

306. Otto Behaghel und Wilhelm Müller: Die Hydrolyse von Aryl-selen-monohalogeniden und Selenensäuren der Benzolreihe. (Zur Kenntnis von Aryl-selen-halogeniden, V. Mitteil.¹⁾).

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

(Eingegangen am 26. Juni 1935.)

In früheren Arbeiten haben wir zeigen können, daß ebenso wie bei der hydrolytischen Spaltung organischer Diselenide²⁾ auch bei der Hydrolyse von Aryl-selen-monohalogeniden Selenensäuren³⁾ gebildet werden: $R.SeHal + H_2O \rightarrow R.SeOH + H.Hal$. Die Selenensäuren werden, besonders leicht und schnell in alkalischer Lösung, in Selenohydrate und in Seleninsäuren disproportioniert: $2 R.SeOH \rightarrow R.SeH + R.SeOOH$, und vermögen schließlich mit dem so entstandenen Selenohydrat sich in Diselenide umzusetzen: $R.SeOH + HSe.R \rightarrow R.Se.Se.R + H_2O$.

Dieser Formulierung des Reaktions-Mechanismus glaubt D. G. Foster⁴⁾ entgegnetreten zu müssen, der der Auffassung ist, daß die Diselenide nicht als sekundäre Reaktionsprodukte angesprochen werden dürfen, sondern nach folgender Gleichung entstehen: $3 R.SeHal \rightarrow R.SeHal_3 + R.Se.Se.R$. Daß eine solche Umsetzung tatsächlich möglich ist, konnte im Verlauf der vorliegenden Arbeit nachgewiesen werden; aber sie ist nur möglich in der Schmelze oder in indifferenten Lösungsmitteln unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit. Es besteht demnach ein grundsätzlicher Unterschied zwischen der Zersetzung der Aryl-selen-monohalogenide für sich allein und ihrer Zersetzung in Gegenwart von Wasser. Auf Grund der Untersuchungen, die von Behaghel und Seibert⁵⁾ über Aryl-selen-halogenide ausgeführt worden sind, erscheint es völlig ausgeschlossen, daß in wäßriger Lösung Aryl-selen-trihalogenid als Vorprodukt zur schließlich vorhandenen Seleninsäure gebildet werden kann. Es muß vielmehr auf dem Wege vom Selen-monohalogenid zum Diselenid in wäßriger Lösung unbedingt die Selenensäure als Zwischenprodukt angenommen werden, wofür auch eindeutig die tiefen Färbungen sprechen, die beim Zusatz von Alkalilauge z. B. zu den nitrierten Phenyl-selen-halogeniden auftreten. Denn weder bei den Seleninsäuren, noch auch in der Kälte bei den Diseleniden kann beim Einwirken von Alkalilauge eine Färbung beobachtet werden. Erst wenn diese mit Alkalilauge erwärmt und dadurch disproportioniert werden, d. h. wenn Selenensäuren entstehen, tritt eine Färbung auf.

Der weitere Einwand Fosters, daß es unstatthaft sei, Selenensäuren als Zwischenprodukte anzunehmen, da Verbindungen von diesem Typ niemals dargestellt worden seien, wird dadurch widerlegt, daß es uns bereits vor über zwei Jahren gelungen ist, von den zunächst nur in Lösung, in Form ihrer Salze, beobachteten Selenensäuren als ersten Vertreter dieser Körperklasse die α -Anthrachinonyl-selenensäure⁶⁾ zu isolieren. Unsere damals geäußerte Annahme, daß ihre Bildung aus dem α -Anthrachinonyl-selenbromid und Silberacetat in alkohol. Lösung sich über das α -Anthrachinonyl-

¹⁾ IV. Mitteil.: B. **67**, 105 [1934].

²⁾ Behaghel u. Seibert, B. **65**, 813 [1932].

³⁾ s. Anmerk. 1 u. 2.

⁴⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53**, 405 [1934]. Es sei hier darauf hingewiesen, daß Verbindungen des Typus $R.SeHal_3$ zuerst von uns (B. **65**, 812ff. [1932]) und nicht von Foster (Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 822ff. [1933]) beschrieben worden sind.

⁵⁾ s. Anmerk. 2 u. B. **66**, 708 [1933].

⁶⁾ s. Anmerk. 1.

selen-acetat vollziehe, hat sich bestätigt. Wir haben bei der Umsetzung des Anthrachinonyl-selen-bromids mit Silber- oder auch mit Natriumacetat in Eisessig das Anthrachinonyl-selen-acetat erhalten können, das beim Erwärmen in alkohol. Lösung und noch schneller in Wasser in die Anthrachinonyl-selenensäure⁷⁾ verwandelt wird.

