

27. W. Strecker und A. Willing: Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf die Halogenide des Selen.

(Eingegangen am 26. Januar 1915.)

Wie Wuyts und Cosyns¹⁾ und später Taboury²⁾ gezeigt haben, reagieren Organomagnesiumverbindungen sehr lebhaft mit Schwefel und Selen in elementarer Form. Sie erhielten bei ihren Versuchen Thiophenol und Phenyldisulfid, sowie in analoger Reaktion Thionaphthol und Naphthylsulfid. Bei Verwendung von Selen entstanden die entsprechenden Selenide, sowie Selenophenol und Selenonaphthol.

Läßt man an Stelle des freien Schwefels das Chlorid S_2Cl_2 auf Organomagnesiumverbindungen einwirken, so wird, wie der eine von uns beobachtet hat³⁾, das Halogen durch den Alkylrest ersetzt, und es resultieren die entsprechenden Disulfide. In analoger Weise bilden sich bei Verwendung von Thionylchlorid die Sulfoxyde. So wurde aus Phenylmagnesiumchlorid und Schwefelchlorür Phenylsulfid erhalten. Ferner entstanden aus Thionylchlorid und Phenylmagnesiumbromid bzw. Benzylmagnesiumbromid die entsprechenden Sulfoxyde.

Um festzustellen, ob die den Schwefelverbindungen entsprechenden Selenderivate, das Selenchlorür Se_2Cl_2 und das Selenylchlorid $SeOCl_2$, gegen die Organomagnesiumverbindungen das gleiche Verhalten zeigen, haben wir eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen wir diese Verbindungen auf Phenyl- und Benzylmagnesiumverbindungen einwirken ließen.

Die Reaktion zwischen Selenchlorür und Phenylmagnesiumbromid nahm den erwarteten Verlauf und lieferte das Phenylselenid, das die in der Literatur angegebenen Eigenschaften zeigte. Daneben entstand das Phenylselenid, das den Angaben von Krafft⁴⁾ entsprach.

Beide Produkte wurden zur näheren Charakterisierung bromiert, wobei das Phenylselenid ein Tetrabromid, das Phenylselenid ein Dibromid gab, das von Krafft und Vorster⁵⁾ schon früher dargestellt worden ist.

Bei der Behandlung mit Alkalilauge entsprach das Verhalten beider Verbindungen den Gesetzmäßigkeiten, die Fromm⁶⁾ bei derartigen Halogenderivaten aufgefunden hat. Das Diphenylselenentetrabromid spaltete das Halogen einfach ab unter Rückbildung des Ausgangskörpers, während das Diphenylselenidbromid, wie schon Krafft

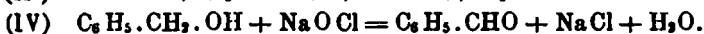
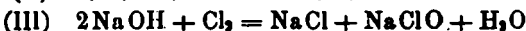
¹⁾ Bl. [8] 29, 689. ²⁾ Bl. [8] 29, 761. ³⁾ B. 48, 1131 [1910].

⁴⁾ B. 27, 1761 [1894]. ⁵⁾ B. 26, 2818 [1893]. ⁶⁾ A. 396, 76 [1913].

und Vorster¹⁾ beobachtet haben, hydrolytisch gespalten wurde, wobei das Phenyl-selenoxyd, $\text{SeO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, entstand.

