

357. R. Lesser und A. Schoeller: Über *o*-Selencyan-benzoesäure. Über selenhaltige aromatische Verbindungen. IV.¹⁾

(Eingegangen am 28. Juli 1914.)

Vor einiger Zeit beschrieb der eine von uns mit R. Weiß²⁾ eine durch Einwirkung von Thionylchlorid auf die Di-selenosalicylsäure ($\text{Se}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$)₂ entstandene Verbindung, der der Analyse und dem Verhalten nach die Formel eines salzsauren Säurechlorids, $(\text{HCl} \cdot \text{Se}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl})_2$, zugesprochen wurde. Inzwischen haben wir, in der Absicht über das Cyanid zur entsprechenden Benzoylameisensäure, $(\text{Se}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$, und von dieser aus vielleicht zum Selenonaphthenchinon zu gelangen, die übrigens nicht zum Ziel führte, weitere Umsetzungen mit dem Säurechlorid vorgenommen, die zu einer Änderung der früheren Auffassung zwingen³⁾. Schmilzt man nämlich molekulare Mengen von Chlorid und Cyansilber bei niedriger Temperatur zusammen, so erhält man fast ausschließlich ein Säurechlorid, das durch Methylalkohol in einen chlorfreien Ester übergeht, der sich absolut identisch mit dem nach der Methode von Bauer⁴⁾ aus diazotiertem Anthranilsäure-methylester und Selencyankalium dargestellten *o*-Selencyan-benzoesäure-methylester erwies. Das früher als salzsaures Chlorid bezeichnete Säurechlorid ist also danach das Chlor-selenophenol-*o*-carbonsäurechlorid, $\text{Cl} \cdot \text{Se}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$, das Analogon der von Zincke⁵⁾ entdeckten Schwefelchloride. Diese merkwürdige und bisher nicht bekannte Wirkung des Thionylchlorids — und zwar gerade des reinsten⁶⁾ — in dieser Weise chlorierend zu wirken, beruht unzweifelhaft auf der Anwesenheit des Selen, da die Dithiosalicylsäure, die daraufhin geprüft wurde, mit Thionylchlorid ausschließlich das normale bisher durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid erhaltene Säurechlorid, $(\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{COCl})_2$, vom Schmp. 153—154° liefert. Von den Schwefelchloriden, wenigstens den bisher bekannten, unterscheidet⁷⁾ sich das vorliegende Selenchlorid dadurch, daß es ganz unempfindlich gegen Alkohole ist. Mit Methyl- und Äthylalkohol entstehen, wie schon früher angegeben und durch

¹⁾ R. Lesser und R. Weiß, B. 45, 1835 [1912]; 46, 2640 [1913]; R. Lesser und A. Schoeller, B. 47, 2292 [1914].

²⁾ B. 46, 2644 [1913].

³⁾ Für freundlich geäußerte Bedenken gegen die frühere Auffassung sprechen wir Hrn. Prof. Pschorr auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aus.

⁴⁾ B. 46, 92 [1913].

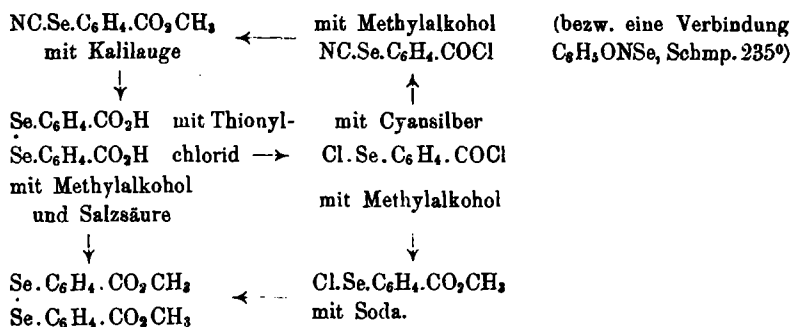
⁵⁾ B. 44, 769 [1911]; A. 391, 55 [1912]; A. 400, 1 [1913].

⁶⁾ Siehe experimenteller Teil.

⁷⁾ Siehe Zincke, loc. cit.

eine erneute Untersuchung bestätigt wurde, auch bei längerem Kochen quantitativ die entsprechenden Ester der Chlor-selenophenol-carbonsäure ($\text{Cl} \cdot \text{Se} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{Alk}$), früher als salzsaure Ester bezeichnet. Umgekehrt wird, wie schon erwähnt, durch Einwirkung eines blausauren Salzes, z. B. Cyansilber, nur das Chlor der Chlor-seleno-Gruppe durch den Cyanrest unter Bildung des Selencyanbenzoesäurechlorids ersetzt. Bei einem Überschuß von Cyansilber entsteht daneben noch in geringer Menge ein chlorfreier Körper der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{ONSe}$, dessen Aufklärung noch nicht gelungen ist.