Unsere Bemühungen, auch in der Benzol-Reihe zu Selenensäuren zu gelangen und damit den Beweis für den Mechanismus der hydrolytischen Spaltung von Aryl-selen-monohalogeniden auf eine breitere Grundlage zu stellen, haben nunmehr zum Ziele geführt. Es hat sich aber herausgestellt, daß sich durchaus nicht jede Selenensäure isolieren läßt, sondern daß die Möglichkeit, überhaupt zu Selenensäuren zu gelangen, ganz wesentlich von der Beständigkeit der betreffenden Aryl-selen-monohalogenide abhängt, die wiederum von den Substituenten, die der Arylrest enthält, beeinflusst wird. Es gelingt nicht in allen Fällen, die als Ausgangsprodukte nötigen Aryl-selen-monohalogenide in einigermaßen befriedigender Ausbeute zu erhalten, weil zwischen Trihalogenid, Monohalogenid und Diselenid ein Gleichgewicht vorliegt, das sehr stark zu Gunsten der Diselenid-Bildung verschoben sein kann: $3 R.SeHal \rightleftharpoons R.SeHal_3 + R.Se.Se.R$. Da das Trihalogenid seinerseits aber auch dem Zerfall in Monohalogenid und in Halogen unterliegt ($R.SeHal_3 \rightarrow R.SeHal + Hal_2$), wird unter Umständen die Diselenid-Bildung besonders begünstigt und dann kaum Monohalogenid zu erhalten sein. Je negativer jedoch der Arylrest ist, desto größer ist das Bildungs-Bestreben der Selen-monohalogenide.

Die Verhältnisse bei den drei isomeren Nitrophenyl-selen-monobromiden liegen so, daß beim *o*-Nitroprodukt nur das Monobromid und keinerlei Tribromid entsteht, daß das *p*-Derivat aber schon unbeständiger ist und ein Tribromid bildet. Das *m*-Produkt hingegen spaltet schon beim Einbringen in kalten Alkohol in erheblichem Ausmaße Brom ab und geht in Diselenid über. *o*- und *p*-Chlorphenyl-selen-bromid können zwar noch erhalten werden, sind aber selbst bei größter Vorsicht nicht mehr umzukristallisieren, ohne dabei in die entsprechenden Diselenide überzugehen.

Von mehrfach substituierten Aryl-selen-monohalogeniden ist das aus Tribromphenyl-selen-cyanid und Brom in Chloroform hergestellte Tribromphenyl-selen-bromid einigermaßen beständig, das Tribromnaphthyl-selen-bromid aber konnte nicht mehr isoliert werden. Das aus Dinaphthyl-diselenid mit Brom in Chloroform gebildete Tribromnaphthyl-selen-tribromid wird beim Schmelzen oder Umkristallisieren sofort in das entsprechende Diselenid übergeführt. Ebenso kann aus dem [Brom-(benzoylamino)-phenyl]-selen-tribromid nur das entsprechende Diselenid erhalten werden.

Im Gegensatz zu den eben genannten Stoffen stellt das 2.4-Dinitrophenyl-selen-bromid eine recht beständige Verbindung dar, die selbst mit Wasser einige Zeit in Berührung sein kann, ohne verändert zu werden.

⁷⁾ Wir haben von der α -Anthrachinonyl-selenensäure Mol.-Gew.-Bestimmungen (Siedepunkts-Erhöhung) ausgeführt, deren Werte gut mit der von der Theorie geforderten übereinstimmen.

0.1608 g Sbst. in 23.9 g Aceton: $\Delta = 0.0390^\circ$. — 0.1262 g Sbst. in 18.9 g Aceton: $\Delta = 0.0375^\circ$.

Es übertrifft in seiner Beständigkeit entschieden die *o*-Mono-nitroverbindung und vermag dementsprechend auch kein Tribromid zu bilden. Auffallend ist es, daß das 2,4-Dinitrophenyl-selen-bromid nicht mehr aus dem entsprechenden Selen-cyanid gewonnen werden kann, ebenso wie Brom auch auf das Trinitrophenyl-selen-cyanid ohne Einwirkung bleibt. Durch Alkalien wird das Dinitrophenyl-selen-cyanid noch in das Diselenid übergeführt, das Trinitroprodukt dagegen spaltet die SeCN-Gruppe wie ein Halogen ab und geht in Pikrinsäure über. Beide Verbindungen lassen sich aus konz. Salpetersäure⁸⁾ umkrystallisieren, ohne dabei eine Oxydation zu den entsprechenden Selenensäuren zu erleiden.

