

145. Otto Behaghel und Heinrich Seibert:
Zur Kenntnis von Aryl-selenhalogeniden (II. Mitteil.¹⁾).

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

(Eingegangen am 22. März 1933.)

In unserer früheren Mitteilung haben wir über Verbindungen des Selen von der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Ar} \cdot \text{SeHal}$ und $\text{Ar} \cdot \text{SeHal}_3$ berichtet²⁾. Die Darstellung von Aryl-selenhalogeniden durch Einwirkung von Halogen auf die entsprechenden Aryl-selencyanide hat sich bei zahlreichen Versuchen durchaus bewährt, und es handelt sich, wie die Untersuchungen, die zunächst in der Benzol-Reihe angestellt worden sind, ergeben, um eine allgemein anwendbare Reaktion. Die Umsetzungen verlaufen folgendermaßen: $\text{Ar} \cdot \text{SeCN} + \text{Hal}_2 \rightarrow \text{Ar} \cdot \text{SeHal} + \text{Hal} \cdot \text{CN}$, bei der Anwendung eines Überschusses oder mindestens der für Trihalogenide berechneten Menge Halogen gilt folgendes Schema: $\text{Ar} \cdot \text{SeCN} + 2 \text{Hal}_2 \rightarrow \text{Ar} \cdot \text{SeHal}_3 + \text{Hal} \cdot \text{CN}$.

Ebenso wie Tribromide mehr oder weniger leicht unter Abgabe von Brom in die Monobromide überzugehen vermögen, nehmen diese unter Rückbildung der Tribromide wieder Brom auf: $\text{Ar} \cdot \text{SeHal}_3 \rightleftharpoons \text{Ar} \cdot \text{SeHal} + \text{Hal}_2$. Aus dem *o*-Nitrophenyl-selencyanid konnte kein Tribromid erhalten werden, auch bei Anwendung eines Überschusses von Brom entstand nur das Monobromid, das auffallend beständig ist.

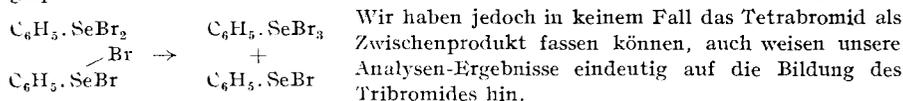
Über die Einwirkung von Brom auf Diphenyldiselenid liegen Angaben von Strecker und Willing³⁾ vor, nach denen sich dabei Diphenyldiselenid-tetrabromid bildet. Wie wir bei mehrfachem Nacharbeiten ihrer Vorschrift festgestellt haben, entsteht dabei jedoch nicht ein Tetrabromid, sondern Phenyl-selentribromid, das durch Sodalösung in phenyl-seleninsäures Natrium übergeführt wird. Die bei der Einwirkung von Sodalösung von Strecker und Willing beobachtete Bildung von Diphenyldiselenid ist nicht auf einen direkten Übergang aus dem Tribromid zurückzuführen, sondern auf seine teilweise Zersetzung in Monobromid, das dann in Diselenid und in die zugehörige Seleninsäure verwandelt wird. Hr. Strecker hatte die große Liebenswürdigkeit, uns eine noch in seinem Besitz befindliche Probe des als Tetrabromid bezeichneten Präparates zum Vergleich zur Verfügung zu stellen. Bei der Untersuchung ergab sich, daß kein einheitliches Produkt, sondern drei verschiedene Verbindungen vorlagen, nämlich Phenyl-selenmonobromid, Phenyl-seleninsäure und Diphenyldiselenid, deren Vorhandensein nun tatsächlich für die Richtigkeit unserer Auffassung der Entstehung des Tribromides und nicht eines Tetrabromides spricht⁴⁾.

¹⁾ I. Mitteil.: B. **65**, 812ff. [1932].

²⁾ In der Literatur sind bislang nur sehr wenige Aryl-selenbromide bekannt geworden, die auch stets auf andere Weise erhalten worden sind. So bekamen Kenyon, Edwards, Gaythwaite u. Phillips (Journ. chem. Soc. London **1928**, II 2281) z. B. bei der thermischen Spaltung von Diphenyl-selendibromid Phenyl-selenbromid; s. a. Michaelis, A. **320**, 1 [1902], Über die Einwirkung von Brom auf Seleno-pyrim.

³⁾ B. **48**, 196 [1915].

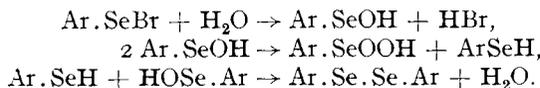
⁴⁾ Nun besteht wohl die Möglichkeit, daß Strecker u. Willing zunächst das Tetrabromid in Händen gehabt haben, das sich dann in Tribromid und Monobromid gespalten und das so entstandene Tribromid in dem erwähnten Sinne zersetzt haben müßte:



Wir möchten hier noch erwähnen, daß vor einigen Jahren von Morgan und Porrit⁵⁾ ein *p*-Tolyl-selenoglykolsäure-tetrabromid beschrieben worden ist. Wir haben diese Angabe nachgeprüft und sind zu dem gleichen Ergebnis gekommen wie Gaithwaite, Kenyon und Phillips⁶⁾, daß es sich hier nicht um ein Tetrabromid, sondern ebenfalls um ein Tribromid handelt.

