

nach ihrer Haftfestigkeit an Sauerstoff geordneten Alkylreste ergeben, ist genau umgekehrt wie die derselben Radikale, geordnet nach der Beständigkeit ihrer Ester gegenüber der Hydrolyse. Dies darf als starke Stütze der Richtigkeit des Carbonyl-Schemas der Esterifizierung und Hydrolyse gelten.

453. Joseph Loevenich, Hanny Fremdling und Matthias Föhr: Über α - und β -Selen-Abkömmlinge des Naphthalins.

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

(Eingegangen am 10. Oktober 1929.)

Von den α - und β -Selenverbindungen des Naphthalins sind nur recht wenige dargestellt und in der Literatur beschrieben. So gewann vor allen Dingen Taboury¹⁾ das α -Seleno-naphthol, indem er auf α -Naphthylmagnesiumbromid in einer Kohlensäure-Atmosphäre graues Selen einwirken ließ. Weit schwieriger gestaltet sich die Darstellung des β -Seleno-naphthols, da ja bekanntlich das β -Brom-naphthalin mit Magnesium keine Grignardsche Reaktion eingeht. Erschwerend tritt bei seiner Darstellung noch hinzu, daß es beim Reinigen durch Umkrystallisieren aus organischen Lösungsmitteln wie Alkohol sich sehr schnell zu dem β , β' -Dinaphthyl-diselenid oxydiert. Auch die Reduktion letzterer Verbindung ließ sich nur sehr schwer erreichen, und zwar in alkalischer Lösung durch Traubenzucker. Das β , β' -Dinaphthyl-diselenid wurde bereits früher von Krafft und Lyons²⁾ in allerdings nur sehr schlechter Ausbeute erhalten. Zur Darstellung des β -Seleno-naphthols wurden von uns verschiedene Wege eingeschlagen. Zunächst wurde das β -Seleno-cyannaphthyl dargestellt, indem wir Seleno-cyankalium auf diazotiertes β -Naphthylamin einwirken ließen. Dieses β -Seleno-cyannaphthyl ließ sich einerseits durch Kochen mit mäßig konzentrierter Salpetersäure oxydieren zur β -Naphthalin-seleninsäure, andererseits aber durch Natronlauge in alkohol. Lösung unter Zusatz von etwas Traubenzucker, um eine evtl. Oxydation des entstehenden Seleno-naphthols zu vermeiden, verseifen. Im Gegensatz zum α -Seleno-naphthol, das flüssig ist, bildet das β -Seleno-naphthol kleine, gelbe Krystalle vom Schmp. 72—74°. Dann ließ sich das β -Seleno-naphthol auch darstellen durch Reduktion der β -Naphthalin-seleninsäure in alkalischer Lösung mit Traubenzucker.

Das α - sowie das β -Seleno-naphthol wurden von uns zunächst durch Darstellung einiger Salze, wie Silber-, Blei- und Kupfersalze, charakterisiert, Verbindungen, die teilweise intensiv gefärbt sind. Weiterhin stellten wir die entsprechenden Äther dar, die beim α -Seleno-naphthol Flüssigkeiten waren, während sie beim β -Seleno-naphthol niedrigschmelzende feste Verbindungen bildeten. Durch Oxydation dieser Äther gelangten wir zu den entsprechenden Selenonen. Weiterhin wurden dann noch verschiedene Kondensationsreaktionen von Aldehyden und Ketonen, sowie deren Abkömmlingen mit den Seleno-naphtholen untersucht und hierbei festgestellt, daß sich normale Seleno-mercaptale bzw. -mercaptole herstellen ließen.

¹⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **29**, 761 [1909].

²⁾ B. **27**, 1776 [1894].

Die β -Naphthalin-seleninsäure wurde durch Darstellung verschiedener Salze, farbloser, wasser-unlöslicher Verbindungen, festgelegt. Im übrigen verhält sich die β -Naphthalin-seleninsäure ähnlich wie eine Sulfinsäure, insofern als sie in alkalischer Lösung die Wirkung eines Reduktionsmittels besitzt, in neutraler und saurer Lösung aber als Oxydationsmittel wirkt; so wurde Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu grüner Manganat-Lösung reduziert, die aber beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure keinen Braunstein ausschied, sondern es resultierte die ursprüngliche Permanganat-Lösung.

Durch Einwirkung von Chlorkohlensäure-methyl- und -äthylester auf β -naphthalin-seleninsaures Natrium erhielten wir die Ester der Seleninsäure; setzten wir dagegen seleninsaures Natrium mit Halogenalkylen, wie Jodmethyl oder Jodäthyl, um, so kamen wir nicht zu den gleichen Verbindungen, sondern es bildeten sich in guter Ausbeute die mit den vorerwähnten Estern der Seleninsäure isomeren Selenone, nämlich β -Methyl- und β -Äthyl-naphthyl-selenon; letztere unterschieden sich von den Estern vor allen Dingen durch den höheren Schmp., sowie auch durch ihre Unverseifbarkeit mit Laugen. Das β -Dinaphthylselenon wurde dann auch dargestellt aus dem β -Dinaphthylselenid durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch gemacht von Otto, Rössing und Tröger³⁾ bei der Darstellung der entsprechenden Naphthylsulfone.

