

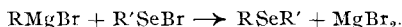
123. Otto Behaghel und Karl Hofmann: Über organische Selenid-dihalogenide (Zur Kenntnis von Aryl-selenhalogeniden, VII. Mitteil.*).

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

(Eingegangen am 21. Februar 1939.)

Über das Verhalten organischer Selenid-dihalogenide beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt hinaus ist lediglich bekannt, daß Diphenyl-selenid-dibromid eine Kernbromierung erleidet und Äthyl-phenyl-selenid-dibromid in Phenyl-selen-bromid und Äthylbromid gespalten wird. Da hier zwei voneinander völlig verschiedene Reaktionen ablaufen, schien es von Interesse, das Verhalten anderer, vor allen Dingen gemischter Selenid-dihalogenide bei höherer Temperatur zu untersuchen.

Wie Behaghel und Seibert¹⁾ gezeigt haben, können organische Selenide aus Aryl-selen-monohalogeniden durch Umsetzung mit Alkyl- oder Aryl-magnesiumhalogeniden hergestellt werden:



Bei dieser Reaktion, die an sich glatt und schnell vonstatten geht, läßt es sich allerdings nie ganz vermeiden, daß außer dem gewünschten Selenid in kleinerer oder größerer Menge auch das entsprechende Diselenid entsteht; diese Nebenreaktion kann, wie z. B. bei der Umsetzung von 4-Biphenylselenbromid, wesentlich schneller verlaufen als die Hauptreaktion, so daß dann lediglich Diselenid entsteht.

Aber wenn die Methode auch nicht in allen Fällen gleichmäßig gut zum Ziel führt, so konnten doch auf diesem Weg Äthyl-phenyl-selenid, 4-Methyl-diphenyl-selenid, 2,4'-Dimethyl-diphenyl-selenid und 3,4,4'-Trimethyl-diphenyl-selenid mit befriedigender Ausbeute dargestellt werden.

Zur Gewinnung der weiterhin in unsere Untersuchungen einbezogenen Selenide haben wir das Verfahren angewendet, nach dem Fromm und Martin²⁾ Methyl-benzyl-selenid hergestellt haben, das auf der Umsetzung von Selenhydraten mit Verbindungen mit beweglichem Halogen beruht. Es hat sich als sehr geeignet zur Darstellung von Seleniden mit einem aliphatischen und einem aromatischen Rest erwiesen. Ferner gelingt auf diese Weise ohne Schwierigkeit der Aufbau von Seleniden mit *o*-ständiger Nitrogruppe, die mit Grignard-Verbindungen nicht durchzuführen war, da hierbei anscheinend die Nitrogruppe angegriffen wird.

Manche Selenide jedoch, wie z. B. das Phenyl-4-biphenyl-selenid, sind nach keinem der beiden erwähnten Verfahren zugänglich, so daß hier ein Umweg eingeschlagen werden muß. Leicester und Bergström³⁾ haben beobachtet, daß 4-Methyl-triphenyl-selenoniumchlorid beim Erhitzen in Chlorbenzol und in 4-Methyl-diphenyl-selenid zerfällt. Es war anzunehmen, daß die Spaltung von 4-Biphenyl-diphenyl-selenoniumchlorid und 4-Biphenyl-bis-[4-methyl-phenyl]-selenoniumchlorid in der gleichen Weise vor sich gehen würde, daß also die kleineren Reste, der Phenyl- und der TolyI-Rest, sich vom Selen ablösen und als Chlorbenzol und Chlortoluol abdestillieren würden. Unsere Erwartung hat sich erfüllt, es konnten auf diese Weise Phenyl-4-biphenyl-selenid und 4-Methylphenyl-4-biphenyl-selenid erhalten werden.

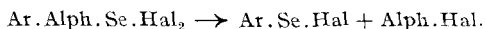
*) VI. Mitteil.: B. **72**, 582 [1939].

¹⁾ B. **66**, 716 [1933].

²⁾ A. **401**, 184 [1913].

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 4428 [1932].

Bei den Untersuchungen über das Verhalten der verschiedenen Selenid-dihalogenide bei höherer Temperatur hat sich nun ergeben, daß nur bei gemischten aliphatisch-aromatischen Selenid-dihalogeniden eine Spaltung in Selenhalogenid und halogenierten Kohlenwasserstoff eintritt:



Wir haben dabei die bereits von Gaithwaite und Mitarbeitern⁴⁾ gemachte Beobachtung über den Zerfall des Äthyl-phenyl-selenid-dibromids in Phenyl-selenbromid und in Äthyl-bromid bestätigen können. Diese Spaltung, die bei der Schmelztemperatur von 84⁰ sofort und in siedendem Äther schon recht schnell erfolgt, geht, allerdings wesentlich langsamer, bereits bei Zimmertemperatur vor sich, und zwar in jedem Fall quantitativ.

Noch leichter als Äthyl-phenyl-selenid werden Benzyl-phenyl-selenid und Benzyl-[2-nitro-phenyl]-selenid durch die Einwirkung von Halogen aufgespalten. Während Äthyl-phenyl-selenid-dihalogenide noch ohne besondere Schwierigkeiten darzustellen und zu isolieren sind, ist es nicht mehr möglich, durch Behandeln von Benzyl-phenyl-selenid und Benzyl-[2-nitro-phenyl]-selenid mit Chlor oder mit Brom die entsprechenden Dihalogenide zu fassen. Sie zerfallen, selbst wenn die Umsetzung der Selenide mit Halogen unter starker Kühlung vorgenommen wird, sofort in Benzylhalogenid und in Phenyl- oder in 2-Nitrophenyl-selen-monohalogenid.

Dieser spontane Zerfall spricht dafür, daß der Benzylrest weniger fest am Selen haftet als der Äthylrest. Den Beweis für diese überraschende Tatsache erbrachten Spaltversuche mit Äthyl-benzyl-selenid. Bei seiner Bromierung ergibt nämlich die Spaltung Äthyl-selenbromid⁵⁾ und Benzylbromid und zeigt damit eindeutig, daß der Benzylrest leichter als der Äthylrest vom Selen abgelöst wird.