Im Gegensatz zu der Reaktion zwischen Selenchlorür und Phenylmagnesiumbromid erfolgte beim Benzylmagnesiumbromid die Umsetzung anders als die Theorie voraussehen ließ. Zu erwarten war ein einfacher Austausch der Halogenatome gegen die Benzylreste und Bildung des Benzylselenids vom Schmp. 90° . Tatsächlich entstand aber neben diesem Produkt in beträchtlichen Mengen ein bei 128° schmelzender Körper, der halogenhaltig war und nur ein Atom Selen im Molekül enthielt. Die Analyse des Körpers führte zu der Formel $\text{Se}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$, so daß er als das Dibenzyl-selendichlorid zu betrachten ist. Das Entstehen des Körpers läßt sich erklären durch die Annahme, daß ein Teil des Selenchlorürs bei der Reaktion in Selenchlorid übergeht, wofür auch der Umstand spricht, daß bei der Zersetzung der Reaktionsprodukte mit verdünnter Schwefelsäure beträchtliche Mengen von freiem Selen beobachtet werden. Das Selentetrachlorid reagiert dann mit dem Benzylmagnesiumchlorid in der Weise, daß zwei Chloratome gegen Benzylreste ausgetauscht werden, während die beiden andern am Selen haften bleiben. Gestützt wurde diese Annahme durch Versuche, bei denen man Benzylmagnesiumchlorid auf festes Selentetrachlorid einwirken ließ, wobei das Dibenzyl-selendichlorid vom Schmp. 128° entstand. Daß das Halogen des Körpers von der Selenverbindung herrührt und nicht durch die Magnesiumalphenylverbindungen eingeführt wird, zeigt ein Versuch mit Selenbromür und Benzylmagnesiumchlorid. Hierbei entstand neben dem erwarteten Benzyl-diselenid ein bei 105.5° schmelzendes bromhaltiges Produkt, das sich als das Dibenzyl-selendibromid erwies.

Wird das Dibenzyl-selendichlorid mit Natronlauge behandelt, so geht es in das Benzyl-diselenid vom Schmp. 90° über. Die Reaktion erfolgt wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichungen:

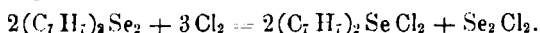


Aus zwei Molekülen des Dibenzyl-selendichlorids werden je ein Molekül Benzylchlorid und ein Atom Chlor abgespalten, so daß die beiden Reste sich zu Benzyl-diselenid vereinigen können. Das abgespaltene Benzylchlorid zerfällt sofort weiter unter Bildung von Benzylalkohol, der durch das gleichzeitig abgespaltene Chlor, das nach Fromm besonders reaktionfähig ist und wohl intermediär mit der

¹⁾ l. c.

Natronlauge Hypochlorit bildet, zu Benzaldehyd oxydiert wird. Die Annahme eines solchen Reaktionsverlaufs erscheint berechtigt, weil es gelang, die Halogenabspaltung quantitativ zu verfolgen und außerdem den Benzaldehyd zu isolieren, der durch Überführung in das Semi-carbazon sicher identifiziert wurde.

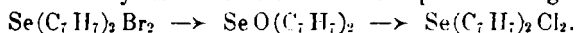
Läßt man auf das Benzyl-diselenid Chlor einwirken durch Einleiten des Gases in eine Äther- oder Chloroformlösung dieses Körpers, so entsteht das Dibenzyl-selendichlorid vom Schmp. 128° im Sinne der Gleichung:



Es wird also bei der Chlorierung aus dem Diselenid Selen abgespalten, das mit dem Chlor in Selenchlorür übergeht. Dieses läßt sich im Filtrat vom Dibenzyl-selendichlorid nachweisen durch sein Verhalten gegen Alkohol, der es unter Selenabscheidung zerstört. Die Reaktion kann nicht gestört werden durch unverändertes Diselenid, auch nicht durch noch gelöstes Dibenzyl-selendichlorid, da ersteres gegen Alkohol beständig ist, letzteres nur in der Wärme damit reagiert und zwar unter Abspaltung von Halogen, nicht aber unter Selenabscheidung. Eine weitere Chlorierung des Benzylselenids zu einem Tetrachlorid läßt sich auch bei beliebig langer Behandlung mit Chlor nicht erreichen.

Die Einwirkung von Brom auf das Benzylselenid haben in neuerer Zeit Fromm und Martin¹⁾ untersucht und in konzentrierter Chloroformlösung ein Tetrabromderivat von der Formel $(C_7H_7)_2Se_2Br_4$ mit einem Schmelzpunkt von 137° erhalten, ein Resultat, das wir bei einer Wiederholung des Versuchs bestätigen konnten. Bromiert man vorsichtig in ätherischer Lösung, so läßt sich auch das bereits oben erwähnte, dem Chlorderivat analoge Dibenzyl-selendibromid, $(C_7H_7)_2SeBr_2$, isolieren, das in Chloroform leicht löslich ist und vielleicht deswegen von den genannten Autoren bei dieser Reaktion nicht beobachtet worden ist.

