

100. Otto Behaghel und Karl Hofmann: Über Biphenyl-selenhalogenide und über eine neue Bildungsweise von Diphenylen-selenid. (Zur Kenntnis von Aryl-selen-halogeniden, VI. Mitteil.*).

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

(Eingegangen am 20. Februar 1939.)

Wie Behaghel und Seibert¹⁾ festgestellt haben, lassen sich aus Aryl-selen-hydraten, Aryl-selen-cyaniden oder aus Diaryl-diseleniden zwei Reihen von Halogenverbindungen darstellen, Selen-monohalogenide und Selen-trihalogenide, die durch Aufnahme oder durch Abgabe von Halogen ineinander überzugehen vermögen:



Und zwar wird durch höhere Temperatur die Reaktion in der Richtung des Zerfalls in Aryl-selen-monohalogenid und Halogen geleitet und geht meistens so glatt vonstatten, daß sie als Methode zur Herstellung von Aryl-selen-monohalogeniden dienen kann. So wird Phenyl-selen-monobromid in guter Ausbeute durch Schmelzen von Phenyl-selen-tribromid und anschließende Vakuumdestillation erhalten.

Nach Fosters Angaben²⁾ nun nimmt die thermische Zersetzung von Phenyl-selen-tribromid oder -trichlorid einen anderen Ablauf. Er hat als Reaktionsprodukte nämlich nicht Phenyl-selenbromid oder -chlorid, sondern 4-Bromphenyl-selenbromid bzw. 4-Chlorphenyl-selenchlorid, d. h. die kernhalogenierten Verbindungen erhalten. Nur bei besetzter *para*-Stellung sollen nach Foster Aryl-selen-monohalogenide aus den Trihalogeniden durch Erhitzen darzustellen sein; als Beispiel hierfür erwähnt er das 4-Bromphenyl-selentribromid, aus dem er 4-Bromphenyl-selenbromid erhalten hat.

Daß von Foster lediglich kernhalogenierte Phenyl-selen-monohalogenide erhalten worden sind, liegt jedoch nur an den Versuchsbedingungen, unter denen er gearbeitet hat. Führt man nämlich wie er die Zersetzung des Phenyl-selen-trichlorids oder des -tribromids durch 2-stdg. Erhitzen auf 110—115° aus, dann kann das aus dem Trihalogenid abgespaltene Halogen auf das dabei gebildete Phenyl-selen-monohalogenid kernhalogenierend einwirken. Werden dagegen Phenyl-selen-tribromid oder -trichlorid im Vakuum rasch auf 160—170° erhitzt, so wird das entstehende Halogen dem Reaktionsgemisch sofort entzogen, und eine Kernhalogenierung kann nicht oder höchstens in ganz geringem Maße eintreten: Es werden Phenyl-selen-monobromid oder -monochlorid gebildet.

Bei unseren Untersuchungen über das Verhalten von Biphenyl-selen-trihalogeniden hat es sich jedoch gezeigt, daß es nicht möglich ist, sie durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt hinaus in die entsprechenden Selen-monohalogenide überzuführen. Wird nämlich 4-Biphenyl-selen-trichlorid auf 160° erhitzt, so tritt nicht die erwartete Chlorabspaltung, die zum Monochlorid führen sollte, ein, sondern das Selen wird vollkommen aus dem Molekül herausgerissen, und es destilliert ein dunkelrotes Öl über, das aus einem Gemisch von Selenchlorür und Selen-tetrachlorid besteht; außerdem wird 4-Chlorbiphenyl gebildet.

Das Gemisch der beiden bei der Destillation übergegangenen Selenhalogenide liefert bei der Umsetzung mit Dimethylanilin 4,4'-Tetramethyldiamino-diphenyl-selenid und freies Selen. Ein Vergleichsprodukt, das

*) V. Mitteil.: B. **68**, 1540 [1935].

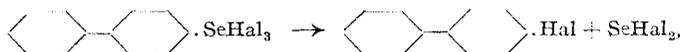
¹⁾ B. **65**, 812 [1932]; **66**, 708 [1933].

²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53**, 405 [1934].

aus einem auf anderem Wege, und zwar nach Divers und Shimose³⁾, dargestellten Selenchlorür mit Dimethylanilin erhalten wurde, erwies sich als dieselbe Verbindung.

Ebenso wie das Trichlorid verhält sich beim Erhitzen auch das 4-Biphenyl-selen-tribromid; es wird 4-Brom-biphenyl, Selentetribromid und Selenbromür gebildet, das sich unter Selenabscheidung mit Dimethylanilin ebenfalls zu dem bereits erwähnten 4,4'-Tetramethyl-diamino-diphenyl-selenid umsetzt.

Es ist als wahrscheinlich anzunehmen, daß sich der Zerfall der 4-Biphenyl-selen-trihalogenide so abspielt⁴⁾, daß zunächst Chlor- bzw. Brom-biphenyl und intermediär SeCl_2 und SeBr_2 entstehen:



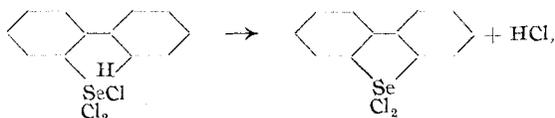
die weiterhin zu Selentetrahalogenid und Selenhalogenür disproportioniert werden:



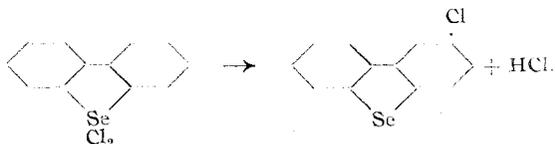
Wenn auch die thermische Zersetzung der 4-Biphenyl-trihalogenide nicht zu den entsprechenden Monohalogeniden zu führen vermag, so gelingt deren Darstellung doch auf einem anderen Weg, und zwar durch Umsetzen des 4-Biphenyl-selen-trichlorids oder des -tribromids mit der berechneten Menge Aceton, an das vom Trihalogenid 1 Mol. Halogen abgegeben wird.

