

Die obere Schicht enthält den Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{22}$  und seine höheren Homologen. Um eine größere Menge davon zu erhalten, wurden 100 g Methyl-cyclopentan mit 45 g Aluminiumchlorid und 45 g Tetrachlorkohlenstoff 10 Tage verrührt. Aus der oberen Schicht wurde die Fraktion 213–215° herausdestilliert und mit Kohlendioxyd-Schnee zum Krystallisieren gebracht. Der aus Methylalkohol gereinigte Körper zeigte den Schmp. 46° und erwies sich durch seinen Misch-Schmp. als identisch mit dem aus Cyclohexan erhaltenen Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{22}$ .

### 158. Otto Behaghel und Heinrich Seibert: Über die Einwirkung von Halogen auf Aryl-selen-cyanide.

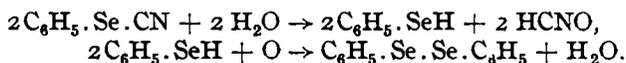
[Vorläufig. Mittel.; aus d. Chem. Institut d. Universität Gießen.]

(Eingegangen am 30. März 1932.)

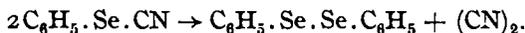
Im Verlauf von Untersuchungen über organische Selenverbindungen sind wir auf Verbindungen des Selen von der allgemeinen Zusammensetzung  $R \cdot Se \cdot Hal$  und  $R \cdot SeHal_2$  gestoßen. Während die Verbindungen des letzteren Typus in der Schwefel-Reihe noch nicht bekannt geworden sind, sind die Verbindungen des ersteren den von Zincke<sup>1)</sup> entdeckten Aryl-schwefelchloriden analog gebaut, in ihren Eigenschaften aber in mancher Beziehung wesentlich verschieden.

Die Aryl-schwefelchloride sind durch Einwirkung von Chlor auf Diaryl-disulfide oder auf Arylmercaptane gewonnen worden. Jedoch können nur aus solchen Disulfiden die entsprechenden Aryl-schwefelchloride erhalten werden, bei denen die Einwirkung des Chlors auf die S—S-Bindung der Substitution des Kerns überlegen ist. Um nun auch solche Verbindungen, die nicht nur relativ schwer halogenierbare aromatische Reste enthalten, in Aryl-schwefelchloride überführen zu können, ging Lecher<sup>2)</sup> von Arylthio-rhodaniden aus; er verwendete damit Produkte, deren negativer Rest so reaktionsfähig ist, daß er sich erheblich schneller mit dem einwirkenden Halogen umsetzt als dieses den Kern zu substituieren vermag.

Der Gedanke lag nahe, bei der Herstellung der Aryl-selen-halogenide einen ähnlichen Weg einzuschlagen und die entsprechenden Diaryl-diselenide oder Seleno-phenole als Ausgangsprodukte zu verwenden. Die Diaryldiselenide können aus den betreffenden Aryl-selen-cyaniden durch Einwirkung von wäßrig-alkoholischem Alkali, Ammoniak oder Natriumcarbonat erhalten werden. Die Umsetzung beruht hierbei nicht, wie Challenger<sup>3)</sup> angibt, auf einem Übergang des Selencyanids in Seleno-phenol und Cyansäure und nachträgliche Oxydation des gebildeten Seleno-phenols:



Es handelt sich vielmehr um eine direkte Bildung des Diselenids durch Abspaltung von Dicyan aus 2 Mol. Selencyanid:



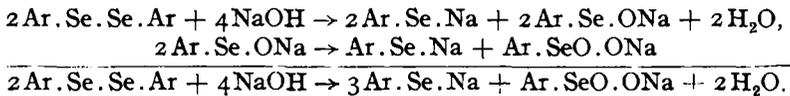
<sup>1)</sup> I. Mittel.: B. 44, 769 [1911].

<sup>2)</sup> B. 57, 755 [1924].