Mit heißer, alkoholischer Natronlauge geht das Dibenzyl-selendibromid in Benzylselenid über, wobei es die gleichen Spaltungsprodukte liefert wie das Dibenzyl-selendichlorid. Gegen wäßrige Alkalilauge zeigt es dagegen ein Verhalten, wie es Krafft und Vorster²⁾ bei dem Diphenyl-selendibromid zuerst beobachtet haben. Es erfolgt nämlich Abspaltung der Bromatome unter Bildung von Benzyl-selenoxyd, das bei 136° schmilzt, die Formel $SeO(C_7H_7)_2$ besitzt und mit Salzsäure in das Dibenzyl-selendichlorid vom Schmp. 128° übergeführt wird.



¹⁾ A. 401, 184 [1913].

²⁾ l. c.

Schließlich wurde Selenylchlorid, SeOCl_2 , mit Alkylmagnesiumhalogenid zusammengebracht, um vielleicht durch eine Reaktion, wie sie sich zwischen Thionylchlorid und Magnesiumalkylverbindungen abspielt, direkt zu den Selenoxyden zu gelangen. Die Umsetzung erfolgte aber nicht der Erwartung gemäß, sondern es entstanden sauerstofffreie Körper. Aus Selenylchlorid und Phenylmagnesiumbromid wurde Phenylselenid erhalten, das, mit Brom behandelt, das Dibromid vom Schmp. 140° gab; das Dibromid ließ sich mit Natronlauge nach den Vorschriften von Krafft und Vorster¹⁾ in das Phenylselenoxyd überführen, das schließlich mit Salzsäure das Diphenylselendichlorid lieferte, das ebenfalls von diesen Autoren beschrieben worden ist.

Auch die Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Selenylchlorid führte nicht zu dem gesuchten Selenoxyd. Hier entstand ein halogenhaltiges Produkt und zwar das Dibenzylselendichlorid vom Schmp. 128° , das schon bei der Umsetzung des Benzylmagnesiumchlorids mit Selenchlorür beobachtet worden war. Es wird also auch hier der Sauerstoff abgespalten, vielleicht unter intermediärer Bildung von Selendioxyd und Selentetrachlorid, von denen das letztere mit Benzylmagnesiumchlorid, wie schon erwähnt, das Dibenzylselendichlorid liefern kann.

Es ergibt sich somit aus diesen Versuchen, daß das Verhalten des Selenchlorürs und des Selenylchlorids nur teilweise mit dem Verhalten der entsprechenden Schwefelverbindungen übereinstimmt. Analog sind die Reaktionen bei Schwefelchlorür und Selenchlorür mit Phenylmagnesiumverbindungen, denn hier entstehen in beiden Fällen die theoretisch vorauszusehenden Disulfide und Diselenide. Bei der Reaktion mit Benzylmagnesiumverbindungen zeigen sich jedoch Unterschiede. Während beim Schwefel die normale Reaktion erfolgt, die zum Benzyldisulfid führt, verläuft beim Selen die Reaktion in doppelter Richtung. Ein Teil des Chlorürs reagiert normal, so daß sich das Diselenid bildet, ein anderer Teil gibt unter Abspaltung von Selen einen chlorhaltigen Körper, das Dibenzylselendichlorid.

In ähnlicher Weise ist auch das Verhalten des Thionylchlorids und des Selenylchlorids verschieden. Das Thionylchlorid liefert im wesentlichen sauerstoffhaltige Verbindungen, die Sulfoxyde, und nur in geringem Maße entstehen als Nebenprodukte die Sulfide. Beim Selenylchlorid werden analoge Verbindungen nicht gebildet, sondern es tritt vielmehr eine Abspaltung des Sauerstoffs ein, und es entstehen entweder Monoselenide oder ihre Halogenderivate.

¹⁾ l. c.

Experimentelles.