Im Gegensatz zur Spaltungsweise der gemischten aliphatisch-aromatischen Selenid-dihalogenide tritt bei sämtlichen rein aromatischen Selenid-dihalogeniden stets eine Kernhalogenierung ein, selbst dann, wenn die beiden Aryl-Reste, die am Selen haften, wesentlich voneinander verschieden sind. In dieser Richtung sind die Dibromide des 4-Methyl-diphenyl-selenids, 2-Nitro-diphenyl-selenids, Phenyl-4-biphenyl-selenids, 3,4,4'-Trimethyl-diphenyl-selenids, [4-Methyl-phenyl]-4-biphenyl-selenids, 4,4'-Dibiphenyl-selenids und des Diphenylen-selenids untersucht worden. Niemals konnte die Ablösung eines Arylrestes vom Selen, wie sie bei Triaryl-selenonium-halogeniden festzustellen ist, beobachtet werden.

Die Frage zu beantworten, in welchen Kern und an welche Stelle des betreffenden Kerns das Halogen wandert, ist nur in einem Fall unternommen worden. Es wurde nachgewiesen, daß beim Erhitzen des 2-Nitro-diphenyl-selenid-dibromids über seinen Schmelzpunkt hinaus das Brom in *p*-Stellung zum Selen, und zwar in den Kern mit der Nitrogruppe eintritt, daß also 2-Nitro-4-brom-diphenyl-selenid entsteht. Das zum Vergleich nötige Präparat wurde aus 2-Nitro-4-amino-diphenyl-selenid durch Diazotieren und Umsetzen der Diazoniumsalzlösung mit Kupferbromür dargestellt.

Durch Hydrolyse können aus Diaryl-selenid-dihalogeniden die entsprechenden Selenoxyde erhalten werden. Allerdings muß in manchen

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 2284.

⁵⁾ Das Äthyl-selen-monobromid wurde in das Äthyl-selen-tribromid übergeführt und als solches identifiziert.

Fällen die Verseifung sehr vorsichtig, am besten mit einer Sodalösung, die nicht stärker als doppelt normal ist, durchgeführt werden. Denn mit starken Alkalien werden einige Selenid-dihalogenide, wie z. B. Diphenyl-selenid-, 2,2'-Di-biphenyl-selenid- und 2-Nitro-diphenyl-selenid-dihalogenide nicht verseift, sondern das Halogen wird unter Bildung von Hypohalogenid abgespalten, und die betreffenden Selenide werden zurückgebildet.

Beschreibung der Versuche.

Äthyl-benzyl-selenid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Se \cdot C_2H_5$.

$\frac{1}{20}$ Mol Dibenzyl-diselenid⁶⁾ wird in Methanol gelöst und mit 50 ccm 25-proz. alkohol. Kalilauge versetzt; in die siedende Lösung werden unter starkem Schütteln 25 g Äthylbromid eingetragen. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen am Rückflußkühler wird das gebildete Selenid mit Wasser als dunkelrotes Öl gefällt und in Äther aufgenommen. Bei der Vakuumdestillation geht Äthyl-benzyl-selenid bei 111—113°/14 mm als hellgelbes Öl über. Die Verbindung besitzt einen widerwärtigen, in starker Verdünnung an Geranien erinnernden Geruch.

0.0378, 0.0348 g Sbst.: 0.0756, 0.0686 g CO_2 , 0.0211, 0.0189 g H_2O .

$C_8H_{12}Se$. Ber. C 54.2, H 6.1. Gef. C 54.5, 53.8, H 6.2, 6.1.

Einwirkung von Brom auf Äthyl-benzyl-selenid: Äthyl-benzyl-selenid, in Chloroform gelöst, wird unter guter Kühlung mit der ber. Menge Brom in Chloroform in kleinen Anteilen versetzt. Nach jeder Bromzugabe tritt nach kurzem Schütteln wieder Aufhellung ein; auch wenn das gesamte Brom eingetragen ist, weist die Lösung nur eine schwach rote Färbung auf.

Beim Eindunsten und auch beim Versetzen der Lösung mit Petroläther werden nur Schmierer erhalten. Wird aber zunächst ein Überschuß von Brom hinzugefügt, so fallen nach längerem Stehenlassen hellrote Krystalle aus, deren Menge nunmehr durch Zusatz von Petroläther noch vermehrt werden kann. Der sehr zersetzliche Stoff, der nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Petroläther bei 74° schmilzt, besteht aus Äthyl-selentribromid⁷⁾.

0.2015, 0.1984 g Sbst.: 0.3206, 0.3192 g AgBr.

$C_2H_5Br_3Se$. Ber. Br 68.9. Gef. Br 67.7, 68.5.

Phenyl-benzyl-selenid, $C_6H_5 \cdot Se \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Die methylalkoholische Lösung von $\frac{1}{20}$ Mol Diphenyl-diselenid wird mit 50 ccm 25-proz. alkohol. Kalilauge versetzt und auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Unter gutem Schütteln läßt man in die siedende Lösung 15 g Benzylchlorid eintropfen. Nach 1-stdg. Kochen werden zur Spaltung des nicht umgesetzten Diphenyl-diselenids nochmals 50 ccm Kalilauge zugegeben und das Reaktionsgemisch wie zuerst mit 15 g Benzylchlorid behandelt. Nachdem noch weitere 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht worden ist, wird das gebildete Selenid mit Wasser gefällt, in Äther aufgenommen und im Vak. destilliert. Orangefarbenes Öl vom Sdp.₁₅ 200—202°.

0.0367, 0.0422 g Sbst.: 0.0843, 0.0977 g CO_2 , 0.0156, 0.0178 g H_2O .

$C_{13}H_{12}Se$. Ber. C 63.1, H 4.9. Gef. C 62.6, 63.1, H 4.8, 4.7.

⁶⁾ Fromm u. Martin, A. **401**, 184 [1913].

⁷⁾ Shaw u. Reid, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 520 [1926], geben 73° an.

Einwirkung von Halogen auf Phenyl-benzyl-selenid: Die Isolierung von Halogenderivaten war bei dem Phenyl-benzyl-selenid nicht möglich. Auch bei starker Kühlung und ganz vorsichtiger Zugabe von Brom zu der Lösung des Selenids in Chloroform wird das intermediär entstehende Phenyl-benzyl-selenid-dibromid sofort in Benzylbromid und Phenylselenbromid gespalten.

