

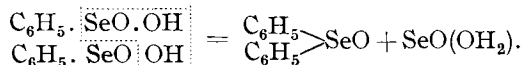
**6. R. E. Lyons und W. E. Bradt:**  
**Über die Darstellung von Organoselenverbindungen**  
**mittels der Friedel-Craftsschen Reaktion.**

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Universität von Indiana.]

(Eingegangen am 20. September 1926.)

Benzoesäure<sup>1)</sup> und Benzol-sulfinsäure,  $C_6H_5 \cdot SOOH^2) <sup>3)</sup>, entstehen unter Entwicklung von Chlorwasserstoff bei der Einwirkung von Kohlen- bzw. Schwefeldioxyd auf Mischungen von Benzol mit wasser-freiem Aluminiumchlorid. Die Reaktion mit Schwefeldioxyd ist die kräftigere; sie liefert als Endprodukt Benzol-sulfinsaures Aluminium.$

Es ist bereits bekannt<sup>4) 5)</sup>, daß auch Selendioxyd mit Benzol in Gegenwart von wasser-freiem Chloraluminium unter Entwicklung von Chlorwasserstoff reagiert<sup>6)</sup>; wir haben uns mit dieser Reaktion etwas eingehender beschäftigt und sind dabei zu folgenden Ergebnissen gekommen: Unmittelbar nach Ablauf der ersten, energisch einsetzenden Reaktion finden sich in der Benzol-Schicht Diphenylselenid und Diphenyldiselenid gelöst. Diese Verbindungen sind daher als die primären Produkte der Friedel-Craftsschen Reaktion aufzufassen und entstehen nicht etwa erst bei der späteren Behandlung des Gemisches mit Wasser und Salzsäure. Allen Erwartungen entgegen, wurden dagegen weder Phenylseleninsäure bzw. deren Hydrochlorid,  $C_6H_5 \cdot SeOOH$ ,  $HCl$ , noch Diphenylselen-oxyd unter den Produkten aufgefunden, welches letzteres sich nach der folgenden (hypothetischen) Gleichung aus zunächst entstandener Phenylseleninsäure hätte bilden können:



Nach den Angaben der Literatur soll Diphenylselen-oxyd<sup>7)</sup> bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff Diphenylselen-dichlorid ergeben und letzteres beim Erhitzen auf zunächst  $140-150^\circ$ , später auf  $170-180^\circ$ , Diphenylselenid und Dichlor-diphenylselenid bilden. Unter Berücksichtigung dieser Beobachtungen, sowie der Tatsache, daß Aluminiumchlorid vor allem als wasser-abstractendes Mittel wirkt, würde sich dann der durch die folgenden Formeln zum Ausdruck gebrachte Gesamtverlauf der Reaktion ergeben:

- 1)  $2 C_6H_6 + SeO_2 [+ AlCl_3] = (C_6H_5)_2SeO + H_2O$ ,
- 2)  $(C_6H_5)_2SeO + 2 HCl [+ AlCl_3] = (C_6H_5)_2SeCl_2 + H_2O$ ,
- 3)  $2 H_2O + 2 AlCl_3 = 2 Al(OH)Cl_2 + 2 HCl$ ,
- 4)  $2 (C_6H_5)_2SeCl_2 \text{ [erhitzt]} = (C_6H_5)_2Se + (C_6H_4Cl)_2Se + 2 HCl$ ,
- 5)  $(C_6H_5)_2Se + Se = (C_6H_5)_2Se_2$ ;

1) Friedel und Crafts, Compt. rend. Acad. Sciences **86**, 1368—1371 [1878].

2) Adrianowsky, B. **12**, 853 [1879].

3) Friedel und Crafts, Ann. Chim. Phys. [6] **14**, 833 [1899].

4) Clausnitzer, A. **196**, 265 [1879].    5) Gmelin-Kraut, I 765 [1907].

