

kleine Oelkugeln. Sehr kleine Mengen Seife genügen, um die Ausbreitungserscheinungen und die dadurch hervorgerufenen Bewegungen der ganzen Oelmasse herbeizuführen. Die Oeltröpfchen sind mit einer dünnen Seifenschicht bekleidet, welche durch Molecularwirkung ihr Zusammenfliessen verhindert und die Haltbarkeit der Emulsion wesentlich befördert«.

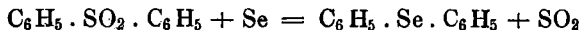
Die Untersuchungen auf diesem Gebiete werden fortgesetzt.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

333. F. Krafft und R. E. Lyons: Ueber Diphenylselenid und einige Derivate desselben.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Nach der bequemen Methode, welche der Eine von uns und W. Vorster vor einigen Monaten¹⁾ zur Umwandlung des Diphenylsulfons in Diphenylsulfid und Diphenylselenid angegeben haben, stellten wir etwas grössere Mengen beider Körper für weitere Versuche dar. Die Beständigkeit des Diphenylselenids beim Sieden unter gewöhnlichem Druck macht dessen Gewinnung zu einer noch einfacheren und ergiebigeren Operation, als schon angegeben wurde. In Gewichtsverhältnissen entsprechend der Gleichung:



erhitzt man die Materialien, z. B. je 43.6 g Diphenylsulfon und 15.8 g Selen, in einem Destillirkolben während einiger Stunden so stark, dass Schwefeldioxyd entweicht. Hierauf wird langsam abdestillirt, sodass ein in die Dämpfe des übergehenden Diphenylselenids eintauchendes Thermometer nie höher als bis gegen 320° steigt. Dergestalt sammeln sich in der Vorlage etwa 44 g annähernd reines Selenphenyl und das nach zweimaliger Rectification im luftverdünnten Raume nahezu constant übergehende und farblose Product wiegt durchschnittlich etwa 40.5 g; also 87 pCt. der theoretischen Ausbeute, die für 43.6 g Diphenylsulfon sich auf 46.6 g Diphenylselenid berechnet. Eine dem Präparat bisweilen anhaftende schwache Färbung — freies Selen, das beim Destilliren in Form des sich leicht bildenden und wieder zersetzenden Diphenyldiselenids (s. u.) übergeht — kann man durch Destilliren mit etwas Kupferpulver entfernen. Die Selenbestimmung, nach dem Verbrennen der Substanz mit Salpetersäure im Rohr bei 240° ausgeführt, ergab 33.68 pCt. Se, während sich für $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se} = 33.90$ pCt. Se berechnen; man fällt, nach dem

¹⁾ Diese Berichte 26, 2813.

Eindampfen des Röhreninhalts mit Salzsäure, zunächst in der Kälte, durch Bisulfidlösung und Salzsäure rothes Selen, das dann beim Erwärmen in die grauschwarze Modification übergeht.

Unter verschiedenen Drucken siedet Phenylselenid wie folgt:

| | | | | | |
|-------|------|---------|------|--------|------|
| 10 mm | 159° | 16.5 mm | 167° | 100 mm | 219° |
| 14 mm | 163° | 55 mm | 199° | 126 mm | 227° |

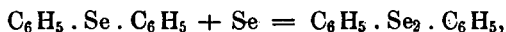
In Betreff seiner übrigen Eigenschaften sei auf die frühere Mittheilung verwiesen, wo auch die grosse Aehnlichkeit mit dem Phenylsulfid hervorgehoben wurde.

Während Salpetersäurehydrat das Selenid bei genügend starkem Erhitzen vollständig verbrennt, löst kaltgehaltene Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 das Phenylselenid, wenn man es vorsichtig zutropfen lässt, unter lebhafter Reaction und unter schwarzbrauner Durchgangsfärbung auf. In Lösung befindet sich dann zweifelsohne das Nitrat des bereits (l. c. 2820) beschriebenen Phenylselenoxyds, denn auf Zusatz von Salzsäure erhält man die feinen glänzenden Nadeln des Phenylselenidchlorids, $(C_6H_5)_2SeCl_2$, das bei raschem Erwärmen gegen 182° schmilzt.