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London 1926, II 1650.

Die Reaktion verläuft bei aromatischen Selencyaniden in der gleichen Weise, wie sie schon früher von Behaghel und Rollmann<sup>4)</sup> bei der Selencyan-essigsäure festgestellt worden ist.

Durch weitere Einwirkung von Alkali können die Diselenide unter Bildung von Seleno-phenolen disproportioniert werden. Die Ausbeute an Seleno-phenolen kann bei der Disproportionierung niemals befriedigend sein, da bei der Reaktion neben den Seleno-phenolen noch Seleninsäuren entstehen, auf deren wahrscheinliche Bildung bereits früher hingewiesen worden ist<sup>5)</sup>:



Es empfiehlt sich daher, an die Stelle der Disproportionierung eine Reduktion der Diselenide oder Selencyanide treten zu lassen und damit eine erheblich bessere Ausbeute an Seleno-phenolen zu erreichen.

Wie sich im Verlauf der Untersuchungen herausgestellt hat, ist jedoch der Umweg über die Diselenide oder Seleno-phenole zur Gewinnung von Aryl-selen-halogeniden nicht notwendig. Diese lassen sich viel bequemer durch direkte Einwirkung von Halogen auf organische Selencyanide gewinnen, ohne daß dabei bisher eine Kernsubstitution von uns beobachtet worden ist. So erhält man aus Phenyl-selen-cyanid und Brom in einer Lösung von Äther, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff mit vorzüglicher Ausbeute das Phenyl-selen-bromid<sup>6)</sup>. Ob der Bildung des bei der Reaktion entstehenden Bromcyans eine Anlagerung von Brom an das Phenyl-selen-cyanid vorausgeht, ließ sich experimentell noch nicht entscheiden; ein Anlagerungsprodukt von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Se}(\text{CN})(\text{Br})_2$  konnte bisher nicht isoliert werden.

Phenyl-selen-bromid ist eine sehr beständige Verbindung und steht in dieser Beziehung im Gegensatz zum Phenyl-schwefel-bromid, das so zersetzlich ist, daß Lecher<sup>7)</sup> auf seine Isolierung verzichtet hat. Phenyl-selen-bromid läßt sich aus Äther oder Chloroform umkrystallisieren und im Vakuum unzersetzt destillieren. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck geht ein gelbes Öl vom Sdp. 155–160° über, das noch nicht näher untersucht worden ist.

Erwähnt man das Phenyl-selen-bromid in ätherischer oder benzolischer Lösung mit Zinkstaub, so bildet sich erst nach geraumer Zeit Diphenyldiselenid; dabei färbt sich die ursprünglich tiefrotbraune Lösung gelb. Beim Erhitzen des Phenyl-selen-bromids mit Zinkstaub in Toluol vollzieht sich diese Umsetzung jedoch augenblicklich. Das Phenyl-selen-halogenid scheint reaktionsträger zu sein als das Schwefelderivat, das sich in ätherischer Lösung so heftig mit Zinkstaub umsetzt<sup>8)</sup>, daß der Äther von selbst ins Sieden gerät.

<sup>4)</sup> B. 62, 2696 [1929].

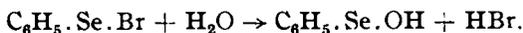
<sup>5)</sup> Behaghel u. Rollmann, Journ. prakt. Chem. 128, 337 [1929].

<sup>6)</sup> Phenyl-selen-bromid ist bisher lediglich als Produkt der thermischen Zersetzung von Phenyl-methyl-selen-dibromid und von Phenyl-selen-glykolsäure-dibromid erhalten worden (Philips u. Gaithwaith, Journ. chem. Soc. London 1928, 2293; C. 1928, II 2459).

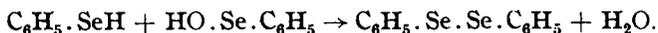
<sup>7)</sup> B. 58, 409 [1925].