Ließen wir eine ätherische Lösung von β -Seleno-naphthol langsam an der Luft eindunsten, so erhielten wir durch Luft-Oxydation in quantitativer Ausbeute β, β' -Dinaphthyldiselenid vom Schmp. 126–127°. Letzteres versuchten wir dann auch nach einem anderen Verfahren von Krafft und Lyons⁴⁾ zu gewinnen, indem wir aus β, β' -Dinaphthylsulfon zunächst durch Erhitzen mit elementarem Selen β, β' -Dinaphthylmonoselenid darstellten und dieses dann mit rotem Selen zwei Tage bis zum deutlichen Aufwallen des Gemisches erhitzten. Bei der Destillation im Vakuum und Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten wir dann eine kristallisierte Substanz vom Schmp. 112–114°, die sich bei der Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung ebenfalls als β, β' -Dinaphthyldiselenid herausstellte, aber in ihrem Schmp., sowie in ihren Eigenschaften mit dem vorerwähnten, durch Oxydation von β -Seleno-naphthol hergestellten Diselenid nicht übereinstimmte. Das nach dem letzteren Verfahren hergestellte Dinaphthyldiselenid vom Schmp. 112–114° spaltete bei sehr langem Kochen mit Alkohol Selen ab und wandelte sich quantitativ in das β, β' -Dinaphthylmonoselenid um, während das durch Oxydation von β -Seleno-naphthol erhaltene Diselenid auch in siedendem Alkohol völlig beständig war. Auch die Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Kaliumpermanganat, bewirkte bei dem Diselenid von niedrigerem Schmp. Selen-Abspaltung unter gleichzeitiger Oxydation des gebildeten Monoselenids zu β, β' -Dinaphthylselenoxyd, das auch durch direkte Oxydation von Dinaphthylmonoselenid mit Kaliumpermanganat gewonnen werden konnte; hingegen zeigte sich das Diselenid vom höheren Schmp. gegen Oxydationsmittel völlig beständig. Dasselbe gegensätzliche Verhalten zeigte sich bei den beiden Diseleniden gegenüber Reduktionsmitteln; das durch Luft-Oxydation gewonnene Di-

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 47, 97 [1893].

⁴⁾ B. 27, 1769 [1894].

selenid ließ sich wiederum zu Seleno-naphthol reduzieren, während das andere Dinaphthylidiselenid Selen abspaltete und Monoselenid bildete. Nach einem von uns angewandten Verfahren von Lesser und Weiß⁵⁾ durch Umsetzung von diazotiertem β -Naphthylamin mit Kaliumdiselenid gelangten wir ebenfalls zum β , β' -Dinaphthylidiselenid vom Schmp. 112—114⁰.

Es handelte sich also hier in der Tat um zwei isomere Dinaphthylidiselenide, die sich in ihrer Konstitution dadurch voneinander unterscheiden, daß in dem Diselenid mit dem niedrigeren Schmp. das zweite Selenatom nur mit dem Selenatom verbunden ist, daß sich also die beiden Naphthylreste an ein und demselben Selenatom befinden gemäß der Formel $(C_{10}H_7)_2Se:Se$ während in dem Diselenid mit dem höheren Schmp. die beiden Naphthylreste mit je einem Selenatom verbunden sind; letzterem Diselenid käme dann die Formel $C_{10}H_7.Se.Se.C_{10}H_7$ zu. Durch den Unterschied beider Formeln läßt sich auch das unterschiedliche Verhalten, wie vorher beschrieben, ohne weiteres erklären. In der Literatur finden sich zwar keinerlei Angaben über derartige Erscheinungen bei den analogen Schwefelverbindungen; auffallenderweise werden aber für das α , α' -⁶⁾ und β , β' -Dinaphthylidisulfid⁷⁾ je zwei wesentlich verschiedene Schmelzpunkts-Daten angeführt, die bei dem einen um 6⁰, bei dem anderen um 7⁰ differieren. Eine interessante Isomerie stereochemischer Natur hat Hinsberg⁸⁾ beim Diphenylmonosulfid beobachtet.

Die von uns hergestellten Verbindungen werden wir in ihrer physiologischen Wirksamkeit noch untersuchen.

Beschreibung der Versuche.

Salze des α -Seleno-naphthols.

Silbersalz: Zu einer alkohol. Lösung von α -Seleno-naphthol, das nach der Vorschrift von Taboury hergestellt war, fügten wir Silbernitrat-Lösung hinzu, worauf das Silbersalz als hellroter Niederschlag ausfiel.

0.084 g Subst.: 0.029 g Ag. — $C_{10}H_7SeAg$. Ber. Ag 34.36. Gef. Ag 34.52.

Bleisalz: Aus der alkohol. Lösung mit Bleiacetat-Lösung. Orange-farbenes Pulver.

0.0715 g Subst.: 0.0349 g $PbSO_4$. — $C_{20}H_{14}Se_2Pb$. Ber. Pb 33.44. Gef. Pb 33.35.