Diphenyldiselenid, $(C_6H_5)_2Se_2$.

Durch Erhitzen von Phenylsulfid (1 Mol.) mit Schwefel (1 Atom) erhält man ein Product, aus dessen unter 15 mm zwischen 185—205° siedender Hauptfraction sich Phenylsulfid (Schmp. 60°) in reichlicher Menge abscheiden lässt (l. c. 2815). Da indessen das unter 15 mm bei 190—192° überdestillirende Phenylsulfid leicht wieder in Phenylsulfid und Schwefel zerfällt, z. B. bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, so pflegt die Umwandlung des angewandten Phenylsulfids ins Disulfid auch nur eine partielle zu sein.

In ganz ähnlicher Weise verwandelt sich nun auch ein wesentlicher Bruchtheil des Phenylselenids beim Erhitzen mit 1 Atom Selen in Phenylselenid:



womit ein bequemer Uebergang vom Phenylselenid zu anderen selenhaltigen Benzolderivaten gegeben ist. Für die Darstellung des Phenylselenids wurden in einem zur Fractionirung unter stark vermindertem Druck geeigneten Kolben mit angeschmolzener Vorlage 30 g Phenylselenid und 10 g Selen einen bis zwei Tage bis zum deutlich wahrnehmbaren Aufwallen der Flüssigkeit erwärmt. Fractionirt man hierauf unter einem Druck von 15 mm, dann geht bis etwa 185° das noch unveränderte Phenylselenid ziemlich vollständig über, das Thermometer steigt rasch und was zwischen 200—220°, unter 14 mm grösstentheils bei 208—210° destillirt, ist wesentlich Diphenyldiselenid. Das abgekühlte Destillat erstarrt zu einer orangegelben Krystall-

masse, die man durch Auflösen in viel schwach erwärmtem Alkohol und Einstellen der Lösung in eine Kältemischung amkrystallisirt. Man erhält so grosse, scharfbegrenzte, reingelbe Nadeln, dem Gewichte nach etwa 35 pCt. der theoretischen Ausbeute. Das reine Diphenyldiselenid, $(C_6H_5)_2Se_2$, schmilzt bei 63.5° und siedet unter einem Druck von ca. 11 mm bei $202-203^\circ$, erleidet jedoch schon bei diesem geringen Druck eine schwache Zersetzung in Phenylselenid und freies Selen.

Analyse: Ber. für $(C_6H_5)_2Se_2$

Procente: C 46.15, H 3.21, Se 50.64.

Gef. » » 46.09, » 3.92, » 50.88.

Bei der Darstellung und Reinigung des Diselenids ist namentlich dessen eben erwähnte Zersetzlichkeit zu berücksichtigen. Destillation unter gewöhnlichem Druck spaltet alsbald in Phenylselenid und freies Selen. Destillirt man wiederholt unter 127 mm, so geht das erste Mal alles zwischen etwa $243-266^\circ$, bei der zweiten Destillation zwischen $230-240^\circ$ über, und das dritte Mal zu einem grossen Theil bei $227-229^\circ$, also beim Siedepunkt des Monoselenids; im Siedekolben ist eine reichliche Menge des so leicht erkenntlichen Selens verblieben. Auch die alkoholische Lösung des Diselenids zersetzt sich beim längeren Stehenlassen oder beim Eindampfen in gleichem Sinne.

Phenylselenhydrat $C_6H_5 \cdot SeH$.

Bekanntlich wird das Phenyldisulfid $C_6H_5 \cdot S_2 \cdot C_6H_5$ durch nascirenden Wasserstoff in zwei Moleküle Phenylsulfhydrat gespalten. Sehr leicht gelingt diese Umwandlung auch schon mit ganz geringen Mengen Disulfid, wenn man dasselbe in absolutem Alkohol auflöst und etwa sechs Mal so viel Natrium in dünnen Scheiben einträgt, als sich nach der folgenden Gleichung berechnet:



Den Alkohol destillirt man aus dem Oelbad unter Hindurchleiten eines Kohlendioxydstromes ab und treibt sodann, nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und gleichfalls unter Ausschluss der Luft, das Phenylmercaptan mit Wasserdampf über. Es wird schliesslich in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung rectificirt, wobei man in sehr guter Ausbeute bei 172° siedendes Phenylmercaptan erhält.