<sup>8)</sup> Lecher, B. 57, 758 [1924].

Durch Wasser oder durch Alkalilauge wird das Phenyl-selenbromid in Diphenyldiselenid und Phenyl-seleninsäure verwandelt. Die Reaktion geht wohl so vor sich, daß zunächst eine Säure entsteht, die der Phenyl-sulfensäure analog gebaut ist, und die wir als Phenyl-selenensäure bezeichnen möchten:



Diese wird nun weiter zu Phenyl-seleninsäure und Seleno-phenol disproportioniert:  $2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Se} \cdot \text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Se} \cdot \text{O} \cdot \text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SeH}$ , das Seleno-phenol setzt sich mit der Phenyl-selenensäure zu Diphenyldiselenid um:



Wendet man bei der Darstellung des Phenyl-selen-bromids einen Überschuß von Brom an, so erhält man Phenyl-selen-tribromid. Das Tribromid verliert im Vakuum über Phosphorpentoxyd und Ätzkali Brom und geht in das Phenyl-selen-monobromid über; die Brom-Abspaltung ist nach 24 Stdn. vollkommen. Umgekehrt nimmt das Monobromid — sei es in einer Lösung von Brom in Äther oder Chloroform oder in einer trocknen Brom-Atmosphäre — wieder Brom auf und bildet Phenyl-selen-tribromid. Es handelt sich demnach um eine Gleichgewichts-Reaktion zwischen Phenyl-selen-monobromid und Brom gegenüber Phenyl-selen-tribromid:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Se} \cdot \text{Br} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Se} \cdot \text{Br}_3$ . Der Verlauf der Reaktion kann leicht unter dem Mikroskop verfolgt werden, da das Monobromid und das Tribromid in Krystallformen auftreten, die sich gut unterscheiden lassen.

Das Phenyl-selen-tribromid ist als das Tribromid der Phenyl-seleninsäure aufzufassen, in die es bei schneller Umsetzung mit Wasser oder Alkalilauge übergeht. Phenyl-seleninsäure bildet mit Bromwasserstoff wieder Phenyl-selen-tribromid:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Se} \cdot \text{O} \cdot \text{OH} + 3\text{HBr} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Se} \cdot \text{Br}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Bei der Einwirkung von Brom auf Phenyl-selen-cyanid wurde noch die Bildung eines weiteren Produktes beobachtet. Es trat vor allen Dingen dann auf, wenn zu dem Phenyl-selen-cyanid eine ziemlich verdünnte Lösung von Brom in Äther oder in Chloroform gegeben wurde, und zwar nur so viel, daß Phenyl-selen-cyanid noch im Überschuß vorhanden war. Die erhaltene Verbindung erwies sich als Diphenyl-selen-dibromid, für dessen Bildung noch keine ausreichende Erklärung gegeben werden kann.

Vorversuche zeigten, daß auch substituierte Aryl-selen-cyanide in die entsprechenden Mono- und Tribromide übergeführt werden können.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Aryl-selen-cyanide wurden bisher jedoch nur Trichloride erhalten.

Als wir zum Vergleich mit den Amino-selenverbindungen die analogen Schwefelverbindungen mit Halogen behandelten, machten wir die Beobachtung, daß dabei tiefblau gefärbte Produkte gebildet wurden. Die im Gang befindlichen Untersuchungen werden erweisen, ob es sich dabei vielleicht um die Bildung von Verbindungen ähnlicher Natur handelt, wie sie Wieland<sup>9)</sup> bei der Einwirkung von Brom auf Anisidin erhalten hat, oder um Verbindungen, die als *meri*-chinoide Salze im Sinne von Weitz<sup>10)</sup> aufzufassen sind.

<sup>9)</sup> B. 43, 712 [1910].

<sup>10)</sup> Ztschr. Elektrochem. 1928, 536.

