

m-Brombenzal-9-fluoren.

Gelbe Nadelchen aus Eisessig. Schmp. 92—93°. Läßt sich auch aus Methylalkohol und Äthylalkohol umkrystallisieren. Gibt in der Wärme tiefgrüne Schwefelsäure-Reaktion.

0.1641 g Sbst.: 0.4329 g CO₂, 0.0631 g H₂O. — 0.1915 g Sbst.: 0.1074 g AgBr.

C₂₀H₁₃Br (333.12). Ber. C 72.08, H 3.93, Br 23.99.
Gef. » 71.97, » 4.30, » 23.87.

169. A. Schoeller: Über eine einfache und bequeme Methode zur Darstellung aromatischer Selenverbindungen.

(Eingegangen am 14. Juni 1919.)

Aromatische Selenverbindungen ließen sich bisher aus den Diazoniumsalzen der entsprechenden Basen erhalten durch Einwirkung auf eine durch Einleiten von gasförmigem Selenwasserstoff in wäßriges Alkali bereitete Alkalihydroselenid- bzw. -selenid-Lösung¹⁾ oder auf eine Selencyankalium-Lösung²⁾.

Ich habe gefunden, daß Alkalipolyselenid-Lösungen, die sich in sehr einfacher und bequemer Weise durch Zusammenreiben von gepulvertem Kaliumhydroxyd mit überschüssigem rotem gefällttem Selen (wobei die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur unter ziemlich starker Erwärmung eintritt) oder besser durch Zusammenschmelzen mit schwarzem Selen bei etwa 140° (bei gewöhnlicher Temperatur keine merkliche Reaktion) und Lösen der Schmelze in Eiswasser erhalten lassen, ebenso geeignet zur Umsetzung mit Diazoverbindungen sind.

Die Lösungen sind geruchlos, und alle Operationen lassen sich ohne die geringste Selenwasserstoff-Entwicklung in offenen Gefäßen ausführen; die Ausbeuten sind fast theoretisch und die erhaltenen Verbindungen sehr rein. So werden alle Schwierigkeiten, die mit dem Arbeiten mit gasförmigem Selenwasserstoff in einer indifferenten Gasatmosphäre verbunden sind, vermieden, und die Darstellung der Selenverbindungen gestaltet sich ebenso einfach wie die der entsprechenden Schwefelverbindungen. Zweckmäßig wird das Doppelte der berechneten Menge Selen angewandt; etwa 75% des Überschusses fallen während der Reaktion aus, 25% aus der Mutterlauge durch schweflige Säure, so daß er vollständig in einer sofort wiederverwendbaren Form zurückgewonnen wird.

¹⁾ R. Lesser und R. Weiß, B. 45, 1835 [1912] 46, 2640 [1913].

²⁾ H. Bauer, B. 46, 92 [1913].

Angaben über Entstehung von Alkalipolyseleniden und -seleniten aus Selen und Alkalihydroxyden durch Schmelzen oder Kochen mit wäßriger Lauge sind bereits von Berzelius gemacht worden¹⁾, die Brauchbarkeit des erhaltenen Produktes zur Darstellung organischer Selenverbindungen scheint aber bisher nicht bekannt zu sein.

Die aus 13.7 g Anthranilsäure in der üblichen Weise bereitete Diazoniumlösung wird zu der Lösung der Schmelze von 16 g Selen mit 24 g Kaliumhydroxyd in 200—300 ccm Eiswasser bei guter Kühlung unter Rühren zugetropft. Nach Beendigung der Stickstoff-Entwicklung wird langsam bis zum Sieden erwärmt, vom ausgeschiedenen Selen abfiltriert und mit einer Mineralsäure angesäuert; es werden so etwa 19 g eines fast farblosen Niederschlages gewonnen, welcher im Durchschnitt aus 85 % Diphenyldiselenid-*o,o'*-dicarbonsäure neben 15 % Diphenylselenid-*o,o'*-dicarbonsäure besteht²⁾. Die Trennung erfolgt am besten durch Auskochen des Rohproduktes mit wenig Eisessig, wobei der größte Teil der Diselenidsäure zurückbleibt, während aus dem eingeehten Filtrat durch Wasserzusatz ein Gemisch beider Säuren ausgefällt wird. Zur Trennung oxydiert man es vorteilhaft mit verdünnter Salpetersäure oder in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd, wodurch die Diselenidsäure glatt in die entsprechende Seleninsäure, die Selenidsäure in das Lacton der Diphenylselenoxyd-*o,o'*-dicarbonsäure übergeht.³⁾ Durch Behandlung der Oxydationsprodukte mit kaltem, verdünntem, wäßrigem Ammoniak, in dem das Lacton unlöslich ist, trennt man die Verbindungen, und gewinnt durch Reduktion ihrer alkalischen Lösungen mit Zinkstaub die ursprünglichen Säuren getrennt zurück.

Die aus 9.3 g Anilin in der üblichen Weise bereitete Benzoldiazoniumchlorid-Lösung gibt in ähnlicher Weise etwa 9.5 g Diphenylselenid — 80% der Theorie —, welches beim Abfiltrieren der erkalteten alkalischen Lösung mit dem ausgeschiedenen Selen zurückbleibt und durch Auskochen mit Alkohol gewonnen werden kann. Diphenyldiselenid scheint nur in ganz geringer Menge zu entstehen.

Tübingen, Chem. Inst. der Universität.

¹⁾ Gmelin-Kraut, Handbuch. d. anorg. Chem., Bd. I, 1, S. 754 u. 755.

²⁾ R. Lesser und R. Weiß, B. 46, 2644 [1913].

³⁾ R. Lesser und R. Weiß, B. 47, 2511 [1914].