Selenchlorür und Phenylmagnesiumbromid.

2.4 g Magnesiumspäne (1 Atom) werden in 50 ccm Äther mit 15.7 g (1 Mol.) Brombenzol zusammengebracht. Dann werden unter guter Kühlung der Organomagnesiumverbindung 11.4 g Selenchlorür ($\frac{1}{2}$ Mol.) in 30 ccm Äther tropfenweise zugesetzt. Es bilden sich zunächst weiße Produkte, die gegen Ende der Reaktion eine rotbraune Farbe annehmen. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch mit verdünnter eiskalter Schwefelsäure zersetzt und dann ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein dunkelbraunes Öl, das im Vakuum fraktioniert wird.

Zunächst gingen zwischen 150—170° beträchtliche Mengen über. Nach mehrmaligem Fraktionieren zeigte dieses Produkt den Siedepunkt von 159° bei 10 mm Druck, der auf das von Krafft und Lyons¹⁾ beschriebene Diphenyl-selenid hindeutete. Eine Analyse ergab die für diesen Körper berechneten Werte.

0.1840 g Sbst.: 0.4170 g CO₂, 0.0744 g H₂O.

Se(C₆H₅)₂ Ber. C 61.75, H 4.29.

Gef. » 61.81, » 4.51.

Da von Krafft und Vorster²⁾ ein gut krystallisierendes Bromderivat des Phenylselenids beschrieben ist, so wurde an das erhaltene Selenid Brom addiert. Das Selenid wurde entweder mit Äther verdünnt oder ohne Verdünnungsmittel direkt mit Brom zusammengebracht. Das Bromid schied sich sofort fest ab und krystallisiert aus Schwefelkohlenstoff in orangefarbenen Nadeln, die den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 141° zeigten.

Eine zweite Fraktion, die bei 200—208° übergang, erstarrte in der Vorlage. Dieses feste Produkt, das Phenyl-diselenid, krystallisierte aus Alkohol in schönen gelben Nadeln, die konstant bei 62.5° schmolzen.

Die Selenbestimmung wurde nach der Methode von Pearson³⁾ ausgeführt. Die Substanz wurde mit Kaliumchlorat und konzentrierter Salzsäure zerstört; die dabei gebildete Selensäure wurde durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure zu seleniger Säure reduziert. Durch Kochen mit Hydrazinsulfat wurde dann das Selen abgeschieden, filtriert und bei 105° im Asbeströhrchen getrocknet und gewogen. Die Bestimmung ergab den für Phenyl-diselenid geforderten Wert und auch die anderen Eigenschaften entsprachen den früheren Angaben.

0.1166 g Sbst.: 0.0590 g Selen.

Se₂(C₆H₅)₂. Ber. Se 50.71. Gef. Se 50.60.

¹⁾ B. 27, 1762 [1894].

²⁾ l. c.

³⁾ Fr. 9, 271 [1870].

Diphenyl-diselentetrabromid

Zu einer ätherischen Lösung von Phenyldiselenid läßt man unter guter Kühlung die berechnete Menge Brom (2 Mol.) hinzutropfen. Schon nach Zugabe der ersten Tropfen scheidet sich das Tetrabromid als rotes Pulver aus. Aus Äther krystallisiert es in prachtvoll roten Nadeln, die bei 111° schmelzen.

Beim Behandeln mit Natronlauge oder Sodalösung gibt die Substanz das gesamte Brom wieder ab, und das Phenyl-diselenid wird zurückerhalten.

Die Reaktion läßt sich quantitativ verfolgen und kann zur Bestimmung des Broms benutzt werden. Die Substanz wird mit Sodalösung erwärmt bis zur völligen Entfärbung. Dann wird nach dem Erkalten von dem erstarrten Phenyl-diselenid abfiltrirt und das Filtrat wird nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt.

0.1119 g Sbst.: 0.1324 g AgBr.

$\text{Se}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_4$. Ber. Br 50.59. Gef. Br 50.35.

Eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung mit Bleichromat ergab folgende Werte:

0.1945 g Sbst.: 0.1631 g CO_2 , 0.0316 g H_2O .

