstehen sollen, wurde später aus *o*-Amino-selenophenol-Zinksalz und Benzoylchlorid dargestellt.

¹⁾ B. 12, 2360 [1879]; 13, 1223 [1880]; 20, 2259 [1887].

Als zweite Methode wurde die Einwirkung von Natrium-hydroselenid, NaSeH , oder Natrium-selenid, Na_2Se , auf *o*-Chlor-nitro-benzol versucht, um so zunächst zum *o*-Nitro-selenophenol (Formel II) zu gelangen. Die Reaktion, zu deren Durchführung sich das Natrium-hydroselenid in alkoholischer Lösung als geeignet erwies, verläuft in der Tat im gewünschten Sinne, wenn man in stark verdünnter Lösung unter Vermeidung von Erwärmung arbeitet. Doch wurde diese Methode, die nur geringe Ausbeuten lieferte verlassen, als sich durch Darstellung von *o*-Nitrophenyl-selencyanid und dessen Aufspaltung zu *o*-Nitro-selenophenol (II) ein besserer Weg bot.

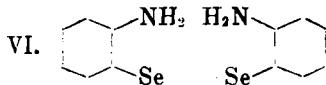
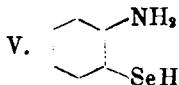
Es zeigte sich nämlich, daß sich *o*-Nitro-diazobenzol mit Selencyankalium glatt unter Bildung von *o*-Nitrophenyl-selencyanid (Formel III) umsetzt, wenn man die Anwesenheit freier



Mineralsäure vermeidet, durch welche die Selencyanide sofort zerstetzt werden. Die Reaktion verläuft schon in der Kälte unter heftiger Stickstoffentwicklung mit sehr guter Ausbeute, ohne daß die Gegenwart eines Überträgers, wie Kupferpulver oder Cuproselencyanid, Cu CNSe^1), nötig wäre. Die Methode ist allgemeinerer Anwendung fähig und wurde z. B. bei *p*-Nitranilin, Sulfanilsäure, *p*-Aminobenzosäure und Arsanilsäure ausgeführt. Charakteristisch für das *o*- und *p*-Nitrophenyl-selencyanid ist die Leichtigkeit, mit der sie sich schon in der Kälte durch Alkalien zu den entsprechenden Nitro-selenophenolen aufspalten lassen. Die Isolierung der freien Selenophenole ist jedoch infolge ihrer großen Neigung, sich zu den Diseleniden zu oxydieren, nicht gelungen. Die alkalische Lösung des *o*-Nitro-selenophenols zeigt auffallenderweise eine intensiv violette Farbe, während das *o*-Nitro-thiophenol wie auch das *p*-Nitro-selenophenol mit brauner Farbe in Alkalien löslich sind. Dieses violette Alkalosalz ist jedoch unbeständig und geht selbst in einer Wasserstoffatmosphäre bald in das gelbe, unlösliche *o,o*-Dinitro-diphenyl-diselenid (Formel IV) über. Dieses erwies sich, wie es auch für das Dinitro-diphenyldisulfid bekannt ist, in saurer Lösung als von Reduktionsmitteln schwer angreifbar, ließ sich aber mit Natronlauge und

¹⁾ Cuproselencyanid läßt sich als weißer Niederschlag erhalten, wenn man eine mit überschüssigem Natriumsulfit versetzte Cuprosalz-Lösung mit Selencyankalium fällt.

Natriumhydrosulfit unter gleichzeitiger Reduktion der Nitrogruppen und der Se-Se-Bindung in das *o*-Amino-selenophenol (Formel V)



überführen, das in freiem Zustande allerdings nicht zu isolieren war. Es wurde deshalb zunächst durch gelinde Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in das *o,o*-Diamino-diphenyldiselenid (Formel VI) verwandelt. Als vorteilhafteste Isolierungsform des *o*-Amino-selenophenols erwies sich sein Zinksalz, das aus dem Diamino-diselenid durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure und Fällen mit Natriumacetat gewonnen wurde. Das weiße Zinksalz ist luftbeständig; es läßt sich längere Zeit aufbewahren und an Stelle des freien Körpers zu Umsetzungen verwenden. So gibt es zum Beispiel mit einem Molekül Benzoylchlorid unter gleichzeitiger Abspaltung von Salzsäure und Wasser Phenyl-benzselenazol (Formel I). Das Bleisalz ist orangefarben. Mit Pikrylchlorid läßt sich das Zinksalz zu einem

Dinitro-selenazin,

, kondensieren, eine Reaktion, die den Umsetzungen von Pikrylchlorid mit *o*-Amino-phenol¹) oder *o*-Amino-thiophenol²) analog verläuft und in einer späteren Abhandlung genauer beschrieben werden soll.