6) Im hiesigen Laboratorium ist ferner gefunden worden, daß auch Tellurdioxyd in ähnlicher Weise einwirkt; hierbei bildet sich unter anderem eine organische Verbindung, die Tellur enthält und vermutlich als Diphenyltellur-dichlorid anzusprechen ist. Über die allgemeinere Anwendbarkeit dieser Reaktion zur Bereitung von Tellurverbindungen wird in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

7) Krafft und Forster, B. **26**, 2820-2821 [1893].

d. h.: Benzol und Selendioxyd kondensieren sich zunächst zu Diphenylselen-oxyd; das sich hierbei abspaltende Wasser wirkt dann auf das Chloraluminium ein, und die hierbei unter Bildung eines basischen Aluminiumchlorides freiwerdende Salzsäure verwandelt das Diphenylselen-oxyd in das entsprechende Dichlorid. Unter dem Einfluß der Wärme gehen dann aus 2 Mol. Diphenylselen-dichlorid je 1 Mol. Diphenylselenid und Dichlor-diphenylselenid hervor. Elementares Selen, das sich infolge örtlicher Überhitzung als Zersetzungsprodukt bilden kann, wird von dem Monoselenid unter Bildung von Diphenyldiselenid addiert<sup>8)</sup>. Diese Erklärung des Reaktionsverlaufes steht mit den bekannten Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen in bestem Einklang; angefügt sei nur noch, daß nicht versucht wurde, Zwischenprodukte, die sich unter Mitwirkung des  $\text{AlCl}_3$  möglicherweise bilden können, nachzuweisen.

### Beschreibung der Versuche.

50 g reines, trocknes Selendioxyd<sup>9)</sup>, gemischt mit 60 g frisch bereitetem, pulverisiertem, wasser-freiem Chloraluminium<sup>10)</sup> und 200 ccm reinem, trockenem, thiophen-freiem Benzol wurden in einen Kolben von 400 ccm Inhalt, der mit einem Rückflußkühler verbunden war, langsam auf dem Wasserbade erwärmt; hierbei begann eine heftige Reaktion, die von HCl-Entwicklung und Wärme-Erzeugung begleitet war. Als die Entwicklung von HCl fast aufgehört hatte, wurde der Kolben noch 3 Stdn. weiter erwärmt, bis die Reaktion zu Ende war. Der Inhalt des Kolbens, der dann aus einer oberen, braunen Benzol-Lösung und einer zähen, schwarzen Masse als unterer Schicht bestand, wurde nunmehr 2 Stdn. mit Wasser zum Sieden erhitzt. Hierbei kochte das Benzol fort und hinterließ ein unlösliches, braunes Öl, das bei der Abkühlung fest wurde (Produkt I). Ausbeute 18 g. Die obenauf schwimmende Flüssigkeit ergab beim Einengen nach Hinzufügen eines Überschusses an konz. Salzsäure lange, nadelförmige, selen-haltige Krystalle (Produkt II). Ausbeute 54 g.

Obiger Versuch wurde wiederholt, doch wurde hierbei die reagierende Mischung während der HCl-Entwicklung ungefähr bis auf Zimmer-Temperatur abgekühlt. Die erhaltenen Produkte bestanden in diesem Falle aus 61 g des Produktes II und 15 g eines braunen Öles, das Selen enthielt (Produkt III).

### Diphenylselen-dichlorid.

Das Produkt II wurde durch Umkrystallisieren aus mit trockenem HCl angesäuertem absol. Alkohol gereinigt. Es bestand dann aus blaßgelben, durchsichtigen, selen-haltigen Nadeln, die scharf bei  $183-183.5^{\circ}$  schmolzen und sich als Diphenylselen-dichlorid identifizieren ließen.

0.1520 g Sbst.: 0.2628 g  $\text{CO}_2$ , 0.0457 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1323 g Sbst.: 0.1113 g  $\text{AgNO}_3$ .  
( $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>2</sub>SeCl<sub>2</sub>. Ber. C 47.34, H 3.31, Cl 23.31. Gef. C 47.15, H 3.34, Cl 20.81.