2-Nitrophenyl-benzyl-selenid, $(o)\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Se}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

2,2'-Dinitro-diphenyl-diselenid⁸⁾ wird in der bei der Darst. von Phenyl-benzylselenid beschriebenen Weise mit Benzylchlorid umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wird die heiße alkohol. Lösung von ausgefallenem Kaliumchlorid abfiltriert; beim Erkalten der Lösung scheiden sich schmutzige grüne Nadeln von 2-Nitrophenyl-benzyl-selenid ab. Durch vorsichtigen Wasserzusatz wird aus der Mutterlauge eine fast schwarze Krystallmasse gefällt, aus der durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methanol ein weiterer Teil des Selenids erhalten werden kann. Intensiv gelbgrüne Nadeln vom Schmp. 100°.

0.0391, 0.0459 g Sbst.: 0.0763, 0.0894 g CO_2 , 0.0138, 0.0154 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NSe}$. Ber. C 53.4, H 3.8. Gef. C 53.2, 53.1, H 3.9, 3.8.

Einwirkung von Halogen auf 2-Nitrophenyl-benzyl-selenid: Auch bei diesem Selenid gelingt die Isolierung von Halogenderivaten nicht. Bei der Bromierung tritt sofort der Geruch nach Benzylbromid auf, und nach dem Eindunsten der Mutterlauge hinterbleiben hellrote Nadeln von 2-Nitrophenyl-selenbromid, die nach dem Umlösen aus Petroläther bei 64° schmelzen und mit auf andere Art hergestelltem 2-Nitrophenyl-selen-bromid identisch sind.

Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von 2-Nitrophenyl-benzyl-selenid in Chloroform zerfällt das intermediär entstehende Dichlorid in Benzylchlorid und 2-Nitrophenyl-selen-chlorid, das sich mit überschüss. Chlor zum Trichlorid umsetzt. Das in Chloroform schwer lösliche 2-Nitrophenyl-selen-trichlorid scheidet sich ab und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol in Übereinstimmung mit Behaghel und Seibert bei 154°.

2-Nitro-diphenyl-selenid-dichlorid, $(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SeCl}_2$.

Durch Chlorieren von 2-Nitro-diphenyl-selenid⁹⁾ in Chloroform und Umkrystallisieren aus wenig Chloroform schwach gelbe, derbe Krystalle vom Schmp. 170—171°.

Das Dichlorid geht an der Luft unter Chlorabgabe in 2-Nitro-diphenyl-selenid über.

0.2535, 0.2284 g Sbst.: 0.2130, 0.1904 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl}_2\text{Se}$. Ber. Cl 20.3. Gef. Cl 20.8, 20.6.

2-Nitro-diphenyl-selenid-dibromid, $(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SeBr}_2$.

Eine Lösung von 2-Nitro-diphenyl-selenid in Chloroform wird unter Kühlung mit der ber. Menge Brom versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. hat sich das Dibromid in roten Krystallen abgeschieden; auf Zusatz von wenig Petroläther

⁸⁾ Behaghel u. Seibert, B. **66**, 712 [1933].

⁹⁾ Behaghel u. Hofmann, B. **72**, 587 [1939].

kann noch weiteres Dibromid gefällt werden. Aus Chloroform hellrote Blättchen vom Schmp. 108°.

0.2309, 0.2553 g Sbst.: 0.1968, 0.2192 g AgBr.

$C_{12}H_9O_2NBr_2Se$. Ber. Br 36.5. Gef. Br 36.3, 36.5.

2-Nitro-diphenyl-selen-oxyd, $(C_6H_4.NO_2)C_6H_5SeO$.

Durch vorsichtiges Verseifen von 2-Nitro-phenyl-selenid-dichlorid oder -dibromid wird das Oxyd erhalten, das, aus wäbr. Methanol umkrystallisiert, schwach gelbe Nadelchen vom Schmp. 137—138° bildet.

0.0588, 0.0517 g Sbst.: 0.1052, 0.0926 g CO_2 , 0.0152, 0.0137 g H_2O .

$C_{12}H_9O_3NSe$. Ber. C 48.9, H 3.1. Gef. C 48.8, 48.8, H 2.9, 3.0.

2-Nitro-4-amino-diphenyl-selenid, $H_2N \cdot \langle \text{Benzolring} \rangle \cdot \overset{NO_2}{\text{C}_6\text{H}_5} \cdot Se \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Beim Bromieren von 3-Nitranilin in Eisessig entsteht nach Fuchs¹⁰⁾ neben anderen Isomeren 2-Nitro-4-amino-brombenzol, das durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden kann. Gelbe Krystalle vom Schmp. 131°.

Die Lösung von 2-Nitro-4-amino-brombenzol in Methanol wird nach Zusatz der ber. Menge alkohol. Kalilauge mit der ätherischen Lösung von Selenophenol umgesetzt. Nach 4-stdg. Erhitzen am Rückflußkühler wird der Äther abdestilliert und das ausgeschiedene Kaliumbromid abfiltriert. Nach längerem Stehenlassen in der Kälte fallen hellrote Krystalle aus, deren Menge durch vorsichtigen Wasserzusatz vermehrt werden kann. Zur Reinigung wird das ausgeschiedene 2-Nitro-4-amino-diphenyl-selenid in 20-proz. Salzsäure gelöst und von den ungelösten Bestandteilen abfiltriert. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Abkühlen weiße Krystalle von salzsaurem Amin ab. Durch starkes Verdünnen mit Wasser wird das Salz vollkommen hydrolysiert; das ausgefallene 2-Nitro-4-amino-diphenyl-selenid wird abfiltriert und aus wäbr. Alkohol umkrystallisiert. Orangefarbene Blättchen vom Schmp. 89—90°.

0.0512, 0.0499 g Sbst.: 0.0922, 0.0903 g CO_2 , 0.0162, 0.0159 g H_2O .

$C_{12}H_{10}O_2N_2Se$. Ber. C 49.1, H 3.4. Gef. C 49.1, 49.3, H 3.5, 3.6.

2-Nitro-4-brom-diphenyl-selenid, $Br \cdot \langle \text{Benzolring} \rangle \cdot \overset{NO_2}{\text{C}_6\text{H}_5} \cdot Se \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Wird in die alkohol. Lösung von 2-Nitro-4-amino-diphenyl-selenid Bromwasserstoff eingeleitet, so scheidet sich das Hydrobromid aus, das in der üblichen Weise diazotiert werden kann. Die Diazoniumlösung wird filtriert und mit Kupferbromür umgesetzt. Nach Beendigung der sofort lebhaft einsetzenden Stickstoff-Entwicklung wird das gelbbraune, leicht schmierige Reaktionsprodukt abgesaugt. Beim Verreiben mit sehr wenig heißem Aceton lösen sich die schmierigen Anteile, und es bleibt ein gelbes Pulver zurück, das nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methanol bei

¹⁰⁾ Monatsh. Chem. **36**, 113 [1930].