$\text{Se}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_4$. Ber. C 22.78, H 1.58.

Gef. » 22.60, » 1.80.

Selenchlorür und Benzylmagnesiumchlorid.

2.4 g Magnesiumspäne (1 Atom) werden mit Äther übergossen und mit 12.65 g Benzylchlorid (1 Mol.) in Reaktion gebracht. Dann läßt man unter guter Kühlung eine Lösung von 11.45 g Selenchlorür ($\frac{2}{3}$ Mol.) in 30 ccm Äther langsam zutropfen. Die entstandenen braunroten Produkte werden mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte vorsichtig zersetzt. Dann wird ausgeäthert und die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers krystallisieren zunächst weiße Nadeln aus, die aus Äther umkrystallisiert bei 128° schmelzen. Gegen Luft und Licht ist diese Verbindung nicht ganz beständig; die weißen Nadeln nehmen nach mehrtägigem Stehen eine rosa Farbe an, die auf ausgeschiedenes Selen zurückzuführen ist.

Aus der Mutterlauge scheidet sich beim völligen Verdunsten des Äthers noch ein zweiter Körper ab, entweder sofort krystallinisch oder mitunter als Öl, das beim Verreiben mit Methylalkohol fest wird. Aus Alkohol krystallisiert der Körper in strohgelben, glänzenden Schuppen, die bei 90° schmelzen. Nach diesem Schmelzpunkt und nach seinem sonstigen Verhalten war das Produkt als das erwartete Benzyl-diselenid zu betrachten, das zuerst von Jackson¹⁾ auf

¹⁾ A. 179, 1 [1875].

anderem Wege erhalten worden ist. Durch eine Totalanalyse wurde es völlig identifiziert.

0.1784 g Sbst.: 0.3222 g CO₂, 0.0695 g H₂O.

Se₂(C₇H₇)₂. Ber. C 49.35, H 4.11.

Gef. » 49.26, » 4.36.

Zur Selenbestimmung wurde die Substanz mit Platinguartz und doppelter Sauerstoffzuleitung nach Dennstedt verbrannt. Zur Absorption der selenigen Säure wurden zwei Schiffchen mit wasserfreier Soda vorgelegt, die auf 400° erhitzt waren. Nach beendeter Verbrennung wurde der Inhalt der Schiffchen in ein Becherglas gespült und mit Salzsäure angesäuert. Das Selen fällt man mit Hydrazinsulfat und wog es nach dem Filtrieren und Trocknen im Gooch-Tiegel.

0.3440 g Sbst.: 0.1594 g Se.

Se₂(C₇H₇)₂. Ber. Se 46.53. Gef. Se 46.33.

Der aus dem Äther zuerst abgeschiedene Körper vom Schmp. 128° war halogenhaltig. Nach der Analyse besaß er die Formel Se(C₇H₇)₂Cl₂, war also das Dibenzyl-selendichlorid.

Zur Analyse mußte das Produkt mit Kupferoxydpulver gemischt in einem mit Bleichromat gefüllten Rohr zunächst mit Luft und dann mit Sauerstoff verbrannt werden, da es beim Erhitzen mit Sauerstoff allein leicht verpuffte.

0.1738 g Sbst.: 0.3224 g CO₂, 0.0705 g H₂O.

Se(C₇H₇)₂Cl₂. Ber. C 50.58, H 4.22.

Gef. » 50.59, » 4.53.

Bei der Bestimmung des Halogengehaltes erwies sich die Methode von Carius, die schon wegen der Gegenwart des Selenis mißlich erschien, als unbrauchbar, da die Einschmelzröhren, auch wenn sie mit größter Sorgfalt zugeschmolzen waren, stets zersprangen. Schließlich gab das Verhalten des Körpers gegen Alkohol und Natronlauge eine Möglichkeit für die Halogenbestimmung. Eine gewogene Substanzmenge wurde mit Natronlauge und Alkohol unter Umrühren bis zur Gelbfärbung erwärmt. Dabei spaltet das Produkt alles Halogen ab und geht in das Benzylselenid vom Schmp. 90° über. Nach dem Verdampfen des Alkohols läßt man erkalten, filtriert von dem erstarrten Benzylselenid ab und fällt aus dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat das Chlor mit Silbernitrat.

