

495. A. Michaelis und Fr. Kunckell: Ueber organische Selenverbindungen.

[Zweite Mittheilung; aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 23. November.)

Wie früher¹⁾ mitgetheilt, erhält man durch Einwirkung von Selenylchlorid oder Selentetrachlorid auf Phenoläther wohlcharakterisirte Selenverbindungen. Wir haben diese Untersuchungen fortgesetzt und zunächst die Einwirkung der genannten Selenchloride auf Naphtoläther, Phenole und Ketone studirt.

Selenylchlorid und die Naphtoläther.

Das Selenylchlorid wirkt auf eine ätherische Lösung der Naphtoläther sehr heftig ein, man muss daher das Chlorid tropfenweise und unter Abkühlung zusetzen. Ueberlässt man dann das Ganze in einem lose verschlossenen Kolben und unter Ersatz des verdampfenden Aethers längere Zeit sich selbst, so scheiden sich die gebildeten Selenverbindungen meistens gut krystallisirt aus. Durch Einwirkung von Halogen auf dieselben werden keine Additionsproducte erhalten, während solche bei den Selenverbindungen der Phenoläther leicht entstehen.

Selenonaphtolmethyläther, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6)_2\text{Se}$.

Die α -Verbindung krystallisirt von allen hierher gehörigen am wenigsten gut. Giebt man zu einer Lösung von 2 Mol. des α -Naphtolmethyläthers in Aether 1 Mol. Selenylchlorid, so entsteht unter heftiger Reaction und Entwicklung von Salzsäure eine rothe Flüssigkeit, die beim Verdunsten des Aethers eine dunkelrothe zähe Masse hinterlässt. Erhitzt man dieselbe mit Aether unter Druck, so scheidet sich eine rothgelbe feste Masse aus, die in Chloroform gelöst, beim Verdunsten desselben hellgelb und krystallinisch wird.

Analyse: Ber. Procente: C 67.18, H 4.58.

Gef. » » 66.82, » 4.95.

Der Seleno- α -Naphtolmethyläther schmilzt bei 138° und löst sich leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol.

Bei weitem besser, als die beschriebene Verbindung krystallisirt der Seleno- β -Naphtolmethyläther.

Man bringt zur Darstellung desselben 1 Mol. Selenylchlorid mit 2 Mol. einer ätherischen Lösung des β -Naphtolmethyläthers zusammen und überlässt das Ganze unter Ersatz des verdunstenden Aethers sich selbst. Nach ungefähr 8 Tagen trübt sich die Flüssig-

¹⁾ Diese Berichte 28, 609.

keit und nach 10 Tagen scheiden sich nadelförmige Krystalle aus, die mit Aether gewaschen oder aus Benzol umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. Procente: C 67.18, H 4.58.
Gef. » » 67.22, » 4.72.

Der Seleno- β -Naphtolmethyläther schmilzt bei 162° und löst sich leicht in Benzol, weniger leicht in Chloroform und in Alkohol.

Selenonaphtoläthyläther, $\text{Se}(\text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Sowohl die α - als auch die β -Verbindung krystallisiren gut und werden ganz ebenso, wie oben bei der β -Methylverbindung angegeben ist, erhalten. Die α -Verbindung scheidet sich nach etwa 10—12-tägigem Stehen der ätherischen Lösung in gelben Nadeln aus, die bald den ganzen Boden des Gefäßes als Krystallconglomerat überziehen. Nach Abwaschen mit Aether ist die Verbindung rein.

Analyse: Ber. Procente: C 68.40, H 5.22.
Gef. » » 69.00, 68.61, » 6.01, 5.42.

Der Seleno- α -Naphtoläthyläther bildet kleine citronengelbe Nadelchen, die bei 149° schmelzen und sich leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol lösen.

Die β -Verbindung bildet rein weisse Nadeln, die sich schon nach einigen Tagen aus der ätherischen Lösung abzuscheiden beginnen.

Analyse: Ber. Procente: C 68.40, H 5.22.
Gef. » » 68.59, » 5.60.

Der Seleno- β -Naphtoläthyläther schmilzt bei 176° und wird am besten aus Chloroform umkrystallisirt.

Selenylchlorid und Phenol, Resorcin und Naphtol.