119—120° schmilzt und mit dem Zersetzungsprodukt von 2-Nitro-diphenyl-selenid-dibromid keine Schmelzpunkterniedrigung¹¹⁾ zeigt. Damit ist der Beweis erbracht, daß bei der thermischen Zersetzung von 2-Nitro-diphenyl-selenid-dibromid das Brom in *p*-Stellung zum Selen und in *m*-Stellung zur Nitrogruppe in den Kern eingetreten ist.

4-Methyl-diphenyl-selenid, (*p*)CH₃.C₆H₄.Se.C₆H₅.

17 g *p*-Brom-toluol werden in der üblichen Weise mit 2,5 g mit Jod aktiviertem Magnesium in die Grignard-Verbindung übergeführt. Die ätherische Lösung wird von den nicht umgesetzten Magnesiumflittern schnell in einen anderen Kolben abgegossen, in einer Kältemischung abgekühlt und unter gutem Schütteln mit 24 g ebenfalls in Äther gelöstem Phenyl-selenbromid tropfenweise versetzt. Beim Zutropfen verschwindet die braunrote Farbe sofort, und nach einiger Zeit scheidet sich aus der Lösung eine grauschwarz gefärbte Flüssigkeit ab. Wenn sich die zufließende Phenyl-selenbromid-Lösung nicht mehr entfärbt (das ist bereits nach Hinzufügen von $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ der ber. Menge der Fall), wird das Reaktionsgemisch noch $\frac{1}{4}$ Stde. zum lebhaften Sieden erhitzt, dann abgekühlt und mit Eiswasser und Salzsäure zersetzt. Der wäßr. Anteil wird nochmals ausgeäthert, die vereinigten Ätherauszüge werden mit Natriumsulfat getrocknet. Bei der Vakuumdestillation geht 4-Methyl-diphenyl-selenid¹²⁾ als rotgelbes Öl vom Sdp.₁₄ 186° über.

4-Methyl-diphenyl-selenid-dichlorid, (C₆H₄CH₃)C₆H₅.SeCl₂.

Es entsteht beim Einleiten von Chlor in die Lösung von 4-Methyl-diphenyl-selenid in Chloroform. Aus Chloroform farblose Krystalle vom Schmp. 126—127°.

0.1298, 0.1739 g Sbst.: 0.1156, 0.1577 g AgCl.

C₁₃H₁₂Cl₂Se. Ber. Cl 22.3. Gef. Cl 22.0, 22.4.

4-Methyl-diphenyl-selenid-dibromid, (C₆H₄.CH₃)C₆H₅.SeBr₂.

4-Methyl-diphenyl-selenid wird in Chloroform gelöst und unter Kühlung mit der ber. Menge Brom versetzt. Durch vorsichtigen Zusatz von Petroläther wird das 4-Methyl-diphenyl-selenid-dibromid gefällt, das aus Chloroform-Petroläther orangefarbene Krystalle vom Schmp. 137—138°¹³⁾ bildet.

0.1563, 0.2174 g Sbst.: 0.1439, 0.2006 g AgBr.

C₁₃H₁₂Br₂Se. Ber. Br 39.3. Gef. Br 39.2, 39.3.

Phenyl-4-biphenyl-selenid, C₆H₅.Se.C₆H₄.C₆H₅.

Da die Darstellung von Phenyl-4-biphenyl-selenid aus Phenyl-magnesiumbromid und 4-Biphenyl-selenbromid wie auch aus 4-Biphenyl-magnesium-

¹¹⁾ s. S. 711.

¹²⁾ Gaithwaite u. Mitarbb. erhielten aus 4-Methyl-diphenyl-sulfon und Selen und Leicester u. Bergström aus 4-Methyl-triphenyl-selenoniumchlorid die gleiche Verbindung. (Journ. chem. Soc. London 1928, 2284, und Journ. Amer. chem. Soc. 53, 4428 [1932].)

¹³⁾ Nach Gaithwaite u. Mitarbb. schmilzt 4-Methyl-diphenyl-selenid-dibromid bei 149—150°, nach Leicester u. Bergström bei 128—129° (s. Ann. 12).

bromid und Phenyl-selenbromid nicht gelang, mußte der Umweg über 4-Biphenyl-diphenyl-selenoniumchlorid eingeschlagen werden, das sich in der Hitze in Chlorbenzol und das gesuchte Phenyl-4-biphenyl-selenid spaltet.

4-Biphenyl-diphenyl-selenoniumchlorid wird in Gegenwart von Aluminiumchlorid aus Biphenyl und Diphenyl-selenid-dichlorid erhalten.

Um Diphenyl-selenid-dichlorid darzustellen, wird Diphenyl-selenid durch Auflösen in konz. Salpetersäure in das Selenoxyd übergeführt, aus dem das Dichlorid beim Zugeben von konz. Salzsäure entsteht. Das ausgefallene Diphenyl-selenid-dichlorid wird mit wenig Wasser gewaschen, kurze Zeit über Natriumhydroxyd getrocknet und nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Chloroform zur Friedel-Craftsschen Synthese verwendet.

Die Lösung von $\frac{1}{10}$ Mol Diphenyl-selenid-dichlorid in 150 ccm Schwefelkohlenstoff wird mit 15 g Aluminiumchlorid versetzt; in das Gemisch werden 24 g Biphenyl (das $1\frac{1}{2}$ -fache d. Th.) in kleinen Portionen eingetragen. Erst nach dem Abklingen der ziemlich heftigen Chlorwasserstoff-Entwicklung, die nach jedem Biphenyl-Zusatz erfolgt, wird die nächste Portion hinzugefügt. Nachdem das gesamte Biphenyl eingetragen ist, bleibt die Mischung unter häufigem Umschütteln noch 3 Stdn. in Eiswasser stehen. Dann wird das Reaktionsprodukt mit Eiswasser und Salzsäure zersetzt und so lange mit Wasserdampf behandelt, bis der Schwefelkohlenstoff und das überschüss. Biphenyl übergetrieben sind. Nun nimmt man das gebildete 4-Biphenyl-diphenyl-selenoniumchlorid in Chloroform auf, trocknet mit Calciumchlorid und engt auf dem Wasserbad stark ein. Beim Versetzen der Lösung mit absol. Äther scheidet sich das Selenoniumchlorid als zäher, gelber Sirup ab, der durch Anreiben mit mehrmals erneuertem absol. Äther erstarrt, an der Luft jedoch unter Wasseraufnahme rasch wieder zu der honigartigen Masse zerfließt.