Viel weniger beständig als die Bromderivate sind die entsprechenden Chlor-Abkömmlinge⁷⁾, besonders das Phenyl-selentrichlorid zeichnet sich durch höchste Zersetzlichkeit aus. Ihre Isolierung ist nur unter Anwendung bestimmter Vorsichts-Maßregeln, vor allem auch peinlichem Ausschluß der Luft-Feuchtigkeit, möglich. Wie die Bromide, entstehen auch die Chloride aus den entsprechenden Diseleniden oder Selencyaniden, und zwar in fast quantitativer Ausbeute. Die Trichloride geben weniger leicht Halogen ab als die analogen Bromderivate; die Abspaltung gelingt nur beim Schmelzen im Vakuum. Die Darstellung der so entstehenden Monochloride ist auf verschiedenen Wegen möglich: Einmal durch direkte Einwirkung von Chlor auf Diselenide oder Selencyanide, wobei jedoch die Dosierung des Chlors unbequem ist. Mit gutem Erfolg läßt sich die Behandlung der Diselenide mit dem bereits von Lesser und Weiß⁸⁾ verwendeten Thionylchlorid und, wie wir gefunden haben, auch mit Sulfurylchlorid⁹⁾ durchführen. Während bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Diselenide im allgemeinen nur die Monoverbindungen erhalten werden und mit Selencyaniden keine Umsetzung eintritt, kann Sulfurylchlorid eine weitergehende Verwendung finden. Es wirkt sowohl auf Diselenide als auch auf Selencyanide ein und liefert, je nach seiner angewandten Menge, Mono- und Trichloride.

Wir haben bereits früher kurz auf die Bildung von Diphenyldiselenid und Phenyl-seleninsäure hingewiesen, die bei der Einwirkung von Wasser auf Phenyl-selenbromid vor sich geht, und sie dahin erklärt, daß zunächst eine Säure als Zwischenprodukt auftritt, die wir als Phenyl-selenensäure bezeichnet haben; diese wird zu Seleninsäure und Seleno-phenol disproportioniert, das in einer Sekundärreaktion sich mit zuerst gebildeter Selenensäure unsetzt und Diphenyldiselenid liefert. Sämtliche Aryl-selenhalogenide¹⁰⁾ reagieren in der gleichen Weise, und das folgende Schema gilt allgemein für ihre Umsetzung mit Wasser oder wäßrigem Alkali:



⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **127**, 1757 [1925].

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **1928**, II 2293.

⁷⁾ Es sind bisher in der Literatur nur zwei Aryl-selenmonochloride beschrieben worden: Von Michaelis, A. **320**, I [1902], und von Lesser u. Weiß, B. **46**, 2640 [1913], während Trichloride ebensowenig wie in der Schwefel-Reihe bekannt geworden sind.

⁸⁾ s. oben.

⁹⁾ Bei Übertragung dieser Methode entstehen in der Schwefel-Reihe aus Disulfiden die entsprechenden Schwefelchloride.

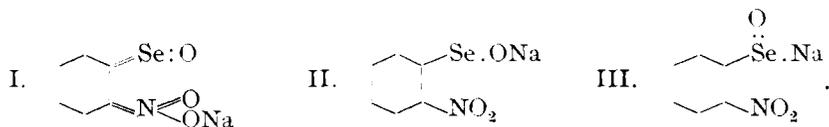
¹⁰⁾ Von Zincke, A. **391**, 55 [1912], und von Lecher, B. **57**, 755 [1924], und Mitarbeitern ist die gleiche Umsetzung für die Umwandlung des Nitrophenyl-schwefelchlorides und des Phenyl-schwefelchlorides bewiesen worden.

Wir haben diese Reaktion nunmehr für Phenyl-selenbromid möglichst quantitativ¹¹⁾ verfolgt und festgestellt, daß 32.05 % Bromwasserstoff und 40.08 % Diphenyldiselenid den von der Theorie geforderten 31.84 % Bromwasserstoff und 40.98 % Diphenyldiselenid entsprechen. Der Rest mit 27.18 % entfällt auf die Phenyl-seleninsäure und Wasser.

Behandelt man *o*-Nitrophenyl-selenbromid mit alkohol.-wäßriger Alkalilauge, so entsteht eine intensiv violett gefärbte Lösung, deren Farbe unter Diselenid-Bildung wieder verschwindet. Die etwaige Annahme, daß die Bildung des Diselenides, die mit der Entfärbung der violetten Lösung Hand in Hand geht, auf eine Oxydationswirkung des Luft-Sauerstoffs zurückzuführen wäre, ist nicht richtig, denn auch unter dem Ausschluß von Luft wird das Diselenid erhalten; so war eine violette Lösung, die in einer Schlenk-schen Birne in Stickstoff-Atmosphäre geschüttelt wurde, nach 2 Stdn. völlig entfärbt.