Bei den Versuchen, aus den erwähnten Aryl-selen-halogeniden Selenensäuren herzustellen, hat es sich gezeigt, daß die Negativität des Arylrestes sich in ganz bestimmten Grenzen halten muß. So konnten nur aus dem *o*-Nitrophenyl-selen-bromid und aus dem 2,4-Dinitrophenyl-selen-bromid die entsprechenden Selenensäuren erhalten werden. Während aber die Anthrachinonyl-selenensäure nur durch hydrolytische Spaltung ihres Acetats gebildet werden konnte, das Bromid durch Wasser jedoch nicht gespalten wurde, lassen sich die *o*-Nitrophenyl- und die 2,4-Dinitrophenyl-selenensäure durch Hydrolyse sowohl ihrer Acetate wie ihrer Halogenide gewinnen. In alkohol. Lösung sind die Acetate beständig, sie können aus Alkohol umkrystallisiert werden.

Die Selenensäuren sind (bei einiger Vorsicht) aus Benzol umzukrystallisieren, aus dem sich die *o*-Nitrophenyl-selenensäure in schönen ziegelroten, die 2,4-Dinitrophenyl-selenensäure in goldgelben Nadeln abscheidet. In reinem Zustand sind sie überraschend beständig, auch bei älteren Präparaten konnte bisher keine Veränderung festgestellt werden. Die Beständigkeit der von uns früher beschriebenen Anthrachinonyl-selenensäure ist besonders groß und ihr Bildungs-Bestreben so ausgesprochen, daß sie schon bei 15—20° mit der Zeit aus der Anthrachinonyl-selenensäure entsteht, indem diese Sauerstoff abgibt⁹⁾. Beim Erhitzen bilden die Selenensäuren die entsprechenden Diselenide, so daß kein scharfer Schmelzpunkt festgestellt werden kann. So beginnt die *o*-Nitrophenyl-selenensäure bei 130—140° sich gelb zu färben, sintert zwischen etwa 145° und 150° und schmilzt, je nach der Schnelligkeit des Erwärmens, zwischen 160° und 175°. Besonders deutlich ist die Veränderung bei der 2,4-Dinitrophenyl-selenensäure zu beobachten. Ihre Krystalle fangen bei 220—230° an zu verwittern und schmelzen bei rund 260°, also etwa bei der Temperatur, bei der das Tetranitro-diphenyl-diselenid schmilzt. Tatsächlich wird der Schmelzpunkt einer Mischung der schon einmal geschmolzenen Selenensäure mit dem Diselenid nicht erniedrigt.

Selenensäuren sind ausgesprochen amphotere Verbindungen, die sowohl mit Säuren wie auch mit Alkalien Salze zu bilden vermögen. Bei geeigneter Konzentration der Lösungen können die Alkalisalze abgeschieden werden, die sich durch einen starken metallischen Oberflächen-glanz auszeichnen. Ester der Selenensäuren konnten bislang noch nicht hergestellt werden, beim Behandeln von *o*-Nitrophenyl-selen-bromid mit Natriumalkoholat entstand ein Gemisch von Diselenid, Selenensäure und

⁸⁾ s. a. Fromm u. Martin, A. 401, 181 [1913].

⁹⁾ Wilh. Müller, Dissertat., Gießen 1935.

vielleicht auch etwas Seleno-phenol. Aus den Anthrachinonyl-selen-halogeniden wurde stets die Selenensäure erhalten, die auch im Bombenrohr bei 150° mit Alkylierungsmitteln, wie Dimethylsulfat oder Methyljodid, nicht verändert wurde.

Während es, wie aus den vorliegenden Untersuchungen hervorgeht, nunmehr gelungen ist, auch Selenensäuren der Benzolreihe darzustellen, ist in der Schwefelreihe nur die Anthrachinonyl-sulfensäure¹⁰⁾ bekannt geworden. In der Benzolreihe hat Zincke¹¹⁾ niemals freie Sulfensäuren, sondern nur Verbindungen erhalten können, die er als Anhydride der Sulfensäuren aufgefaßt hat. Daß es sich aber bei den Produkten, die von uns oben als Selenensäuren beschrieben worden sind, tatsächlich um solche und nicht um Anhydride handelt, haben nicht nur die Analysen-Resultate, sondern auch die Bestimmungen der Molekulargewichte bewiesen. Wenn das Ergebnis der Molekulargewichts-Bestimmungen für die *o*-Nitrophenyl-selenensäure kein ganz befriedigendes ist, so liegt dies daran, daß hier schon, wenn auch in untergeordnetem Maße, bei der Bestimmung Disproportionierung eintritt, so daß nicht mehr ganz reine Selenensäure vorliegt.

Abkömmlinge der genannten Selenensäuren können sowohl aus diesen selbst wie auch aus ihren halogenwasserstoffsäuren Salzen dargestellt werden. Welcher mannigfachen Umsetzungen diese fähig sind, geht aus den Beispielen hervor, die im Versuchs-Teil dargelegt werden.