Während Thionylchlorid mit Phenolen schön krystallisirende Thioverbindungen bildet, erhält man vermittelst des Selenylchlorids nur amorphe Körper. Am besten ist die Naphtolverbindung charakterisirt.

Versetzt man eine ätherische Lösung von 2 Mol. Phenol mit 1 Mol. Selenylchlorid, so erhält man unter Salzsäureentwicklung eine rothe Lösung. Nach Beendigung der Reaction, die zuletzt durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt wird, lässt man den Aether verdunsten. Es hinterbleibt ein dickflüssiges rothes Harz, welches durch Verdunsten der alkoholischen Lösung im Exsiccator eine bröcklich gelbe Masse liefert. Dieselbe ergab bei der Analyse Zahlen, die annähernd einem Selenophenol $\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2$ entsprachen.

Analyse: Ber. Procente: C 54.34, H 3.77.
Gef. » » 54.17, » 3.99.

Das Selenophenol löst sich in Alkohol, Chloroform, Kali oder Natronlauge und auch in Ammoniak.

Ein Seleno- β -Naphtol, $\text{Se}(\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH})_2$, wurde in ähnlicher Weise erhalten. Die beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibende dunkle Masse wurde mit Wasser gewaschen, dann durch Wasserdämpfe das überschüssige Naphtol entfernt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 65.75, H 3.83.

Gef. » » 66.17, » 4.33.

Das Seleno- β -Naphtol bildet kleine rothglänzende Blättchen, welche bei 186° schmelzen.

Durch Einwirkung von Selenylchlorid auf Resorcin scheint eine Selenylverbindung, $\text{Se O}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2)_2$, zu entstehen. Versetzt man eine Lösung von 2 Mol. Resorcin in viel Aether mit Selenylchlorid, so scheidet sich unter Entwicklung von Salzsäure ein, geronnenem Eiweiss ähnlicher, Niederschlag aus, der sich allmählich vermehrt. Nach Beendigung der Reaction wird der Aether abgegossen, der Rückstand mit viel wässrigem Aether gewaschen und alsdann in Natronlauge gelöst. Das Filtrat wurde mit Essigsäure versetzt und der voluminöse weisse, flockige Niederschlag in Alkohol gelöst. Es hinterblieb dann beim Verdunsten der Lösung eine feste, rothbraune, spröde Masse, die bei der Analyse Zahlen ergab, die zu obiger Formel führten:

Analyse: Ber. Procente: C 46.00, H 3.19.

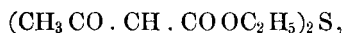
Gef. » » 45.99, 45.69, 45.45, 45.75.

» » H 3.49, 4.26, 3.84, 4.06.

Das Selenylresorcin schmilzt zwischen 170 und 173° und löst sich leicht in Alkohol, Natron- oder Kali-Lauge, sowie in Ammoniak.

Selentetrachlorid und Ketone.

Bringt man Acetessigester mit Chlorschwefel oder Thionylchlorid zusammen, so entsteht bekanntlich ein Thiacetessigester,



als fester, schön krystallisirender Körper¹⁾. Da der Schwefel hierbei in den Ketonrest eingreift, lag es nahe, Chlorschwefel auch auf Aceton einwirken zu lassen. Frühere von Fr. Loth²⁾ und dem Einen von uns in dieser Richtung ausgeführte Versuche führten jedoch nicht zu einheitlichen Körpern. Es erschien daher auch eine entsprechende Einwirkung der Chloride des Selens nicht gerade aussichtsvoll. Zu unserer Ueberraschung erhielten wir jedoch durch Zusammenbringen von Selentetrachlorid mit Aceton sehr leicht einen schön krystallisirenden, wenn auch nicht sehr beständigen Körper, von der Zusammensetzung $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_2\text{SeCl}_2$. Weitere Versuche ergaben, dass sich noch leichter entsprechende Verbindungen unter Anwendung von gemischten aromatisch-aliphatischen Ketonen erhalten lassen.

¹⁾ Diese Berichte 23, 559. ²⁾ Diese Berichte 27, 2548.

Dichlorselenoaceton, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2\text{SeCl}_2$.