Dieselbe Färbung wie bei dem Monobromid tritt, wie H. Bauer¹²⁾ gezeigt hat, in gleicher Weise beim *o*-Nitrophenyl-selencyanid auf. Er ist der Meinung, daß sie durch das entstandene *o*-Nitro-selenophenol-natrium bedingt sei. Das ist jedoch nicht der Fall, denn dessen Lösung, die wir uns nach M. Claasz¹³⁾ durch Reduktion von *o*, *o'*-Dinitro-diphenyldiselenid hergestellt haben, ist nicht violett, sondern braun gefärbt. Die violette Farbe ist daher nicht dem Salz des bei der Einwirkung von Alkali entstehenden Seleno-phenols, sondern der dabei gleichfalls auftretenden Selenensäure¹⁴⁾ zuzuschreiben.

Da diese intensiven Färbungen bisher nur bei nitrierten Aryl-selenverbindungen¹⁵⁾ beobachtet worden sind, ist daraus der Schluß zu ziehen, daß die Nitrogruppe bei der Farbgebung eine Rolle spielt. Man könnte eine Erklärung nach zwei Richtungen hin suchen, indem man annimmt, daß die *o*-Nitrophenyl-selenensäure entsprechend der von Hantzsch für die Salze der Nitrophenole angenommenen Konstitution gebaut und demnach als Nitrosäure (I) zu formulieren, oder daß die Verbindung als selenensaures Salz zu betrachten sei (II oder III)¹⁶⁾:



Wir halten jedoch keine dieser beiden Extrem-Formulierungen für wahrscheinlich, möchten vielmehr glauben, daß wir es hier mit einem Farbsalz

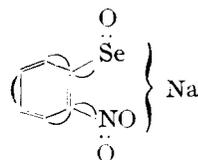
¹¹⁾ Aus 0.5524 g Phenyl-selenbromid wurden 0.4422 g AgBr und 0.2382 g Diphenyldiselenid erhalten. ¹²⁾ B. **46**, 95 [1913]. ¹³⁾ B. **45**, 2424 [1912].

¹⁴⁾ Wie Zincke u. Farr, A. **391**, 55 [1912], gezeigt haben, weist eine Lösung von *o*-Nitrophenyl-schwefelchlorid beim Behandeln mit alkohol. Kali eine tiefblaue Färbung auf, die sie dem Alkalisalz der Sulfensäure zuschreiben. Diese Auffassung wurde durch die Herstellung der Anthrachinonyl-sulfensäure, deren Alkalisalze sich tiefblau lösen, gestützt (Fries. B. **45**, 2965 [1912]). In der Hoffnung, daß sich in der Anthrachinon-Reihe auch die betreffenden Selenverbindungen isolieren lassen werden, haben wir Versuche in dieser Richtung begonnen.

¹⁵⁾ s. a. Challenger u. Peters, Journ. chem. Soc. London **1928**, I 1374.

¹⁶⁾ vergl. Fries. B. **45**, 2966 [1912].

mit *meri*-chinoidem Anion in erweitertem Sinne nach E. Weitz¹⁷⁾ zu tun haben, das durch Addition des Natriums, also eines kation-bildenden Atoms, an ein 2-wertiges Anion-Radikal entsteht. Die tiefe Farbe dieses Salzes käme dann dadurch zustande, daß die einfache negative Ladung auf beide Hälften des Anions verteilt ist, wobei dem Selenatom und einem Sauerstoffatom der Nitrogruppe gemeinsam die Ladung zuzuordnen wäre (vergl. nebenstehende Formel). Folgen wir dieser Annahme, dann dürften bei den Sulfensäuren-Abkömmlingen von Zincke¹⁸⁾ und von Fries¹⁹⁾ ähnliche Verhältnisse vorliegen, und wir können die oben erwähnte Formulierung auf sie übertragen. Denn ebenso wie die Alkalisalze der Aryl-selenensäuren sind auch, soweit bisher bekannt, die freien Aryl-sulfensäuren und ihre Alkalisalze nur dann intensiv gefärbt, wenn ungesättigte Gruppen in geeigneter Stellung im Molekül enthalten sind²⁰⁾. Daß die Friessche Anthrachinonyl-sulfensäure nur rot und somit weniger tief gefärbt ist als ihr blaues Alkalisalz, ist durchaus verständlich, da hier die Neigung zur Bildung einer intensiv gefärbten Verbindung natürlich weniger groß ist, als bei dem stark heteropolaren Natriumsalz.



Die Aryl-selenhalogenide sind sehr reaktionsfähige Verbindungen, die als Ausgangsstoffe für Umsetzungen mancherlei Art dienen können. Sie reagieren mit Grignardschen Verbindungen unter Bildung von Seleniden, z. B. $C_2H_5.MgBr + C_6H_5.SeBr \rightarrow C_6H_5.Se.C_2H_5 + MgBr_2$, und machen so gemischte Selenide leicht und sauber in guter Ausbeute zugänglich.

Auch mit solchen Verbindungen, die ein bewegliches Kern-Wasserstoffatom besitzen, können sie in Reaktion treten, und zwar sind dazu sowohl die Mono- als auch die Trihalogenide in der Lage. So setzt sich z. B. *o*-Nitrophenyl-selenbromid mit Dimethyl-anilin um und bildet das prachtvoll rotgefärbte 2-Nitro-4'-dimethylamino-diphenylselenid, $NO_2.C_6H_4.Se.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Während die bisher bekannt gewordenen Selenide in normaler Weise 1 Mol. Halogen aufnehmen und recht beständige Dihalogenide bilden, erhält man aus diesem Selenid bei der Einwirkung von Brom ein sehr unbeständiges Bromderivat, das auf das Molekül ca. 3 Atome Brom enthält. Wahrscheinlich handelt es sich hier um Ähnliches wie bei dem Dimethylaminophenyl-methyl-sulfid, auf dessen eigenartiges Verhalten Brom gegenüber wir bereits früher hingewiesen haben²¹⁾.