Durch Auflösen in Äthylenchlorid und Ausfällen mit Petroläther werden kleine, weiße Würfel erhalten, die bei 130—135° (Zers.) schmelzen.

Obwohl ein nochmaliges Umkrystallisieren keine Änderung des Schmelzpunktes mehr bringt, ist, wie die Verbrennung zeigt, das Produkt nicht rein. Wahrscheinlich hat es bereits beim Einwiegen wieder Wasser angezogen, da der Kohlenstoffwert zu niedrig, der Wasserstoffwert dagegen zu hoch gefunden wird.

0.0230 g Sbst.: 0.0561 g CO₂, 0.0100 g H₂O.

C₂₂H₁₉ClSe. Ber. C 68.3, H 4.5. Gef. C 66.5, H 4.9.

Das 4-Biphenyl-diphenyl-selenoniumchlorid wird ohne weitere Reinigung in einem Fraktionierkolben erhitzt; bei 130° tritt die Spaltung ein in Chlorbenzol, das abdestilliert wird, und in Phenyl-4-biphenyl-selenid, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol in farblosen Blättchen vom Schmp. 66—67° anfällt.

0.0320, 0.0307 g Sbst.: 0.0817, 0.0784 g CO₂, 0.0135, 0.0125 g H₂O.

C₁₈H₁₄Se. Ber. C 69.8, H 4.6. Gef. C 69.6, 69.6, H 4.7, 4.6.

Phenyl-4-biphenyl-selenid-dichlorid, (C₁₂H₉)C₆H₅SeCl₂.

Aus Chloroform fast farblose Krystalle vom Schmp. 201°.

0.1896, 0.2423 g Sbst.: 0.1451, 0.1829 g AgCl.

C₁₈H₁₄Cl₂Se. Ber. Cl 18.6. Gef. Cl 18.9, 18.7.

Phenyl-4-biphenyl-selenid-dibromid, $(C_{12}H_9)C_6H_5SeBr_2$.

Wird die Lösung von Phenyl-4-biphenyl-selenid in Chloroform mit der ber. Menge Brom versetzt, so scheiden sich nach $\frac{1}{2}$ Stde. rote Krystalle von Phenyl-4-biphenyl-selenid-dibromid ab, die nach dem Umlösen aus Chloroform-Petroläther bei 161—162° schmelzen.

0.2762, 0.2258 g Sbst.: 0.2208, 0.1843 g AgBr.

$C_{18}H_{14}Br_2Se$. Ber. Br 34.1. Gef. Br 34.0, 34.1.

Phenyl-4-biphenyl-selen-oxyd, $(C_{12}H_9)C_6H_5SeO$.

Phenyl-4-biphenyl-selenid-dichlorid oder -dibromid wird mit 2-n. Soda verseift und das entstandene Phenyl-4-biphenyl-selenoxyd aus wäbr. Alkohol umkrystallisiert. Farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 134—135°.

0.0415, 0.0484 g Sbst.: 0.1003, 0.1175 g CO_2 , 0.0158, 0.0181 g H_2O .

$C_{18}H_{14}OSe$. Ber. C 66.4, H 4.3. Gef. C 65.9, 66.2, H 4.3, 4.2.

2,4'-Dimethyl-diphenyl-selenid, $(o)CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Se \cdot C_6H_4 \cdot CH_3(p)$.

2,4'-Dimethyl-diphenyl-selenid wird in der bei der Darst. von 4-Methyl-diphenyl-selenid beschriebenen Weise aus *p*-Tolyl-magnesiumbromid und *o*-Tolyl-selenbromid erhalten, das aus *o*-Tolyl-selencyanid gewonnen wird.

Bei der Darst. von *o*-Tolyl-selencyanid entsteht stets auch Di-[*o*-tolyl]-selenid, das durch Vakuumdestillation nicht abgetrennt werden kann. Die Reinigung gelingt aber glatt, wenn man den Umweg über das Natriumsalz der *o*-Tolyl-seleninsäure und das Di-[*o*-tolyl]-selen-oxyd einschlägt.

Beim Versetzen einer alkohol. Lösung von *o*-Tolyl-selencyanid und Di-[*o*-tolyl]-selenid fällt mit Selenid verunreinigtes Diselenid als rotes Öl aus. Behandelt man die Lösung dieses Öls in Chloroform mit überschüss. Brom, dann entsteht aus Di-[*o*-tolyl]-diselenid das Tribromid $[(C_6H_4 \cdot CH_3)_2SeBr_3]$, während Di-[*o*-tolyl]-selenid zum Dibromid $[(C_6H_4 \cdot CH_3)_2SeBr_2]$, umgesetzt wird. Das Gemisch wird abgesaugt und mit 4-n. Sodalösung verseift. Durch Ausäthern der Sodalösung wird das aus dem Dibromid entstandene Di-[*o*-tolyl]-selenoxyd $[(C_6H_4 \cdot CH_3)_2SeO]$, entfernt; in der wäbr. Lösung bleibt das Natriumsalz der *o*-Tolyl-seleninsäure $[(C_6H_4 \cdot CH_3)SeOONa]$, die sich beim Verseifen des Tribromids gebildet hat, zurück. Die beim Ansäuern der ausgeätherten Lösung ausgefallene *o*-Tolyl-seleninsäure wird aus Wasser umkrystallisiert und durch Verreiben mit Bromwasserstoffsäure und Aceton in nun völlig reines Di-[*o*-tolyl]-diselenid umgewandelt.

Wird die ätherische Lösung dieses Diselenids vorsichtig und unter gutem Schütteln mit der ber. Menge Brom, das ebenfalls in Äther gelöst ist, versetzt, dann erhält man eine Lösung von *o*-Tolyl-selenbromid, die ohne Isolierung des Monobromids zum Grignardieren benutzt werden kann.