Nach Lyons und Bush<sup>11)</sup> schmilzt das Diphenylselen-dichlorid bei  $183^{\circ}$  und reagiert mit kalter Natronlauge unter Bildung von Diphenylselen-oxyd, das bei  $114^{\circ}$  schmilzt. Behandlung von Produkt II mit kalter

<sup>8)</sup> vergl. Krafft und Lyons, B. 27, 1761-1768 [1894].

<sup>9)</sup> Bereitet durch Einwirkung von kochender, konz. Salpetersäure auf Selen und gereinigt durch Sublimieren.

<sup>10)</sup> Dargestellt durch Einwirkung von trockenem HCl auf erhitztes Aluminium.

<sup>11)</sup> Lyons und Bush, Journ. Amer. chem. Soc. 30, 831-836 [1908].

Natronlauge ergab kurze, dicke, offenbar rhomboidische, durchsichtige, selen-haltige Krystalle, die ohne weitere Reinigung bei 112° schmolzen.

Diphenylselen-dichlorid ist löslich in Wasser, verd. und absol. Alkohol, Aceton, wasser-haltiger Essig- und Salzsäure. Es ist unlöslich in Xylol, Toluol, Benzol, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Äther. Aus Aceton krystallisiert es in weißen Nadeln mit 2 Mol. Krystall-Aceton, die bei 127.8—127.9° schmelzen.

0.1205 g Sbst.: 0.2243 g CO<sub>2</sub>. — 0.3015 g Sbst.: 0.1384 g H<sub>2</sub>O. — 0.0616 g Sbst.: 6.02 ccm n<sub>10</sub>-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (entspr. 0.0119 g Se).

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SeCl<sub>2</sub>, 2 CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>3</sub>. Ber. C 51.39, H 5.27, Se 18.84.

Gef. „ 50.76, „ 5.10, „ 19.30.

Die beiden Moleküle Aceton werden beim Erhitzen unter vermindertem Druck abgegeben, und der so erhaltene weiße Rückstand zeigt dann dieselbe Reaktion mit Natronlauge wie das Diphenylselen-dichlorid selbst.

### Diphenylselenid.

Die unter vermindertem Druck durchgeführte Destillation von Produkt III ergab zwei Fraktionen: Die tiefer siedende, die beim Umdestillieren unter Atmosphärendruck bei 301—303° übergang, wurde durch Geruch und Siedepunkt als Diphenylselenid identifiziert. Mit Selen vereinigte sich die Substanz zu Diphenyldiselenid<sup>12)</sup>. Die höher siedende Fraktion zersetzte sich beim Destillieren unter Atmosphärendruck unter Abscheidung von schwarzem Selen und Bildung von Diphenylselenid. In dem Diphenylselenid war mithin anscheinend etwas Diphenyldiselenid aufgelöst.

### Diphenyldiselenid.

Produkt I siedete nach der Destillation in einem Anschütz-Kolben unter einem Druck von 6—10 mm bei 163—174° und ergab ein blaßgelbes Öl, das nach langsamer Abkühlung eine goldgelbe Masse bildete, die einzelne weiße Krystalle enthielt. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol entstand ein Gemisch von leichter löslichen, goldgelben Nadeln (Schmp. 63.5°) mit weniger löslichen, weißen, sechsseitigen Platten (Schmp. 96.5—97.0°). Die gelben Nadeln reagierten wie Diphenyldiselenid mit konz. Salpetersäure zur Bildung der Verbindung C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.SeOOH, HNO<sub>3</sub><sup>13)</sup>; sie wurden ferner durch den Geruch, sowie die genaue Übereinstimmung der Schmelz- und Siedepunkte mit Diphenyldiselenid identifiziert.

### Dichlor-diphenylselenid.

Die weißen Krystalle (Schmp. 96.5—97.0°), die im Diphenyldiselenid bemerkt wurden, waren löslich in Äther, Alkohol und Benzol, doch unlöslich in Wasser; sie wurden als Dichlor-diphenylselenid identifiziert. Krafft und Lyons<sup>12)</sup> haben diese Verbindung als glänzende Platten, die bei 95—96° schmelzen, beschrieben; die von uns erhaltenen Krystalle bildeten schöne, glänzende, sechsseitige Platten, die bei 96.5—97° schmolzen.