Verdünnt man 2 Mol. reines Aceton mit viel wasserfreiem Aether und giebt in kleinen Portionen 1 Mol. Selentetrachlorid hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit, unter stürmischer Entwicklung von Salzsäure, schwach gelb. Man erwärmt zuletzt etwas auf dem Wasserbade, bis sich das zugesetzte Selentetrachlorid völlig gelöst hat. Die Flüssigkeit beginnt sich dann zu trüben, und kurze Zeit darauf ist sie zu einem Krystallbrei erstarrt. Man filtrirt alsdann sogleich, wäscht den Rückstand mit gewöhnlichem Aether und trocknet im Exsiccator. Die Analyse dieses Körpers führte zu obiger Formel:

Analyse: Ber. Procente: C 27.27, H 3.79, Cl 26.89.
 Gef. » » 27.78, » 4.07, » 27.24.

Das Dichlorselenoaceton bildet weisse Nadeln, die bei 82° schmelzen und die Schleimhäute stark reizen. Beim Aufbewahren verändert es sich rasch, indem es schon nach einem Tage eine rothe Färbung annimmt und dann schnell in eine rothbraune, zähe Masse übergeht. Beim Kochen mit Wasser geht es in Lösung, doch scheidet sich aus dieser bald Selen aus. In Alkohol löst sich das Dichlorselenoaceton leicht, krystallisirt aber daraus nicht unverändert, in Aether ist es wenig löslich.

Dichlorselenoacetophenon, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2\text{SeCl}_2$.

Diese Verbindung wird ganz entsprechend der vorigen durch Eintragen von Selentetrachlorid in eine ätherische Lösung von Acetophenon erhalten. Wenn die Salzäureentwicklung träge wird, so erwärmt man etwas. Nach ungefähr einer halben Stunde scheiden sich kleine Nadeln aus, die abfiltrirt und mit Aether gewaschen werden.

Noch leichter erhält man diese Verbindung unter Anwendung von seleniger Säure, wie man sie durch Eindampfen einer Lösung von Selen in Salpetersäure erhält. 3 g derselben werden mit etwa 25 ccm gewöhnlichem Aether übergossen, dann bis zur völligen Lösung trockne Salzsäure eingeleitet und nun 5 g Acetophenon hinzugefügt. Nach wenigen Minuten tritt eine starke Wärmeentwicklung ein, sodass der Aether sich bis zum Sieden erhitzt und sofortige Abkühlung nöthig ist. Es scheidet sich dann die Selenverbindung in feinen Nadeln sehr reichlich aus; durch Abfiltriren und Abwaschen mit Aether wird sie sofort rein erhalten. Das Filtrat giebt auf erneutes Einleiten von Salzsäure weitere Mengen der Selenverbindung, die jedoch durch ausgeschiedenes Selen röthlich gefärbt sind und daher aus Chloroform umkrystallisirt werden müssen. Auch bei Anwendung von alkoholischer Salzsäure lässt sich die Verbindung, wenn auch mit nicht so guter Ausbeute, erhalten. Man löst am besten 3 g rohe

selenige Säure in 6 ccm conc. (40 pCt.) Salzsäure und giesst diese Lösung zu 2 g Acetophenon, die mit 25 ccm absolutem Alkohol vermischt sind. Schon nach wenigen Minuten scheiden sich dann aus der warmen Flüssigkeit feine Nadeln aus, die sich nach kurzer Zeit so vermehren, dass ein Krystallbrei entsteht. Die (sehr voluminöse) Krystallmasse ist, mit Alkohol gewaschen und getrocknet, schneeweiss und vollkommen rein. Nach dieser Methode kann man kleine Mengen der Verbindung am schnellsten erhalten.

Die Analyse führte zu obiger Formel:

Analyse: Ber. Procente: C 49.48, H 3.61, Cl 18.29, Se 20.37¹⁾.

Gef. » » 49.14, » 3.96, » 18.59, » 20.10.