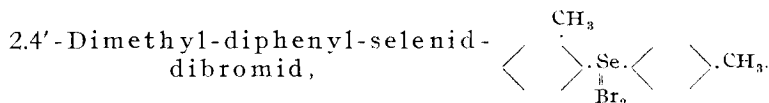
Die durch Umsetzung von *p*-Tolyl-magnesiumbromid mit diesem *o*-Tolyl-selenbromid entstandene Grignard-Verbindung wird in der üblichen Weise mit Eiswasser und Salzsäure zersetzt; das gebildete 2,4'-Dimethyl-diphenyl-selenid stellt ein gelbes Öl vom Sdp.₁₄ 196° dar, das trotz 2-maliger Vakuumdestillation, wie die zu hohen Kohlenstoff- und Wasser-

stoffwerte der Verbrennung zeigen, nicht frei von *o,o'*-Ditolyl erhalten werden konnte.

Da das Ditolyl aber bei der Darstellung der Selenid-dihalogenide nicht stört, wurde auf eine besondere Reinigung des 2,4'-Dimethyl-diphenyl-selenids auf andere Art verzichtet.

0.0204, 0.0289 g Sbst.: 0.0492, 0.0694 g CO₂, 0.0109, 0.0149 g H₂O.

C₁₄H₁₄Se. Ber. C 64.3, H 5.4. Gef. C 65.8, 65.5, H 6.0, 5.8.



Aus 2,4'-Dimethyl-diphenyl-selenid und Brom in Chloroform. Aus Chloroform zinnoberrote, derbe Krystalle vom Schmp. 171⁰.

0.2340, 0.2340 g Sbst.: 0.2089, 0.2093 g AgBr.

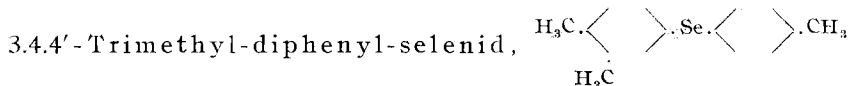
C₁₄H₁₄Br₂Se. Ber. Br 38.0. Gef. Br 38.0, 38.1.

2,4'-Dimethyl-diphenyl-selen-oxyd, CH₃.C₆H₄.Se(O).C₆H₄.CH₃.

Bei der Verseifung von 2,4'-Dimethyl-diphenyl-selenid-dibromid mit 2-n. Soda scheiden sich weiße Krystalle des Selenoxyds ab, die aus wäbr. Alkohol umgelöst werden. Das Selenoxyd schmilzt bei 136—138⁰.

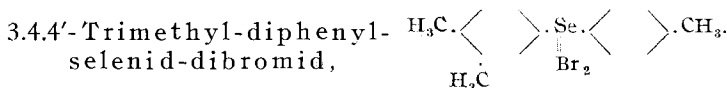
0.0382, 0.0549 g Sbst.: 0.0846, 0.1211 g CO₂, 0.0179, 0.0253 g H₂O.

C₁₄H₁₄OSe. Ber. C 60.6, H 5.1. Gef. C 60.4, 60.2, H 5.2, 5.2.



3,4,4'-Trimethyl-diphenyl-selenid wird aus 3,4-Dimethyl-phenyl-magnesiumbromid und 4-Methylphenyl-selenbromid in der bereits beschriebenen Weise dargestellt. Gelbbraunes Öl vom Sdp.₁₅ 201—203⁰.

Auch diese Verbindung kann bei der Vakuumdestillation nicht analysenrein erhalten werden; doch stört auch hier das verunreinigende 3,4,3',4'-Tetramethyl-biphenyl die Darstellung der Selenid-dihalogenide nicht.



Das Dibromid wird aus der Lösung von 3,4,4'-Trimethyl-diphenyl-selenid in Chloroform, die mit der ber. Menge Brom versetzt ist, mit Petroläther gefällt. Aus Chloroform-Petroläther orangefarbene Nadeln vom Schmp. 161—162⁰.

0.2923, 0.1802 g Sbst.: 0.2554, 0.1570 g AgBr.

C₁₅H₁₆Br₂Se. Ber. Br 36.7. Gef. Br 37.2, 37.1.

3,4,4'-Trimethyl-diphenyl-selen-oxyd, (CH₃)₂C₆H₃.Se(O).C₆H₄.CH₃.

Das aus dem 3,4,4'-Trimethyl-diphenyl-selenid-dibromid durch Verseifen mit Soda dargestellte Selenoxyd wird aus wäbr. Alkohol in farblosen, bei 69—70⁰ schmelzenden Nadeln erhalten.

0.0464, 0.0352 g Sbst.: 0.1065, 0.0802 g CO₂, 0.0223, 0.0180 g H₂O.

C₁₅H₁₆OSe. Ber. C 61.8, H 5.5. Gef. C 62.6, 62.1, H 5.4, 5.7.

4-Methylphenyl-4-biphenyl-selenid, $(p)\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Se} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(p)$.

$\frac{1}{10}$ Mol Bis-[4-methylphenyl]-selenid-dichlorid wird in 150 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und in der schon früher¹⁴⁾ näher beschriebenen Weise mit 24 g Biphenyl zu Bis-[4-methylphenyl]-4-biphenyl-selenoniumchlorid kondensiert. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung mit Eiswasser und Salzsäure zersetzt, durch Wasserdampfdestillation von dem Schwefelkohlenstoff und dem überschüssigen Biphenyl befreit und 3-mal mit Chloroform ausgeschüttelt. Nachdem die Lösung von Bis-[4-methylphenyl]-4-biphenyl-selenoniumchlorid in Chloroform mit Calciumchlorid getrocknet und dann stark eingengt worden ist, wird das Selenoniumchlorid mit absol. Äther als zäher, schwach gelber Sirup gefällt und ohne weitere Reinigung in einem Fraktionierkolben erhitzt. Bei 160° geht ein farbloses Öl über, das bei 0° erstarrt.

Da die Oxydation dieses Öls mit Chromsäure in Eisessig zu 4-Chlorbenzoesäure vom Schmp. 237° führt, ist bewiesen, daß Bis-[4-methylphenyl]-4-biphenyl-selenoniumchlorid beim Erhitzen *p*-Chlor-toluol abspaltet.

Nach dem Erkalten krystallisiert man den Rückstand aus Petroläther oder Methanol um und erhält das 4-Methylphenyl-4-biphenyl-selenid in farblosen Nadeln vom Schmp. 98—99°.

0.0338, 0.0323 g Sbst.: 0.0873, 0.0839 g CO₂, 0.0151, 0.0145 g H₂O.