Mit Hülfe dieses Verfahrens kann man auch das Phenylselenid, $C_6H_5 \cdot Se_2 \cdot C_6H_5$, nahezu glatt in das noch unbekanntes Phenylselenhydrat, $C_6H_5 \cdot SeH$, überführen. Hierzu wurden 6 g Phenylselenid in Alkohol gelöst und in diese Lösung allmählich ohne Kühlung 4.5 g in feine Scheiben zerschnittenes Natrium eingetragen, der Alkohol aus dem Oelbad, in einer Kohlendioxydatmosphäre, abdestillirt, nochmals nach Wasserzusatz zur Verjagung der letzten Alkoholsuren.

erhitzt, endlich mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das ebenfalls leicht mit Wasserdampf flüchtige ölförmige Phenylselenhydrat, stets in einem Kohlendioxidstrome übergetrieben. Durch Abheben des specifisch schweren Oeles, Trocknen über Chlorcalcium und eine Rectification im indifferenten Gasstrome unter gewöhnlichem Druck resultirten 4 g, oder etwa 70 pCt. der theoretischen Ausbeute, Phenylselenhydrat, ungerechnet den im Destillationswasser suspendirt geliebeneu, durch Aether ebenfalls leicht isolirbaren Antheil.

Das Phenylselenhydrat, $C_6H_5 \cdot SeH$, ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel vom Sdp. 183° ; sein Geruch erscheint minder penetrant und widerlich, als derjenige des bei 172° siedenden Phenylsulhydrats und erinnert an angebrannten Kautschuk; an der Luft oxydirt sich das Selenhydrat zu Diselenid; von Wasser wird es nur sehr wenig aufgenommen. Das specifische Gewicht des Phenylselenhydrats ergab sich zu $D_0 = 1.5057$; $D_{15} = 1.4865$. Mit alkoholischen Silber- und Bleilösungen liefert es gelbrothe, leicht zersetzliche Fällungen.

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot SeH$

| | | | | | | |
|------|-------------|----------|---|-------|----|--------|
| | Procente: C | 45.86, | H | 3.32, | Se | 50.32. |
| Gef. | » | » 45.86, | » | 4.26, | » | 50.12. |

Dichlordiphenylselenid, $(C_6H_4Cl)_2Se$, und Dibromdiphenylselenid, $(C_6H_4Br)_2Se$.

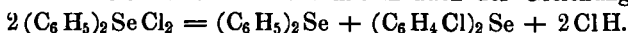
Wie bereits früher angegeben wurde, schmilzt das Diphenylselenidchlorid, $(C_6H_5)_2SeCl_2$, je nachdem man es rascher oder langsamer erhitzt, etwas höher oder tiefer als 180° , unter Chlorwasserstoffentwicklung. Um den Verlauf der hierbei stattfindenden Zersetzung festzustellen, wurden 10 g des Selenidchlorids im Einschmelzrohr zunächst während einiger Zeit auf $140-150^{\circ}$ und sodann wiederholt auf $170-180^{\circ}$ erhitzt, bis beim Oeffnen der Röhre kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Das Product enthält Phenylselenid, welches zwar auch nach mehrmaliger Rectification im luftverdünnten Raume nicht rein erhalten werden konnte, jedoch sehr annähernd den Siedepunkt des Phenylselenids und das specifische Gewicht $D_{15} = 1.41$ zeigte. Neben dieser Substanz befindet sich im Reactionsproduct noch ein $20-25^{\circ}$ höher siedender Körper, der bei der Abkühlung erstarrt und aus welchem sich durch mehrmalige Krystallisation aus schwachem Weingeist glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt $95-96^{\circ}$ isoliren liessen.