**Beschreibung der Versuche.**

Darstellung von Phenyl-selen-cyanid,  $C_6H_5.Se.CN$ .

$\frac{1}{10}$  Mol. Anilin wird in ein Gemisch von 60 g Eis und 20 ccm konz. Salzsäure eingerührt und bei  $0^\circ$  mit 8 g Natriumnitrit in 20-proz. Lösung diazotiert. Die Säure wird mit Natriumacetat abgestumpft, bis Kongo-Papier nicht mehr gebläut wird, und dann bei  $0^\circ$  15 g Kalium-selen-cyanid, die in 70 ccm Wasser gelöst sind, unter gutem Rühren tropfenweise zugegeben. Unter Stickstoff-Entwicklung scheidet sich ein dunkelbraunes Öl ab, das mit Äther ausgezogen und im Vakuum destilliert wird. Man erhält so ein hellgelbes Öl (manchmal, besonders bei der Destillation über Kupferspänen, konnte es fast farblos gewonnen werden) vom Sdp.<sub>11</sub>  $117-118^\circ$ , Sdp.<sub>16</sub>  $125^\circ$ , Sdp.<sub>17</sub>  $127^\circ$ ; Challenger und Peters<sup>11)</sup> geben Sdp.<sub>10</sub>  $134^\circ$  an.

Neben dem Phenyl-selen-cyanid entsteht in wechselnden Mengen ein zweites Produkt vom Sdp.<sub>11</sub>  $149-150^\circ$ . Es ist dies Diphenylselenid, das als Diphenylselenid-dibromid,  $(C_6H_5)_2SeBr_2$ , identifiziert wurde; orangefelbe Krystalle vom Schmp.  $144^\circ$ .

0.4304 g Sbst.: 0.410 g AgBr.

$C_{12}H_{10}SeBr_2$ . Ber. Br 40.66. Gef. Br 40.54.

Darstellung von Diphenyldiselenid,  $[(C_6H_5)_2Se]_2$ .

Phenyl-selen-cyanid wird in Methanol gelöst, mit Kältemischung gut gekühlt und methylalkohol. Kalilauge zugegeben. Fast augenblicklich scheidet sich das Diphenyldiselenid ab, das schnell abfiltriert wird, damit bei eventueller Erwärmung seiner Disproportionierung vorgebeugt wird. Nimmt man Ammoniak anstelle der Kalilauge, so besteht die Gefahr der Disproportionierung nicht. Man kocht die alkohol. Lösung des Phenyl-selen-cyanids 1 Stde. unter Einleiten von Ammoniak. Das Diphenyldiselenid scheidet sich aus Alkohol in gelben Krystallen vom Schmp.  $62.5^\circ$  ab.

Bei der Spaltung des Phenyl-selen-cyanids wurden noch Oxalsäure und Cyanwasserstoff nachgewiesen.

Darstellung von Phenyl-selen-bromid,  $C_6H_5.Se.Br$ .

a) 4 g Phenyl-selen-cyanid werden in 5 ccm Chloroform gelöst und eine Lösung von 2 g Brom in 5 ccm Chloroform zugegeben. Nach kurzer Zeit hat sich das Phenyl-selen-bromid abgeschieden. Ein Überschuß von Brom muß vermieden werden, da sonst Phenyl-selen-tribromid gebildet wird. — b) 18.2 g Phenyl-selen-cyanid werden in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und 16 g Brom in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff zugefügt. Das bei der Reaktion gebildete Bromcyan wird unter Verwendung eines Kugelaufsatzes abdestilliert, Sdp.  $61^\circ$ . Im Kühler scheidet es sich in farblosen Krystallen ab, die herausgespült und mit Natriumsulfid umgesetzt werden. Das gebildete Rhodanid wird mit Ferrichlorid nachgewiesen. Nachdem noch der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert worden ist, wird der Rückstand der Vakuum-Destillation unterworfen. Das Phenyl-selen-bromid (Ausbeute etwa 90—95 %) stellt eine beständige, tiefrot gefärbte, in derben Krystallen sich abscheidende Verbindung dar, die sich aus Chloroform oder Äther

<sup>11)</sup> Journ. chem. Soc. London 1928, 1364.