In ganz anderer Weise als bei den 4-Biphenyl-selen-trihalogeniden verläuft die thermische Zersetzung der 2-Biphenyl-Derivate, indem hier der *ortho*-ständige Phenylrest den Ringschluß zu einem cyclischen Selenid ermöglicht. Unter Abspaltung von Halogenwasserstoff bilden sich Abkömmlinge des Diphenylen-selenids, und zwar erhält man aus dem 2-Biphenyl-selen-trichlorid das Chlor-diphenylen-selenid.

Wahrscheinlich geht die Bildung dieser Verbindung in zwei Stufen vor sich, indem aus dem Trichlorid unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zunächst das Diphenylen-selenid-dichlorid entsteht:



das jedoch bei der Zersetzungstemperatur des Trichlorids nicht beständig ist und in das kernchlorierte Produkt übergeführt wird:



³⁾ B. 17, 862 [1884].

⁴⁾ Foster (s. Anmerk. 3) hat einen ähnlichen Reaktionsgang bei *p*-Chlorphenyl-selentrichlorid beobachtet, jedoch keinen experimentellen Nachweis des gebildeten Se_2Hal_2 gegeben. Wir haben nun auch Phenyl- und Toly-selentrichlorid in dieser Richtung untersucht, ohne eine derartige Reaktion feststellen zu können. Hingegen wird das Äthyl-selentrichlorid in der gleichen Weise wie die 4-Biphenyl-selentrichloride zerlegt und bildet Äthylchlorid, Selentetrachlorid und Selenchlorür.

Wenn es selbst bei ganz vorsichtigem Erhitzen des Trichlorids nicht gelungen ist, aus der Schmelze das in erster Phase gebildete Diphenylen-selenid-dichlorid zu isolieren, so kann doch als sicher angenommen werden, daß der Übergang des Trichlorids in das kernchlorierte Diphenylen-selenid den oben erwähnten Verlauf nimmt. Denn unter geeigneten Versuchsbedingungen lassen sich beide Reaktionsphasen für sich durchführen. Auch ist der dargelegte Reaktionsverlauf bei der Zersetzung von 2-Biphenyl-selen-trichlorid deutlich zu verfolgen, indem das farblose Trichlorid zunächst in das intensiv gelbe Diphenylen-selenid-dichlorid übergeht, und aus diesem schließlich das wieder farblose Chlor-diphenylen-selenid entsteht.

Die Stellung des Halogens im Kern ist nicht weiter untersucht worden, da die Annahme berechtigt erscheint, daß der Eintritt von Substituenten in das Diphenylen-selenid in der gleichen Weise vor sich geht wie bei den entsprechenden Schwefelverbindungen. Cullinan und Davies⁵⁾ haben nachgewiesen, daß bei der Nitrierung und bei der Bromierung des Diphenylen-sulfids das zum Schwefelatom in *p*-Stellung befindliche Wasserstoffatom ausgetauscht wird; wenn es ihnen auch nicht gelungen ist, die den Diphenylen-selenid-dihalogeniden entsprechenden Schwefelverbindungen als Zwischenprodukte zu isolieren⁶⁾. Das kernchlorierte Diphenylen-selenid ist daher als 3-Chlor-diphenylen-selenid aufzufassen; es konnte zwar nicht fest erhalten werden, doch ließ sich das Dibromid:



ohne Schwierigkeiten reinigen und analysieren.

Die thermische Zersetzung des 2-Biphenyl-selen-tribromids verläuft in der gleichen Weise wie die hier geschilderte des -trichlorids und führt zu einem einfach kernbromierten Diphenylen-selenid, wahrscheinlich dem 3-Brom-diphenylen-selenid.

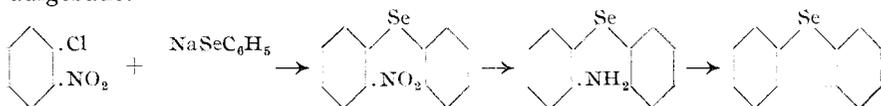
Die Neigung, in Diphenylen-selenid-Derivate überzugehen, ist bei den 2-Biphenyl-selen-trihalogeniden ungewöhnlich stark ausgeprägt. So ist es überhaupt nicht möglich, 2-Biphenyl-selen-monohalogenide darzustellen, da nicht nur die thermische Zersetzung, sondern auch die Versuche, mit Aceton zu den Monohalogeniden zu gelangen, stets zum Ringschluß führen. Schon beim Umkrystallisieren aus Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Eisessig geht das 2-Biphenylen-selen-trichlorid unter Chlorwasserstoff-Abspaltung in Diphenylen-selenid-dichlorid über, das auch beim Verreiben des Trichlorids mit konz. Schwefelsäure erhalten werden kann.

Während bei den bisher geschilderten Umsetzungen stets halogenierte Diphenylen-selenide gebildet werden, entsteht das Diphenylen-selenid selbst in quantitativer Ausbeute beim Eintragen von 2-Biphenyl-selen-trihalogeniden in alkoholische Kalilauge.

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **1936**, 1435.