Kupfersalz: Aus der alkohol. Lösung fiel mit Kupferacetat-Lösung ein hellbraunes Pulver aus.

0.2025 g Subst.: 0.0335 g CuO . — $C_{20}H_{14}Se_2Cu$. Ber. Cu 13.26. Gef. Cu 13.21.

Quecksilbersalz: Beim Versetzen einer alkohol. Lösung von Seleno-naphthol mit Quecksilberacetat-Lösung schied sich citronengelbes α -Naphthylselenol-quecksilber aus.

0.2046 g Subst.: 0.0775 g HgS . — $C_{20}H_{14}Se_2Hg$. Ber. Hg 32.73. Gef. Hg 32.65.

Methyl- α -naphthyl-selenid, $C_{10}H_7.Se.CH_3$.

10 g α -Seleno-naphthol wurden in alkal. Lösung mit 12.16 g Dimethylsulfat versetzt, wobei sich unter Erwärmung der Methyläther des

⁵⁾ B. 47, 2505 [1914].

⁶⁾ Schertel, A. 132, 91, 94 [1864]; Taboury, Bull. Soc. chim. France [3] 29, 762 [1909]; Leuckart, Journ. prakt. Chem. [2] 41, 217 [1890].

⁷⁾ Lorenzen, Journ. prakt. Chem. [2] 47, 98 [1893]; Otto, Journ. prakt. Chem. [2] 49, 387 [1894].

⁸⁾ B. 62, 129 (1929).

Seleno-naphthols abschied. Das Reaktionsgemisch wurde $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt und der als Öl ausgeschiedene Äther mit Äther aufgenommen und im Vakuum destilliert, wobei wir bei 16 mm und 173° 5 g oder 46.83% einer hellgelben, stark lichtbrechenden Flüssigkeit erhielten.

0.2365 g Sbst.: 0.0845 g Se. — $C_{11}H_{10}Se$. Ber. Se 35.8. Gef. Se 35.73.

Methyl- α -naphthyl-selenon, $C_{10}H_7 \cdot SeO_2 \cdot CH_3$.

1 g Methyl- α -naphthyl-selenid wurde unter Erwärmung solange mit einer verdünnten Kaliumpermanganat-Lösung versetzt, bis die violette Farbe nicht mehr verschwand. Nach Entfernung des überschüssigen Kaliumpermanganats durch Zusatz von Natriumformiat schüttelten wir das gebildete Methyl-naphthyl-selenon mit Äther aus. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein dunkelrotes Öl, das bei 290° siedete und eine hellgelbe Flüssigkeit von unangenehmem Geruch darstellte. Ausbeute: 0.8 g oder 65.45%.

0.2105 g Sbst.: 0.0655 g Se. — $C_{11}H_{10}SeO_2$. Ber. Se 31.27. Gef. Se 31.13.

Äthyl- α -naphthyl-selenid, $C_{10}H_7 \cdot Se \cdot C_2H_5$.

10 g Seleno-naphthol wurden in einer Natrium-alkoholat-Lösung von 2.3 g Natrium in 30 ccm Alkohol gelöst und mit der alkohol. Lösung von 7.5 g Äthyljodid versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei sich ein gelbes Öl ausschied, das mit Äther aufgenommen wurde. Das nach Abdestillieren des Äthers verbliebene Öl siedete im Vakuum bei 13 mm zwischen 167 — 168° . Ausbeute: 5 g oder 44.04%.

0.2585 g Sbst.: 0.0855 g Se. — $C_{12}H_{12}Se$. Ber. Se 33.6. Gef. Se 33.1.

Isopropyl- α -naphthyl-selenid, $C_{10}H_7 \cdot Se \cdot CH(CH_3)_2$.

Analog dem vorherigen dargestellt aus Natriumalkoholat, 5 g Seleno-naphthol und 4.1 g Isopropyljodid. Sdp.₁₄ 165 — 167° . Lichtbrechendes Öl von knoblauch-artigem Geruch. Ausbeute: 3 g oder 55.2%.

0.1176 g Sbst.: 0.0374 g Se. — $C_{13}H_{14}Se$. Ber. Se 31.76. Gef. Se 31.8.

n-Butyl- α -naphthyl-selenid, $C_{10}H_7 \cdot Se \cdot C_4H_9$.

Hergestellt wie vorher aus 2 g Seleno-naphthol, Natriumalkoholat und 1.8 g *n*-Butyljodid. Hellgelbes Öl vom Sdp.₁₃ 180° . Ausbeute: 1 g oder 40.6%.

0.2036 g Sbst.: 0.0609 g Se. — $C_{14}H_{16}Se$. Ber. Se 30.07. Gef. Se 29.91.

α -Seleno-naphthyl-acetat, $C_{10}H_7 \cdot Se \cdot CO \cdot CH_3$.

6 g Seleno-naphthol wurden unter Kühlung mit 3 g Acetylchlorid versetzt. Zur Vollendung der Reaktion wurde das Gemisch noch einige Zeit erhitzt und dann in Wasser gegossen, wobei sich ein Öl absetzte, das mit Äther aufgenommen wurde. Nach Abdestillieren des Äthers ging bei 18 mm und 167° ein goldgelbes Öl von unangenehmem Geruch über. Ausbeute: 3 g oder 41.67%.