Auch die Molekulargewichte der Verbindungen entsprechen den angegebenen Formeln und zeigen, daß während die Diseleno-salicylsäure — wie nicht anders zu erwarten war — das doppelte Molekül enthält, erst durch Einwirkung von Thionylchlorid unter Chlorierung eine Aufspaltung des Moleküls eintritt¹⁾. Die Übergänge der Verbindungen ergeben sich aus folgendem Schema:



Experimenteller Teil.

Während nach den früheren Angaben des einen von uns mit R. Weiß²⁾ bei der Einwirkung von reinem käuflichen Thionylchlorid (von Kahlbaum) neben dem Chlor-selenophenol-carbonsäurechlorid stets wechselnde Mengen des Diseleno-salicylsäurechlorids entstehen, wird bei Verwendung eines wirklich reinen Thionylchlorids, wie es nach der Methode von Besthorn und Ibele³⁾, sowie H. Meyer und Schlegel⁴⁾ durch Destillation über Chinolin (eventl. auch noch über Bienenwachs) gewonnen wird, nur das Chlorselenophenol-carbonsäurechlorid und zwar nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther

¹⁾ Untersuchungen über weitere Umsetzungsprodukte des Chlor-selenophenol-carbonsäurechlorids sowie über andre Darstellungsweisen der Selenchloride sind noch im Gange. Lesser.

²⁾ loc. cit.

³⁾ B. 42, 2697 [1909].

⁴⁾ M. 34, 569 [1913].

in einer Ausbeute von 90—95% der Theorie erhalten. Wir führen hier kurz nochmals die Analysenergebnisse der früher dargestellten Verbindungen an, da die berechneten Werte (durch Fortfall eines Wasserstoffatoms) eine geringe Abweichung zeigen.

Chlor-selenophenol-carbonsäurechlorid, Schmp. 65—66°.

$C_7H_4OCl_2Se$ (254). Ber. C 33.06, H 1.56, Cl 27.95.

Gef. » 33.42, » 1.83, » 27.79.

Chlor-selenophenol-carbonsäure-methylester, Schmp. 74—75°.

$C_8H_7O_2ClSe$ (249.5). Ber. C 38.48, H 2.8, Cl 14.23.

Gef. » 38.91, » 3.27, » 14.86.

Chlor-selenophenol-carbonsäure-äthylester, Schmp. 91—92°.

$C_9H_9O_2ClSe$ (263.5). Ber. C 40.98, H 3.41, Cl 13.47.

Gef. » 41.17, » 3.46, » 13.78.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Di-selenosalicylsäure-methylesters, ($Se.C_6H_4.CO_2.CH_3$)₂ ergab:

0.1564 g Subst.: in 30.99 g Äther gaben: 0.030° Siedepunktserhöhung.

0.3108 » » : » 30.99 » » » : 0.056° »

0.4770 » » : » 30.99 » » » : 0.080° »

Ber. M 428. Gef. M 355, 378, 406,

die des Chlor-selenophenol-carbonsäurechlorids, $Cl.Se.C_6H_4.COCl$, ergab:

0.3774 g Subst.: in 31.31 g Äther gaben: 0.081° Siedepunktserhöhung.

0.6170 » » : » 31.31 » » » : 0.126° »

0.8780 » » : » 31.31 » » » : 0.185° »

Ber. M 255. Gef. M 312, 330, 320.

Beim Erwärmen eines Gemisches des fein verriebenen Chlor-selenophenol-carbonsäurechlorids mit Silbercyanid auf ca. 70° im Ölbad, wobei man vorteilhaft keine zu großen Portionen — bis zu 10 g des Gemisches — nimmt, entstehen hauptsächlich zwei Verbindungen: das Säurechlorid der *o*-Selencyan-benzoesäure, das bei 122° schmilzt und eine bei 235° schmelzende chlorfreie Verbindung. Bei der Verwendung von 1 Mol. Silbercyanid auf 1 Mol. Säurechlorid entstehen ca. 70% der berechneten Menge des Selencyan-benzoesäurechlorids und nur Spuren der andren Verbindung, bei Verwendung der doppelten Menge Silbercyanid beide zu ungefähr gleichen Teilen, je ca. 35% des angewendeten Chlorids. In beiden Fällen bleiben trotz sorgfältigen Verreibens 10—15% des angewendeten Säurechlorids unverändert. Erhöhung der Temperatur verändert die Ausbeute nicht bezw. wirkt schädlich. Zur Aufarbeitung wird die fein gepulverte Schmelze mit Petroläther extrahiert, der das entstandene *o*-Selencyan-benzoesäurechlorid und das unveränderte Chlor-selenophenol-carbon-