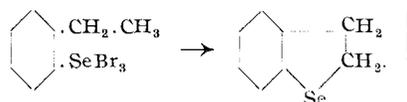
⁶⁾ Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei 3-Keto-2,3-dihydro-benzo-1,4-thiazin (Zahn, B. **56**, 578 [1923]) und bei Keto-dihydro-selenazin (Behaghel u. Müller, B. **68**, 2164 [1935]); die Einwirkung von Halogen führt bei der Schwefelverbindung sofort zum kernhalogenierten Sulfid, während sich die Selenid-dihalogenide isolieren lassen und erst beim Erhitzen in die halogenierten Selenide übergehen.

Zum Vergleich wurde das Selenid von uns auf folgendem, anderem Weg aufgebaut:



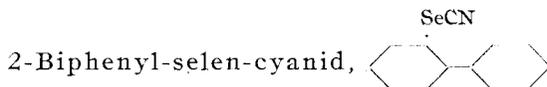
Jedoch ist es wesentlich leichter und mit besserer Ausbeute als nach diesem Verfahren oder nach den Angaben von Courtot und Motamedi⁷⁾ oder den von Cullinan, Morgan und Plummer⁸⁾ und außerdem, wie der Schmelzpunkt zeigt⁹⁾, auch reiner aus Biphenyl-selen-trihalogeniden zu gewinnen.

Das Diphenylselenid ist außerordentlich beständig, alle Versuche, den Ring durch Oxydation oder durch Einwirkung von Halogenen aufzuspalten, verliefen ergebnislos. Diese Beständigkeit und das besonders leichte Bildungsvermögen des Diphenylselenids und seiner Derivate ließ es nicht ausgeschlossen erscheinen, daß aus Verbindungen wie z. B. dem 2-Äthylphenylselen-tribromid unter ähnlichen Versuchsbedingungen ebenfalls ein Ringschluß zu erreichen sei:



Es ist jedoch weder beim Schmelzen von 2-Äthylphenylselen-tribromid, noch beim Behandeln des Tribromids mit alkoholischer Kalilauge oder mit Aceton ein solcher Ring gebildet worden. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus entsteht aus dem Tribromid unter Abspaltung von Brom und leichter Bromwasserstoff-Entwicklung, die aber auf eine geringe Kernhalogenierung zurückzuführen ist, 2-Äthylphenylselen-bromid; bei der Umsetzung des Tribromids mit Aceton oder durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge wird das Diäthyl-diphenyl-diselenid gebildet.

Beschreibung der Versuche.



2-Amino-biphenyl-hydrochlorid¹⁰⁾ wird diazotiert und mit Kaliumselenocyanid umgesetzt¹¹⁾. Für die Ausbeute wirkt sich die rasche Abgabe des Stickstoffs, die bereits nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Rühren beendet ist, günstig aus. Das abgeschiedene schwere Öl wird in Äther aufgenommen und getrocknet; nach dem Abtreiben des Äthers geht das 2-Biphenylselenocyanid bei 200—202⁰/15 mm als hellrotes Öl über.

0.0402, 0.0375 g Sbst.: 0.0896, 0.0833 g CO₂, 0.0134, 0.0124 g H₂O.
C₁₃H₉NSe. Ber. C 60.4, H 3.5. Gef. C 60.8, 60.6, H 3.7, 3.7.

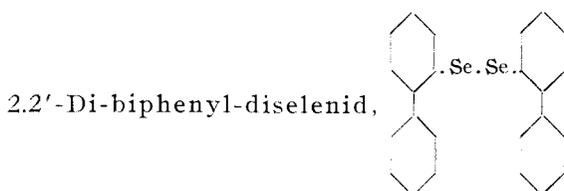
⁷⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **199**, 531 [1934]; Herstellung aus Diphenyl-selenoxyd und Natriumamid.

⁸⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 627 [1937]; Herstellung aus Diphenylsulfon und Selen.

⁹⁾ 78⁰ gegenüber 74.5⁰ (C. u. M.) und 71⁰ (C., M. u. Pl.).

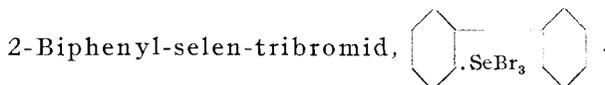
¹⁰⁾ Hübner, A. **209**, 340 [1881]; Fortinski, C. **1912** II, 1921.

¹¹⁾ H. Bauer, B. **46**, 92 [1913]; Behaghel u. Rollmann, Journ. prakt. Chem. [2] **123**, 377 [1929]; Karl Hofmann, Dissertat. Gießen 1939.



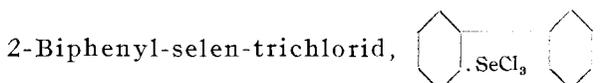
Die alkoholische Lösung von 2-Biphenyl-selencyanid wird unter Einleiten von Ammoniak mehrere Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich das 2,2'-Di-biphenyl-diselenid als hellrote, dickflüssige Masse aus, die erst nach längerem Anreiben mit Methanol erstarrt. Das Diselenid läßt sich aus Methanol oder Isopropylalkohol umkrystallisieren; bemerkenswert ist das im Gegensatz zu den meisten anderen Diseleniden gute Krystallisationsvermögen. Intensiv gelbe Blättchen vom Schmp. 77—78°.

0.0320, 0.0379 g Sbst.: 0.0727, 0.0860 g CO₂, 0.0117, 0.0139 g H₂O.
C₂₄H₁₈Se₂. Ber. C 62.0, H 3.9. Gef. C 62.0, 61.9, H 4.1, 4.1.



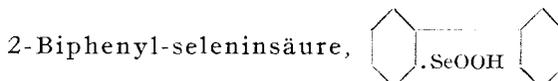
Die Lösung von 2,2'-Di-biphenyl-diselenid in Chloroform wird in der Kälte mit einem geringen Überschuß an Brom versetzt und eine Stde. stehen gelassen. Die ausgeschiedenen roten Krystalle von 2-Biphenyl-selen-tribromid werden aus bromhaltigem Chloroform umgelöst. Ziegelrote Krystalle vom Schmp. 128°.