0.1815 g Sbst.: 0.0591 g Se. — $C_{12}H_{10}SeO$. Ber. Se 31.8. Gef. Se 32.5.

α -Seleno-naphthyl-benzoat, $C_{10}H_7 \cdot Se \cdot CO \cdot C_6H_5$.

8 g Seleno-naphthol wurden mit 6 g Benzoylchlorid erhitzt und das Reaktionsgemisch in viel Wasser gegossen, wobei sich ein fester Niederschlag ausschied, der mit Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Natronlauge ausgeschüttelt. Nach Abdunsten des Äthers wurde das Seleno-naphthyl-benzoat aus Alkohol umkrystallisiert. Goldgelbe Nadeln vom Schmp. 133° . Ausbeute: 4 g oder 33.3%.

0.2390 g Sbst.: 0.0611 g Se. — $C_{17}H_{12}SeO$. Ber. Se 25.44. Gef. Se 25.6.

 α -Naphthyl-seleno-mercaptal des Acetaldehyds, $(C_{10}H_7 \cdot Se)_2CH \cdot CH_3$.

1 g Paraldehyd wurde unter Zusatz von etwas verd. Schwefelsäure mit 3 g Seleno-naphthol versetzt. In das Reaktionsgemisch wurde unter schwachem Erwärmen Salzsäure-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach einigem Stehen wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge und Wasser versetzt und ausgeäthert. Das nach Abdunsten des Äthers verbliebene Produkt wurde aus Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert, wobei gelbe Krystalle vom Schmp. 89° erhalten wurden. Ausbeute: 1.5 g oder 42.4%.

0.2035 g Sbst.: 0.0732 g Se. — $C_{22}H_{18}Se_2$. Ber. Se 35.95. Gef. Se 35.97.

Das gleiche Produkt wurde erhalten durch Einwirkung von Brenztraubensäure auf Seleno-naphthol, wobei also nicht die zu erwartende α -Oxy- α -naphthyl-selenopropionsäure erhalten wurde.

 α -Naphthyl-seleno-mercaptopol des Acetons, $(C_{10}H_7 \cdot Se)_2C(CH_3)_2$.

In ein Gemisch von 1 g Aceton und 8 g Seleno-naphthol leiteten wir bis zur Sättigung Salzsäure-Gas ein. Nach einigem Stehen erstarrte der Kolben-Inhalt zu einer gelben Krystallmasse, die mit Natronlauge und Wasser gewaschen und abgesaugt wurde. Nach dem Trocknen erhielten wir durch mehrmaliges Umlösen aus absol. Alkohol 3 g oder 38.5% Naphthyl-seleno-mercaptopol in Form blaßgelber Krystalle vom Schmp. 130° .

0.2905 g Sbst.: 0.1013 g Se. — $C_{23}H_{20}Se_2$. Ber. Se 34.84. Gef. Se 34.87.

 α, α' -Dinaphthylselenoxyd, $C_{10}H_7 \cdot SeO \cdot C_{10}H_7$.

5 g α, α' -Dinaphthylselenid wurden in 20 ccm Eisessig gelöst, mit 50 ccm einer wäßrigen Kaliumbichromat-Lösung versetzt und mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten der Lösung schied sich ein festes Produkt aus, das abgesaugt und im Vakuum-Exsiccator getrocknet wurde. Aus Alkohol farblose, glänzende Nadelchen vom Schmp. 105° . Ausbeute: 2.5 g oder 67.57%.

0.1795 g Sbst.: 0.0407 g Se. — $C_{20}H_{14}SeO$. Ber. Se 22.67. Gef. Se 22.67.

 α, α' -Dinaphthylselenon, $C_{10}H_7 \cdot SeO_2 \cdot C_{10}H_7$.

1 g α, α' -Dinaphthylselenoxyd wurde $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem siedenden Wasserbade mit überschüssiger Kaliumpermanganat-Lösung erhitzt. Nach Entfernung des unverbrauchten Oxydationsmittels mit Alkohol saugten wir den ausgeschiedenen Braunstein ab und kochten ihn mit Alkohol aus. Beim Erkalten des Alkohols schieden sich noch unreine Krystalle ab, die nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol in Form farbloser, glänzender Blättchen vom Schmp. 106° erhalten wurden. Ausbeute: 0.5 g oder 50%.

0.2370 g Sbst.: 0.0511 g Se. — $C_{20}H_{14}SeO_2$. Ber. Se 21.69. Gef. Se 21.58.

β -Seleno-cyan-naphthyl, $C_{10}H_7 \cdot Se \cdot CN$.

52 g des nach einer Vorschrift von Muthmann und Schroeder⁹⁾ aus Selen und Cyankalium gewonnenen Seleno-cyankaliums wurden in Wasser gelöst und zu dieser Lösung portionsweise eine mit Natriumacetat abgestumpfte diazotierte Lösung von 50 g β -Naphthylamin zugefügt. Hierbei schied sich ein teeriges Produkt ab, aus dem wir durch mehrmaliges Umlösen aus Alkohol kleine, gelbe Krystalle vom Schmp. 68° erhielten. Ausbeute: 88 g oder 55%.