Mit Zinkstaub in indifferenten Lösungsmitteln bilden die Selenhalogenide die entsprechenden Diselenide, und zwar in sehr reiner Form: $2 Ar.SeHal \xrightarrow{Zn} Ar.Se.Se.Ar + ZnHal_2$.

¹⁷⁾ Ztschr. Elektrochem. **1928**, 539ff.

¹⁸⁾ A. **391**, 57, 69 [1912].

¹⁹⁾ B. **45**, 2965 [1912].

²⁰⁾ Eine Tatsache, über die auch die oben erwähnten Untersuchungen von Challenger u. Peters Aufschluß geben. — Daß die Aryl-selenensäurehalogenide und ebenso die Sulfensäurehalogenide gefärbt sind, hat mit der Frage nach der Farbe der Alkalisalze der Aryl-sulfen- oder -selenensäuren nichts zu tun. Diese ist vielmehr auf die lockere Bindung zwischen Schwefel oder Selen und dem Halogen zurückzuführen, worauf schon früher von Lecher, B. **57**, 756 [1924], für die Aryl-schwefelchloride hingewiesen worden ist.

²¹⁾ B. **65**, 812 [1931].

Mit Kaliumselencyanid werden die Monohalogenide in die analogen Selencyanide übergeführt.

Über die Aryl-selen-trihalogenide sind die entsprechenden Aryl-seleninsäuren bequem und rein in fast quantitativer Ausbeute zu gewinnen. Die Trichloride sind als Chloride der Seleninsäuren aufzufassen, in die sie durch Verseifung übergehen. Umgekehrt werden sie wieder mit Halogenwasserstoff zurückgebildet; z. B. $\text{Ar} \cdot \text{SeOOH} + 3 \text{HCl} \rightarrow \text{Ar} \cdot \text{SeCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Aryl-selencyanide.

Die zu unseren Umsetzungen benötigten Selencyanide wurden nach der früher gegebenen Vorschrift²²⁾ durch Einwirkung von Kaliumselencyanid auf die entsprechenden Diazoniumsalze gewonnen. Das Kaliumselencyanid²³⁾ haben wir auf folgende Weise hergestellt: Man gibt zu einer konz. Lösung von Kaliumcyanid etwas mehr als die berechnete Menge rotes Selen, erwärmt $\frac{1}{2}$ Stde. unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade und dampft, nachdem man von ungelöstem Selen abfiltriert hat, unter vermindertem Druck zur Trockne ein. Das so erhaltene Produkt ist etwa 98-proz.

Die von uns als Ausgangsmaterialien verwendeten Selencyanide sind zum größten Teil schon bekannt²⁴⁾. In vielen Fällen ist es vorteilhaft, die Selencyanide, wenn möglich, durch Wasserdampf-Destillation zu reinigen und erst dann umzukristallisieren.

m-Chlorphenyl-selencyanid wird im Vakuum im Schwertkolben destilliert. Gelbes Öl vom Sdp.₁₃ 150–152°, Sdp.₂₀ 157–159°, das in der Vorlage erstarrt und nach dem Abpressen auf Ton farblose Krystalle vom Schmp. 53° liefert.

Das als Ausgangsprodukt nötige *m*-Chlor-anilin wurde aus *m*-Nitro-chlorbenzol durch Reduktion mit Kaliumhydrosulfid in ca. 90-proz. Ausbeute gewonnen: 1 Mol. *m*-Nitro-chlor-benzol wurde in 1 l heißen Alkohols gelöst und zu der siedenden Lösung etwas mehr als die berechnete Menge KSH (dargestellt aus 100 g KOH, die in 400 ccm Wasser gelöst und mit H₂S gesättigt werden²⁵⁾) tropfenweise so zugegeben, daß das Reaktionsgemisch dauernd im Sieden bleibt. Nachdem sämtliches KSH zugegeben ist, kocht man noch 1 Stde., destilliert den Alkohol ab, bläst das Amin mit Wasserdampf über und nimmt mit Äther auf, den man mit Natriumsulfat trocknet. Das Amin stellt ein hellgelbes Öl vom Sdp.₂₂ 108° dar.

o, *o'*-Dinitro-diphenyldiselenid aus *o*-Nitrophenyl-selencyanid: Die Darstellung gelingt mit fast quantitativer Ausbeute. In absol. Methylalkohol preßt man die nötige Menge Natrium-Draht ein und gibt, nachdem das Natrium gelöst ist, *o*-Nitrophenyl-selencyanid zu. Nach etwa $\frac{1}{4}$ -stdg. Stehen wird mit Wasser verdünnt, das Diselenid schnell abfiltriert und mit warmem Wasser gut ausgewaschen. Aus 2.0724 g Nitro-

²²⁾ H. Bauer, B. **46**, 92 [1913]; Behaghel u. Rollmann, Journ. prakt. Chem. [2] **123**, 337 [1929].