0.2817, 0.2250 g Sbst.: 0.3294, 0.2666 g AgBr.
C₁₂H₉Br₃Se. Ber. Br 50.8. Gef. Br 49.8, 50.4.



Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von 2-Biphenyl-selen-cyanid oder von 2,2'-Di-biphenyl-diselenid in Chloroform färbt sich die Lösung vorübergehend gelbrot; dann fällt unter Aufhellung der Farbe ein schwach gelbes Krystallpulver aus, das zwischen 140 und 150° unt. Zers. schmilzt. Da sich das Trichlorid nicht umkrystallisieren läßt, ohne sich zu zersetzen, wird das mit Äther gewaschene Präparat ohne weitere Reinigung analysiert.

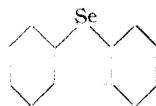
0.3111, 0.2814 g Sbst.: 0.3749, 0.3372 g AgCl.
C₁₂H₉Cl₃Se. Ber. Cl 31.4. Gef. Cl 29.8, 29.6.



Die Verseifung von 2-Biphenyl-selen-trichlorid oder -tribromid gelingt durch vorsichtiges Erwärmen der Trihalogenide mit verd. Sodalösung; ist die Lösung klar geworden, dann wird mit Salpetersäure schwach angesäuert und die ausgefallene 2-Biphenyl-seleninsäure aus salpetersäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 128°.

0.0535, 0.0306 g Sbst.: 0.1061, 0.0611 g CO₂, 0.0184, 0.0111 g H₂O.
C₁₂H₁₀O₂Se. Ber. C 54.3, H 3.8. Gef. C 54.1, 54.4, H 3.8, 4.1.

Bildung von Diphenylen-selenid und seinen
Derivaten. Diphenylen-selenid,

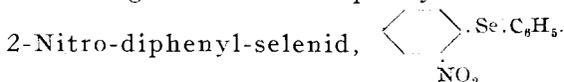


1) Darstellung aus 2-Biphenyl-selen-trihalogeniden.

2-Biphenyl-selen-trichlorid oder -tribromid wird in 25-proz. methylalkohol. Kalilauge eingetragen; auf Zusatz von Wasser scheidet sich aus der klaren Lösung das gebildete Diphenylen-selenid in weißen, verfilzten Nadeln ab, die aus wäbr. Alkohol umkrystallisiert werden; Schmp. 78—79⁰¹²⁾.

0.0456, 0.0300 g Sbst.: 0.1043, 0.0685 g CO₂, 0.0148, 0.0098 g H₂O.
C₁₂H₈Se. Ber. C 62.3, H 3.5. Gef. C 62.4, 62.3, H 3.6, 3.7.

2) Darstellung aus 2-Nitro-diphenyl-selenid.



2-Nitro-diphenyl-selenid wird durch Kondensation von Selenophenol mit 2-Nitro-chlorbenzol dargestellt. Das zu dieser Umsetzung benötigte Selenophenol wird durch Reduktion von Phenyl-selencyanid in folgender Weise erhalten: Phenyl-selencyanid wird in der 15—20-fachen Menge Alkohol gelöst und diese Lösung so lange mit konz. Salzsäure versetzt, bis das Phenyl-selencyanid sich wieder abzuscheiden beginnt. Nun wird Zinkstaub zugegeben und die Reaktion durch Kühlung in mäßigen Grenzen gehalten; das entstandene Selenophenol wird im Stickstoffstrom mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat äthert man aus und läßt die ätherische Lösung von Selenophenol zu einer alkohol. Lösung von 2-Nitro-chlorbenzol zufließen, die mit der ber. Menge alkohol. Kalilauge versetzt ist. Das Gemisch wird auf dem Wasserbad 2 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, dann wird der Äther abdestilliert und das ausgeschiedene Kaliumchlorid abfiltriert. Beim Erkalten scheiden sich aus der alkohol. Lösung große dunkelgelbe Spieße ab, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol analysenrein sind; Schmp. 91⁰.

0.0467, 0.0547 g Sbst.: 0.0882, 0.1038 g CO₂, 0.0135, 0.0164 g H₂O.
C₁₂H₉O₂NSe. Ber. C 51.7, H 3.3. Gef. C 51.5, 51.7, H 3.2, 3.4.

2-Amino-diphenyl-selenid.

Die Reduktion von 2-Nitro-diphenyl-selenid wird mit Zinnchlorür und Salzsäure in der üblichen Weise vorgenommen. Nach Beendigung der Reaktion versetzt man die Lösung unter Kühlung so lange mit 50-proz. Natronlauge, bis das zunächst ausgefallene Zinnhydroxyd wieder in Lösung gegangen ist. Das ausgeschiedene Öl, das eine schmutzig graue Farbe besitzt, wird sehr vorsichtig in Äther aufgenommen, das sich bei zu starkem Durchschütteln nur schwer zwei Schichten bilden. Die ätherische Lösung wird mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet und nach dem Abtreiben des Äthers im Vak. destilliert. Bei 209—211⁰/15 mm geht das 2-Amino-diphenyl-selenid als farbloses, zähes Öl über, das auch durch stundenlanges Abkühlen auf 0⁰ nicht zum Erstarren zu bringen ist.

¹²⁾ Cullinan u. Mitarbeiter (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 627 [1937]) geben für Diphenylen-selenid einen Schmelzpunkt von 71⁰, Courtot u. Motamedi (Compt. rend. Acad. Sciences **199**, 531 [1934]) einen von 74.5⁰ an.

