

Tabelle III.

Aryl-	Ar. O.CH <sub>2</sub> . COOH	Ar. S. CH <sub>2</sub> . COOH		Ar. Se. CH <sub>2</sub> . COOH	
	K	K	f	K	f <sub>1</sub>
[Methoxy-phenyl]- .....	0.058	0.017	3.4	0.012	1.3
[Methyl-mercapto-phenyl]- .....	—	0.017	—	0.012	1.3
[Methyl-phenyl]- .....	0.069	0.026	2.6	0.014	1.8
[Chlor-phenyl]- .....	0.099	0.027	3.6	0.018	1.5
[Nitro-phenyl]- .....	0.155	0.063	2.4	0.032	1.9
		Dithio-diglykol- säure		Diseleno- diglykol- säure	
		0.065		0.057	
					1.1

Anmerkung zu Tabelle I, II, III:

K = Affinitätskonstante,

F = Faktor, der angibt, um wieviel die Essigsäure durch die verschiedenen Substituenten verstärkt worden ist,

f = Faktor, der angibt, um wieviel die Glykolsäure-Abkömmlinge saurer sind als die der Thio-glykolsäure,

f<sub>1</sub> = Faktor, der angibt, um wieviel die Thio-glykolsäure-Abkömmlinge saurer sind als die der Selen-glykolsäure.

#### 428. Otto Behaghel und Martin Rollmann: Über die Spaltung der Selen-cyan-essigsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Gießen.]

(Eingegangen am 28. August 1929.)

Während die Rhodan-essigsäure durch Wasser-Aufnahme leicht in die Carbamin-thio-glykolsäure und in die Senfölessigsäure übergeht, gelang es G. H. Hofmann<sup>1)</sup> weder in neutraler, noch in saurer Lösung, die Selen-cyan-essigsäure in die entsprechenden Verbindungen überzuführen. Später hat Frerichs<sup>2)</sup> ähnliche Spaltungsversuche mit Selen-cyan-acetyl-aryl-amiden ausgeführt. Dabei hat er unter dem Einfluß von konz. Salzsäure wie von Ammoniak Diselen-diglykolsäure-diaryldiamide erhalten. Er erklärt die Reaktion so, daß in saurer Lösung sich zunächst die Carbaminverbindungen bilden, aus denen unter Abspaltung von Cyansäure Selen-glykolsäure-Derivate entstehen. Daß er diese niemals isolieren konnte, rührt seiner Ansicht nach daher, daß sie durch den Luft-Sauerstoff sofort oxydiert werden und deshalb nur als Diselen-diglykolsäure-Abkömmlinge gefaßt werden konnten. Die Einwirkung von Ammoniak erfolge dagegen unter Abspaltung von Dicyan und führe so direkt zu den Diselen-diglykolsäure-Derivaten.

Nach dieser Auffassung sollte die saure Hydrolyse der Selen-cyan-essigsäure ohne weiteres Selen-glykolsäure liefern; unter diesem Gesichtspunkt haben wir Versuche über die Spaltung der Selen-cyan-essigsäure ausgeführt. Diese wurde bei verschiedenen Temperaturen mit Säuren ver-

<sup>1)</sup> A. 250, 294 [1888].

<sup>2)</sup> Arch. Pharmaz. 241, 177 [1903].

schiedener Konzentration behandelt, und dabei wurde festgestellt, daß weder konzentrierte, noch verdünnte Säure in der Lage ist, die Selen-cyan-essigsäure im gewünschten Sinne zu hydrolysieren. In der Kälte, wie in der Wärme entstand vielmehr die bisher noch unbekannte Diselen-diglykolsäure. Außerdem fanden sich Ammoniak und Kohlensäure (Cyansäure), Blausäure und manchmal in kleiner Menge Oxalsäure als Reaktionsprodukte vor.

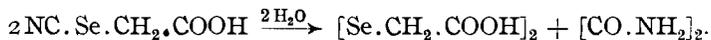
Diese Ergebnisse lassen zwei Erklärungen für den Verlauf der Spaltung der Selen-cyan-essigsäure zu. Entweder: Die Selen-cyan-essigsäure wird in Cyansäure und Selen-glykolsäure übergeführt, die dann durch einen Teil der Cyansäure, die dabei in Cyanwasserstoff übergeht, zu Diselen-diglykolsäure oxydiert wird. Oder: Die Selen-cyan-essigsäure liefert unter Zwischenbildung von Dicyan Diselen-diglykolsäure, Cyansäure und Cyanwasserstoff.