²³⁾ G. Hofmann, A. **250**, 294 [1888].

²⁴⁾ Die im Journ. prakt. Chem. [2] **123**, 337 [1929] gemachten Schmelzpunkts-Angaben sind folgendermaßen zu ändern: *p*-Tolyl-selencyanid, Schmp. 56°; *o*-Chlorphenyl-selencyanid, Schmp. 45°, Sdp.₂₀ 152–153°; *p*-Chlorphenyl-selencyanid, Schmp. 53°; *p*, *p'*-Ditolylselenid, Schmp. 70°.

²⁵⁾ Entsprechend den Angaben von K. Brand, Journ. prakt. Chem. [2] **74**, 459 ff. [1906], für die partielle Reduktion von Polynitroverbindungen.

phenyl-selencyanid wurden 1.8036 g Dinitro-diphenyldiselenid erhalten, also 98.2 %²⁶⁾.

Darstellung von Aryl-selen-monobromiden und -tribromiden.

o-Nitrophenyl-selenbromid, $C_6H_4(NO_2).SeBr$: $\frac{1}{10}$ Mol. gut pulverisiertes *o*-Nitrophenyl-selencyanid²⁷⁾ wird in 50 ccm Chloroform suspendiert und mit etwas mehr als $\frac{1}{5}$ Mol. Brom versetzt und unter öfterem Umschütteln 1–2 Tage sich selbst überlassen, worauf das entstandene Bromcyan und das Chloroform abdestilliert werden. Der Rückstand muß bei Wasserbad-Temperatur flüssig bleiben, sonst ist das Produkt erneut in der angegebenen Weise mit Brom zu behandeln. Der in der Kälte erstarrende Rückstand wird aus Chloroform oder besser aus Petroläther ($d = 0.68$) umgelöst, aus dem sich das Bromid in oft 1–2 cm langen, ziegelroten Nadeln vom Schmp. 64–65° abscheidet.

Mit alkohol.-wäßriger Alkalilauge setzt sich das Bromid in Diselenid um, wobei sich die alkalische Lösung zunächst violett färbt. Mit wäßriger Lauge allein tritt diese Färbung nicht auf. Löst man das Bromid in Äther und schüttelt mit wäßriger Lauge durch, so wird nur diese violett gefärbt, der Äther bleibt gelb. Das auf diese Weise gewonnene Diselenid ist besonders rein und schön kanariengelb gefärbt; Schmp. 214° (in der Literatur 206° und 209°).

Wasser gegenüber verhält sich das Bromid sehr beständig und wird erst bei längerem Kochen zersetzt. Brom lagert es nicht an; ein Übergang in das Tribromid konnte daher nicht beobachtet werden.

0.6350, 0.5267 g Sbst.: 0.4242, 0.3514 g AgBr.

$C_6H_4O_2NBrSe$. Ber. Br 28.43. Gef. Br 28.45, 28.39.

p-Nitrophenyl-selenbromid, $C_6H_4(NO_2).SeBr$: Dargestellt aus *p*-Nitrophenyl-selentribromid durch Schmelzen oder durch Stehenlassen im Vakuum über Ätzkali. Braunrote Krystalle vom Schmp. 92°. Mit Wasser oder Sodalösung erhält man aus dem Monobromid das *p*, *p'*-Dinitro-diphenyldiselenid. Aus Eisessig gelbe Krystalle vom Schmp. 177°.

m-Nitrophenyl-selentribromid, $C_6H_4(NO_2).SeBr_3$ ²⁸⁾: $\frac{1}{100}$ Mol. *m*-Nitrophenyl-selencyanid²⁹⁾ wird in 15 ccm Chloroform mit 3.5 g Brom versetzt. Nach etwa 12-stdg. Stehen haben sich rote Krystalle abgeschieden, die aus Eisessig, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff umgelöst werden; Zers.-Pkt. 114°.

p-Nitrophenyl-selentribromid, $C_6H_4(NO_2).SeBr_3$ wird in der gleichen Weise dargestellt wie die *m*-Verbindung. Aus Tetrachlorkohlenstoff rote Krystalle, die sich bei 107–108° zersetzen.

$C_6H_4O_2NBr_3Se$. Ber. Br 54.37. Gef. Br 54.28.

²⁶⁾ Wie Selencyanide (s. a. B. 65, 815 [1932]) lassen sich auch Rhodanide auf die gleiche Weise in Disulfide umwandeln. So erhält man aus Rhodan-benzol Diphenyldisulfid: Rhodan-benzol wird in einer Kältemischung gekühlt und unter gutem Umschütteln mit methylalkohol. Kalilauge versetzt. Fast augenblicklich scheidet sich das Disulfid aus, das sofort abfiltriert wird. Farblose Krystalle vom Schmp. 60–61°. Die alkohol. Lauge darf nicht längere Zeit einwirken, da sonst eine Disproportionierung des Disulfids eintritt.

²⁷⁾ B. 46, 92 [1913].

²⁸⁾ Von solchen Tribromiden, die durch Überführen in bekannte Seleninsäuren bestimmt werden konnten, wurden keine Analysen ausgeführt.