Bei längerem Stehenlassen an der Luft färbt sich das Öl rotbraun; seine Lösung in Chloroform gibt mit Brom eine sehr unbeständige, intensiv grüne Färbung.

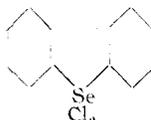
0.0417, 0.0408 g Sbst.: 0.0892, 0.0870 g CO₂, 0.0173, 0.0168 g H₂O.
C₁₂H₁₁NSe. Ber. C 58.0, H 4.5. Gef. C 58.3, 58.1, H 4.6, 4.6.

Diphenylen-selenid.

Aus der alkoholischen Lösung des 2-Amino-diphenyl-selenids wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff das Hydrochlorid gefällt. Die Lösung wird abgekühlt und das abgesaugte Salz über Calciumchlorid getrocknet. Weiße Blättchen, die am Licht rot werden.

Das salzsaure Amin wird in der üblichen Weise diazotiert; auf Zugabe von Ullmannscher Kupferbronze zu der filtrierten Diazoniumsalzlösung tritt bereits in der Kälte eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein. Das Reaktionsgemisch wird bei Zimmertemperatur 1/2 Stde. geschüttelt und zur Beendigung der Stickstoffabgabe auf 90° erwärmt. Nach dem Erkalten gießt man die Flüssigkeit von der gebildeten dunkelbraunen, schmierigen Masse ab, kocht diese mit Aceton aus und filtriert. Mit Wasser wird aus der Acetonlösung ein dunkelbraunes Öl gefällt, das beim Anreiben teilweise erstarrt. Durch Behandeln mit sehr wenig Aceton werden die öligen Anteile entfernt; aus dem Rückstand erhält man nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methanol das Diphenylen-selenid in weißen Nadeln vom Schmp. 77—79°.

Diphenylen-selenid-dichlorid,



Beim Versuch, 2-Biphenyl-selen-trichlorid umzukrystallisieren, trat beim Erhitzen im Lösungsmittel eine heftige HCl-Entwicklung ein, und beim Abkühlen schied sich ein intensiv citronengelber, im Gegensatz zum Trichlorid gut krystallisierender Stoff ab. Wie Versuche mit Eisessig, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Petroläther ergeben haben, ist die Reaktion vom Lösungsmittel vollkommen unabhängig.

Die gelbe Verbindung schmolz nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 136—137° und wurde als Diphenylen-selenid-dichlorid identifiziert.

Der Ringschluß, der unter HCl-Abspaltung zu Diphenylen-selenid-Derivaten führt, tritt außerordentlich leicht ein; Diphenylen-selenid-dichlorid entsteht z. B. auch beim Verreiben von 2-Biphenyl-selen-trichlorid mit konz. Schwefelsäure oder mit Aceton.

0.0315, 0.0431 g Sbst.: 0.0546, 0.0756 g CO₂, 0.0073, 0.0112 g H₂O.
C₁₂H₈Cl₂Se. Ber. C 47.7, H 2.7. Gef. C 47.2, 47.8, H 2.6, 2.9.

Chlor-diphenylen-selenid-dibromid,



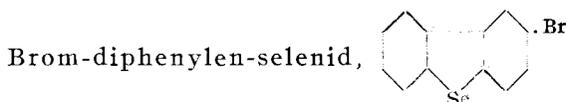
Erhitzt man 2-Biphenyl-selen-trichlorid ohne Lösungsmittel, so entsteht unter heftiger Chlorwasserstoffentwicklung eine gelbe Schmelze, die

bei stärkerem Erhitzen wieder farblos, aber beim Erkalten weder von selbst noch durch Anreiben mit verschiedenen Lösungsmitteln fest wird. Nach dem Auflösen der weißen, zähen Masse in Chloroform kann mit Brom ein festes Dibromid erhalten werden, das nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform kleine rotbraune Krystalle vom Schmp. 130—131° bildet.

Wie die Analyse zeigt, handelt es sich um das Dibromid eines einfach kernchlorierten Diphenyl-selenids, wahrscheinlich um 3-Chlor-diphenyl-selenid.

0.0490, 0.0509 g Sbst.: 0.0626, 0.0652 g CO₂, 0.0076, 0.0083 g H₂O. — 0.1761 g Sbst.: 0.1550 g AgBr.

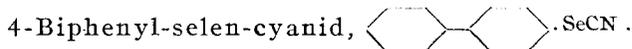
C₁₂H₇ClBr₂Se. Ber. C 33.85, H 1.7, Br 37.6.
Gef. „ 34.8, 34.9, „ 1.7, 1.8, „ 37.5.



Wird 2-Biphenyl-selen-tribromid über seinen Schmelzpunkt auf 140° erhitzt, so entweicht stürmisch Bromwasserstoff; die zunächst tiefrot gefärbte Schmelze wird solange auf der gleichen Temperatur gehalten, bis die Gasentwicklung beendet und die Flüssigkeit fast farblos geworden ist. Aus dem Rückstand, der beim Anreiben mit wenig Methanol erstarrt, werden nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol weiße Nadeln vom Schmp. 95—96° erhalten. Die Verbindung besteht aus einem kernbromierten Diphenyl-selenid, wahrscheinlich dem 3-Brom-diphenyl-selenid.

0.0286, 0.0500 g Sbst.: 0.0487, 0.0846 g CO₂, 0.0057, 0.0099 g H₂O.

C₁₂H₇BrSe. Ber. C 46.4, H 2.3. Gef. C 46.4, 46.1, H 2.2, 2.2.

