

IX. $O_2N.CBr(NO_2)_2$.

Vergl. die Untersuchungen über Brom-trinitro-methan, B. 55, 2099 [1922], 56, 1239 [1923], 57, 2039 [1924], 59, 1279 [1926].

X. —NBr.CO—.

Vergl. die Untersuchungen über Bromyl-acetamid, B. 59, 1279 [1926].

Überführung von Brom-trinitro-methan in Chlor-trinitro-methan.

Eine eisgekühlte Lösung von 6,7 g Brom-trinitro-methan in 30 ccm Alkohol wird mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Das rot gefärbte Reaktionsgemisch wird nach 48-stdg. Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser gegossen und das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird nach 2-maligem Waschen mit Wasser und 1-stdg. Schütteln mit Bariumcarbonat über Natriumsulfat getrocknet. Durch Destillation unter 12 mm Druck erhält man neben etwas öligem Kolbenrückstand 3,4 g (= 62,9% d. Th.) Chlor-trinitro-methan⁷⁹⁾.

295. Julius Mai: Über Tetraphosphortriselenid.

(Eingegangen am 30. Juli 1926.)

In meiner letzten Untersuchung über Phosphorsulfide¹⁾ habe ich am Schluß die Absicht geäußert, auch das Gebiet der analogen Selenide durch Anwendung von höheren Kohlenwasserstoffen als Lösungsmitteln zu bearbeiten. Julius Meyer²⁾ hat durch Zusammenschmelzen der Komponenten und nachherige Destillation als selen-ärmstes Individuum P_4Se_3 isoliert. Der Körper war unter normalen Bedingungen nicht umzukristallisieren. Schwefelkohlenstoff führte nur unter Druck zum Ziele. Bei meinen Synthesen aus gelbem Phosphor entstand als schwefel-ärmstes Produkt jeweils P_4S_7 .

Ein Vorversuch zeigte, daß das Naphthalin auch in der Selen-Reihe zu verwerthen ist. 1 g gelber Phosphor wurde in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst und das Filtrat in eine Mischung von 2 g gefällttem Selen + 10 g Naphthalin hineinfließen gelassen. Man erwärmt im Kohlensäure-Strom zuerst vorsichtig, bis aller Schwefelkohlenstoff entwichen ist, und dann zum Sieden des Naphthalins, bis die Hauptmenge des Selen aufgenommen ist. Dabei ist teilweise Zersetzung unter Bildung von Selen-Wasserstoff wahrzunehmen. Nach dem Erkalten wird Schwefelkohlenstoff hinzugefügt. Die gelbe Lösung läßt mit Petroläther einen orange gefärbten Körper ausfallen, der sich qualitativ als ein Phosphor-selenid identifizierte. Bequemer arbeitet man jetzt mit dem leicht zugänglichen Tetralin in folgender Weise: 5,6 g Selenum fusum pulverisiert wurden mit 30 ccm Tetralin in einem großen Reagens-Glas überschichtet und 2,8 g gelber Phosphor in Draht-Form hinzugefügt. Man erwärmt zuerst vorsichtig, bis Verbindung eintritt, und kocht dann noch längere Zeit in Kohlensäure-Atmosphäre. Das Tetralin färbt sich goldgelb unter geringer Zersetzung. Man gießt die

trockneten ätherischen Lösung erhält man durch Destillation unter 9 mm Druck 1 g (= 10,4% d. Th.) Brom-cyclohexanol-methyläther.

Es erscheint erwähnenswert, daß Monobrom-nitro-methan mit Cyclohexen nicht reagiert. ⁷⁹⁾ vergl. Ann. 47.

¹⁾ B. 44, 1725 [1911].

²⁾ Z. a. Ch. 30, 258.