Beschreibung der Versuche.

o-Nitrophenyl-selen-acetat, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Se} \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}_3$.

o-Nitrophenyl-selenbromid¹²⁾ wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Silberacetat in Methanol kurze Zeit aufgeköcht und heiß filtriert. Goldgelbe Nadeln aus Methanol, Schmp. 52°.

0.0327 g Sbst.: 0.0445 g CO_2 , 0.0083 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{NSe}$. Ber. C 36.92, H 2.69.

Gef. „ 37.11, „ 2.84.

o-Nitrophenyl-selenensäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SeOH}$.

2 g *o*-Nitrophenyl-selenbromid werden etwa 1 Stde. mit Wasser gekocht, wobei der größte Teil in Lösung geht. Aus der heiß filtrierten Lösung scheidet sich allmählich die *o*-Nitrophenyl-selenensäure in orangeroten Nadeln ab: Vorsichtig aus Benzol umkrystallisiert, ziegelrote Nadeln, Zers.-Pkt. 165—170° (unscharf). Mit alkohol. Alkali bildet sich das tiefviolette Alkalisalz.

Der in kochendem Wasser unlösliche Rückstand wurde als *o, o'*-Dinitrodiphenyl-diselenid identifiziert, Schmp. 211°.

0.0478 g Sbst.: 0.0582 g CO_2 , 0.0102 g H_2O . — Molekulargewichts-Bestimmung (nach Rast). 0.225 mg Sbst. in 4.480 mg Campher: $\Delta = 7.8^\circ$. — 0.330 mg Sbst. in 4.510 mg Campher: $\Delta = 11.2^\circ$.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{NSe}$. Ber. C 33.00, H 2.29, Mol.-Gew. 218.

Gef. „ 33.21, „ 2.39, „ 257, 261.

¹⁰⁾ Fries, B. 45, 2970 [1912].

¹¹⁾ A. 391, 67 [1912].

¹²⁾ s. Anmerk. 5.

m-Nitrophenyl-selen-bromid.

Reines *m*-Nitrophenyl-selen-tribromid¹³⁾ wird unter nicht zu stark vermindertem Druck solange auf 100° erhitzt, bis kein Brom mehr entweicht, der Rückstand wird in Äther gelöst und filtriert. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt eine zähe, braune Flüssigkeit, die nicht zur Krystallisation gebracht und daher nicht völlig analysen-rein erhalten werden kann. Beim Behandeln der Substanz mit alkohol. Alkali entsteht eine rötliche Lösung, die nach kurzer Zeit *m*, *m'*-Dinitro-diphenyl-diselenid abscheidet. Bei der Umsetzung mit Silberacetat in Methanol entsteht kein Acetat, sondern nur Diselenid, das auch beim Kochen des Bromids mit Wasser gebildet wird.

0.0552 g Sbst.: 0.0527 g CO₂, 0.0085 g H₂O. — 0.0601 g Sbst.: 0.0572 g CO₂, 0.0092 g H₂O.

C₆H₄O₂NBrSe. Ber. C 25.63, H 1.43.
Gef. „ 26.04, 25.96, „ 1.72, 1.71.

p-Nitrophenyl-selen-bromid.

Beim Erhitzen von *p*-Nitrophenyl-selen-tribromid auf seine Schmelztemperatur während etwa 1/2 Stde. wird unter Abspaltung von Brom das Selen-bromid gebildet, das durch Ausziehen mit wenig kaltem Äther von dem ebenfalls entstandenen *p*, *p'*-Dinitro-diphenyl-diselenid getrennt wird. Das Monobromid bildet, aus wenig Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert, braune, verfilzte Nadeln; Schmp. 92°. Mit alkohol. Alkali tritt die tiefrote Färbung des selenensauren Alkalisalzes auf.

0.0467 g Sbst.: 0.0448 g CO₂, 0.0062 g H₂O.

C₆H₄O₂NBrSe. Ber. C 25.63, H 1.43.
Gef. „ 26.16, „ 1.49.

p-Nitrophenyl-selen-acetat.

p-Nitrophenyl-selen-bromid wird in Methanol mit mehr als der berechneten Menge Silberacetat kurz aufgeköcht. Aus der heiß filtrierten Lösung scheiden sich bei vorsichtigem Eindampfen im Vakuum gelbe Nadeln ab, die analysen-rein sind und bei 62° schmelzen. Das Acetat ist sehr unbeständig und zerfällt leicht unter Bildung des Diselenids.

0.0484 g Sbst.: 0.0655 g CO₂, 0.0096 g H₂O. — 0.0552 g Sbst.: 0.0746 g CO₂, 0.0104 g H₂O.