Experimentelles.

o-Nitrophenyl-selencyanid (Formel II).

13.8 g *o*-Nitranilin werden diazotiert und die freie Mineralsäure durch Zusatz von soviel Natriumacetat abgestumpft, daß die Reaktion auf Kongopapier ausbleibt. Dann werden 14.4 g Selencyankalium, in Wasser gelöst, portionsweise zugegeben. Unter kräftiger Stickstoffentwicklung scheidet sich das gelbe Reaktionsprodukt sofort aus. Nach kurzem Stehen wird es abgesaugt und ausgewaschen. Die Ausbeute ist quantitativ. Zur Analyse wurde es aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert und so in gelben Nadeln erhalten, die bei 142° schmolzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin.

0.1264 g Sbst.: 0.1719 g CO₂, 0.0234 g H₂O. — 0.1270 g Sbst.: 14.3 ccm N (18°, 719 mm). — 0.2715 g Sbst.: 0.0942 g Se.

¹) Turpin, Soc. 59, 714 [1891]. ²) Kehrmann, B. 32, 2601 [1899].

$C_7H_4O_2N_2Se$. Ber. C 37.00, H 1.76, N 12.33, Se 34.80.

Gef. » 37.09, » 2.07, » 12.46, » 34.70.

Charakteristisch ist das Verhalten gegen Alkalien, durch die das Selencyanid schon in der Kälte glatt zum Selenophenol aufgespalten wird. Benetzt man die Substanz mit Alkohol und fügt Natronlauge hinzu, dann erhält man eine prachtvoll violette Lösung, die dem Natriumsalz des *o*-Nitro-selenophenols zukommt; nach kurzer Zeit verschwindet die Farbe, und ein gelber Niederschlag des Oxydationsproduktes, des *o,o*-Dinitro-diphenyldiselenids, scheidet sich ab. Ein Versuch, im Wasserstoffstrom das freie Selenophenol zu fassen, führte nicht zum Ziel. Das Bleisalz lässt sich als orange-farbener Niederschlag erhalten, wenn man die violette Lösung des Natriumsalzes in mit Essigsäure angesäuerte Bleiacetatlösung gießt. In Natronlauge ist das Bleisalz mit violetter Farbe löslich.

p-Nitrophenyl-selencyanid

lässt sich in gleicher Weise wie die entsprechende *ortho*-Verbindung gewinnen, wenn man vom *p*-Nitranilin ausgeht. Aus Alkohol kristallisiert die Verbindung in schwach gelben Blättchen vom Schmp. 135°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei der *ortho*-Verbindung. Mit Natronlauge entsteht die braunrote Lösung des Natriumsalzes des *p*-Nitro-selenophenols, dessen Bleisalz orangegelb gefärbt ist.

o,o-Dinitro-diphenyldiselenid (Formel IV).

Methode I. Das zu diesem Versuche notwendige Natrium-hydroselenid, $NaSeH$, wurde nach den Angaben von L. Tschugaeff¹⁾ dargestellt. 4.6 g Natrium wurden in 100 ccm Alkohol aufgelöst und mit Selenwasserstoff, der aus 40 g Selen-aluminium²⁾ entwickelt wurde, gesättigt. Die meist durch gelöstes Selen etwas rötlich gefärbte Lösung wurde mit 400 ccm Alkohol verdünnt und in eine Lösung von 30 g *o*-Chlor-nitro-benzol in 500 ccm Alkohol unter Kühlung mit Eis einlaufen gelassen (Wasserstoffatmosphäre!). Die starke Verdünnung und Abkühlung erwies sich als notwendig, nachdem sich bei stärkerer Konzentration unter Erwärmung schmierige Nebenprodukte gebildet hatten. Die Reaktionsflüssigkeit färbte sich allmählich violett (Natriumsalz des *o*-Nitro-selenophenols) und hatte nach dem Stehen über Nacht einen schwarzen Niederschlag abgesetzt, der aus einem Gemisch von Selen mit wenig Dinitro-diphenyl-

¹⁾ B. 42, 49 [1909].

²⁾ Fonzès-Diacon, C. r. 130, 1314 [1900].

diselenid bestand. Durch Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd wurde das in Lösung vorhandene Nitro-selenophenol zu dem unlöslichen Diselenid oxydiert, der gesamte Niederschlag abgesaugt und mit Eisessig mehrere Male ausgekocht. Beim Abkühlen wurden gelbe Krystalle des *o,o*-Dinitro-diphenyldiselenids in wechselnder Ausbeute, im Durchschnitt 5 g, erhalten.