0.2 g Sbst.: 0.0680 g Se. — 0.01 g Sbst. in 0.1 g Campher: $\Delta = 17^\circ$ (Rast).

$C_{11}H_7SeN$. Ber. Se 34.12. Mol.-Gew. 232.26. Gef. Se 34.0. Mol.-Gew. 235.3.

 β -Naphthalin-seleninsäure, $C_{10}H_7 \cdot SeO_2H$.

30 g β -Seleno-cyan-naphthyl wurden mit 20-proz. Salpetersäure 8 Stdn. gekocht. Beim Erkalten des klaren Filtrats schieden sich gelbliche Krystalle der β -Naphthalin-seleninsäure ab, die, aus Wasser mit etwas Tierkohle umkrystallisiert, weiße Blättchen vom Schmp. 156° bildeten. Ausbeute: 24 g oder 75%.

0.2 g Sbst.: 0.0668 g Se. — 0.01 g Sbst. in 0.1 g Campher: $\Delta = 16^\circ$ (Rast).

$C_{10}H_7SeO_2$. Ber. Se 33.1. Mol.-Gew. 239.26. Gef. Se 33.4. Mol.-Gew. 250.0.

Silbersalz: Aus der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalses mit Silbernitrat-Lösung. Weißes Pulver.

Bleisalz: Analog aus dem Ammoniumsals mit Bleiacetat-Lösung. Amorphes, weißes Pulver.

0.1140 g Sbst.: 0.0508 g $PbSO_4$. — $C_{20}H_{14}Se_2O_4Pb$. Ber. Pb 30.27. Gef. Pb 30.44.

 β -Naphthalin-seleninsäure-methylester, $C_{10}H_7 \cdot SeO \cdot OCH_3$.

4 g Natriumsalz der β -Naphthalin-seleninsäure wurden mit Methylalkohol zu einem Brei angerührt und allmählich 2 g Chlorkohlensäure-methylester zugesetzt. Nach Beendigung der Kohlensäure-Entwicklung wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser und Sodalösung versetzt und ausgeäthert. Nach Abdunsten des Äthers hinterblieb der β -Naphthalin-seleninsäure-methylester, der aus Ligroin in dunkelgelben Krystallen vom Schmp. 106° erhalten wurde. Ausbeute: 2.8 g oder 52%.

0.2112 g Sbst.: 0.0654 g Se. — $C_{11}H_{10}SeO_2$. Ber. Se 31.27. Gef. Se 30.98.

 β -Naphthalin-seleninsäure-äthylester, $C_{10}H_7 \cdot SeO \cdot OC_2H_5$.

Analog der vorherigen Darstellungsweise aus 5 g Natriumsalz der Seleninsäure und 2 g Chlorkohlensäure-äthylester. Gelbrotes Öl. Sdp.₁₂ 65—68°. Ausbeute: 4 g oder 62%.

0.2032 g Sbst.: 0.0599 g Se. — $C_{12}H_{12}SeO_2$. Ber. Se 29.64. Gef. Se 29.48.

Methyl- β -naphthyl-selenon, $C_{10}H_7 \cdot SeO_2 \cdot CH_3$.

5 g Natriumsalz der β -Naphthalin-seleninsäure wurden mit Methylalkohol angerührt und mit 3 g Jodmethyl längere Zeit gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Äthers und Umlösen aus Alkohol erhielten wir 3 g oder 48% Methyl-naphthyl-selenon in Form goldgelber

⁹⁾ B. 33, 1766 [1900].

Krystalle vom Schmp. 136°. Wir erhielten also bei diesem Versuch nicht den zu erwartenden Ester der Seleninsäure, sondern das mit diesem isomere Selenon, welches, wie später beschrieben wird, auch durch Oxydation von Methyl- β -naphthyl-selenid mit Kaliumpermanganat erhalten wurde; beide Produkte zeigten denselben Schmelzpunkt und die gleichen Eigenschaften. Der Misch-Schmelzpunkt bestätigte die obige Tatsache. Im Gegensatz zum β -Naphthalin-seleninsäure-methylester ließ sich das eben beschriebene Selenon nicht verseifen, wie ein angestellter Versuch ergab.

0.2 g Sbst.: 0.0619 g Se. — $C_{11}H_{10}SeO_2$. Ber. Se 31.27. Gef. Se 30.95.

Äthyl- β -naphthyl-selenon, $C_{10}H_7 \cdot SeO_2 \cdot C_2H_5$.

In der gleichen Weise erhalten wir das vorher beschriebene Methyl-naphthyl-selenon aus 5 g Natriumsalz der Seleninsäure mit 3 g Jod-äthyl. Aus Alkohol gelbe Krystalle. Schmp. 40–41°. Ausbeute: 2.6 g oder 50.5%. Hier bildete sich ebenfalls nicht der Ester, sondern das entsprechende Selenon.