C₈H₇O₄NSe. Ber. C 36.90, H 2.69.
Gef. „ 36.91, 36.86, „ 2.22, 2.11.

2.4-Dinitrophenyl-selen-bromid.

2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenyl-diselenid wird in Chloroform suspendiert und mit Brom im Überschuß etwa 12 Stdn. stehen gelassen. Es scheiden sich orangefarbene Krystalle ab, die aus Benzol oder Chloroform umgelöst werden können; Schmp. 118°. Mit alkohol. Alkali entsteht das intensiv rot gefärbte Salz der 2.4-Dinitrophenyl-selenensäure.

0.0634 g Sbst.: 0.0516 g CO₂, 0.0058 g H₂O.

C₆H₃O₄N₂BrSe. Ber. C 22.09, H 0.93.
Gef. „ 22.20, „ 1.02.

Das entsprechende Tribromid konnte nicht erhalten werden.

¹³⁾ s. Anmerk. 5.

2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenyl-diselenid.

Aus 2.4-Dinitrophenyl-selen-cyanid¹⁴⁾ durch Kochen in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat oder Soda. Schmp. 263¹⁵⁾.

2.4-Dinitrophenyl-selen-acetat.

2.4-Dinitrophenyl-selen-bromid wird in Methanol so lange mit etwas mehr als der berechneten Menge Silberacetat gekocht, bis das gesamte Brom als Silberbromid abgeschieden ist. Aus dem Filtrat schöne, goldgelbe Nadeln, die meist schon analysen-rein sind. Schmp. 133⁰.

0.0361 g Sbst.: 0.0413 g CO₂, 0.0065 g H₂O.

C₈H₆O₆N₂Se. Ber. C 31.46, H 1.97.

Gef. „ 31.20, „ 2.01.

2.4-Dinitrophenyl-selenensäure.

2.4-Dinitrophenyl-selen-bromid wird etwa $\frac{1}{2}$ Stde. mit Wasser gekocht. Aus der heiß von dem entstandenen Diselenid abfiltrierten Lösung scheidet sich nach dem Abkühlen die Selenensäure in goldgelben Nadeln ab, die aus Benzol umkrystallisiert werden können. Erhitzt man die Selenensäure über 220⁰, so zerfallen die Krystalle, um dann bei 260⁰ zu schmelzen. Wie der Misch-Schmelzpunkt ergeben hat, ist das Diselenid entstanden.

0.1170 g Sbst.: 0.1181 g CO₂, 0.0186 g H₂O. — Molekulargewichts-Bestimmung (Siedepunkts-Erhöhung): 0.2165 g Sbst. in 17.5 g Benzol: $\Delta = 0.119^0$. — 0.2473 g Sbst. in 17.5 g Benzol: $\Delta = 0.141^0$. — 0.1616 g Sbst. in 18.0 g Aceton: $\Delta = 0.057^0$. — 0.3166 g Sbst. in 18.0 g Aceton: $\Delta = 0.109^0$.

C₆H₄O₆N₂Se. Ber. C 27.38, H 1.52, Mol.-Gew. 263.

Gef. „ 27.54, „ 1.78, „ 275.8, 267.1, 269.3, 275.9.

o, o'-Diamino-diphenyl-diselenid.

15.7 g o, o'-Dinitro-diphenyl-diselenid werden mit 8 g Hydrazin-Hydrat¹⁶⁾ und 30 ccm Alkohol solange gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Diamino-diphenyl-diselenid in gelben Krystallen ab, die, aus Alkohol umgelöst, den Schmp. 99⁰ zeigen. Diese Darstellungsmethode ist der von Bauer¹⁷⁾, der Dinitro-diphenyl-diselenid mit Natriumhydrosulfit reduziert hat, bei weitem vorzuziehen. Bauer erhält ein Produkt vom Schmp. 81⁰. Daß in beiden Fällen jedoch die gleiche Verbindung entstanden ist, ergibt sich daraus, daß mit Benzoylchlorid das gleiche Benzoylderivat gebildet wird.

o, o'-Di-[benzoyl-amino]-diphenyl-diselenid.

Zu einer Lösung von o, o'-Diamino-diphenyl-diselenid in Essigester wird die, ebenfalls in Essigester gelöste, berechnete Menge Benzoylchlorid hinzugegeben. Es fällt ein schmutziggelber Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Alkohol, Wasser und nochmals mit Alkohol gewaschen wird. Aus Essigester gelbe Krystalle vom Schmp. 146—147⁰.

0.0667 g Sbst.: 0.1382 g CO₂, 0.0232 g H₂O. — 0.0716 g Sbst.: 0.1484 g CO₂, 0.0241 g H₂O.

C₂₆H₂₀O₂N₂Se₂. Ber. C 56.73, H 3.64.