Analyse: Ber. für $(C_6H_4Cl)_2Se$

| | | | | |
|------|-------------|----------|---|-------|
| | Procente: C | 47.71, | H | 2.65. |
| Gef. | » | » 46.61, | » | 2.88. |

Aus der Verbrennung, die mit einer sehr geringen Substanzmenge ausgeführt wurde, und aus den Eigenschaften der Substanz,

welche dem Dichlordiphenylsulfid sehr ähnlich ist, ergibt sich, dass Dichlordiphenylselenid, $(C_6H_4Cl)_2Se$, vorlag. Das Selenidchlorid zersetzt sich in der Wärme mithin nach der Gleichung:



Sowohl beim Erhitzen des bereits beschriebenen Diphenylselenidbromids, $(C_6H_5)_2SeBr_2$, Schmelz- und Zersetzungstemperatur ca. 148° , wie man es durch Zufließenlassen von Brom zu einer Lösung des Diphenylselenids in Aether oder Schwefelkohlenstoff erhält — wie auch beim Erwärmen auf 140° einer im Einschmelzrohr selbst hergestellten Mischung von 1 Mol. Diphenylselenid mit 4 Br (wobei zunächst wiederum das Selenidbromid entsteht und 2 Br frei bleiben) bekommt man das Dibromdiphenylselenid, $(C_6H_4Br)_2Se$. Im einen wie im anderen Falle entweichen beim Öffnen der in ein sehr feines capillares Ende ausgezogenen Röhre Ströme von Bromwasserstoff und der Röhreninhalt geseht zu einer blättrigen Krystallmasse. Durch Umkrystallisiren derselben aus Alkohol gewinnt man farblose glänzende hexagonale Blättchen vom Schmp. 115.5° . Analysirt wurden Präparate von beiden Darstellungen.

Analyse: Ber. für $(C_6H_4Br)_2Se$

Procente: C 36.86, H 2.05.

Gef. » » 36.60, 36.64, » 2.40, 2.48.

Während das schwerlösliche orangerothe Selenidbromid, $(C_6H_5)_2SeBr_2$, das in der Kälte auch in Anwesenheit von überschüssigem Brom aus Phenylselenid entsteht, ein Mittel zur Unterscheidung und Trennung desselben von dem sehr ähnlichen Phenylsulfid bildet, liegt hier das eigentliche Dibromsubstitutionsproduct des Phenylselenids vor, welches dem bei 109.5° schmelzenden Dibromdiphenylsulfid, $(C_6H_4Br)_2S$, in jeder Beziehung ähnlich ist.

Ueber Versuche von C. Chabrié zur Synthese aromatischer Selenverbindungen.

Vor wenigen Jahren hat sich C. Chabrié¹⁾ mit der Darstellung des Phenylselenids und seiner Derivate beschäftigt; die Resultate seiner Versuche, welche er in einer umfangreichen Abhandlung²⁾ zusammenstellte, weichen jedoch vollständig von den vorstehend, sowie von den bereits vor einigen Monaten von Krafft und Vorster (l. c.) mitgetheilten Ergebnissen ab. Um Klarheit über diesen Gegenstand zu schaffen, der durch die von uns benutzte neue Methode Jedermann leicht zugänglich ist, sind wir daher zu den folgenden Bemerkungen genöthigt.

1) Das Phenylselenid wird von Chabrié als bernsteingelbes Oel beschrieben, welches unter dem Druck von einigen Millimetern

¹⁾ Compt. rend. 109, 182 und 568 (1889).

²⁾ Ann. Chim. Phys. (VI), 20, 202—286 (1890).

(sous une pression de quelques millimètres) bei 227—228° siedet, jedoch auch bei der Vacuumdestillation immer eine gewisse Zersetzung erleiden soll; sein specifisches Gewicht bei 19.6° wird zu 1.450 angegeben. Diese Angaben beziehen sich auf ein noch unreines Präparat. Nach den Beobachtungen von Krafft und Vorster, wie auch nach denen der vorliegenden kleinen Arbeit, ist das Phenylselenid mit der grössten Leichtigkeit aus Sulfobenzid und Selen darstellbar; es bildet eine, auch nach längerem Aufbewahren fast absolut farblose, kaum in recht dicken Schichten schwach gelbstichige Flüssigkeit, die unter 16.5 mm bei 157° siedet, den Siedepunkt 227° dagegen erst unter einem Druck von 126 mm besitzt; vor allem aber siedet das reine Phenylselenid unter solchen Drucken vollkommen unzersetzt und lässt sich selbst unter gewöhnlichem Druck ohne merkliche Zersetzung bei 301—302° in beliebig grossen Quantitäten destilliren. Endlich ist das specifische Gewicht des Phenylselenids 1.3561 bei 15.2° und bei 19.6° noch etwas geringer. In seiner Beständigkeit und allen seinen Eigenschaften steht somit das Phenylselenid dem längst bekannten Phenylsulfid recht nahe.