Lösung ab, die sofort einen orange gefärbten Körper ausscheidet, der in vielen Fällen direkt in Nadeln krystallisiert. Der Rückstand wurde noch 3-mal mit je 30 ccm Tetralin ausgekocht. Die Gesamt-Abscheidung betrug nach Filtration, Auswaschen mit Alkohol, Äther 3.5 g.

Im Soxhlet-Apparat läßt sich das Selenid mit Schwefelkohlenstoff leicht extrahieren. Petroläther fällt daraus ein schön krystallisiertes Präparat. Noch einfacher arbeitet man direkt mit einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Petroläther (1:1), wobei im Siedekolben die Krystalle sofort anschießen. Das reine Produkt wog 2.5 g. Die Substanz schmolz bei 242° zu einer dunkelroten Flüssigkeit zusammen, wobei schon vorher ein kleiner Teil sublimierte. Das Rohprodukt ließ sich nicht mehr aus Tetralin weiter reinigen. Wohl aber können zu diesem Zweck auch Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff verwendet werden. Der Körper erweist sich als ein wahres Analogon des P_4S_3 . Bei schwachem Erhitzen leuchtet er und entflammt in höherer Temperatur. An der Luft zersetzt er sich stetig, beim Kochen mit Wasser treten langsam Selenwasserstoff und Phosphorwasserstoff auf. Die quantitative Analyse läßt keinen Zweifel an der Zusammensetzung aufkommen. Salpetersäure ($d = 1.4$) wirkt stark schon in der Kälte; man muß den Körper in kleinen Portionen eintragen und alsdann die Oxydation auf dem Wasserbade vollenden. Das Selen wird mit Hydrazin-Sulfat entfernt und die Phosphorsäure wie gewöhnlich mit Magnesia-Mischung bestimmt.

0.5 g Sbst.: 0.630 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.4140 g Sbst.: 0.2675 g Se.

P_4Se_3 Ber. P 34.35, Se 65.65. Gef. P 35.22, Se 64.61.

Julius Meyer fand für das rektifizierte Produkt P 35.28, Se 64.72, also fast dieselben Zahlen.

Der Rückstand von der Tetralin-Extraktion zeigte unter dem Mikroskop keinen ganz einheitlichen Charakter. Neben orange gefärbten Teilchen war noch eine geringe Menge unveränderten Selens zu bemerken. Bei höherem Erhitzen entsteht rötlich gefärbter Dampf. Der Rückstand stellt zweifellos die schwer lösliche Form des P_4Se_3 dar, die J. Meyer beschrieben hat.

Ich versuchte nun, durch alle möglichen Modifikationen der Darstellungsweise die Ausbeute an löslichem Produkt zu erhöhen. Doch je subtiler ich zu Werke ging, desto schlechter war das Resultat. So schmolz ich auch wie Meyer die Komponenten in Kohlensäure-Atmosphäre auf dem Wasserbade zusammen, wobei schon etwas unter 100° starke Reaktion eintrat. Die zerriebene Masse gab an kochendes Tetralin fast nichts ab.

Es läßt sich demnach vermuten, daß P_4Se_3 wie das Phosphorpentasulfid in zwei Modifikationen auftritt. Das Tetralin hätte die Funktion, die Reaktions-Temperatur herabzusetzen, so daß die anscheinend nur bei niedriger Temperatur genügend stabile Form erhalten wurde. Diesem glücklichen Umstande verdanke ich das Präparat, das mir nun zum Aufbau der höheren Selenide dienen soll. So möge namentlich die Frage beantwortet werden, ob ein dem P_4S_7 analoges Zwischenglied P_4Se_7 existiert.

Das Tetralin hat sich auch bei der präparativen Gewinnung von P_4S_7 und P_4S_{10} gut bewährt. Man kann dabei ebensogut von dem Handelsprodukt P_4S_3 als von den Komponenten ausgehen. Am besten löst man erst den Schwefel in Tetralin auf, gibt den anderen Körper hinzu und erwärmt.

Anorg.-chem. Laborat. d. Universität Bern.