0.2045 g Sbst.: 0.3518 g CO<sub>2</sub>, 0.0535 g H<sub>2</sub>O. — 0.0412 g Sbst.: 5.57 ccm n<sub>10</sub>-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (entspr. 0.01101 g Se). — 0.2515 g Sbst. in 21.69 g Benzol: Δ = 0.20°.

(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>Se. Ber. C 47.65, H 2.66, Se 26.21. Mol.-Gew. 302.2.

Gef. „ 46.92, „ 2.90, „ 26.70. „ „ 297.

<sup>12)</sup> vergl. Krafft und Lyons, B. 27, 1761—1768 [1894].

<sup>13)</sup> Krafft und Lyons, B. 29, 424—428 [1896].

Der Einfluß von Temperatur-Schwankungen sowie der Menge des verwendeten Seldioxyds auf die verschiedenen, bei der Reaktion erhaltenen Produkte ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

Vers.:	SeO <sub>2</sub> :	Temp.:	Benzol 200 ccm; Chloraluminium 60 g				HCl	Freies Selen beobachtet
			(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SeCl <sub>2</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Se	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl) <sub>2</sub> Se +		
	g		g	g	g	g		
1	50	erhitzt	54	0	18	—	ja	
2	50	abgekühlt	61	15	0	—	nein	
3	49	erhitzt	—	0	12	—	ja	
4	40	erhitzt	42,5	1	12,5	15,8	ja	

Ein Vergleich der Versuche 1 und 3 mit Versuch 2 zeigt, daß Abkühlung die Bildung von freiem Selen und Diphenyldiselenid verhindert, aber die Bildung von Diphenylselenid und Diphenylselen-dichlorid begünstigt. Ebenso zeigt ein Vergleich von Versuch 4 mit Versuch 1, daß die Anwendung größerer Mengen Seldioxyd eine Steigerung der Ausbeute an den erhaltenen Produkten verursacht.

Bloomington (Indiana, U. S. A.), 23. August 1926.

## 7. Robert Schwarz und Karl Tede: Über die Photochemie der Komplexverbindungen (II.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 15. November 1926.)

Die Stabilitätsverhältnisse der Ammoniakate sind in neuerer Zeit auf Grund eines reichen, im wesentlichen die thermische Beständigkeit betreffenden Materials theoretisch zu ergründen versucht worden.

W. Biltz<sup>1)</sup>, welcher sich besonders eingehend mit diesem Problem befaßte, begründet die verschiedene Stabilität analog gebauter Ammoniakate auf energetischer Grundlage und macht für sie die mit der Gitter-Energie des anlagernden Salzes zusammenhängende unterschiedliche Aufweitungsarbeit verantwortlich. F. Ephraim<sup>2)</sup>, und in ähnlicher Weise G. L. Clark<sup>3)</sup>, suchen die Ursache der Erscheinung lediglich in räumlichen Verhältnissen, indem sie die relativ hohe Beständigkeit von Komplexsalzen mit großen Anionen auf deren große Raumerfüllung zurückführen.

Während das Material für die Lösung von Fragen, die von der Stabilität eines Komplex-Kerns in Abhängigkeit vom ionogen gebundenen Anion handeln, dank der zahlreichen Experimentaluntersuchungen der genannten Forscher ein sehr großes ist, kann ein Gleiches noch nicht von einem nahe verwandten Problem gesagt werden, nämlich von dem, das den Einfluß der kerngebundenen Säure-Reste auf die Stabilität des Kerns behandelt.

Es liegt auf der Hand, daß die hierbei wirksamen Einflüsse am eindeutigsten am freien Kern zu erkennen sein werden, d. h. also in verdünnter wäßriger Lösung, wo bei weitgehender Dissoziation das komplexe Kation

<sup>1)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **130**, 93 [1923]; Naturwiss. **13**, 500 [1925]. — W. Biltz und H. Grimm, Ztschr. anorgan. Chem. **145**, 63 [1925].

<sup>2)</sup> B. **46**, 3742 [1913], **51**, 644 [1918], **54**, 973 [1921].

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 230 [1922].