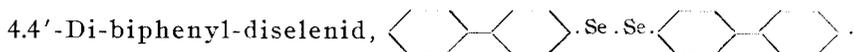


Wird die diazotierte Lösung von 4-Amino-biphenyl-hydrochlorid¹³⁾ mit Kaliumselencyanid umgesetzt, so scheidet sich sofort die schmutzig gelbe Diazoverbindung ab, die ihren Stickstoff bei Zimmertemperatur nur sehr langsam abgibt. Erwärmt man jedoch das Reaktionsgemisch nach erfolgter Umsetzung auf 80°, so hat sich die Diazoverbindung in 2 Stdn. zersetzt.

Das Reaktionsprodukt, ein dunkelgelbes, feines Pulver, wird mehrfach mit viel Petroläther ausgezogen, in dem nur das 4-Biphenyl-selen-cyanid löslich ist, das nach häufigem Umkrystallisieren aus Petroläther (70—80°) in fleischfarbenen Blättchen vom Schmp. 94° erhalten wird.

0.0550, 0.0615 g Sbst.: 0.1226, 0.1362 g CO₂, 0.0187, 0.0205 g H₂O

C₁₃H₉NSe. Ber. C 60.4, H 3.5. Gef. C 60.8, 60.4, H 3.8, 3.7.

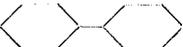


Die gesättigte Lösung von 4-Biphenyl-selen-cyanid in 90-proz. Alkohol wird unter Einleiten von Ammoniak am Rückflußkühler gekocht; nach 1/2 Stde. beginnt die Abscheidung von 4,4'-Di-biphenyl-diselenid, die nach 3—4 Stdn. beendet ist. Das ausgefallene Diselenid ist in Methanol und Äthanol fast unlöslich, in Propylalkohol und Eisessig schwer löslich und

¹³⁾ s. Anmerk. 11) u. 12).

wird durch Umkrystallisieren aus Benzol als mikrokrystallines, gelbes Pulver vom Schmp. 184° erhalten.

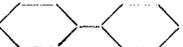
0.0516, 0.0502 g Sbst.: 0.1175, 0.1146 g CO₂, 0.0181, 0.0170 g H₂O.
C₂₄H₁₈Se₂. Ber. C 62.0, H 3.9. Gef. C 62.1, 62.3, H 3.9, 3.8.

4-Biphenyl-selen-trichlorid, .SeCl₃

Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 4.4'-Di-biphenyl-diselenid in Chloroform in der von Behaghel und Seibert¹⁴⁾ beschriebenen Apparatur fällt das 4-Biphenyl-selen-trichlorid in schwach gelben Krystallen aus, die aus trockenem Benzol ohne große Zersetzung umkrystallisiert werden können. Weißes Pulver vom Schmp. 162—164°.

4-Biphenyl-selen-trichlorid ist so unbeständig, daß auch die sofort angesetzte Chlorbestimmung zu niedrige Werte geliefert hat; da die Verbindung aber leicht zu 4-Biphenyl-seleninsäure verseift werden kann und umgekehrt mit konz. Salzsäure aus der Seleninsäure wieder entsteht, liegt zweifellos 4-Biphenyl-selen-trichlorid vor.

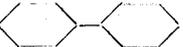
0.2085, 0.2338 g Sbst.: 0.2531, 0.2808 g AgCl.
C₁₂H₉Cl₃Se. Ber. Cl 31.4. Gef. Cl 30.0, 29.7.

4-Biphenyl-selen-chlorid, .SeCl .

4-Biphenyl-selen-trichlorid wird in Chloroform suspendiert und mit etwas mehr als der zur Aufnahme von 2 Chloratomen berechneten Menge Aceton versetzt. Nach kurzem Schütteln erhält man eine klare Lösung, aus der sich nach mehrstündigem Stehenlassen fast farblose Krystalle von 4-Biphenyl-selen-chlorid abscheiden, die, aus Chloroform-Petroläther umkrystallisiert, den Schmp. 120—122° zeigen.

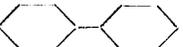
Auffällig ist es, daß das 4-Biphenyl-selenchlorid, im Gegensatz zu den bisher bekannten Aryl-selen-monochloriden, farblos ist.

0.0344, 0.0352 g Sbst.: 0.0658, 0.0699 g CO₂, 0.0111, 0.0115 g H₂O.
C₁₂H₉ClSe. Ber. C 53.8, H 3.4. Gef. C 53.7, 53.8, H 3.7, 3.7.

4-Biphenyl-selen-tribromid, .SeBr₃ .

Wird eine Lösung von 4.4'-Di-biphenyl-diselenid in Chloroform mit einem geringen Überschuß von Brom kurze Zeit stehen gelassen, so scheiden sich ziegelrote Blättchen von 4-Biphenyl-selen-tribromid ab; nach einmaligem Umlösen aus Chloroform schmilzt das Tribromid, das sich an der Luft leicht unter Bromabgabe zersetzt, bei 126°.

0.2425, 0.2375 g Sbst.: 0.2850, 0.2797 g AgBr.
C₁₂H₉Br₃Se. Ber. Br 50.8. Gef. Br 50.0, 50.1.

4-Biphenyl-selen-bromid, .SeBr .

4-Biphenyl-selen-tribromid wird in Chloroform suspendiert und mit der zur Aufnahme von 2 Atomen Brom berechneten Menge Aceton versetzt. Die nach kurzem Schütteln erhaltene dunkelbraune Lösung scheidet beim

¹⁴⁾ B. 66, 714 [1933].

Eindunsten das 4-Biphenyl-selen-bromid in dunkelbraunen Blättchen ab, die aus Chloroform umkrystallisiert werden. Schmp. 165—166°.

0.0526, 0.0453 g Sbst.: 0.0892, 0.0770 g CO₂, 0.0139, 0.0118 g H₂O.
C₁₂H₉BrSe. Ber. C 46.1, H 2.9. Gef. C 46.2, 46.4, H 3.0, 2.9.