2) Das Phenylselenhydrat oder Selenophenol, $C_6H_4 \cdot SeH$, soll nach Chabrié gelbe undurchsichtige Krystalle vom Schmp. 60° bilden. Dieses ist nicht der Fall. Das Phenylselenhydrat ist nach unseren Beobachtungen eine dem Phenylmercaptan sehr ähnliche farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 183° und dem specifischen Gewichte $D_0 = 1.5057$. Obwohl dem fraglichen Präparate Chabrié's, nach dessen Angabe, bei der Analyse (Ann. Chim. Phys. (VI), 20, 229 und 230) noch Spuren rothen Oels anhafteten, von denen er es nicht vollständig zu befreien vermochte, ergibt sich doch aus unserer Untersuchung sofort, dass jenes Präparat ein mehr oder weniger mit Phenylselenid und Selen verunreinigtes Diphenyldiselenid, $(C_6H_5)_2Se_2$, das wir bei 63.5° schmelzend fanden, gewesen ist. Die Zersetzlichkeit jener gelben Krystalle, die nach unserer Wahrnehmung leicht unter Selenabspaltung in Phenylselenid übergehen, und die geringe Menge (faible quantité) über welche Chabrié verfügte, sind Umstände, die dessen Versehen erklären.

3) Das »Diphenylselenin«, $(C_6H_5)_2SeO$, bildet nach Chabrié eine unter dem Druck von 65 mm bei 230° siedende bernsteingelbe Flüssigkeit von neutraler Reaction.

In Wirklichkeit hat aber das überaus leicht zugängliche Diphenylselenoxyd $(C_6H_5)_2SeO$ ganz andere Eigenschaften. Nach Krafft und Vorster (l. c.) ist dasselbe ein fester, vollkommen farbloser, wasserfrei bei etwa 114° schmelzender Körper von ausgesprochen basischen Eigenschaften; seinen Sauerstoffgehalt verliert es bei 230° und kann aus diesem Grunde bei der nämlichen Temperatur auch nicht destillirt

werden, ohne mehr oder weniger vollständig in das ölförmige neutrale Phenylselenid überzugehen.

Die Wege, welche vom Phenylselenid zum Diphenylselenoxyd führen, nämlich Einwirkung von Brom oder von Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) in der Kälte auf das Selenid, konnte Chabrié trotz bestimmten Suchens in dieser Richtung nicht auffinden, obwohl es selbst mit ganz unreinem Phenylselenid kaum möglich ist, diese Reactionen zu übersehen. Mit Brom erhielt er das so leicht entstehende Additionsproduct $(C_6H_5)_2SeBr_2$ nicht, sondern nur, indem er sofort erhitzte, ein bei 112° schmelzendes Substitutionsproduct $(C_6H_4Br)_2Se$, in welchem das oben beschriebene, in reinem Zustande bei 115.5° schmelzende Dibromdiphenylselenid zu erblicken sein dürfte; ebenso wenig bemerkte Chabrié, dass man beim Auflösen von Diphenylselenid in Salpetersäure das Nitrat des Diphenylselenoxyds in der Hand hat, sondern konnte sein Diphenylselenid mit Salpetersäure nur spalten und verbrennen. Diese negativen Ergebnisse Chabrié's rühren indessen nicht nur von dessen unreinem Ausgangsmaterial und von wenig Uebung im Beobachten, sondern auch von unterbliebener Berücksichtigung der schon vor Jahrzehnten mit Methyl- und Aethylselenid durch Woehler und Andere ausgeführten analogen Reactionen her.