0.2010 g Sbst.: 0.0592 g Se. — $C_{12}H_{12}SeO_2$. Ber. Se 29.64. Gef. Se 29.45.

β -Seleno-naphthol, $C_{10}H_7 \cdot SeH$.

I. Durch Verseifung von β -Seleno-cyannaphthyl: 30 g β -Seleno-cyannaphthyl wurden mit 5 g Traubenzucker in 100 ccm Alkohol suspendiert und mit 50 ccm konz. Natronlauge bis zur klaren Lösung gekocht. Der Zusatz des Traubenzuckers sollte eine evtl. eintretende Oxydation des gebildeten β -Seleno-naphthols verhindern. Aus der alkalischen Lösung schied sich beim Ansäuern mit Salzsäure ein gelber, krystalliner Niederschlag aus, der, aus Alkohol in einer Kohlensäure-Atmosphäre umgelöst, hellgelbe Krystalle vom Schmp. 72–74° bildete. Ausbeute: 25 g β -Seleno-naphthol oder 92%.

II. Durch Reduktion von β -Naphthalin-seleninsäure: 25 g β -Naphthalin-seleninsäure wurden mit 20 g Traubenzucker in 100 ccm Alkohol gelöst, mit 40 ccm konz. Natronlauge versetzt und gekocht. Die anfänglich klare Lösung schied nach kurzem Sieden gelbe Krystalle aus, deren Untersuchung ergab, daß es sich um β , β' -Dinaphthyl-diselenid vom Schmp. 126–127° handelte. Im weiteren Verlauf des Reduktionsvorganges lösten sich die ausgeschiedenen Krystalle von β , β' -Dinaphthyl-diselenid wieder auf. Die klare Reaktionsflüssigkeit wurde mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei sich β -Seleno-naphthol ausschied. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte es den gleichen Schmp. von 72–74° wie das nach der vorher angegebenen Methode hergestellte Produkt. Ausbeute: 22 g oder 80%.

0.1243 g Sbst.: 0.0472 g Se. — 0.01 g Sbst. in 0.1 g Campher: $\Delta = 20^\circ$ (Rast)
 $C_{10}H_8Se$. Ber. Se 38.21, Mol.-Gew. 207.26. Gef. Se 37.97, Mol.-Gew. 200.0.

Bleisalz: Orangefarbenes Pulver.

0.2066 g Sbst.: 0.1004 g $PbSO_4$. — $C_{20}H_{14}Se_2Pb$. Ber. Pb 33.43. Gef. Pb 33.2.

Methyl- β -naphthyl-selenid, $C_{10}H_7 \cdot Se \cdot CH_3$.

6 g β -Seleno-naphthol-blei wurden in Methylalkohol suspendiert und nach Zusatz von 4 g Methyljodid 3 Stdn. gekocht. Die nunmehr gelb gefärbte Lösung wurde heiß filtriert und schied beim Erkalten 2.5 g

oder 63% Methyl- β -naphthyl-selenid aus. Aus Alkohol heligelbe Blättchen vom Schmp. 54°.

0.1500 g Sbst.: 0.0537 g Se. — $C_{11}H_{10}Se$. Ber. Se 35.8. Gef. Se 35.81.

Methyl- β -naphthyl-selenon, $C_{10}H_7 \cdot SeO_2 \cdot CH_3$.

1 g Methyl- β -naphthyl-selenid wurde unter Erwärmen so lange mit Kaliumpermanganat-Lösung versetzt, bis die violette Farbe nicht mehr verschwand. Nach Entfernung des überschüssigen Kaliumpermanganats durch Zusatz von wenig Alkohol wurde der Braunstein abgesaugt und mit Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten der mit Tierkohle behandelten alkohol. Lösung schieden sich 0.6 g oder 54% Methyl- β -naphthyl-selenon vom Schmp. 136° aus.

0.1500 g Sbst.: 0.0465 g Se. — $C_{11}H_{10}SeO_2$. Ber. Se 31.27. Gef. Se 30.98.

n-Butyl- β -naphthyl-selenid, $C_{10}H_7 \cdot Se \cdot C_4H_9$.

Hergestellt wie vorher beim Methyl-naphthyl-selenid beschrieben aus 6 g β -Seleno-naphthol-blei und 3 g *n*-Butyljodid. Aus Alkohol goldgelbe Krystalle. Schmp. 137°. Ausbeute: 2 g oder 32%.

0.2000 g Sbst.: 0.0599 g Se. — $C_{14}H_{16}Se$. Ber. Se 30.07. Gef. Se 29.95.

β -Seleno-naphthol-acetat, $C_{10}H_7 \cdot Se \cdot CO \cdot CH_3$.

6 g β -Seleno-naphthol-blei wurden in ätherischer Suspension mit 2 g Acetylchlorid erhitzt. Die ätherische Lösung wurde nach 1-stdg. Kochen filtriert und der Äther abgedunstet, wobei sich gelbe Krystalle ausschieden. Nach dem Umlösen aus Alkohol bildete das β -Seleno-naphthyl-acetat goldgelbe Blättchen vom Schmp. 132–133°. Ausbeute: 4 g oder 75%.