0.2898 g Sbst.: 0.2505 g AgCl.

Se(C₇H₇)₂Cl₂. Ber. Cl 21.35. Gef. Cl 21.45.

Spaltung des Dibenzyl-selendichlorids mit Natronlauge.

Zur sicheren Feststellung des Reaktionsverlaufes bei der Halogenabspaltung mit Natronlauge aus dem Dibenzyl-selendichlorid wurden noch zwei Versuche mit größeren Mengen dieses Produktes angestellt.

Bei dem ersten Versuch erhitze man das Dibenzyl-selendichlorid mit Natronlauge und Alkohol zum Sieden und ließ dann erkalten. Die ausgeschiedenen Krystalle zeigten nach einmaligem Umkrystallisieren den für das

Benzyl-diselenid angegebenen Schmelzpunkt von 90° und außerdem konnten sie auch durch eine Analyse als solches identifiziert werden.

Beim zweiten Versuch konnte der aus dem abgespaltenen Benzylchlorid entstandene Benzaldehyd nachgewiesen werden. 2 g Dibenzyl-selendichlorid wurden in einem Fraktionierkölbchen mit verdünnter Natronlauge zum Sieden erhitzt und destilliert. Das mit den Wasserdämpfen übergehende Öl wurde ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Öl, das den Geruch des Benzaldehyds hatte, gab mit Semicarbazid zusammengebracht eine weiße, bei 214° schmelzende Verbindung. Als Vergleichspräparat wurde aus Benzaldehyd und Semicarbazid das Semicarbazon dargestellt, das ebenfalls den Schmp. 214° besaß. Mit dem Semicarbazon des Spaltungsproduktes gemischt zeigte es keine Depression des Schmelzpunktes.

Chlorierung des Benzyl-diselenids.

In eine gut gekühlte Lösung von 3 g Benzyl-diselenid in Äther oder Chloroform leitete man Chlor ein. Es schied sich sofort in Form von weißen Nadeln ein Körper aus, der mehrmals aus Äther umkrystallisiert den Schmp. 128° zeigte. Es war somit aus dem Diselenid das Chlorderivat mit einem Selenatom entstanden.

Die Chlorbestimmung wurde in der oben beschriebenen Weise durch Spaltung mit alkoholischer Natronlauge ausgeführt.

0.1974 g Sbst.: 0.1714 g AgCl.

$\text{Se}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$. Ber. Cl 21.35. Gef. Cl 21.48.

Die Selenbestimmung wurde wie oben beschrieben nach Pearson ausgeführt. Als Fällungsmittel diente wieder das Hydrazinsulfat. Das Selen wurde im Gooch-Tiegel bei 105° getrocknet und gewogen.

0.3984 g Sbst.: 0.0954 g Se.

$\text{Se}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$. Ber. Se 23.84. Gef. Se 23.95.

Die Mutterlauge des Dibenzyl-selendichlorids enthielt das bei der Chlorierung abgespaltene Selen als Selenchlorür, aus dem durch Zusatz von Alkohol das Selen als roter Niederschlag gefällt werden konnte.

Dibenzyl-selendibromid.

Zu einer gut gekühlten, konzentrierten, ätherischen Lösung von Benzyl-diselenid ließ man die auf zwei Atome berechnete Menge Brom zutropfen. Schon nach Zugabe der ersten Tropfen schied sich ein gelbes Krystallpulver ab. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Produkt abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen. Aus Äther krystallisiert der Körper in gelben Nadeln, die konstant bei 105.5° schmelzen. In Chloroform ist er, im Gegensatz zu dem Dibenzyl-selendichlorid, sehr leicht löslich.

Zur Brombestimmung wurde eine gewogene Menge der Verbindung mit Natriumhydroxyd im Nickeltiegel geschmolzen. Die Schmelze wurde nach

dem Erkalten in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und das Brom mit Silbernitrat gefällt. Das Bromsilber wurde im Gooch-Tiegel abfiltriert, getrocknet und gewogen. Die Analyse ergab für den Körper die Formel des Dibenzyl-selendibromids $\text{Se}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Br}_2$.