Im Besitze genauer Kenntnisse über die aromatischen Selenverbindungen haben wir versucht, die von Chabrié ohne Erfolg benutzte Chloraluminiumreaction mindestens für einige von dessen gewiss recht mühevollen Beobachtungen zur Geltung zu bringen; nachdem wir uns indessen hierbei von den vielen Schwierigkeiten, welche bei Anwendung jener sonst schon so oft bewährten Methode sich der Gewinnung reiner Selenverbindungen entgegen stellen, hinlänglich überzeugt hatten, gaben wir diese Versuche auf, zumal als überflüssig im Hinblick auf die von uns ermittelten höchst einfachen und sicheren Darstellungsverfahren für diese Körper.

β -Dinaphtylselenid, $(\beta-C_{10}H_7)_2Se$.

Erhitzt man β -Dinaphtylsulfon mit Selen (1 Atom), indem man, um Ueberhitzung der Mischung zu vermeiden, auf etwa 15 mm evacuirt, dann entweicht während 12—15 Stunden Schwefeldioxyd, und man erhält das unter 12 mm bei 298° siedende und nach vorläufiger Bestimmung bei 138.5° schmelzende β -Dinaphtylselenid $(\beta-C_{10}H_7)_2Se$; mit Brom bildet dieses Selenid gleichfalls einen orangefarbenen Niederschlag $(C_{10}H_7)_2SeBr_2$, der jedoch mit Alkalien kein Selenoxyd zu bilden, sondern nur das unveränderte Selenid zu regeneriren scheint.

Der Umstand jedoch, dass Darstellung und Eigenschaften dieses Productes, verglichen mit den so scharfen Resultaten beim Diphenylselenid, verschiedene Schwierigkeiten und Unsicherheiten boten, ver-

anlasste uns zur Aufsuchung einer bequemeren Darstellungsmethode für sonst schwer zugängliche Sulfide und Selenide. Wir fanden eine solche sehr bald und erlauben uns deren Beschreibung in einer folgenden Mittheilung.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

334. F. Krafft und R. E. Lyons: Ueber Diphenyltellurid und ein Verfahren zur Darstellung von Sulfiden, Seleniden und Telluriden.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Die nachstehenden Versuche wurden zunächst in der Absicht ausgeführt, zum Diphenyltellurid zu gelangen und dasselbe mit dem Selenid und Sulfid zu vergleichen; sodann handelte es sich auch darum, ein allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung von Sulfiden, Seleniden und Telluriden ausfindig zu machen. Aus der Einwirkung von Tellurdichlorid auf Quecksilberdiphenyl, die freilich den gewünschten Erfolg nicht hatte, ergab sich alsbald der einfache Weg, auf dem man zu solchen Substanzen kommen kann.

Einwirkung von Tellurdichlorid auf Quecksilberdiphenyl.

Tellurdichlorid, TeCl_2 , das mit Sorgfalt aus Tellurtetrachlorid durch Erhitzen mit Tellur dargestellt worden war, und durch Rectification gereinigtes Quecksilberdiphenyl (unter einem Druck von 10.5 mm siedete dasselbe constant bei 204° , unter 12.5 mm bei 207°) wurden in molecularen Mengen im Einschmelzrohr erhitzt. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 200° , der Temperatur wo eine deutliche Einwirkung erfolgte, hatte der Röhreninhalt sich in eine transparente, colophonähnliche Masse verwandelt, die nach fortgesetztem Erhitzen auf 225° ein kaum gefärbtes, leicht bewegliches Oel zu liefern begann. Als diese Masse nunmehr unter etwa 15 mm der trockenen Destillation unterworfen wurde, zersetzte sie sich unter starkem Anschwellen und in der sehr gut gekühlten Vorlage sammelte sich ein Oel an, welches Spuren von Benzol enthielt, unter gewöhnlichem Druck bei $130\text{--}132^\circ$ siedete und die Eigenschaften des Monochlorbenzols zeigte. Im Kolben fand sich Quecksilberchlorid. Diphenylchlorid war somit nicht entstanden, die Umsetzung zwischen Tellurdichlorid und Quecksilberdiphenyl vielmehr wesentlich im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg} + \text{TeCl}_2 = 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HgTe}$.