0.01 g Sbst. in 0.1 g Campher: $\Delta = 16^\circ$ (Rast).

$C_{12}H_{10}SeO$. Ber. Mol.-Gew. 249.28. Gef. Mol.-Gew. 250.0.

β -Seleno-naphthol-benzoat, $C_{10}H_7 \cdot Se \cdot CO \cdot C_6H_5$.

6 g Bleisalz wurden in 30 g kochendem Pyridin gelöst und 2.5 g Benzoylchlorid allmählich zugesetzt. Nach 8-stdg. Stehen wurde das Reaktionsgemisch in verd. Schwefelsäure eingegossen. Die Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, der ätherische Auszug mit Natriumcarbonat-Lösung gereinigt. Beim Abdunsten des Äthers hinterblieb eine gelbe Krystallmasse, die aus Alkohol umgelöst wurde. β -Seleno-naphthol-benzoat bildet gelbe Krystalle vom Schmp. 118°. Ausbeute: 3.5 g oder 58%.

0.2500 g Sbst.: 0.0639 g Se. — $C_{17}H_{13}SeO$. Ber. Se 25.44. Gef. Se 25.56.

β -Naphthyl-seleno-mercaptal des Acetaldehyds,
($C_{10}H_7 \cdot Se$)₂CH₂CH₃.

4 g β -Seleno-naphthol wurden in 10 ccm Paraldehyd aufgeschlämmt und in dieses Gemisch Salzsäure-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach einigem Stehen wurde die ausgeschiedene gelbe Krystallmasse abgesaugt und mit Wasser und Natronlauge gewaschen. Aus Alkohol umgelöst, bildete das Seleno-mercaptal gelbe Krystalle vom Schmp. 134°. Ausbeute: 2.5 g oder 48.5%.

0.3000 g Sbst.: 0.1086 g Se. — $C_{22}H_{18}Se_2$. Ber. Se 35.97. Gef. Se 36.2.

β -Naphthyl-seleno-mercaptol des Acetons, $(C_{10}H_7 \cdot Se)_2C(CH_3)_2$.

4 g β -Seleno-naphthol wurden in 10 ccm Aceton aufgeschlämmt und Salzsäure-Gas eingeleitet, wobei unter Erwärmung völlige Lösung eintrat. Nach längerem Stehen schied das Reaktionsgemisch eine Krystallmasse ab, die abgenutscht, mit Natronlauge und Wasser gewaschen und aus Alkohol umgelöst wurde. Blaßgelbe Krystalle vom Schmp. 96° . Ausbeute: 2 g oder 42.8%.¹⁰

0.3000 g Subst.: 0.1030 g Se. — $C_{22}H_{26}Se_2$. Ber. Se 34.84. Gef. Se 34.34.

β, β' -Dinaphthylselenid, $C_{10}H_7 \cdot Se_2 \cdot C_{10}H_7$.

I. Durch Oxydation von β -Seleno-naphthol: 5 g β -Seleno-naphthol wurden in Äther gelöst und diese Lösung an der Luft langsam abdunsten gelassen, wobei völlige Oxydation eintrat. Die nach Abdunsten des Äthers hinterbliebene Krystallmasse wurde aus Alkohol umgelöst. Gelbe Krystalle vom Schmp. $126-127^\circ$. Ausbeute: quantitativ.

0.1238 g Subst.: 0.0472 g Se. — 0.01 g Subst. in 0.1 g Campher: $\Delta = 10^\circ$ (Rast).
 $C_{20}H_{14}Se_2$. Ber. Se 38.41, Mol.-Gew. 412.51. Gef. Se 38.18, Mol.-Gew. 400.0.

II. Aus β, β' -Dinaphthylmonoselenid und Selen: Das hierzu benötigte Dinaphthylmonoselenid wurde nach Krafft und Lyons¹⁰) erhalten durch Behandeln von β, β' -Dinaphthylsulfon mit Selen. 30 g des so erhaltenen β, β' -Dinaphthylselenids wurden mit 7 g rotem Selen etwa 48 Stdn. bis zum deutlichen Aufwallen der Flüssigkeit erhitzt. Bei der Destillation im Vakuum ging bei 12 mm zwischen $220-250^\circ$ ein braunrot gefärbtes Öl über, das beim Erkalten erstarrte. Beim Erwärmen mit Alkohol trat zum Teil Abspaltung von rotem Selen und Rückbildung von β, β' -Dinaphthylmonoselenid ein, das zuerst auskrystallisierte, während das β, β' -Dinaphthylselenid erst bei starker Abkühlung der alkohol. Lösung ausfiel. Der Schmp. dieses β, β' -Dinaphthylselenids lag bei $112-114^\circ$. Es bildete ein feinkrystallinisches, hellgelbes Pulver. Ausbeute: 3 g oder 10%.

0.1990 g Subst.: 0.0763 g Se. — $C_{20}H_{14}Se_2$. Ber. Se 38.41. Gef. Se 38.4.