säurechlorid löst und aus dem Rückstand durch Auskochen mit viel Benzol die Verbindung vom Schmp. 235° gewonnen. Aus dem Petroläther krystallisiert zunächst das *o*-Selencyan-benzoesäurechlorid aus, das sich auf diese Weise leicht von unverändertem Ausgangsmaterial trennen läßt.

Das *o*-Selencyan-benzoesäurechlorid ist sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer in Petroläther, aus dem es in schwach gelblich gefärbten, glänzenden Blättchen vom Schmp. 122—123° krystallisiert. Es sublimiert oberhalb 100° in breiten, fast farblosen Nadeln und hat einen charakteristischen, nicht unangenehmen Geruch.

0.1566 g Sbst.: 0.2231 g CO₂, 0.0238 g H₂O. — 0.0879 g Sbst.: 0.1284 g CO₂, 0.0171 g H₂O. — 0.1452 g Sbst.: 8.0 ccm N (20.5°, 715.5 mm). — 0.1318 g Sbst.: 7.2 ccm N (15.5°, 716 mm).

C₈H₄ONClSe (244.7). Ber. C 39.25, H 1.63, N 5.72.
Gef. » 38.85, 39.84, » 1.70, 2.17, » 6.04, 6.10.

Im Gegensatz zu dem an der Luft unempfindlichen Chlor-selenophenol-carbonsäurechlorid wird das Selencyanchlorid durch Luftfeuchtigkeit oder durch Kochen mit nicht absolut trocknen Lösungsmitteln allmählich in die Selencyan-benzoesäure verwandelt, rascher durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung. Durch Kochen des Chlorids mit Alkohol entstehen in üblicher Weise die Ester.

Der *o*-Selencyan-benzoesäure-methylester ist leicht löslich in Benzol und Eisessig, etwas schwerer in Methylalkohol, schwer in Benzin vom Sdp. 90—100°. Aus Methylalkohol krystallisiert er in farblosen, langen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 114—115°.

0.1366 g Sbst.: 0.2243 g CO₂, 0.0372 g H₂O. — 0.1291 g Sbst.: 7.3 ccm N (14.5°, 711.5 mm). — 0.0909 g Sbst.: 4.0 ccm N (12.5°, 717 mm).

0.0993 g Sbst.: in 31.02 g Äther 0.035° Siedepunktserhöhung.
0.2230 » » : » 31.02 » » 0.07° » .
0.3205 » » : » 31.02 » » 0.10° » .

C₉H₇O₂NSe (240). Ber. C 45.00, H 2.92, N 5.82.
Gef. » 44.77, » 3.05, » 6.26, 6.08.

Ber. M 240. Gef. M 193, 215, 218.

Die Verbindung entsteht auch, wie schon erwähnt wurde, durch Einwirkung von Selencyankalium-Lösung auf eine diazotierte und zur Abstumpfung der überschüssigen Mineralsäure mit Natriumacetat versetzte Lösung des Anthranilsäuremethylesters.

Der Äthylester krystallisiert aus Äthylalkohol in kleinen, glänzenden, bei 125—126° schmelzenden Prismen.

0.1207 g Sbst.: 0.2101 g CO₂, 0.0456 g H₂O.

C₁₀H₉O₂NSe (254). Ber. C 47.25, H 3.54.
Gef. » 47.47, » 4.23.

Die freie *o*-Seleucyan-benzoesäure entsteht sehr leicht aus ihrem Chlorid durch Einwirkung von verdünnter Sodalösung und bildet sich infolge der Empfindlichkeit des letzteren stets in wechselnder Menge beim Aufarbeiten der Reaktionsschmelze. Sie findet sich in der Benzollösung, die zum Extrahieren der Verbindung vom Schmp. 235° dient und zwar, da sie darin leichter als diese löslich ist, in den letzten Mutterlaugen. Auch durch Extrahieren mit kalter Sodalösung ist sie aus dem in Petroläther unlöslichen Teil der Schmelze zu gewinnen. Die Säure ist unlöslich in Petroläther, sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, schwerer in Benzol, aus dem sie in farblosen Blättchen vom Schmp. 185° unter Zersetzung krystallisiert.