²⁹⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 1364.

o-Chlorphenyl-selentribromid, $C_6H_4(Cl).SeBr_3$: Rote Krystalle aus Chloroform; Zers.-Pkt. 107^0 .

m-Chlorphenyl-selentribromid, $C_6H_4(Cl).SeBr_3$: Orangerote Krystalle aus Chloroform; Zers.-Pkt. $107-108^0$.

$C_6H_4ClBr_3Se$. Ber. Br 55.76. Gef. Br 55.69.

p-Chlorphenyl-selentribromid, $C_6H_4(Cl).SeBr_3$: Rote Krystalle aus Chloroform; Zers.-Pkt. $123-124^0$.

p-Tolyl-selentribromid, $CH_3.C_6H_4.SeBr_3$: Rote Krystalle aus Chloroform; Zers.-Pkt. $115-116^0$, in Übereinstimmung mit Phillips, Gaithwaite u. a.³⁰⁾.

Darstellung von Aryl-selenmonochloriden.

Phenyl-selenchlorid, $C_6H_5.SeCl$: 3 g Diphenyldiselenid werden in 10 ccm Chloroform mit 2 g Sulfurylchlorid versetzt. Das Gemisch erwärmt sich sehr stark und braust unter Entwicklung von SO_2 auf. Wenn die oft sehr stürmische Reaktion nachgelassen hat, erwärmt man noch etwa $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade, destilliert dann das Chloroform und den etwaigen Überschuß von SO_2Cl_2 ab und unterwirft das zurückbleibende braune Öl der Destillation unter vermindertem Druck. Das Phenyl-selenchlorid geht bei $120^0/20$ mm als gelbbraunes Öl über, das meistens schon im Kühlrohr erstarrt. Rote Krystalle vom Schmp. $59-60^0$, die gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich sind. Mit Wasser oder Alkalilauge erhält man aus dem Monochlorid Diphenyldiselenid.

C_6H_5ClSe . Ber. Cl 18.50. Gef. Cl 18.56.

o-Nitrophenyl-selenchlorid, $C_6H_4(NO_2).SeCl$: a) 4 g *o*, *o'*-Dinitrodiphenyldiselenid werden mit 6 g reinem Thionylchlorid $\frac{3}{4}$ Stdn. unter Rückfluß gekocht, das überschüssige $SOCl_2$ wird abdestilliert und der Rückstand aus Petroläther ($d = 0.68$) umkrystallisiert.

Um das Thionylchlorid zu reinigen, destilliert man es zunächst unter schwach vermindertem Druck, kocht es sodann 1 Stde. mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes Chinolin und destilliert, wobei man den Vor- und Nachlauf verwirft.

b) *o*-Nitrophenyl-selentrichlorid wird im Vakuum bis zum Schmelzen erhitzt und der Rückstand aus Petroläther ($d = 0.68$) umkrystallisiert. Man erhält das *o*-Nitrophenyl-selenchlorid in roten Nadeln vom Schmp. 64^0 .

$C_6H_4O_2NClSe$. Ber. Cl 14.98. Gef. Cl 15.13.

Darstellung von Aryl-selentrichloriden.

Zur Darstellung dieser sehr zersetzlichen Produkte wurde der nachstehend beschriebene Apparat verwendet, der sich gut bewährte: Der Einleitungskolben ist ein Spitzkolben, der mit einem seitlichen und einem mittleren Tubus versehen ist und in der gleichen Höhe wie der seitliche Tubus ein Ansatzrohr trägt. Durch den seitlichen Tubus ist ein Tropftrichter eingeführt, das Ansatzrohr führt in eine Glasfilter-Nutsche mit Saugflasche, die mit einem mit Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd beschickten Trockenturm verbunden ist und an die Saugpumpe angeschlossen wird. Durch den mittleren Tubus führt das T-förmige Einleitungsrohr, an dessen wagerechten Teil ein Glashahn und an dessen senkrechten Teil ein Schriff angebracht sind, in den ein Glas-

³⁰⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 2284.

stab eingesetzt ist, um mit diesem etwa im Rohr abgeschiedenes Trichlorid durchstoßen zu können. Die Apparatur ist so befestigt, daß sie um 45° gedreht werden kann.

In den Spitzkolben wird das in einem indifferenten Mittel gelöste Selenocyanid oder Diselenid eingebracht und dann ein vollkommen trockner Chlor-Strom eingeleitet. Hat sich das Trichlorid abgeschieden, so schaltet man den Chlor-Strom ab und schließt an das Einleitungsrohr eine mit Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd gefüllte Trockenschlange an. Dann dreht man die Apparatur um 45° , bis die Nutsche senkrecht steht, saugt den Niederschlag ab und spült mit absol. Äther, den man durch den Tropftrichter einfließen läßt, die Reste des Trichlorides aus dem Spitzkolben heraus. Schließlich saugt man zum Vertreiben des Äthers noch kurze Zeit vorge-trocknete Luft durch.