Gef. „ 56.51, 56.53, „ 3.89, 3.77.

¹⁴⁾ und ¹⁵⁾ s. Anmerk. 8.

¹⁶⁾ s. auch Möhlau, B. 45, 134 [1912].

¹⁷⁾ B. 46, 96 [1913].

[Brom-(*o*-benzoyl-amino)-phenyl]-selen-tribromid,
 $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{SeBr}_3$.

Beim Zugeben von Brom zu *o, o'*-Di-[benzoyl-amino]-diphenyl-diselenid in Chloroform setzt unter HBr-Entwicklung die Reaktion ein, und nach etwa 24 Stdn. haben sich orangefarbene Krystalle abgeschieden, die aus Chloroform und Benzol umgelöst werden können. Trotz öfteren Umkrystallisierens konnte jedoch, wie die Analysen-Werte zeigen, kein reines Produkt erhalten werden.

0.0380 g Sbst.: 0.0391 g CO_2 , 0.0066 g H_2O . — 0.0447 g Sbst.: 0.0458 g CO_2 , 0.0075 g H_2O . — 0.1658 g Sbst.: 0.2006 g AgBr.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ONBr}_3\text{Se}$. Ber. C 26.26, H 1.52, Br 53.87.
 Gef. „ 28.06, 27.94, „ 1.94, 1.88, „ 51.38.

Bestimmung des beweglichen Halogens: Die eingewogene Substanz wird mit NaOH verseift, etwa $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht, nach dem Erkalten angesäuert, filtriert und in üblicher Weise das Brom bestimmt.

0.1136 g Sbst.: 0.1106 g AgBr.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ONBr} \cdot \text{SeBr}_3$. Ber. Br 40.40. Gef. 41.42.

Die zu hohen Werte für das bewegliche Halogen, für Kohlenstoff und Wasserstoff auf der einen Seite und der zu niedrige Wert der Gesamtthalogen-Bestimmung auf der anderen Seite deuten darauf hin, daß die Substanz noch etwas [*o*-(Benzoyl-amino)-phenyl]-selen-tribromid enthält. Daß es sich aber um das erwähnte kernbromierte Benzoylamino-selen-tribromid handelt, geht aus der Analyse der aus ihm erhaltenen Seleninsäure hervor.

[Brom-(benzoyl-amino)-phenyl]-seleninsäure,
 $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{SeOOH}$.

[Brom-*o*-(benzoyl-amino)-phenyl]-selen-tribromid wird in Methanol solange mit Silberacetat gekocht, bis das gesamte bewegliche Brom als Silberbromid abgespalten worden ist. Im Filtrat findet sich die in Alkohol leicht lösliche Seleninsäure, die mit salzsäure-haltigem Wasser ausgefällt werden kann. Sie läßt sich aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser umkrystallisieren; Schmp. 178° (unt. Zers.).

0.0444 g Sbst.: 0.0659 g CO_2 , 0.0117 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NBr} \cdot \text{Se}$. Ber. C 40.31, H 2.59. Gef. C 40.48, H 2.94.

o, o'-Dichlor-diphenyl-diselenid.

Erhitzt man *o*-Chlorphenyl-selen-tribromid¹⁸⁾ auf seinen Schmelzpunkt, bis kein Brom mehr entweicht, so erhält man fast quantitativ das *o, o'*-Dichlor-diphenyl-diselenid, das sich aus Petroläther umlösen läßt. Gelbe Krystalle, Schmp. 74° .

0.0609 g Sbst.: 0.0852 g CO_2 , 0.0119 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{Se}_2$. Ber. C 37.80, H 2.10. Gef. C 38.15, H 2.18.

Tribromnaphthyl-selen-tribromid, $\text{Br}_3\text{C}_{10}\text{H}_4 \cdot \text{SeBr}_3$.

Das nach Föhr¹⁹⁾ dargestellte Naphthyl-selen-cyanid wurde mit Alkalilauge in das Diselenid übergeführt, das in Chloroform mit Brom äußerst heftig unter starker HBr-Entwicklung reagiert. Nach etwa 12 Stdn. wird das Chloroform in der Kälte abgedunstet; die zurückbleibende Schmiere wird solange mit Äther verrieben, bis sie erstarrt. Das Tribromnaphthyl-

¹⁸⁾ s. Anmerk. 5.

¹⁹⁾ Dissertat., Köln 1929.

selen-tribromid bildet, aus Benzol umkrystallisiert, braune, verfilzte Nadeln vom Schmp. 137°. Die Stellung der Bromatome im Naphthalinkern wurde noch nicht näher untersucht.