0.1867 g Sbst.: 0.2897 g CO₂, 0.0403 g H₂O. — 0.1278 g Sbst.: 7.5 ccm N (19.5°, 716.5 mm). — 0.1349 g Sbst.: 8.1 ccm N (20°, 716 mm).

C₉H₅O₂NSe (226). Ber. C 42.46, H 2.21, N 6.19.

Gef. » 42.32, » 2.41, » 6.46, 6.55.

Im Gegensatz zu den Selencyanverbindungen von Bauer¹⁾ wird die Säure durch Kochen mit Sodalösung und Ammoniak gar nicht, durch ca. ¼-stündiges Kochen mit 10-proz. Natronlauge erst teilweise zur Di-selenosalicylsäure verseift. Von den Salzen bildet das Bariumsalz leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser lösliche Nadeln; das Ferrisalz bildet einen bräunlichen, das Silbersalz einen farblosen, das Kupfersalz einen bläulichen, schwer löslichen, undeutlich krystallinischen Niederschlag.

Das Bariumsalz zeigte einen wechselnden Gehalt von Krystallwasser.

0.2132 g Sbst.: 0.0802 g BaSO₄, 0.005 g H₂O. — 0.3422 g Sbst.: 0.1250 g BaSO₄, 0.0224 g H₂O.

C₁₆H₆O₄N₂SeBa (587). Ber. Ba 23.20.

Gef. » 22.64, 22.64, H₂O 2.4, 6.54.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure entsteht nicht der bereits beschriebene Methylester, sondern nur der Ester der Di-selenosalicylsäure vom Schmp. 143–144°²⁾.

Das Di-selenosalicylsäurechlorid, (.Se.C₆H₄.COCl)₂, reagiert mit Silbercyanid nur unter Bildung stark verharzter Massen, aus denen keine einheitliche Verbindung isoliert werden konnte. Die Verbindung vom Schmp. 235°, die als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Silbercyanid auf das Chlor-selenophenol-carbonsäurechlorid entsteht

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Lesser und Weiß, B. 46, 2646 [1913]. Die gleiche Beobachtung machte Friedländer bei der *o*-Rhodanbenzoesäure, A. 351, 400 [1907].

und deren Darstellung schon früher beschrieben wurde, ist unlöslich in Äther, ziemlich leicht löslich in Eisessig und Xylol, von denen sie aber beim Kochen verschmiert wird, schwerer in Benzol. Aus letzterem krystallisiert sie in perlmutterglänzenden, bei 235° schmelzenden Blättchen. In kalter, verdünnter Soda ist sie unlöslich und wird durch Schütteln mit konzentrierter Salzsäure nicht verändert.

Sie erwies sich halogenfrei.

0.1562 g Sbst.: 0.2545 g CO₂, 0.0272 g H₂O. — 0.1711 g Sbst.: 0.2804 g CO₂, 0.0359 g H₂O. — 0.1336 g Sbst.: 5.3 ccm N (15.5°, 766 mm).

C₈H₅ONSe (210). Ber. C 45.71, H 2.38, N 6.66.
Gef. » 44.44, 44.67, » 1.94, 2.33, » 6.59.

10-proz. Kalilauge löst beim Erwärmen unter Ammoniakentwicklung, während aus der Lösung, in der Cyankalium nachweisbar ist, durch Salzsäure eine farblose Säure ausgefällt wird, die aber nicht die Di-selenosalicylsäure zu sein scheint.

Mangels genügender experimenteller Daten erscheint es uns verfrüht, eine Formel für die Verbindung aufzustellen, und es wird noch weiterer Untersuchungen, die durch die große Empfindlichkeit des Körpers gegen Lösungsmittel sehr erschwert sind, bedürfen, um seine Konstitution aufzuklären.

Charlottenburg, Techn.-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

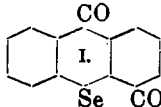
358. R. Lesser und R. Weiß:

Über Selenoxanthon und Selenoxanthon-carbonsäure.

Über selenhaltige aromatische Verbindungen. V.¹⁾

(Eingegangen am 28. Juli 1914.)

In unserer letzten Mitteilung²⁾ hatten wir zwei Einwirkungsprodukte von konzentrierter Schwefelsäure auf die Diphenylselenid-di-o-carbonsäure (Formel II) beschrieben, nämlich die Selenoxanthon-

carbonsäure, , und eine neutrale, bei 318° unt. Zers. schmelzende Verbindung, die wir unter Vorbehalt, da die Analysen

¹⁾ Siehe die voranstehende Mitteilung von R. Lesser und A. Schöller.

²⁾ B. 46, 2640 [1913].