Methode II. Bedeutend bequemer und reichlicher läßt sich das Dinitro-diselenid aus *o*-Nitrophenyl-selencyanid erhalten, wie es bei der Beschreibung der letzteren Substanz (siehe oben) angegeben ist.

Aus Benzol krystallisiert das *o,o*-Dinitro-diphenyldiselenid in gelben Nadelchen vom Schmp. 209°. Es ist unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in Alkohol und Ligroin, leichter in heißem Eisessig oder Benzol.

0.1550 g Sbst.: 0.2019 g CO₂, 0.0312 g H₂O. — 0.1168 g Sbst.: 7.2 ccm N (11°, 705 mm). — 0.2868 g Sbst.: 0.1127 g Se.

C₁₂H₈O₄N₂Se₂. Ber. C 35.82, H 1.99, N 6.97, Se 39.30.
Gef. » 35.53, » 2.25, » 6.86, » 39.30.

Kocht man das Diselenid mit alkoholischem Kali, dann tritt unter gleichzeitiger Aldehydbildung Reduktion zum *o*-Nitro-selenophenol ein, und die Flüssigkeit nimmt die violette Farbe des Alkalosalzes an.

o,o-Diamino-diphenyldiselenid (Formel VI).

Zu seiner Darstellung braucht man nicht von isoliertem Dinitro-diphenyldiselenid auszugehen. Gewöhnlich wurde *o*-Nitrophenyl-selencyanid als Ausgangsmaterial benutzt und folgendermaßen verfahren:

Das aus 13.8 g *o*-Nitranilin erhaltene *o*-Nitrophenyl-selencyanid wurde mit Alkohol durchfeuchtet und mit 600 ccm doppeltnormaler Natronlauge übergossen. Sofort tritt Lösung mit tiefvioletter Farbe unter Bildung des Natriumsalzes des *o*-Nitro-selenophenols ein. Man erhitzt bis nahe zum Siedepunkt und gibt 80 g Natriumhydroxylsulfat auf einmal zu, wobei unter starkem Aufkochen Reduktion eintritt. Die klare, gelbe bis farblose Lösung, die das Natriumsalz des *o*-Amino-selenophenols enthält, wird durch ein großes Faltenfilter filtriert, abgekühlt und so lange mit Wasserstoffsuperoxyd unter Vermeidung eines Überschusses versetzt, als noch ein Niederschlag aussfällt. Der gelbe, zuweilen orangefarbene Niederschlag des Diamino-diselenids fällt zunächst ölig aus, wird aber rasch fest. Nach dem Absaugen wird er mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 9.7 g. Orangefarbene Nadelchen aus Alkohol. Schmp. 81°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin, sehr schwer in Wasser.

0.1500 g Sbst.: 0.2308 g CO₂, 0.0522 g H₂O. — 0.1329 g Sbst.: 0.2053 g CO₂, 0.0425 g H₂O. — 0.1731 g Sbst.: 12.4 ccm N (19, 759 mm). — 0.3001 g Sbst.: 0.1384 g Se.

C₁₂H₁₃N₂Se₂. Ber. C 42.10, H 3.51, N 8.19, Se 46.20.
Gef. » 41.96, 42.13, » 3.89, 3.58, » 8.34, » 46.12.

Zinksalz des *o*-Amino-selenophenols,
C₆H₄(NH₂).Se.Zn.Se.C₆H₄(NH₂).

17.1 g *o,o*-Diamino-diphenyldiselenid werden in Alkohol heiß gelöst, mit 50 ccm Salzsäure 1.12 versetzt, wodurch sich das Chlorhydrat abscheidet, und mit 250 ccm heißem Wasser verdünnt. Eine vollständige Lösung tritt nicht ein. Man reduziert die Suspension durch Eintragen von Zinkstaub (etwa 6 g), bis eine klare, farblose Lösung entstanden ist, filtriert durch ein Faltenfilter und fällt durch Zusatz von Natriumacetat-Lösung das Zinksalz des *o*-Amino-selenophenols als weißen Niederschlag, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Ausbeute 19.6 g (ber. 20.4 g). Zur Analyse wurde die Substanz durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Natriumacetat gereinigt.

0.1801 g Sbst.: 0.0698 g Se. — 0.1373 g Sbst.: 0.0269 g ZnO.
C₁₂H₁₃N₂Se₂Zn. Ber. Se 38.82, Zn 15.97.
Gef. » 38.76, » 15.74.