0.1574 g Sbst.: 0.1390 g Ag Br.

$\text{Se}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Br}_2$. Ber. Br 37.88. Gef. Br 37.74.

Dibenzyl-selenoxyd.

4 g des Dibenzyl-selendibromids wurden mit einem Überschuß von 15-prozentiger Kalilauge verrieben und schwach erwärmt. Sobald die gelbe Farbe in Weiß übergegangen war, wurde rasch abgesaugt. Das weiße Produkt ließ sich nach dem Trocknen im Vakuum aus Benzol umkrystallisieren. Es schmolz bei 136° , war in Wasser ohne Zersetzung löslich und frei von Halogen. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung gab Werte, die auf die Formel $\text{SeO}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ stimmen.

0.1268 g Sbst.: 0.2846 g CO_2 , 0.0599 g H_2O .

$\text{SeO}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$. Ber. C 60.61, H 5.05.
Gef. » 60.36, » 5.21.

Versetzte man die wäßrige Lösung des Dibenzyl-selenoxyds mit Salzsäure, so schied sich ein weißer Körper ab, der, wiederholt aus Äther umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt von 128° zeigte und identisch war mit dem oben beschriebenen Dibenzyl-selendichlorid.

Selenbromür und Benzylmagnesiumchlorid.

2.4 g Magnesiumspäne (1 Atom) wurden mit 12.65 g Benzylchlorid (1 Mol.) wie üblich in Reaktion gebracht. Dann ließ man unter guter Kühlung eine Lösung von 15.9 g Selenbromür ($\frac{1}{2}$ Mol.) in 40 ccm Äther langsam zufließen. Nach dem Zersetzen der dunkelrotbraunen Produkte mit eiskalter Schwefelsäure wurde mit Äther ausgeschüttelt.

Beim Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung krystallisiert zuerst in geringer Menge ein gelber Körper aus, der sowohl allein, als auch mit einem Vergleichspräparat von Dibenzyl-selendibromid gemischt, bei 105.5° schmilzt und somit mit diesem identisch ist.

Nach dem völligen Abdampfen des Äthers hinterbleibt Benzylid-selenid zunächst ölig, wird aber beim Verreiben mit Methylalkohol fest und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 90° . Mit einem Vergleichspräparat von Benzylid-selenid gemischt, schmilzt es ebenfalls bei 90° .

Selenylchlorid und Phenylmagnesiumbromid.

2.4 g Magnesiumspäne (1 Atom) werden mit 15.7 g Brombenzol (1 Mol.) zusammengebracht. Dazu gibt man tropfenweise unter starker Kühlung eine Lösung von 8.3 g Selenylchlorid ($\frac{1}{2}$ Mol.) in 30 ccm Äther. Es scheiden sich weiße, unlösliche Produkte ab, die gegen das Ende der Reaktion rotbraun werden. Nach Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure wird ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt ein bernsteingelbes Öl zurück, das bei 11 mm Druck bei 159° siedet und auf folgende Weise als Phenylselenid identifiziert wird. Bei der Bromierung liefert es das von Krafft und Vorster beschriebene Diphenylselenidibromid, das bei 141° schmilzt. Beim Verreiben mit 15-prozentiger Kalilauge gab dieses dann das bei $113\text{--}114^\circ$ schmelzende Phenylselenoxyd, aus dem schließlich durch Behandlung mit Salzsäure das Chlorid entstand, das einen Schmelzpunkt von 180° besitzt.

Selenylchlorid und Benzylmagnesiumchlorid.

