

**185. Franz Kunckell: Ueber einige Selenderivate des Anisols und Phenetols.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Frz. Loth und A. Michaelis <sup>1)</sup> haben gezeigt, dass durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Anisol und Phenetol Thioverbindungen entstehen, die sich durch Oxydation in Thionylverbindungen und Sulfone überführen liessen. Auf Anregung von Hrn. Prof. Michaelis habe ich die Einwirkung von Selenylchlorid auf die genannten Phenoläther studirt und auf diese Weise eine Reihe sehr gut charakterisirter organischer Selenverbindungen erhalten.

**Selenylchlorid und Anisol.**

Das Selenylchlorid  $\text{SeOCl}_2$  wurde nach der Vorschrift von Michaelis <sup>2)</sup> durch Erhitzen von Selentetrachlorid und Selendioxyd erhalten und bildete eine schwach gelb gefärbte bei 178—179° siedende Flüssigkeit.

16.5 g dieses Oxychlorides (1 Mol.) liess ich tropfenweise zu 21.6 g Anisol (2 Mol.), welche mit dem dreifachen Volum trocknen Aethers verdünnt waren, hinzufliessen. Unter lebhafter Entwicklung von Salzsäure färbte sich die Flüssigkeit sofort rothbraun und es trat erhebliche Temperaturerhöhung ein, die durch Abkühlen gemässigt wurde. Nach Beendigung der Reaction wurde der Aether verdunstet, wobei ein dicker, nach einigen Stunden krystallinisch erstarrender Rückstand hinterblieb. Derselbe konnte durch Benzol von überschüssigem Anisol, durch Wasser von gebildetem Selendioxyd befreit werden und wurde aus einem Gemisch von 1 g Chloroform und 3 Th. Alkohol umkrystallisirt. Es schieden sich dann kurze, gelbe, nadel förmige Krystalle aus, die von der Mutterlauge getrennt und zweimal aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Analyse zeigte, dass ein

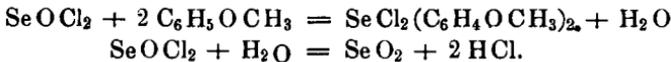
**Dichlorselenaanisol,  $\text{SeCl}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$**

vorlag.

Analyse:

Ber. Proc.: C 46.18, H 3.84, A 19.5, Se 21.7.  
Gef. » » 46.02, 46.13, » 3.97, 3.88, » 19.24, 19.38, » 20.97, 21.02.

Das Dichlorselenaanisol bildet kurze hellgelbe Nadelchen, schmilzt bei 159°, löst sich leicht in Chloroform, schwer in Alkohol, Aether und Wasser und reagirt sauer. Es bildet sich offenbar nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2540.

<sup>2)</sup> Lehrb. d. anorg. Chem. 1, 800.

Die oben genannte erste Mutterlauge, aus der das Dichlorselenoanisol auskrystallisirt ist, liefert bei weiterem Verdunsten eine zweite Verbindung, das

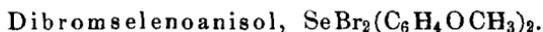


welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird.

Analyse: Ber. Proc.: C 57.33, H 4.77, Se 26.96.  
 Gef. » » 57.18, 57.12, » 4.82, 4.83, » 26.24, 26.31.

Das Selenoanisol bildet weisse perlmutterglänzende Blättchen, die bei  $48^\circ$  schmelzen und leicht in Chloroform, Essigsäure, Alkohol und Aether lösen. In grösserer Menge wird diese Verbindung erhalten, wenn man gleiche Moleküle Selenychlorid und Anisol (mit Aether verdünnt) auf einander einwirken lässt.

Leitet man in eine Lösung von Selenoanisol in Chloroform trocknes Chlor so wird dieses lebhaft aufgenommen und es entsteht das vorhin beschriebene Dichlorselenoanisol  $\text{SeCl}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$ , das beim Verdunsten des Lösungsmittels in gelben Nadeln krystallisirt. Ebenso leicht wird Brom, weniger energisch Jod aufgenommen.



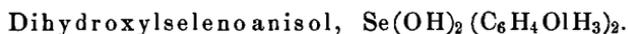
Zur Darstellung dieser Verbindung löst man 1 Mol. Selenoanisol in Chloroform und fügt unter Abkühlen 1 Mol. Brom hinzu. Die beim Verdunsten des Chloroforms hinterbleibenden Krystalle werden zweimal aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 37.08, H 3.09, Br 35.32.  
 Gef. » » 36.89, » 3.60, » 35.37, 35.36.

Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn man 1 Mol. des Dichlorselenoanisols in Alkohol löst, 2 Mol. Bromkalium hinzuffügt und einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich die Lösung intensiv roth färbt.

Das Dibromselenoanisol bildet ziegelrothe Nadelchen, die bei  $124^\circ$  schmelzen, sauer reagiren und leicht in Chloroform und in Alkohol löslich sind.

Die entsprechende Jodverbindung konnte sowohl aus Selenoanisol und Jod als auch aus Dichlorselenoanisol und Jodkalium bis jetzt nur als rothbraune, syrupdicke Flüssigkeit erhalten werden.