Das Dichlorselenoacetophenon bildet weisse Nadeln oder, rasch abgetrennt, eine weisse verfilzte Masse, schmilzt bei 122^o und ist beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen beständig. Nach einiger Zeit tritt jedoch der Geruch des Chloracetophenons auf, während die Verbindung anfangs geruchlos ist. Es ist fast unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Alkohol und wird am besten aus warmem Chloroform umkrystallisirt. Erwärmt man den Körper mit Wasser oder verdünnter Natronlauge, so zersetzt er sich; bei gelindem Erwärmen entsteht eine gelbliche zähe Masse, die vielleicht das Hydroxyd darstellt, unter gleichzeitigem theilweisem Zerfallen in Acetophenon und selenige Säure. Bei stärkerem Erhitzen, besonders mit starker Natronlauge, tritt Abscheidung von rothem Selen ein, indem zugleich der intensive Geruch nach Chloracetophenon auftritt. Erhitzt man die Verbindung mit conc. Salzsäure, so wird sie nur wenig verändert. Mit Phenylhydrazin entsteht, neben dem salzsauren Salz desselben, eine rothe harzige Masse, die noch nicht näher untersucht ist.

Ganz ähnliche Verbindungen haben wir auch unter Anwendung von Tolylmethylketon, sowie Propiophenon erhalten, die wir später näher beschreiben werden.

¹⁾ Die Bestimmung des Selens in diesen Verbindungen machte anfangs Schwierigkeiten. Nach einer mit meinem Assistenten Hrn. Röhrer ausgearbeiteten Methode verfährt man am besten in folgender Weise. Die Substanz wird mit gewöhnlicher conc. Salpetersäure im Rohr auf 180^o erhitzt, dann der Rohrinhalt in einem Kolben gespült und mit einem grossen Ueberschuss von conc. Salzsäure einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Es wird dadurch alle Salpetersäure zerstört, ohne dass ein Verlust an Selen eintritt, wie dies immer beim Eindampfen mit Salzsäure der Fall ist. Als dann wird die eventuell filtrirte Flüssigkeit mit schwefligsaurem Natrium erhitzt und das ausgeschiedene Selen nach längerem Erhitzen abfiltrirt, getrocknet und gewogen

Was die Constitution dieser Verbindungen betrifft, so geben wir obige Constitutionsformel zunächst unter Reserve. Da unter Anwendung von Benzophenon keine entsprechende Reaction erfolgt, so scheint jedenfalls der aliphatische Rest für die Entstehung derselben nöthig zu sein.

Rostock, October 1897.

496. E. Rust: Ueber organische Tellurverbindungen.

[Aus dem chem. Institut der Universität Rostock; mitgetheilt von A. Michaelis.]

(Eingegangen am 23. November.)

Organische Tellurverbindungen sind bis jetzt nur in geringer Zahl bekannt. Wöhler¹⁾ stellte im Jahre 1840 zuerst das Telluräthyl, $(C_2H_5)_2Te$, dann in Verbindung mit Dean²⁾ im Jahre 1855 das Tellurmethyl dar, von denen das erstere von Mallet³⁾ und später von Marquardt⁴⁾ genauer untersucht wurde. Das Tellurphenyl, $(C_6H_5)_2Te$, erhielten neuerdings F. Krafft und R. E. Lyons⁵⁾ durch Einwirkung von Tellur auf Quecksilberdiphenyl; nach dieser interessanten Methode werden sich auch die Homologen dieser Verbindung erhalten lassen.

Die glatte Reaction des Selentetrachlorides mit verschiedenen organischen Verbindungen (s. die vorhergehende Abhandlung) machte es wahrscheinlich, dass sich das Tellurtetrachlorid in ähnlicher Weise verhalten würde. Die folgenden, auf Veranlassung von Hrn. Prof. Michaelis angestellten Versuche haben in der That ergeben, dass man so in sehr einfacher Weise eine grosse Zahl organischer Tellurverbindungen erhalten kann.

Das von mir angewandte Tellurtetrachlorid war nach der Methode von Michaelis⁶⁾ dargestellt und durch mehrmalige Destillation völlig rein erhalten. Ich will hier noch bemerken, dass Tellurtetrachlorid aus einer Lösung in reinem Aether nicht als solches, sondern in Verbindung mit 1 Mol. Aether auskrystallisirt. Man erhält so lange gelbe Krystallnadeln, die rasch abgepresst und kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $TeCl_4, (C_2H_5)_2O$.

Procente: Cl 41.05.

Gef. » » 41.80.

¹⁾ Ann. d. Chem. 35, 111; 84, 69. ²⁾ Ann. d. Chem. 93, 233.

³⁾ Ann. d. Chem. 97, 223. ⁴⁾ Diese Berichte 21, 2042.

⁵⁾ Diese Berichte 27, 1768. ⁶⁾ Diese Berichte 20, 1780.