C₁₉H₁₆Se. Ber. C 70.5, H 5.0. Gef. C 70.4, 70.8, H 5.0, 5.0.

4-Methylphenyl-4-biphenyl-selenid-dibromid,
(C₁₂H₉)(C₆H₄CH₃)SeBr₂.

Durch Bromieren von 4-Methylphenyl-4-biphenyl-selenid in Chloroform; aus Chloroform-Petroläther rotgelbe Krystalle vom Schmp. 146—148°.

0.2196, 0.2593 g Sbst.: 0.1724, 0.2034 g AgBr.

C₁₉H₁₆Br₂Se. Ber. Br 33.1. Gef. Br 33.4, 33.4.

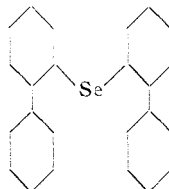
4-Methylphenyl-4-biphenyl-selenoxyd, (C₁₂H₉)(C₆H₄·CH₃)SeO.

Das Selenoxyd wird durch Verseifen des 4-Methylphenyl-4-biphenyl-selenid-dibromids mit 2-*n*. Soda erhalten. Feine, weiße Blättchen vom Schmp. 137—138°.

0.0383, 0.0314 g Sbst.: 0.0939, 0.0772 g CO₂, 0.0158, 0.0130 g H₂O.

C₁₉H₁₆OSe. Ber. C 67.2, H 4.8. Gef. C 66.9, 67.0, H 4.6, 4.6.

2.2'-Di-biphenyl-selenid,



Das zur Darst. von 2.2'-Di-biphenyl-selenid benötigte 2-Amino-biphenyl wurde durch Reduktion von Nitrobiphenyl¹⁵⁾ mit Natriumhydrosulfid¹⁶⁾ hergestellt.

¹⁴⁾ Siehe die Darstellung von Phenyl-4-biphenyl-selenid.

¹⁵⁾ Hübner, A. **209**, 340 [1881]; Fortinski, C. **1912** II, 1921.

¹⁶⁾ K. Brand, Journ. prakt. Chem. [2] **74**, 469 [1906].

2-Amino-biphenyl-hydrochlorid, das in heißem Wasser gut löslich ist, wird mit der ber. Menge Natriumnitrit diazotiert; die Diazoniumlösung wird dann so lange mit Natriumbicarbonat behandelt, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt, und in folgender Weise mit Kaliumselenid umgesetzt:

Etwas mehr als die ber. Menge Kaliumselenid wird rasch in Wasser gelöst, das mit Äther überschichtet ist, um den Luftzutritt möglichst zu verhindern. Die so hergestellte, etwa 20-proz. Lösung von Kaliumselenid wird durch einen Tropftrichter, dessen Ablaufrohr in die Flüssigkeit eintaucht, in die Diazoniumsalzlösung einfließen gelassen. Die Umsetzung wird bei 0° bis -5° und unter kräftigem Rühren vorgenommen.

Nach Beendigung der sofort lebhaft einsetzenden Stickstoff-Entwicklung hat sich eine halb feste, hellrote Masse abgeschieden, die aus mit 2.2'-Di-biphenyl-diselenid verunreinigtem 2.2'-Di-biphenyl-selenid besteht. Beim Verreiben mit wenig kaltem Aceton geht das Diselenid in Lösung; das zurückbleibende, nunmehr feste Selenid stellt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig oder Methanol weiße Blättchen vom Schmp. 128—129° dar.

0.0402, 0.0337 g Sbst.: 0.1098, 0.0920 g CO₂, 0.0172, 0.0145 g H₂O.

C₂₄H₁₈Se. Ber. C 74.7, H 4.7. Gef. C 74.5, 74.4, H 4.8, 4.8.

2.2'-Di-biphenyl-selenid-dichlorid.

Durch Chlorieren von 2.2'-Di-biphenyl-selenid in Chloroform und Umkrystallisieren aus Chloroform-Petroläther; farbloses Pulver vom Schmp. 143—144°.

0.0345, 0.0286 g Sbst.: 0.0800, 0.0663 g CO₂, 0.0121, 0.0106 g H₂O.

C₂₄H₁₈Cl₂Se. Ber. C 63.1, H 4.0. Gef. C 63.2, 63.2, H 3.9, 4.1.

2.2'-Di-biphenyl-selenid-dibromid.

Aus 2.2'-Di-biphenyl-selenid und Brom in Chloroform; nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform rote Blättchen vom Schmp. 124—125°.

0.0362, 0.0427 g Sbst.: 0.0704, 0.0822 g CO₂, 0.0113, 0.0135 g H₂O.

C₂₄H₁₈Br₂Se. Ber. C 52.8, H 3.3. Gef. C 53.0, 52.5, H 3.5, 3.5.

2.2'-Di-biphenyl-selen-oxyd.

Zur Darst. von 2.2'-Di-biphenyl-selen-oxyd dürfen das Dibromid und das Dichlorid nur mit verdünnter Sodalösung vorsichtig erwärmt werden, weil beim Behandeln mit konzentrierter, mit wäbr. oder alkohol. Kalilauge keine Verseifung zum Selenoxyd, sondern eine Abspaltung des Halogens unter Rückbildung des 2.2'-Di-biphenyl-selenids erfolgt. Weiße Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 142°.

0.0314, 0.0284 g Sbst.: 0.0827, 0.0748 g CO₂, 0.0130, 0.0117 g H₂O.

C₂₄H₁₈OSe. Ber. C 71.8, H 4.5. Gef. C 71.8, 71.8, H 4.6, 4.6.

2.2'-Di-biphenyl-selenid-dijodid.

Das Dijodid entsteht beim Verreiben von 2.2'-Di-biphenyl-selenoxyd mit Jodwasserstoffsäure. Nach 1/2 Stde. wird das entstandene 2.2'-Di-biphenyl-selenid-dijodid abgesaugt, mit jodhaltigem Eisessig, dann mit

wenig Äther gewaschen und mit über Phosphorpentoxyd getrockneter Luft trocken gesaugt. Da keine Möglichkeit gefunden wurde, das 2.2'-Di-biphenylselenid-dijodid ohne Zersetzung zu reinigen, mußte das erhaltene dunkelbraune Pulver vom Schmp. 104—106° analysiert werden.

0.1032 g Sbst.: 0.0741 g AgJ.