Das Halogen der vorhin beschriebenen Verbindungen lässt sich leicht beim Behandeln derselben mit feuchtem Silberoxyd oder auch mit Alkalilauge durch Hydroxyl ersetzen. Erhitzt man eine alkoholische Lösung des Dichlorselenoanisols mit feuchtem Silberoxyd, so ist schon nach kurzer Zeit alles Halogen aus der Lösung verschwunden und aus dem alkoholischen Filtrat krystallisirt beim Verdunsten das Hydroxyd. Beim Behandeln der Dichlorverbindung mit wässriger

Kali- oder Natronlauge schied sich beim Erhitzen das Hydroxyd als beim Erkalten rasch erstarrendes Oel ab, das mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

Analyse: Ber. Procente: C 51.37, H 4.89, Se 24.15.  
 » » » 51.09, 51.12, » 5.02, 5.51, » 23.74.

Das Dihydroxylselenoanisol bildet weisse nadelförmige Krystalle, die bei 137° schmelzen und leicht in Alkohol löslich sind. Mit concentrirter Salzsäure wird die Hydroxylverbindung wieder in das Chlorid  $\text{SeCl}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$  zurückverwandelt.

#### Selenylchlorid und Phenetol.

Phenetol reagirt mit Selenylchlorid in ganz ähnlicher Weise wie Anisol. Auch hier bildet sich bei Einwirkung von 1 Mol. Selenylchlorid auf 2 Mol. Phenetol vorwiegend die Dichlorverbindung neben wenig Selenophenetol, während bei Anwendung gleicher Moleküle beider Substanzen vorwiegend die Selenoverbindung erhalten wird.

#### Dichlorselenophenetol, $\text{SeCl}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

1 Mol. Selenylchlorid wurde langsam und unter Abkühlen zu 2 Mol. mit trockenem Aether verdünntes Phenetol hinzugefügt. Die nach dem Verdunsten des Aethers krystallinisch erstarrte Masse wurde durch Abwaschen mit Aether und Wasser von überschüssigem Phenetol und gebildetem Selendioxyd befreit und aus einem Gemisch von 1 Th. Chloroform und 3 Th. Aether umkrystallisirt. Die erhaltenen gelben Nadeln wurden zur vollständigen Reinigung noch 4 mal aus Chloroform und Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 48.97, H 4.59, Cl 18.11.  
 Gef. » » 48.73, 48.72, » 4.83, 4.88, » 17.93, 17.91.

Das Dichlorselenophenetol bildet gelbe Krystallnadeln, die bei 140° schmelzen und leicht in Chloroform, schwer in Alkohol und Aether, sehr wenig in Wasser löslich sind.

#### Selenophenetol, $\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .

Die Selenoverbindung bildet sich in geringer Menge neben der vorigen und krystallisirt aus den Mutterlängen. In grösserer Menge wird sie durch Einwirkung gleicher Moleküle Selenylchlorid und Phenetol (mit Aether verdünnt) erhalten. Die gebildete feste, tief dunkelbraune Masse wurde erst mit Benzol, dann mit Wasser gewaschen und aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Proc.: C 59.81, H 5.6, Se 24.61.  
 Gef. » » 60.22, 59.73, » 5.75, 5.78, » 24.01.

Das Selenophenetol bildet lange weisse Nadeln, die bei 56° schmelzen und sich leicht in Chloroform, Alkohol, Eisessig und Aether lösen. Es addirt leicht 1 Mol. Chlor, Brom und Jod.

Dibromselenophenetol,  $\text{SeBr}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

Die Verbindung wird in derselben Weise wie die Anisolverbindung durch Zusatz von 1 Mol. Brom zu 1 Mol. in Chloroform gelöster Selenoverbindung erhalten und durch Umkrystallisiren aus Chloroform und Alkohol gereinigt. Ebenso lässt sie sich durch Erhitzen des Chlorides mit Bromkalium in alkoholischer Lösung darstellen.

Analyse: Ber. Proc.: C 39.91, H 3.74, Br 33.26  
 Gef. » » 39.68, 39.69, » 3.96, 3.89, » 33.31, 33.20.

Das Dibromselenophenetol bildet kleine, rothe, bei  $123^\circ$  schmelzende Nadeln, die leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol und Aether löslich sind.

Dijodselenophenetol,  $\text{SeJ}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .

Die Jodverbindung kann hier im krystallisirten Zustande erhalten werden. Sie wird durch Zusatz von Jod zu der Lösung der Selenoverbindung oder durch Umsetzung von dem Chlorid mit Jodkalium dargestellt.

Analyse: Ber. Proc.: C 33.39, H 3.13, J 44.17.  
 Gef. » » 33.15, » 3.56, » 43.93, 43.96.

Das Dijodselenophenetol bildet kaffeebraune dünne Nadelchen, löst sich leicht in Chloroform und Alkohol und schmilzt bei  $96^\circ$ .

Dihydroxylselenophenetol,  $\text{Se}(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .

Die Verbindung wird ganz wie das Anisolderivat aus dem Chlorid erhalten und aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 54.08, H 5.63, Se 22.25.  
 Gef. » » 53.87, 54.33, » 5.85, 5.63, » 21.83.

Das Dihydroxylselenophenetol bildet weisse Nadeln, die bei  $145^\circ$  schmelzen und sich leicht in Alkohol und Chloroform lösen. Durch conc. Salzsäure wird es wieder in das Chlorid übergeführt.

Es geht aus diesen Untersuchungen hervor, dass die Dihydroxylselenverbindungen des Anisols und Phenetols sich wie schwache Basen verhalten und die Halogenderivate Salze derselben darstellen. Die selenige Säure  $\text{SeO}(\text{OH})_2$  geht also schon durch Ersatz des Sauerstoffatoms durch die noch ziemlich stark elektronegativen Gruppen  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$  in eine basische Verbindung über.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Rostock, im März 1895.