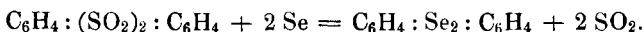


82. F. Krafft und A. Kaschau:
Ueber Thianthren und Selenanthren, C₁₂H₈Se₂. II.
 (Eingegangen am 26. Februar.)

Zur Darstellung des Selenanthrens erhitzt man in einem zur Vacuumdestillation geeigneten Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage je 10 g Thianthrendisulfon, die man zuvor mit 5.7 g Selen sorgfältig verrieben hat. Man arbeitet in einer Kohlendioxydatmosphäre und erwärmt während mehrerer Stunden am einfachsten über freier, dem Kölbchen jedoch nicht zu sehr genäherter Flamme bis zum eben beginnenden, nur langsam fortschreitenden Zusammensintern der Mischung. Erst nach einer gewissen Zeit pflegt die Entwicklung von Schwefeldioxyd zu beginnen — andernfalls und bei zu scharfem Erhitzen ist dem Product schliesslich mehr oder weniger Thianthren und Phenylselenid beigemengt und die Reinigung dann mit beträchtlichen Verlusten verbunden. Sobald die Reaction in wahrnehmbaren Gang gekommen ist, verläuft sie ruhig weiter nach der Endgleichung:



Nach eintägigem Erhitzen hat sich bereits soviel Selenanthren gebildet, dass die Masse zusammenschmilzt; das Erwärmen wird auch jetzt noch etwa einen Tag lang stets bis zur eben sichtbaren Entwicklung von Schwefeldioxyd fortgesetzt und hierauf das entstandene Selenanthren im luftverdünnten Raum abdestillirt.

Unter 16 mm treibt man dabei nur das von 230—248° Destillirende in die Vorlage über, wo es als orangerothe Krystallmasse erstarrt. Je nach Umständen reagirt der kleinere oder grössere Rückstand bei fortgesetztem Erhitzen nochmals unter Entweichen von Schwefeldioxyd und weiterer Bildung von Selenanthren. Bei der wiederholten Rectification des Productes unter Minderdruck erhält man 6—7 g eines zwischen 5—6°, z. B. unter 14 mm bei 226—232° vollständig übergehenden Präparates, welches durch Waschen mit kaltem Alkohol und mit Aether, sowie durch eine Krystallisation aus heissem Eisessig oder Amylalkohol, oder aus Amyläther (Sdp. 172°) mit nur sehr geringem Verlust gereinigt werden kann. In Alkohol und in Aether löst sich die Substanz nur sehr wenig.

Das reine Selenanthren, C₁₂H₈Se₂, bildet schöne, fast völlig farblose flache Nadeln oder Prismen mit schief aufgesetzten Endflächen, die bei langsamer Abkühlung einer verdünnten Eisessiglösung die Länge von mehreren Centimetern erreichen. Es schmilzt scharf und ohne die geringste Äenderung bei 180—181° und siedet unter 11 mm bei 223°. Des Vergleichs halber sei beigefügt, dass das analoge Thianthren, C₁₂H₈S₂, bei 158—159° schmilzt, und unter 11 mm bei 204°

siedet. Es unterscheidet sich also auch hier, wie in allen übrigen Fällen, die Selenverbindung nur äusserst wenig von dem analog aufgebauten Schwefelkörper und zwar, dem geringeren procentischen Unterschiede entsprechend, noch weniger wie ein Bromid von einem Chlorid. Die Analyse des Selenanthrens führte zu Zahlen, die es von dem zwei Atome Wasserstoff mehr enthaltenden Diphenyldiselenid mit Schärfe unterscheiden.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8Se_2$.

Procente: C 46.45, H 2.58.

Gef. » » 46.56, 46.43, » 2.77, 2.82.

Seiner Bildungsweise und Zusammensetzung nach kann der neue Körper nur aufgefasst werden als ein Anthracen, dessen mittelständige CH-Gruppen durch Selenatome ersetzt sind: $C_6H_4 < \begin{matrix} Se \\ Se \end{matrix} > C_6H_4$. Das Selenanthren ist somit die erste Substanz, in welcher an einer Ringbildung zwei Selenatome betheiligt sind.