4-Biphenyl-seleninsäure, .SeOOH.

4-Biphenyl-selen-trichlorid oder -tribromid werden mit 4-*n*. Natriumcarbonat erhitzt; das bei der Verseifung in geringer Menge entstandene 4,4'-Di-biphenyl-diselenid wird abfiltriert. Dann säuert man das Filtrat mit Salpetersäure schwach an und krystallisiert die abgeschiedene 4-Biphenyl-seleninsäure aus angesäuertem Wasser um. Weiße Blättchen vom Schmp. 165°.

0.0307, 0.0245 g Sbst.: 0.0612, 0.0485 g CO₂, 0.0100, 0.0082 g H₂O.
C₁₂H₁₀O₂Se. Ber. C 54.3, H 3.8. Gef. C 54.4, 54.0, H 3.6, 3.7.

Verhalten von 4-Biphenyl-selen-trihalogeniden bei erhöhter Temperatur.

1) Umwandlung des 4-Biphenyl-selen-trichlorids.

Das fast farblose 4-Biphenyl-selen-trichlorid, in einem Fraktionierkolben im Ölbad erhitzt, schmilzt bei 165° zu einer intensiv rotbraunen Flüssigkeit, die sich unter ganz geringer Chlorentwicklung sofort zersetzt. Nachdem das Schäumen aufgehört hat, wird die Schmelze im Vak. destilliert.

Bei einer Badtemperatur von 170—180° destilliert zwischen 40 und 80°/35 mm ein rotbraunes Öl über, das das Glas nicht benetzt.

Nach Wechseln der Vorlage wird als zweites Zersetzungsprodukt bei 125°/14 mm ein nur schwachgelbes Öl erhalten, das rasch zu glänzenden Krystallen erstarrt.

Das zunächst übergegangene rote Öl zeigt alle Eigenschaften von Selenchlorür: Mit Aceton, Methanol und Äthanol tritt sofortige Selenabscheidung ein; in rauchender Schwefelsäure löst es sich auf und kann durch Einleiten von Chlorwasserstoff wieder unverändert gefällt werden.

Die direkte Analyse (Selen- und Chlorbestimmung) führte nicht zu eindeutigen Ergebnissen, da das rote Öl sehr zersetzlich und wahrscheinlich auch nicht einheitlich ist. Nach Beckmann¹⁵⁾ gelingt es nämlich nicht, Selenchlorür im Vak. unzersetzt, d. h. ohne Bildung von Selentetrachlorid, zu destillieren. Deshalb wurde ein Vergleichspräparat dargestellt¹⁶⁾ und beide Verbindungen in folgender Weise mit Dimethylanilin umgesetzt.

Eine verdünnte Lösung von Selenchlorür in Petroläther wird in kleinen Portionen zu ebenfalls in Petroläther gelöstem Dimethylanilin hinzugefügt. Dabei fällt sofort ein schmieriger, schwarzofter Niederschlag aus, der nach dem Abgießen des Petroläthers mit Natronlauge versetzt und solange mit Wasserdampf behandelt wird, bis das überschüssige Dimethylanilin abgeblasen ist. Aus dem schwarzen Rückstand, der z. Tl. aus Selen besteht, werden durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 121° erhalten.

Durch eine Verbrennung konnte nachgewiesen werden, daß das Kondensationsprodukt von Selenchlorür mit Dimethylanilin aus 4,4'-Tetra-

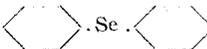
¹⁵⁾ Ztschr. physik. Chem. **70**, 1 [1910].

¹⁶⁾ Divers u. Shimose, B. **17**, 862 [1884].

methyl-diamino-di-phenyl-selenid und nicht aus dem entspr. Diselenid besteht, daß also die Kondensation unter Selenabspaltung verläuft; damit ist auch die bei der Umsetzung beobachtete Selenabscheidung erklärt.

0.0289, 0.0394 g Sbst.: 0.0636, 0.0864 g CO₂, 0.0160, 0.0223 g H₂O.

C₁₈H₂₀N₂Se. Ber. C 60.1, H 6.3.

(H₃C)₂N. .N(CH₃)₂. Gef. „, 60.0, 59.8, „, 6.2, 6.3.

Die aus Selenchlorür und Dimethyl-anilin und aus dem Zersetzungsprodukt von 4-Biphenyl-selen-trichlorid und Dimethylanilin erhaltenen Verbindungen erwiesen sich als identisch; bei der Zersetzung von 4-Biphenyl-selen-trichlorid wird also Selenchlorür abgespalten.

Das zweite Zersetzungsprodukt von 4-Biphenyl-selen-trichlorid, das bei der Destillation bei 125°/14 mm übergeht und zu gelblichen Krystallen vom Schmp. 74° erstarrt, wird durch Umlösen aus wäbr. Alkohol von anhaftendem Selen befreit und stellt dann lebhaft glänzende, weiße Blättchen vom Schmp. 76° dar. Daß es sich dabei um 4-Chlor-biphenyl handelt, beweist neben der Verbrennung die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig, die zu 4-Chlorbenzoesäure vom Schmp. 237° führt.

0.0409 g Sbst.: 0.1145 g CO₂, 0.0177 g H₂O.

C₁₂H₉Cl. Ber. C 76.4, H 4.8. Gef. C 76.3, H 4.8.

Aus dem Destillationsrückstand, der nach dem Abkühlen zu einer schwarzen, festen Masse erstarrte, kann nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton oder Propylalkohol eine gelbliche Substanz erhalten werden, die zwar nicht einheitlich ist, wahrscheinlich aber aus kernchlorierten Seleniden oder Diseleniden besteht.