Um eine Entscheidung zwischen diesen beiden, an und für sich möglichen Erklärungen zu treffen, mußte festgestellt werden, ob bei der Spaltung der Selen-cyan-essigsäure primär Selen-glykolsäure entsteht. Zu diesem Zweck wurde zunächst nachgewiesen, daß Cyansäure nicht in der Lage ist, Selen-glykolsäure zu oxydieren. Außerdem wurden unter Luft-Ausschluß Spaltungsversuche in alkohol. Lösung von 2.4-Dinitro-chlor-benzol ausgeführt, das sich, wie wir gefunden haben, mit Selen-glykolsäure unter Bildung von [2.4-Dinitro-phenyl]-[selen-glykolsäure] umzusetzen vermag. Diese entstand jedoch nicht, sondern Diselen-diglykolsäure. Aus diesem Befund geht hervor, daß die saure Spaltung der Selen-cyan-essigsäure nicht primär zur Selen-glykolsäure führt, daß sich vielmehr sofort Diselen-diglykolsäure und Dicyan, welches in Cyansäure und Cyanwasserstoff übergeht, bilden:



Diese Anschauung, über die der eine von uns schon früher eine kurze Mitteilung machen konnte<sup>3)</sup>, findet eine Stütze durch die Untersuchungen A. Fredgas<sup>4)</sup> über den Mechanismus der sauren Spaltung von  $\alpha$ -Selen-cyan-propionsäure. Für die Bildung des Dicyans und der Diselen-dipropionsäure nimmt er auf Grund der Kinetik der Reaktion das vorübergehende Auftreten von freien Radikalen an.

Der oben ausgeführten Erklärung schließt sich zwanglos die für die Bildung der Oxalsäure an, indem hierbei 2 Mol. Wasser aufgenommen werden:



Das so entstandene Oxamid wird in der sauren Lösung in Oxalsäure übergeführt.

Da die saure Behandlung der Selen-cyan-essigsäure nicht zum gewünschten Ziele führte, wurde die Spaltung in alkalischer Lösung vorgenommen. Dabei wurden, neben der unregelmäßig und nur in kleiner Menge auftretenden Oxalsäure, festgestellt: Cyanwasserstoff, Kohlensäure und Ammoniak (Cyansäure), Diselen-diglykolsäure, Selen-diglykolsäure, Selen-glykolsäure und Selenwasserstoff. Zugleich konnte gezeigt

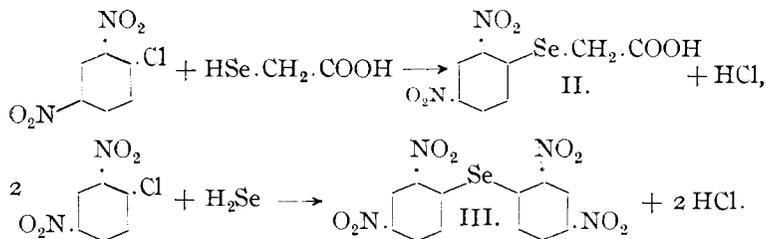
<sup>3)</sup> Naturforscher-Versammlung Hamburg, September 1928; Ref. Ztschr. angew. Chem. **41**, 1111 [1928].

<sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **121**, 69 [1929].

werden, welche dieser Produkte primär und welche sekundär entstanden waren. Bei kurzem Erwärmen entstanden Cyanwasserstoff, Kohlensäure und Ammoniak (Cyansäure), Diselen-diglykolsäure und sehr wenig Selen-glykolsäure. Bei längerem Kochen wurden Cyanwasserstoff, Kohlensäure und Ammoniak (Cyansäure), Selen-diglykolsäure, Selenwasserstoff und viel Selen-glykolsäure erhalten, jedoch keine Diselen-diglykolsäure.

Dieses Ergebnis zeigt, daß als Spaltprodukte zuerst Cyansäure, Cyanwasserstoff und Diselen-diglykolsäure auftreten. Aus dieser bilden sich dann Selen-glykolsäure, Selen-diglykolsäure und Selenwasserstoff.

Wir konnten mit diesem letzten Befund die Mitteilungen von Frerichs und Wildt<sup>5)</sup> bestätigen, zugleich aber noch das Auftreten der Selen-glykolsäure und des Selenwasserstoffs durch die Isolierung folgender Verbindungen beweisen: Durch Umsetzen mit 2,4-Dinitro-chlor-benzol bilden sich nebeneinander [2,4-Dinitro-phenyl]-[selen-glykolsäure] und 2,4,2',4'-Tetranitro-diphenylselenid:



### Beschreibung der Versuche.

#### Spaltung der Selen-cyan-essigsäure mit Säuren. (Darstellung der Diselen-diglykolsäure, I.)

Für die Darstellung der Selen-cyan-essigsäure und ihres Kaliumsalzes wurde die Vorschrift G. H. Hofmanns<sup>6)</sup> benutzt. Nach der Extraktion der Säure mit Äther darf man diesen nicht vollständig auf dem Wasserbade vertreiben, sondern muß den letzten Rest im Vakuum bei Zimmer-Temperatur entfernen oder freiwillig verdunsten lassen. Sonst erhält man einen Sirup, der sich nicht verfestigt und vielleicht ein Gemisch von Selen-cyan-essigsäure und durch ihre Zersetzung entstandener Diselen-diglykolsäure darstellt.