III. Aus diazotiertem β -Naphthylamin und Kaliumdiselenid: 50 g β -Naphthylamin wurden mit 25 g Natriumnitrit und 80 ccm konz. Salzsäure diazotiert. Die klare Diazoniumchlorid-Lösung, die zuvor mit Natriumacetat bis zum Ausbleiben der Reaktion auf Kongopapier abgestumpft war, wurde dann allmählich unter Rühren zu einer Kaliumdiselenid-Lösung zufließen gelassen. Nach Beendigung der Stickstoff-Entwicklung wurde das ausgeschiedene feste Reaktionsprodukt mit Äther aufgenommen und das nach Abdunsten des Äthers hinterbliebene Öl bei 12 mm und $220-250^\circ$ destilliert. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten wir 8 g oder 12% β, β' -Dinaphthylselenid vom Schmp. $112-114^\circ$.

0.1961 g Subst.: 0.0753 g Se. — 0.01 g Subst. in 0.1 g Campher: $\Delta = 10^\circ$ (Rast).
 $C_{20}H_{14}Se_2$. Ber. Se 38.41, Mol.-Gew. 412.5. Gef. Se 38.34, Mol.-Gew. 400.0.

β, β' -Dinaphthylselenoxyd, $C_{10}H_7 \cdot SeO \cdot C_{10}H_7$.

4 g β, β' -Dinaphthylselenid wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit 50 ccm Kaliumbichromat-Lösung längere Zeit gekocht. Beim Erkalten der Lösung schied sich das β, β' -Dinaphthylselenoxyd aus, das

¹⁰) B. 27, 1768 [1894].

nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in Form farbloser Nadelchen vom Schmp. 134^o erhalten wurde. Ausbeute 3,8 g oder 68%.

0,2150 g Sbst.: 0,0486 g Se. — C₂₀H₁₄SeO. Ber. Se 22,63. Gef. Se 22,58.

β, β'-Dinaphthylselenon, C₁₀H₇.SeO₂.C₁₀H₇.

3 g β, β'-Dinaphthylselenoxyd wurden 1 Stde. mit einer Kaliumpermanganat-Lösung erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Oxydationsmittels mit etwas Alkohol wurde das ausgefällte Mangansuperoxyd abfiltriert, getrocknet und mit Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten schied die eingeeengte alkohol. Lösung noch schwach braunefärbte Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol farblos erhalten wurden. Schmp. 160—161^o. Ausbeute: 1,5 g oder 65%.

0,2056 g Sbst.: 0,0442 g Se. — C₂₀H₁₄SeO₂. Ber. Se 21,68. Gef. Se 21,5.

454. N. D. Zelinsky und M. B. Turowa-Pollak: Osmium als Hydrogenisations-Katalysator.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität, Moskau.]
(Eingegangen am 10. Oktober 1929.)

Vor einigen Jahren¹⁾ wiesen wir darauf hin, daß Ni, Pt, Pd, Rh, Ru und Ir katalytische Aktivität in verschiedenem Grade aufweisen, wovon wir uns beim Studium der Prozesse der hydrogenisierenden Katalyse von Benzol und der dehydrogenisierenden Katalyse von Hexamethylen überzeugten. Hier möchten wir nunmehr auf die vorzugsweise Anwendung des Osmiums als Hydrierungs-Katalysator näher eingehen.

Die Reduktions-Reaktionen mit Hilfe von Osmium sind noch wenig studiert; man findet sogar Hinweise auf die nur schwach ausgeprägten aktiven Eigenschaften des Os bei den Reduktions-Prozessen²⁾. Ssadi³⁾ war der Ansicht, daß zur Reduktion des Pyridins im Apparat von Ipatjew unter hohem Druck die Gegenwart von Osmiumoxyd notwendig ist; er zweifelte sogar die Angaben von Zelinsky und Borissow über die Reduktion des Pyridins zu Piperidin in Gegenwart von Pd unter gewöhnlichem Druck an. Diese Zweifel stimmen aber mit der Wirklichkeit nicht überein, da man bei genauer Einhaltung unserer Methode Hunderte von Gramm Pyridin in 1—2 Arbeitstagen in Piperidin umwandeln kann. Spätere, noch nicht veröffentlichte Versuche von Zelinsky und Borissow bewiesen, daß die Reduktionsversuche ohne Anwendung von Druck mit den substituierten Pyridinen ebensowenig verlaufen.

Wir stellten uns nun die Aufgabe, festzustellen, ob die katalytische Wirkung des Os tatsächlich schwach ist, und ob zur Erzielung eines positiven Resultates die Anwendung von hohem Druck notwendig erscheint.

Der Katalysator wurde wie folgt bereitet: Reiner Asbest, mit Alkali und dann mit HNO₃ gewaschen, wurde mit wäßriger Osmiumsäure und 35-proz. Formalin (2 g Formalin auf je 1 g Osmiumsäure) getränkt; alsdann wurde tropfenweise 50-proz. KOH-Lösung zugesetzt (2 g KOH auf je 1 g Formalin). Durch 1/2-stdg. Erwärmen auf

¹⁾ B. 58, 1298 [1925].

²⁾ Sabatier, Die Katalyse, 16, 168 [1927].

³⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 58, 527 [1926].