Phenyl-selentrichlorid, $C_6H_5SeCl_3$: Phenyl-selencyanid oder Diphenyldiselenid werden in der beschriebenen Apparatur in Chloroform gelöst, und es wird Chlor eingeleitet. Die Lösung färbt sich braun — bei größeren Mengen Selencyanid ist die Erwärmung so stark, daß das Chloroform ins Sieden gerät — und wird dann wieder heller, während sich das Trichlorid fast augenblicklich auszuschcheiden beginnt. Man unterbricht den Chlor-Strom, läßt zur vollständigen Abscheidung des Trichlorids aus dem Tropftrichter Äther in den Spitzkolben einlaufen und saugt ab. Hat man mit Äther sorgfältig nachgewaschen und diesen durch die nachgesaugte trockne Luft vertrieben, dann wird das Trichlorid sofort analysiert. Das Trichlorid erhält man in farblosen Nadeln, die an der Luft rauchen und nicht ohne Zersetzung umkrystallisiert werden können, da durch die Einwirkung der Luft-Feuchtigkeit Phenyl-seleninsäure entsteht. Das Trichlorid zersetzt sich bei $133-134^{\circ}$ unter Abspaltung von Chlor.

0.3850, 0.9064 g Sbst.: 0.6216, 1.4546 g AgCl.

$C_6H_5Cl_3Se$. Ber. Cl 40.51. Gef. Cl 39.94, 39.72.

o-Nitrophenyl-selentrichlorid, $C_6H_4(NO_2).SeCl_3$: a) *o*-Nitrophenyl-selencyanid oder *o, o'*-Dinitro-diphenyldiselenid werden fein gepulvert mit der 4-fachen Menge Chloroform übergossen und Chlor eingeleitet, wobei völlige Lösung erfolgt. Oder man löst das Selencyanid in der gerade notwendigen Menge Chloroform heiß auf und leitet dann die entsprechende Menge Chlor ein. Zur völligen Abscheidung des Trichlorides, das schon beim Abkühlen auszukrystallisieren beginnt, gibt man Äther hinzu und saugt ab. Das Nitroderivat ist beständiger als das Phenyl-selentrichlorid; es krystallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln, die sich bei 154° zersetzen. Mit Wasser läßt es sich zur *o*-Nitrophenyl-seleninsäure verseifen.

$C_6H_4O_2NCl_3Se$. Ber. Cl 34.58. Gef. Cl 34.36.

b) Zu *o, o'*-Dinitro-diphenyldiselenid gibt man Sulfurylchlorid in geringem Überschuß zu. Das Gemisch erwärmt sich stark, braust unter SO_2 -Entwicklung auf und scheidet farblose Krystalle des Trichlorides ab.

Die folgenden Trichloride wurden sämtlich auf die angegebene Weise hergestellt.

m-Nitrophenyl-selentrichlorid, $C_6H_4(NO_2).SeCl_3$: Weiße Nadeln vom Zers.-Pkt. 132° , unscharf.

p-Nitrophenyl-selentrichlorid, $C_6H_4(NO_2).SeCl_3$: Weiße Nadeln vom Zers.-Pkt. $183-184^{\circ}$.

o-Chlorphenyl-selentrichlorid, $C_6H_4(Cl).SeCl_3$: Weiße Nadeln vom Zers.-Pkt. 162° .

m-Chlorphenyl-selentrichlorid, $C_6H_4(Cl).SeCl_3$: Weiße Nadeln vom Zers.-Pkt. 150° .

p-Chlorphenyl-selentrichlorid, $C_6H_4(Cl).SeCl_3$: Weiße Nadeln vom Zers.-Pkt. 172° .

Darstellung von Aryl-seleninsäuren.

Phenyl-seleninsäure, C_6H_5SeOOH : Phenyl-selentrichlorid oder -tribromid werden mit Wasser verseift; die entstandene Seleninsäure krystallisiert aus Wasser in farblosen Blättchen vom Schmp. 122° . Zu ihrer Bestimmung wurde ein Misch-Schmelzpunkt mit auf anderem Weg hergestellter Seleninsäure gemacht, der keine Erniedrigung ergab.

In gleicher Weise erhält man auch die übrigen Seleninsäuren.

o-Nitrophenyl-seleninsäure, $C_6H_4(NO_2).SeOOH$: Weiße Krystalle vom Schmp. 184° .

$C_6H_5O_4NSe$. Ber. Se 33.82. Gef. Se 33.63.

m-Nitrophenyl-seleninsäure, $C_6H_4(NO_2).SeOOH$: Weiße Krystalle vom Schmp. 156° , in Übereinstimmung mit Pyma³¹⁾.

p-Nitrophenyl-seleninsäure, $C_6H_4(NO_2).SeOOH$: Weiße Krystalle, die durch 5–6-maliges Umlösen aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle und 2–3 Tropfen konz. Salpetersäure rein erhalten werden. Schmp. $214–215^{\circ}$.

$C_6H_5O_4NSe$. Ber. Se 33.82. Gef. Se 33.62, 33.72.

p-Tolyl-seleninsäure, $CH_3.C_6H_4.SeOOH$: Weiße Nadeln vom Schmp. $169–170^{\circ}$, in Übereinstimmung mit Phillips, Gaithwaite u. a.³²⁾.

o-Chlorphenyl-seleninsäure, $C_6H_4(Cl).SeOOH$: Weiße Nadeln vom Schmp. 160° .

$C_6H_5O_2ClSe$. Ber. Se 35.40. Gef. Se 35.10.

m-Chlorphenyl-seleninsäure, $C_6H_4(Cl).SeOOH$: Weiße Nadeln vom Schmp. 155° .