(durch Abkühlen in einer Kältemischung) umlösen läßt. Schmp.  $62^{\circ}$ ; Sdp.<sub>15</sub>  $107-108^{\circ}$ , Sdp.<sub>35</sub>  $134^{\circ}$  (Gaithwaith<sup>12</sup>): Sdp.<sub>12</sub>  $100-102^{\circ}$ ).

Zur Ausführung der Brom-Bestimmung wurde das Phenyl-selen-bromid mit Alkali in der Wärme umgesetzt; nach dem Erkalten wurde mit Salpetersäure angesäuert, von dem gebildeten Diphenyldiselenid abfiltriert und im Filtrat dann das AgBr gefällt.

0.5524, 0.3428 g Sbst.: 0.4422, 0.2721 g AgBr.

$C_6H_5SeBr$ . Ber. Br 33.84. Gef. Br 34.09, 33.78.

Darstellung von Phenyl-selen-tribromid,  $C_6H_5_3SeBr_3$ .

a) Auf eine Lösung von Phenyl-selen-cyanid in Chloroform läßt man etwas mehr als die berechnete Menge Brom einwirken, worauf sich das Tribromid nach einigem Stehen abscheidet. — b) Phenyl-selen-bromid wird in einer trocknen Brom-Atmosphäre einige Zeit sich selbst überlassen oder in einer Lösung von Tetrachlorkohlenstoff oder besser von Chloroform mit der nötigen Menge Brom umgesetzt. Das Phenyl-selen-tribromid läßt sich aus Chloroform umkrystallisieren und scheidet sich in Büscheln von scharlachrot gefärbten Nadeln ab, die einen starken Oberflächenglanz besitzen. Schmp.  $105^{\circ}$ .

0.1404, 0.1952 g Sbst.: 0.20, 0.2749 g AgBr.

$C_6H_5_3SeBr_3$ . Ber. Br 60.55. Gef. Br 60.62, 60.59.

Umsetzung des Phenyl-selen-bromids mit Zinkstaub: Man versetzt Phenyl-selen-bromid in einer Lösung von Äther oder Benzol mit Zinkstaub und erwärmt so lange, bis sich die ursprünglich tiefrote Lösung schwach gelb gefärbt hat. Beim Erhitzen des Phenyl-selen-bromids mit Zinkstaub in Toluol schlägt die rote Farbe der Lösung sofort nach gelb um. Es wird vom Zinkstaub abfiltriert und aus den Lösungen Diphenyldiselenid erhalten. Bei der Umsetzung des Phenyl-selen-tribromids mit Zinkstaub entsteht ebenfalls Diphenyldiselenid.

Hydrolyse des Phenyl-selen-bromids: Man läßt Wasser oder Alkalilauge auf das Phenyl-selen-bromid einwirken, filtriert das gebildete Diphenyldiselenid ab und fällt mit verd. Salzsäure aus dem Filtrat die Phenyl-seleninsäure aus.

Hydrolyse des Phenyl-selen-tribromids: Das Tribromid wird fein verrieben und schnell mit Wasser oder Alkalilauge umgesetzt. Es bildet sich sofort Phenyl-seleninsäure; weiße Nadeln aus Wasser, Schmp.  $122-123^{\circ}$ . Wird diese Säure in Wasser suspendiert und mit 40-proz. Bromwasserstoff umgesetzt, so färbt sich das zunächst farblose Gemisch rotbraun; es bildet sich Phenyl-selen-tribromid zurück, das abgesaugt und aus Chloroform umkrystallisiert wird. Schmp.  $105^{\circ}$ .

<sup>12</sup>) Journ. chem. Soc. London 1928, 2284.