

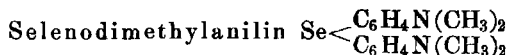
138. E. Godchaux: Ueber die Einwirkung von Selenylchlorid auf tertiäre aromatische Amine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 10. März.)

Wegen der eigenthümlichen in den vorbergehenden Abhandlungen wiederholt erwähnten Einwirkung des Thionylchlorides auf tertiäre aromatische Amine schien es mir nicht uninteressant auch die Einwirkung des Selenylchlorides¹⁾ auf die genannten Amine zu studiren. Die Wirkungsweise war genau dieselbe wie die des Thionylchlorides: es bilden sich nicht Selenyl sondern anschliesslich Selenoverbindungen.

Selenylchlorid und Dimethylanilin.



Die beiden Substanzen, Selenylchlorid und Dimethylanilin, liess ich in derselben Weise aufeinander einwirken wie früher Thionylchlorid und Dimethylanilin mit dem Unterschied, dass ich der Heftigkeit der Reaction wegen, noch grössere Verdünnung anwendete. Ich verfuhr in der Weise, dass ich 50 g (1 Mol.) in 30 ccm Aether gelöstes Selenylchlorid zu 10 g (2 Mol.) Dimethylanilin, welches mit 100 ccm Aether verdünnt war, allmählich und unter Kühlung zugab. Es schied sich eine anfangs rothe, dann dunkelbraun werdende Masse ab, von der sich der Aether gut abgiessen liess. Die ausgeschiedene Substanz wurde in Salzsäure und Wasser gelöst und das Filtrat mit Natronlauge übersättigt. Das hierdurch gefällte Dimethylanilin wurde von dem zugleich gebildeten Selenodimethylanilin durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen getrennt und das zurückbleibende Oel erst mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen. Dabei ging der Rest des überschüssigen Dimethylanilins, freilich nicht ohne erheblichen Verlust an Selenobase, in Lösung, während der zurückbleibende Theil krystallinisch erstarrte; die Substanz wurde abgepresst, zwischen Filtrirpapier getrocknet und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Verbindung ward so in nur kleiner Menge und stets braun gefärbt erhalten. In fast farblosem Zustande wurde sie dagegen aus dem abgegossenen Aether gewonnen. Zu diesem Zwecke dampfte ich die ätherische Lösung auf dem Wasserbade ab und erhitzte längere Zeit auf Zusatz von Wasser, um das anhängende Dimethylanilin zu entfernen. Die Verbindung krystallisirte alsdann an den Wänden der Schale in gelblichen Nadelchen, die aus Alkohol in ganz reinem Zustande erhalten wurden.

¹⁾ Ich möchte hierbei anführen, dass ich mit der Untersuchung der Einwirkung von SeOCl_2 auf Anilin resp. primäre Basen überhaupt beschäftigt bin und mir diese Untersuchung vorbehalten möchte. Michaelis.

Da mir die Base stets in nur geringer Menge zur Verfügung stand, beschränkte ich mich auf eine Stickstoffbestimmung und verweise für die vollständige Analyse auf die entsprechende Aethylverbindung.

0.2101 g gaben 15.7 ccm Stickstoff bei 11° und 755 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	8.781	8.86 pCt.

Das Selenodimethylanilin bildet in reinem Zustande gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkte 124°. Die Verbindung ist nicht leicht löslich in kaltem Alkohol und Aether, löst sich dagegen leicht in den heissen Flüssigkeiten.

Schwefelsaures Selenodimethylanilin.



Das schwefelsaure Selenodimethylanilin wurde aus der sehr verdünnten schwefelsauren Lösung der Base bei längerem Stehen an der Luft in langen farblosen weichen Nadeln erhalten.

0.3410 g gaben 0.1836 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
S	7.64	7.40 pCt.

Das Salz schmilzt bei 55° und ist sehr leicht löslich in Wasser.

Pikrinsaures Selenodimethylanilin,



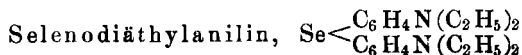
Das Pikrat fällt als gelber Niederschlag aus, wenn man zu der alkoholischen Lösung des Selenodimethylanilins alkoholische Pikrinsäurelösung giebt. Der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 135°.

0.1522 g gaben 1ä.6 ccm Stickstoff bei 120° und 744 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	14.41	14.20 pCt.

Auch aus der salzsauren Lösung der Base fiel durch wässrige Pikrinsäurelösung ein Niederschlag, der aber stets schmierig war und nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Selenylchlorid und Diäthylanilin.



Zur Untersuchung der Einwirkung gab ich allmählich 2 g (1 Mol.) Selenylchlorid zu 10 g (2 Mol.) in Aether gelösten Diäthylanilins.

Die Reaction verlief hier genau so wie beim Dimethylanilin. Jedoch liess sich die Verbindung in grösserer Menge und leichter rein darstellen als die entsprechende Methylverbindung; besonders schön erhielt ich sie aus dem abgossenen Aether, wobei ich aber sorg-

fältig nachwusch, um die auch hier wahrscheinlich sich bildende Diäthylanilinselenensäure sowie die selenige Säure zu entfernen.

0.2068 g gaben 0.4827 g Kohlensäure und 0.1466 g Wasser.

0.1956 g gaben 12 ccm Stickstoff bei 12° und 756 mm Druck.

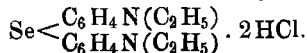
Zur Selenbestimmung wurde die Verbindung mit Brom und Wasser im Rohr oxydirt, das Brom auf Zusatz von Kochsalz vertrieben und zu der filtrirten Lösung behufs Fällung des Selen wässrige schwefelige Säure in Ueberschuss gegeben.

0.4520 g gaben 0.0947 g Selen.

	Berechnet	Gefunden
C	64.00	63.66 pCt.
H	7.47	7.87 »
N	7.46	7.19 »
Se	21.07	20.95 »
	<hr/> 100.00	<hr/> 99.67 pCt.

Das Selenodiäthylanilin bildet asbestähnliche, farblose und glänzende Nadelchen vom Schmelzproducte 83°; es schmilzt also bei genau derselben Temperatur wie das Thiodiäthylanilin, während das Selenodimethylanilin um 2 Grad niedriger als die entsprechende Thioverbindung schmilzt. Die Base ist ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht löslich in diesen Flüssigkeiten beim Erwärmen.

Salzsaures Selenodiäthylanilin,



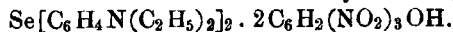
Das salzsaure Salz war mit Sicherheit bei mehrtägigem Stehen der salzsauren Lösung an der Luft in etwas gefärbten Krystallen zu erhalten, die zur Analyse mit wasserfreiem Aether gewaschen wurden.

0.1784 g gaben 0.1154 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	15.84	15.99 pCt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 73°.

Pikrinsaures Selenodiäthylanilin,



Dieses Pikrat wurde genau so dargestellt wie das pikrinsaure Salz des Selenodimethylanilins. Es krystallisirt aus Alkohol sehr hübsch in gelben Blättchen und Nadelchen.

0.1276 g gaben 14.6ccm Stickstoff bei 11° und 742 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	13.44	13.31 pCt.

Die Verbindung schmilzt bei 135° und ist leicht löslich in heissem Alkohol.