Die Zinkbestimmung wurde durch Abrauchen des Salzes im Tiegel mit Salpetersäure und folgendes Glühen ausgeführt.

Das Zinksalz ist luftbeständig und lässt sich längere Zeit aufbewahren. Es ist unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, leicht löslich in Mineralsäuren oder Ätz-alkalien, wobei sich das *o*-Amino-selenophenol als Chlorhydrat bezw. als Alkalosalz in Lösung befindet. Die alkalische Lösung gibt bei der Oxydation mit Luft oder Wasserstoffsuperoxyd das Diselenid, die saure liefert mit Eisenchlorid dessen schwer lösliches Chlorhydrat, mit Wasserstoffsuperoxyd eine intensiv rote Färbung. Die Suspension des Zinksalzes gibt mit Bleiacetat-Lösung das orangefarbene Bleisalz.

Die Reduktion des Diamino-diselenids gelingt auch durch Kochen mit Alkali und Traubenzucker¹⁾), wobei sich ein kleiner Zusatz von Alkohol empfiehlt. Gießt man die alkalische Lösung in mit Essigsäure angesäuerte Zinkacetat- oder Bleiacetat-Lösung, so erhält man die Niederschläge der entsprechenden Metallsalze.

Phenyl-benzselenazol (Formel I).

2 g Zinksalz des *o*-Amino-selenophenols werden mit 10 ccm Essigsäure übergossen und 1.4 g Benzoylchlorid hinzugefügt. Die dabei

¹⁾ M. Claß, B. 45, 2424 [1912].

eintretende Lösung unterstützt man durch gelindes Erwärmen. Beim Abkühlen scheiden sich die Krystalle des Phenyl-benzselenazols ab, die aus Alkohol in farblosen Nadelchen krystallisieren. Schmp. 116 — 117°. Sublimiert unzersetzt.

0.1212 g Sbst.: 0.0872 g Se.

$C_{13}H_9NSe$. Ber. Se 30.62. Gef. Se 30.69.

12. Wilhelm Steinkopf: Zur Kenntnis aliphatischer Nitrokörper. XIII.¹⁾. Versuch zur Darstellung von α -Nitro-methyl-äthyl-essigsäure.

(Eingegangen am 20. Dezember 1912.)

Versuche, die einfachste α -Nitrocarbonsäure mit asymmetrischem Kohlenstoffatom, die α -Nitro-propionsäure, durch Krystallisation geeigneter aktiver Salze in die optischen Antipoden zu spalten, hatten, wie schon mitgeteilt²⁾, zu keinem Erfolge geführt, weil diese Salze so unbeständig waren, daß wir sie in reiner Form gar nicht darstellen konnten. Im Gegensatz dazu fanden wir, daß z. B. das Phenylhydrazinsalz der α -Nitro-isobuttersäure³⁾, also einer tertiären Nitrocarbonsäure, zwar auch recht wenig beständig, aber doch wenigstens einige Zeit haltbar war⁴⁾. So konnte man hoffen, daß bei einer tertiären Nitrocarbonsäure mit asymmetrischem Kohlenstoffatom die Spaltung in die aktiven Komponenten sich durchführen lassen würde. Ich habe daher versucht, die α -Nitro-methyl-äthyl-essigsäure darzustellen, und ich teile die dabei erhaltenen Resultate mit, trotzdem das gesteckte Ziel nicht erreicht wurde, weil ich infolge Inanspruchnahme durch andere Arbeiten das Gebiet der α -Nitrocarbonsäuren nicht mehr weiter bearbeiten kann.

Der Weg, auf dem ich zu der gewünschten Säure kommen wollte, war der analoge wie bei der α -Nitro-isobuttersäure: Aus dem Butanon-oxim sollte durch Blausäure-Anlagerung α -Hydroxylamino-methyl-äthyl-acetonitril, daraus durch Oxydation α -Nitro-methyl-äthyl-acetonitril und daraus über den Imidoäther der Ester der α -Nitro-methyl-äthyl-essigsäure erhalten werden, der

¹⁾ XII. Mitteilung: J. pr. [2] 84, 686 [1911].

²⁾ Steinkopf und Supan, B. 43, 3239 [1910].

³⁾ Steinkopf und Supan, B. 44, 2897 [1911].

⁴⁾ Das Phenylhydrazinsalz der Nitro-essigsäure zersetzt sich schon nach einigen Stunden (B. 42, 3927 [1909]).