Selen-cyan-essigsäure oder selen-cyan-essigsäures Kalium wurde in schwach essig- oder salzsaurer Lösung einige Zeit gekocht und diese nach dem Erkalten mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb die rohe Säure in derben, gelben Krystallen zurück. Sie wurde in Essigester gelöst, mit Tierkohle gekocht und zu der filtrierten Lösung die 6-fache Menge Benzol gegeben. Nach längerem Stehen schieden sich große, schwach gelb gefärbte Spieße ab; Schmp. 101°. Außerdem wurden Ammoniak, Kohlensäure, Cyanwasserstoff und wenig Oxalsäure gebildet.

0.1736 g Subst.: 0.1139 g CO<sub>2</sub>, 0.0374 g H<sub>2</sub>O. — 0.1746 g Subst.: 0.0987 g Se.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Se<sub>2</sub>. Ber. C 17.36, H 2.19, Se 57.31. Gef. C 17.89, H 2.4, Se 56.53.

#### [2,4-Dinitro-phenyl]-[selen-glykolsäure] (II).

Selen-cyan-essigsäure oder ihr Kaliumsalz wurden mit Natron-lauge einige Zeit gekocht, abgekühlt, mit Essigsäure schwach angesäuert

<sup>5)</sup> A. 360, 118ff. [1908].

<sup>6)</sup> A. 250, 294 [1888].

und zu einer siedenden Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge 2.4-Dinitro-chlor-benzol und Natriumacetat in Alkohol gegeben. Nach etwa  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen wurde der Alkohol abdestilliert, die wäßrige Lösung abgekühlt und der Niederschlag (N) abgenutscht. Aus dem Filtrat wurde durch Salzsäure die [Dinitro-phenyl]-[selen-glykolsäure] in gelben Flocken abgeschieden, die durch Absaugen von der Lösung (L) getrennt wurden. Lange, gelbe Nadeln aus Wasser, Blättchen aus Alkohol; Schmp. 168°.

0.184 g Sbst.: 0.048 g Se. — 0.1388 g Sbst.: 0.0357 g Se.

$C_8H_6O_8N_2Se$ . Ber. Se 25.95. Gef. Se 26.09, 25.72.

#### 2.4, 2'.4'-Tetranitro-diphenylselenid (III).

Der oben erwähnte Niederschlag N wurde mit lauwarmem Alkohol gewaschen, in dem sich hauptsächlich das im Überschuß vorhandene Dinitro-chlor-benzol löste. Das zurückbleibende Tetranitro-diphenylselenid schied sich aus 90-proz. Essigsäure in bräunlich-gelben Nadeln aus. Schmp. 195—196°.

0.0855 g Sbst.: 0.0167 g Se.

$C_{12}H_6O_8N_4Se$ . Ber. Se 19.16. Gef. Se 19.53.

### 429. Oskar Baudisch: Die Bedeutung von Austausch- oder Verdrängungs-Reaktionen bei katalytischen Vorgängen.

[Aus d. Rockefeller-Institut für medizin. Forschung, New-York.]

(Eingegangen am 13. Juni 1929.)

In der vorliegenden Abhandlung werden unsere früheren experimentellen Befunde und ihre theoretischen Auswertungen bezügl. der Bedeutung von Austausch- oder Verdrängungs-Reaktionen bei katalytischen Oxydations-Vorgängen weiter gestützt, was uns einen immer tieferen Einblick in den Mechanismus derartiger katalytischer Sauerstoff-Übertragungen durch Eisensalze gestattet. Die Pentacyan-aquo-salze eignen sich für derartige Untersuchungen besonders gut, da sie leicht chemisch rein hergestellt werden können und ihre Konstitution bekannt ist<sup>1)</sup>. Mit ihnen arbeiten wir sozusagen mit wasser-löslichen Katalysatoren von bestimmter Struktur. Die Pentacyan-aquo-ferroat-Ionen unterscheiden sich von gewöhnlichen Ferro-Ionen vor allem dadurch, daß sie in neutraler, besonders aber in schwach saurer Lösung Sauerstoff sehr intensiv absorbieren, ohne sich sofort zur Ferristufe aufzuoxydieren. Sie besitzen gegenüber sehr verd. Wasserstoffsuperoxyd-Lösungen eine bedeutend intensivere Katalase-Wirkung<sup>2)</sup> als gewöhnliche Ferrosalze und können schon in dieser Hinsicht als „aktiv“ bezeichnet werden. Die freie Koordinationsstelle im Ferro-aquo-salz zeigt als solche, besonders aber nach

<sup>1)</sup> K. A. Hofmann, A. **312**, I [1900].

<sup>2)</sup> Unter Katalase-Wirkung haben wir immer nur die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd verstanden; vergl. über die Katalase-Wirkung von Natrium-pentacyan-ammino-ferroat, Baudisch u. Davidson; Journ. biol. Chem. **71**, 501 [1927]; Arch. Intern. Med. **40**, 504 [1927].