0.0816 g Sbst.: 0.0538 g CO₂, 0.0076 g H₂O. — 0.0541 g Sbst.: 0.0358 g CO₂, 0.0045 g H₂O. — 0.2414 g Sbst.: 0.3976 g AgBr. — 0.1842 g Sbst.: 0.3026 g AgBr.

C₁₀H₄Br₆Se. Ber. C 17.59, H 0.59, Br 70.25.
Gef. „ 17.57, 18.15, „ 1.05, 0.93, „ 70.10, 69.91.

Hexabrom-dinaphthyl-diselenid, (Br₃C₁₀H₄Se)₂.

Tribromnaphthyl-selen-tribromid wird einige Stunden mit Zinkstaub in Toluol gekocht. Aus dem Filtrat scheidet sich, wenn nötig nach dem Einengen der Lösung, das Diselenid ab, das aus Chloroform, aus dem es sehr langsam auskrystallisiert, umgelöst werden kann. Braungelbe Krystalle, Schmp. 162—164°.

0.0380 g Sbst.: 0.0374 g CO₂, 0.0046 g H₂O.
C₂₀H₆Br₆Se₂. Ber. C 27.10, H 0.90. Gef. C 26.84, H 1.35.

2.4.6-Tribromphenyl-selen-cyanid.

5 g 2.4.6-Tribrom-anilin werden nach Schoutissen²⁰⁾ diazotiert; dann wird, nachdem die Säure mit Natriumacetat abgestumpft worden ist, unter gutem Rühren die berechnete Menge Kalium-selen-cyanid in etwa 20-proz. Lösung langsam zugegeben. Man verfährt am besten so, daß man die Lösung aus einer Pipette, die man in die Diazoniumsalz-Lösung eintaucht, langsam unter gutem Rühren in die Flüssigkeit hineinbläst, wodurch eine Zersetzung des Kalium-selen-cyanids und dadurch eine Selen-Abscheidung vermieden wird. Das 2.4.6-Tribromphenyl-selen-cyanid ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich; es wird aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln, Schmp. 113—114°.

0.0158 g Sbst.: 0.0118 g CO₂, 0.0010 g H₂O.
C₇H₂NBr₃Se. Ber. C 20.05, H 0.48. Gef. C 20.37, H 0.70.

2.4.6-Tribromphenyl-selen-bromid.

2.4.6-Tribromphenyl-selen-cyanid wird in Chloroform gelöst und Brom zugegeben. Nach mehreren Stunden wird das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus Benzol umgelöst. Braune Krystalle, Schmp. 99—100°. Es tritt mit alkohol. Alkali keine Färbung auf.

0.0565 g Sbst.: 0.0321 g CO₂, 0.0032 g H₂O. — Bewegliches Halogen: 0.2390 g Sbst.: 0.0970 g AgBr.

C₆H₃Br₃.SeBr. Ber. C 15.22, H 0.43, Br 17.28.
Gef. „ 15.50, „ 0.63, „ 16.91.

2.4.6.2'.4'.6'-Hexabrom-diphenyl-diselenid.

Es entsteht beim Verkochen von 2.4.6-Tribromphenyl-selen-bromid mit Wasser oder besser mit Alkali, oder auch bei der Umsetzung des Selenbromids mit Silberacetat in alkohol. Lösung. Aus Benzol schöne, gelbe Krystalle, Schmp. 212°.

0.0470 g Sbst.: 0.0317 g CO₂, 0.0031 g H₂O.
C₁₂H₄Br₆Se₂. Ber. C 18.32, H 0.51. Gef. C 18.39, H 0.74.

²⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 55, 4531 [1933].

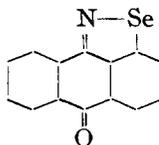
α -Anthrachinonyl-selen-cyanid.

1.5 g Anthrachinonyl-selen-bromid werden in 40 ccm Alkohol mit 0.5 g K-Cyanid so lange gekocht, bis sich das Selencyanid als gelber Niederschlag abgeschieden hat, der sich aus Nitro-benzol umkrystallisieren läßt.

0.0418 g Sbst.: 0.0886 g CO₂, 0.0096 g H₂O.

C₁₅H₇O₂NSe. Ber. C 57.69, H 2.24. Gef. C 57.86, H 2.57.

Anthrachinonyl-selenazol.



1 g α -Anthrachinonyl-selen-cyanid wird im Bombenrohr mit 10 ccm konz. Ammoniak (spez. Gew. 0.9) 3—4 Stdn. auf 130—140° erhitzt. Nach dem Erkalten hat sich das Selenazol²¹⁾ in gelben Nadeln abgeschieden. Aus Toluol Schmp. 208—209°.

0.0323 g Sbst.: 0.0696 g CO₂, 0.0069 g H₂O.