Zu einer gut gekühlten, ätherischen Lösung von Benzylmagnesiumchlorid, hergestellt aus 2.4 g Magnesiumspänen (1 Atom) und 12.6 g Benzylchlorid gibt man tropfenweise eine Lösung von 8.3 g Selenylchlorid ($\frac{1}{2}$ Mol.) in 30 ccm Äther. Nach der Zersetzung der Reaktionsprodukte mit kalter, verdünnter Schwefelsäure wird ausgeäthert und der Äther nach dem Trocknen verdunstet. Es scheidet sich ein Körper ab, der, nochmals aus Äther umkrystallisiert, in weißen Nadeln herauskommt, die bei 128° schmelzen. Wie die Analyse zeigt, ist das Produkt identisch mit dem Diphenylselenidichlorid.

0.1645 g Sbst.: 0.3041 g CO_2 , 0.0662 g H_2O . — 0.1843 g Sbst.: 0.1602 g AgCl.

$\text{Se}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$. Ber. C 50.58, H 4.22, Cl 21.35.
Gef. » 50.42, » 4.50, » 21.50.

Selenotetrachlorid und Benzylmagnesiumchlorid.

Da das Selenotetrachlorid ziemlich leicht zersetzlich ist, so wurde ein Kolben von 200 ccm Inhalt mit 4 g Selen, der $\frac{1}{2}$ Molekül Tetrachlorid entsprechenden Menge, beschickt und Chlor eingeleitet. Das Selen ging zuerst in das Chlorür und dann in das Tetrachlorid über, das sich als feste, weiße Kruste an den Kolbenwänden absetzt. Nun wurde aus 2.4 g Magnesium (1 Atom) und 12.65 g Benzylchlorid (1 Mol.) in trockenem Äther die Benzylmagnesiumchlorid-Lösung hergestellt. Diese Lösung ließ man jetzt in den Kolben einfließen, der das Selenotetrachlorid enthielt und der zu diesem Zweck mit Tropftrichter

und Rückflußkühler versehen worden war. Dann zerdrückte man vorsichtig die an den Kolbenwänden festhaftenden Krusten des Selen-tetrachlorids und rührte gut um. Der Äther geriet dabei trotz starker Kühlung ins Sieden. Nachdem alles Selen-tetrachlorid in Reaktion gebracht war, wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit eiskalter, verdünnter Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert. Aus dem verdunstenden Äther schied sich das Dibenzyl-selendichlorid ab. Aus Äther noch mehrmals umkrystallisiert hatte es den konstanten Schmelzpunkt von 128°. Mit einem Vergleichspräparat gemischt schmolz es bei der gleichen Temperatur.

Marburg, Chemisches Institut.

28. H. Simonis und P. Remmert: Über α -Benzhydryl-benzhydrole.

(Eingegangen am 28. Januar 1915.)

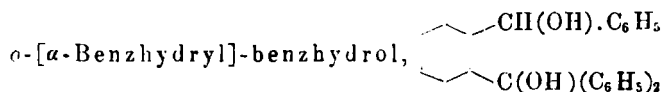
Mit α -Benzhydryl-benzhydrol bezeichnen wir die Verbindung der Formel: $C_6H_4 \cdot CII(OH) \cdot C_6H_5$ im Sinne der Auffassung, $C(OH)(C_6H_5)_2$

daß in die eine Phenylgruppe des Benzhydrols das Radikal



das mit α -Benzhydryl bezeichnet werden kann, eintritt. Die zweite Benzhydrylgruppe kann sich in der *ortho*-, *meta*- und *para*-Stellung des in Anspruch genommenen Benzolkernes des Benzhydrols (je nach dem Ausgangsmaterial) befinden.

Im Anschlusse an unsere Studien über fettaromatische Glykole¹⁾ haben wir das Verhalten der Phthalaldehydsäuren auch gegenüber Phenylmagnesiumbromid untersucht, und es gelang uns, durch Verstärkung der Einwirkung alle drei Benzhydryl-benzhydrole herzustellen. Als Lösungsmittel verwendeten wir wiederum Anisol, das uns das Operieren bei höheren Temperaturen ermöglichte²⁾.



5 g α -Phthalaldehydsäure wurden in Anisol gelöst und eine Lösung von 8 g Magnesium in 52 g Phenylbromid nebst dem zugehörigen

¹⁾ Simonis und Remmert, B. 47, 2307 [1914].

²⁾ Simonis und Remmert, B. 47, 269 [1914].