Mit der nicht allzu grossen uns vorläufig zu Gebote stehenden Menge dieses werthvollen Körpers haben wir zu dessen genauerer Kenntniß zunächst einen Oxydationsversuch ausgeführt und dabei feststellen können, dass dessen Verlauf ganz mit den beim Phenylmonoselenid gemachten Erfahrungen übereinstimmt. Trägt man gepulvertes Selenanthren in sein 30faches Gewicht Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 ein, so geht es vorübergehend in Lösung, krystallisiert jedoch schon in der Kälte in feinen weissen Nadeln wieder aus. Um das Product zu reinigen, wurde dasselbe bei den ersten Versuchen aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisiert, später jedoch wurden zur möglichsten Vermeidung einer Zersetzung durch Wasser die ausgeschiedenen Nadeln direct in der anfänglich verwendeten Säure 1—2 Stunden auf 60—70° erwärmt. Hierbei löste sich alles unter Gelbfärbung wieder auf, und nach der Abkühlung hatten sich schöne farblose Prismen ausgeschieden, die abgesaugt und im Vacuumexsiccator über Kalihydrat getrocknet wurden. Aus je 1.5 g Selenanthren resultirten 1.8—1.9 g trockene Substanz. Im Capillarröhrchen schmelzen diese Krystalle unter lebhaften Zersetzungerscheinungen bei 221°; eine scharf erhitze Probe brennt momentan unter Flammenerscheinung ab. Aus Jodkaliumlösung setzt der Körper sofort Jod in Freiheit. Die Analyse der Substanz war theils wegen ihrer Zersetzlichkeit schwierig, theils weil dieselbe andererseits auch noch die Eigenthümlichkeit der Selenverbindungen zeigte, bei etwas zu rasch geleiteter Verbrennung, in Folge ihrer geringen Verwandtschaft zum Sauerstoff in der Wärme, in Spuren unverbrannt über das erhitze Bleichromat hinweg zu destilliren.

Analyse: Gef. Proc.: C 33.38, 33.07, H 2.21, 2.13, N 6.59, 6.63.

Hiernach scheint ein Anlagerungsproduct von Salpetersäure an Selenanthren vorzuliegen, $C_{12}H_8Se_2 + 2 \text{NO}_3\text{H}$, für das sich berechnen würde:

Procente: C 33.02, H 2.29, N 6.42.

Um aus diesem Salz die freie Base abzuscheiden, wurde dasselbe in fein gepulvertem Zustande mit Natronlauge übergossen und das Gemenge während 5—6 Stunden bei Zimmertemperatur digerirt, wobei völlige Umsetzung des Nitrates stattfindet. Nachdem sodann die Natronlauge durch Einleiten von Koblendioxyd abgestumpft war, wurde im stark luftverdünnten Raume zur Trockne gebracht. Dem Trockenrückstand wurde die organische Base durch erwärmteten Alkohol entzogen, nach dem Verjagen des letzteren Spuren anorganischer Beimengung durch wiederholtes Auswaschen mit wenig kaltem Wasser entfernt und das erhaltene Diselenoxyd im Vacuum getrocknet. Aus 1.85 g Nitrat konnten so 0.94 g farbloses und krystallinisches Selenanthrendioxyd, $C_6H_4<\begin{matrix} \text{SeO} \\ \text{SeO} \end{matrix}>C_6H_4$, erhalten werden. Bei 270° schmilzt das Diselenoxyd unter lebhafter Gas-(Sauerstoff-)entwicklung. Die Verbrennung des Körpers wurde wiederum im Sauerstoffstrom ausgeführt:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8Se_2O_2$.

Procente: C 42.10, H 2.34.

Gef. » » 41.68, » 2.44.

Die Natur des Körpers ergibt sich mit Sicherheit aus seiner Zersetzung beim Erhitzen auf 270° , indem die farblose Substanz hierbei unter Aufschäumen und Sauerstoffabspaltung die Gelbfärbung des rohen Selenanthrens annimmt, dessen Schmelzpunkt (180°) sie auch bereits nach dem Erstarren, mit aller Schärfe aber nach einer Krystallisation aus Eisessig zeigt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich, dem Thianthren ähnlich, auch das Selenanthren mit prächtig blauer Färbung, die beim Eingessen in Wasser wieder verschwindet. Eine ähnliche Reaction giebt übrigens auch schon das Phenylselenid, jedoch verschwindet bei diesem letzteren die Färbung schon von selbst wieder nach kurzer Zeit.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.