C₁₄H₇ONSe. Ber. C 59.15, H 2.47. Gef. C 58.77, H 2.39.

 α -Anthrachinonyl-selen-acetat.

Löst man α -Anthrachinonyl-selenensäure in siedendem Eisessig, so scheidet sich das Acetat beim Erkalten in orangeroten Nadeln ab. Es kann auch durch Kochen des Anthrachinonyl-selen-bromids in Eisessig mit einem Überschuß von Silber- oder von Natriumacetat erhalten werden. Das Acetat wird sehr leicht hydrolytisch gespalten. Beim Erhitzen zersetzt es sich.

0.0309 g Sbst.: 0.0631 g CO₂, 0.0082 g H₂O.

C₁₆H₁₀O₄Se. Ber. C 55.65, H 2.90. Gef. C 55.69, H 2.97.

 α -Anthrachinonyl-selen-glykolsäure.

2 g Di-[α -anthrachinonyl]-diselenid werden in 50 ccm Alkohol suspendiert, mit Natriumsulfid zum Seleno-phenol reduziert und mit dem Doppelten bis Dreifachen der berechneten Menge monochlor-essigsäuren Natriums gekocht. Nach mehrstündigem Kochen wird filtriert und die Seleno-glykolsäure durch Salzsäure abgeschieden. Aus Essigester gelbe Krystalle vom Schmp. 245°. Die Seleno-glykolsäure löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Erwärmen rot wird. Beim Eingießen der Lösung in Wasser scheidet sich Anthrachinonyl-selenensäure ab.

0.0418 g Sbst.: 0.0855 g CO₂, 0.0126 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₄Se. Ber. C 55.65, H 2.90. Gef. C 55.78, H 3.37.

 α -Anthrachinonyl-selen-amid.

Anthrachinonyl-selen-bromid wird in der gerade nötigen Menge Chloroform kalt gelöst und trocknes Ammoniak eingeleitet; es fällt sofort

²¹⁾ s. a. Gattermann, A. **393**, 192 [1912].

das Selen-amid als ziegelroter Niederschlag aus, der aus Chloroform umkrystallisiert wird. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Gelbfärbung.

0.0350 g Sbst.: 0.0705 g CO₂, 0.0093 g H₂O.

C₁₄H₉O₂NSe. Ber. C 55.45, H 2.98. Gef. C 55.42, H 3.00.

α -Anthrachinonyl-selen-diäthylamid.

0.5 g Anthrachinonyl-selen-bromid werden in alkohol. Suspension mit mehr als der berechneten Menge Diäthylamin kurze Zeit gekocht. Das Rohprodukt wird aus Alkohol oder aus Benzol umgelöst; rote Krystalle, Schmp. 107—108°.

0.0418 g Sbst.: 0.0922 g CO₂, 0.0174 g H₂O.

C₁₈H₁₇O₂NSe. Ber. C 60.33, H 4.76. Gef. C 60.16, H 4.66.

α -Anthrachinonyl-selen-anilid.

Entsprechend dem Diäthylamid dargestellt. Aus Benzol, Schmp. 192°.

0.0399 g Sbst.: 0.0934 g CO₂, 0.0132 g H₂O.

C₂₀H₁₃O₂NSe. Ber. C 63.48, H 3.44. Gef. C 63.85, H 3.71.

[4-(Diäthylamino)-phenyl]-[1-anthrachinonyl]-selenid.

Aus α -Anthrachinonyl-selen-bromid und Diäthyl-anilin in Alkohol. Aus Eisessig rotbraune Krystalle, die bei 300° noch nicht geschmolzen sind.

0.0520 g Sbst.: 0.1262 g CO₂, 0.0232 g H₂O.

C₂₄H₂₁O₂NSe. Ber. C 66.36, H 4.84. Gef. C 66.19, H 4.99.

α -Anthrachinonyl-seleninsäure, C₁₄H₇O₂.SeOOH.

Die Seleninsäure wird durch Hydrolyse des Selen-trichlorides in weißen Nadeln erhalten, die aus salpetersäure-haltigem Wasser umkrystallisiert werden. Sie kann auch durch Oxydation des Diselenides mit konz. Salpetersäure dargestellt werden. Beim Erhitzen färbt sie sich dunkel, um bei 203° unscharf zu schmelzen. Die Anthrachinonyl-seleninsäure ist ein starkes Oxydationsmittel, die aus Jodkalium-Lösung Jod frei macht, Alkohol zum Aldehyd oxydiert und Hydrochinon in Chinon überführt. Sie selbst geht dabei in die Selenensäure über.

0.0487 g Sbst.: 0.0937 g CO₂, 0.0114 g H₂O.

C₁₄H₈O₄Se. Ber. C 52.67, H 2.51. Gef. C 52.47, H 2.62.