2) Umwandlung des 4-Biphenyl-selen-tribromids.

Beim Erhitzen schmilzt 4-Biphenyl-selentribromid zu einer schwarzroten Flüssigkeit; gleichzeitig ist eine geringe Bromentwicklung festzustellen. Wird die Schmelze im Vak. destilliert, dann geht zunächst bei 60—100°/17 mm ein fast schwarzes Öl über, das zum geringen Teil zu 6-eckigen, flachen Blättchen erstarrt; gleichzeitig setzen sich an den Wänden der Vorlage feine, orangerote Nadeln an.

Im weiteren Verlauf der Destillation geht bei 135°/15 mm ein gelbes Öl über, das in der Vorlage sofort zu schönen, glänzenden Krystallen erstarrt.

Das zunächst überdestillierte schwarzrote Öl, das alle Eigenschaften von Selenbromür zeigt, läßt sich durch Kondensation mit Dimethylanilin zu 4,4'-Tetramethyl-diamino-diphenyl-selenid umsetzen; da außerdem nach Schneider¹⁷⁾ bei einer Destillation von Selenbromür oder Selenbromid die gleichen Destillate erhalten werden, ist die Annahme berechtigt, daß *p*-Biphenyl-selen-tribromid beim Erhitzen Selenbromür und Selenbromid abspaltet. Nach Schneider bestehen die orangeroten Nadeln aus reinem Selentetribromid, die schwarzen 6-eckigen Blättchen aus mit Selenbromür verunreinigtem Selentetribromid und das Öl endlich aus Selenbromür. Aus diesem Gemisch konnte auf folgende Art und Weise Selentetribromid isoliert werden:

Durch Verreiben mit wenig Tetrachlorkohlenstoff, in dem das Selentetribromid wesentlich schwerer löslich ist als das Selenbromür, wird aus

¹⁷⁾ Pogg. Ann. **129**, 634 [1866]

dem schwarzroten Öl ein dunkelbraunes Pulver abgeschieden, das aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert wird. Die Halogenbestimmung ergibt, daß das sehr unbeständige dunkelgelbe Pulver aus Selentetrbromid besteht.

0.2105, 0.2382 g Sbst.: 0.3972, 0.4490 g AgBr.

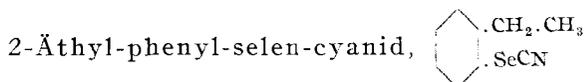
SeBr₄. Ber. Br 80.1. Gef. Br 80.3, 80.2.

Das zweite Zersetzungsprodukt von 4-Biphenyl-selen-tribromid, das bei 130°/15 mm übergeht, wird nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wäbr. Alkohol in schwach rosa gefärbten, glänzenden Blättchen erhalten, die bei 87° schmelzen. Es handelt sich um 4-Brom-biphenyl, wie die Elementaranalyse und der Mischschmelzpunkt mit einem aus 4-Amino-biphenyl nach Sandmeyer erhaltenen Vergleichspräparat zeigten.

0.0207 g Sbst.: 0.0467 g CO₂, 0.0074 g H₂O.

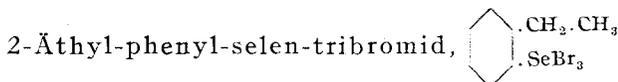
C₁₂H₉Br. Ber. C 61.8, H 3.9. Gef. C 61.5, H 4.0.

Aus dem Destillationsrückstand konnte keine einheitliche Verbindung isoliert werden.



Das zur Darstellung von 2-Äthyl-phenyl-selen-cyanid benötigte Amin wurde aus Äthylbenzol durch Nitrieren und anschließende Reduktion erhalten und in der üblichen Weise diazotiert und mit Kaliumselencyanid umgesetzt.

2-Äthyl-phenyl-selen-cyanid stellt ein rotes Öl dar, das ohne weitere Reinigung zur Darstellung der Halogenide benutzt werden kann.



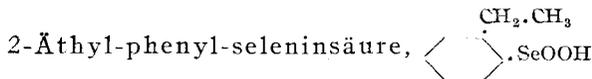
2-Äthyl-phenyl-selencyanid wird in Chloroform gelöst und mit der berechneten Menge Brom versetzt. Nach 1-stdg. Stehenlassen scheidet sich das Tribromid aus, das dann aus Chloroform umkrystallisiert wird. Derbe, rote Krystalle vom Schmp. 118—121°.

0.2019, 0.2593 g Sbst.: 0.2656, 0.3421 g AgBr.

C₈H₉Br₃Se. Ber. Br 56.5. Gef. Br 56.0, 56.1.

Durch Verreiben des 2-Äthyl-phenyl-selen-tribromids mit Aceton erhält man 2,2'-Diäthyl-diphenyl-diselenid.

Wird 2-Äthyl-phenyl-selen-tribromid über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so entsteht unter Bromabspaltung das Monobromid. Neben der Bromabgabe tritt eine geringe Bromwasserstoff-Entwicklung ein, die aber nicht auf einen Ringschluß, der vielleicht zu erwarten gewesen wäre, sondern auf eine Kernbromierung zurückzuführen ist.



2-Äthyl-phenyl-seleninsäure wird durch Verseifen von 2-Äthyl-phenyl-selen-tribromid und schwaches Ansäuern mit Salpetersäure erhalten. Aus angesäuertem Wasser weiße Blättchen vom Schmp. 124°.

0.0425, 0.0442 g Sbst.: 0.0697, 0.0718 g CO₂, 0.0172, 0.0168 g H₂O.

C₈H₁₀O₂Se. Ber. C 44.2, H 4.6. Gef. C 44.7, 44.3, H 4.5, 4.3.