$C_6H_5O_2ClSe$. Ber. Se 35.40. Gef. Se 35.22.

p-Chlorphenyl-seleninsäure, $C_6H_4(Cl).SeOOH$: Weiße Nadeln vom Schmp. $179–180^{\circ}$, übereinstimmend mit Challenger³³⁾.

Umsetzungen von Aryl-selenhalogeniden.

Darstellung von Phenyl-äthyl-selenid, $C_6H_5.Se.CH_2.CH_3$: 2 g Magnesium-Pulver werden mit Jod aktiviert und in der üblichen Weise mit 10 g Äthylbromid in 10 ccm Äther grignardiert. Nach beendigter Umsetzung läßt man unter guter Kühlung 15 g Phenyl-selenbromid in 75 ccm Äther zutropfen. Jeder einfallende Tropfen wird sofort entfärbt. Man erwärmt nach dem Zugeben des Selenbromides noch etwa $\frac{1}{4}$ Stde. und zersetzt nach dem Erkalten mit Eiswasser und Salzsäure. Die Ätherschicht wird im Scheidetrichter abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet.

³¹⁾ Journ. chem. Soc. London **115**, 169.

³²⁾ Journ. chem. Soc. London **1928**, 2284.

³³⁾ Journ. chem. Soc. London **1928**, 1364.

Das Phenyl-äthyl-selenid wird im Vakuum destilliert und geht bei 102—104°/20 mm als farbloses Öl über, das jedoch nach einiger Zeit gelb wird. Unter gewöhnlichen Bedingungen geht das Selenid als gelbes Öl bei 214° über, in Übereinstimmung mit Foster³⁴).

o-Nitro-*p'*-dimethylamino-diphenylselenid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Se} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$: $\frac{1}{100}$ Mol. *o*-Nitrophenyl-selenbromid oder -chlorid (-trichlorid) werden in 20 ccm Äther mit $\frac{1}{50}$ Mol. *N*-Dimethyl-anilin $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht, der Äther wird abdestilliert und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Es wird mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und nochmals umgelöst, wobei das Selenid in schönen roten Krystallen mit Oberflächenglanz gewonnen wird; Schmp. 169°.

Mit konz. Salzsäure bildet das Selenid ein Hydrochlorid, das aus Eisessig als feines, gelbes Krystallpulver erhalten wird. Bei 174° färbt es sich schwarz und zersetzt sich bei 186°. Mit Alkali wird das Selenid zurückgebildet.

0.1321 g Sbst.: 10.3 ccm N (22°, 752 mm). — 0.2012 g Sbst.: 16.3 ccm N (23°, 751 mm). — 0.5535 g Sbst.: 0.1355 g Se.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Se}$. Ber. N 8.72, Se 24.65. Gef. N 8.76, 8.67, Se 24.48.

p-Nitro-*p'*-dimethylamino-diphenylselenid: $\frac{1}{100}$ Mol. *p*-Nitrophenyl-selentrichlorid oder -tribromid werden in 20 ccm Äther mit $\frac{1}{50}$ Mol. *N*-Dimethyl-anilin $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht; der Äther wird abdestilliert, der Rückstand in Eisessig gelöst, mit Wasser gefällt und abgesaugt. Der Niederschlag wird gut mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und dann aus Eisessig umkrystallisiert; man erhält so gelbe Blättchen vom Schmp. 180°. Mit Salzsäure entsteht ein weißes Hydrochlorid.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Se}$. Ber. Se 24.65. Gef. Se 24.48.

In Chloroform-Lösung bildet das Selenid mit Brom ein gelbes Bromprodukt, das sehr hygroskopisch ist. In der Lösung wird es mit der Zeit braun, auch läßt es sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisieren. Zers.-Pkt. des Rohproduktes unscharf bei 97°. Soweit die Analysen bis jetzt Schlüsse zu ziehen erlauben, sind drei Atome Brom in das Molekül eingetreten.

o-Nitrophenyl-selencyanid aus *o*-Nitrophenyl-selenbromid: $\frac{1}{100}$ Mol. Bromid wird mit 5 g Kaliumcyanid in 20 ccm Chloroform $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht und dann ein Gemisch von 3 ccm Eisessig und 3 ccm Chloroform zugegeben. Nach kurzem Aufkochen wird das Chloroform abdestilliert, der Rückstand mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umgelöst. Gelbe Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 142°.

Verseifung von *o*-Nitrophenyl-selenbromid: Die Verseifung wird unter Ausschluß des Luft-Sauerstoffs in einer Schlenkschen Birne unter Stickstoff vorgenommen. Zunächst wird die Birne mit wäßrig-alkohol. Kalilauge etwa zur Hälfte gefüllt, dann 10 Min. lang ein sauerstoff-freier Stickstoffstrom durchgeleitet, nun das *o*-Nitrophenyl-selenbromid zugegeben und die Birne zugeschmolzen. Die tiefviolette Färbung der Lösung ist nach mehrstdg. Schütteln verschwunden, und es hat sich *o*, *o'*-Dinitro-diphenyl-diselenid gebildet.

In gleicher Weise gibt auch das *o*-Nitrophenyl-selencyanid eine violette Färbung, die auf die Disproportionierung des primär gebildeten Diselenides zurückzuführen sein dürfte.

³⁴) Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 1183 [1928].