$C_{24}H_{18}J_2Se$. Ber. J 39.7. Gef. J 38.8.

4.4'-Di-biphenyl-selenid, .Se.

Die Darst. des 4-Amino-biphenyl-hydrochlorids¹⁷⁾, das auch in heißem Wasser schwer löslich ist, gelingt am besten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkohol. Lösung des Amins; die abgeschiedene, weiße Krystallmasse kann nach dem Trocknen ohne weitere Reinigung zum Diazotieren verwendet werden.

$\frac{3}{10}$ Mol 4-Amino-biphenyl-hydrochlorid werden mit einer Mischung von 60 ccm konz. Salzsäure und 250 g Eis versetzt und unter starkem Rühren mit 24 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser diazotiert. Die Lösung wird von dem nicht umgesetzten salzsauren Amin abfiltriert und dann, wie bei der Darst. von 2.2'-Di-biphenyl-selenid beschrieben, mit Kaliumselenid umgesetzt.

Nach dem Aufhören der sofort lebhaft einsetzenden Stickstoff-Entwicklung wird das entstandene Gemisch von 4.4'-Di-biphenyl-selenid und 4.4'-Di-biphenyl-diselenid abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Da eine Trennung der beiden Verbindungen durch fraktionierte Krystallisation nicht zu erreichen ist, wird das 4.4'-Di-biphenyl-diselenid durch Erhitzen auf 250° in Selenid und freies Selen gespalten. Das 4.4'-Di-biphenyl-selenid wird in heißem Alkohol gelöst, vom Selen abfiltriert und aus Aceton oder Alkohol umkrystallisiert. Schwach gelbe Krystalle vom Schmp. 151—152°.

0.0224, 0.0414 g Sbst.: 0.0617, 0.1126 g CO_2 , 0.0088, 0.0171 g H_2O .

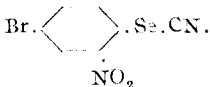
$C_{24}H_{18}Se$. Ber. C 74.7, H 4.7. Gef. C 75.1, 74.2, H 4.4, 4.6.

4.4'-Di-biphenyl-selenid-dibromid, $(C_{12}H_9)_2SeBr_2$.

Die Lösung des 4.4'-Di-biphenyl-selenids in Chloroform wird mit der ber. Menge Brom versetzt; nach 1-stdg. Stehenlassen in Kältemischung haben sich schmutzig rote Krystalle von 4.4'-Di-biphenyl-selenid-dibromid abgeschieden, die aus Chloroform umgelöst werden. Rotbraune Blättchen vom Schmp. 203—205°.

0.2333, 0.3191 g Sbst.: 0.1590, 0.2175 g AgBr.

$C_{24}H_{18}Br_2Se$. Ber. Br 29.3. Gef. Br 29.0, 29.0.

2-Nitro-4-brom-phenyl-selencyanid, .Se.CN.

Das zur Darst. des 2-Nitro-4-brom-phenyl-selencyanids benötigte Amin wird nach Fuchs¹⁸⁾ durch Bromieren von 2-Nitranilin in Eisessig in guter Ausbeute erhalten.

¹⁷⁾ Darstellung von Amino-biphenyl s. Ann. 15 u. 16.

¹⁸⁾ Monatsh. Chem. **36**, 113 [1930].

2-Nitro-4-brom-anilin wird in heißer konz. Salzsäure gelöst und nach dem Abkühlen auf -10° , wobei ein Teil des Salzes wieder ausgeschieden wird, unter starkem Rühren mit der ber. Menge Natriumnitrit diazotiert¹⁹⁾. Nachdem die Säure mit festem Natriumacetat abgestumpft worden ist, bis Kongopapier nicht mehr gebläut wird, läßt man unter gutem Rühren die 20-proz. wäbr. Lösung der ber. Menge Kaliumselenocyanid mit eingetauchtem Tropftrichter in die Diazoniumsalzlösung einfließen.

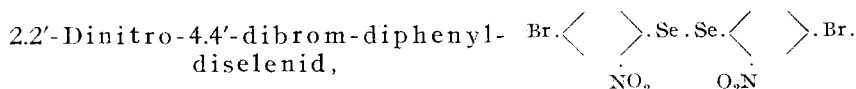
Das 2-Nitro-4-brom-phenyl-selenocyanid scheidet sich sofort ab; nach dem Aufhören der Stickstoff-Entwicklung wird der feine, gelbe Niederschlag abgesaugt und aus Petroläther umkrystallisiert. Gelbe Blättchen vom Schmp. 141° .

Die Diazotierung in konz. Salzsäure liefert in diesem Falle bessere Ausbeuten als das von Schoutissen²⁰⁾ zur „Diazotierung von schwach basischen Aminen“ angegebene Verfahren.

0.0635, 0.0435 g Sbst.: 0.0637, 0.0440 g CO_2 , 0.0047, 0.0033 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{BrSe}$. Ber. C 27.4, H 1.0. Gef. C 27.4, 27.6, H 0.8, 0.9.

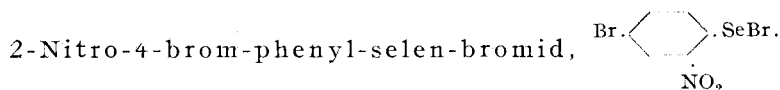
Beim Versetzen der alkohol. Lösung des 2-Nitro-4-brom-phenyl-selenocyanids mit Kalilauge entsteht das intensiv violette Alkalisalz der Selenensäure.



2-Nitro-4-brom-phenyl-selenocyanid wird in wenig Alkohol gelöst und unter Kühlung mit der ber. Menge Natriumäthylat versetzt. Das Diselenid fällt sofort als schmutzig gelber, feiner Niederschlag aus, der aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert werden kann. Dunkelgelbe Krystalle vom Schmp. 178° .

0.0804, 0.0529 g Sbst.: 0.0753, 0.0496 g CO_2 , 0.0075, 0.0049 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_2\text{Se}_2$. Ber. C 25.7, H 1.1. Gef. C 25.5, 25.6, H 1.0, 1.0.



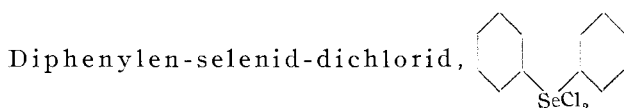
Aus 2.2'-Dinitro-4.4'-dibrom-diphenyl-diselenid und Brom in Chloroform. Ein Überschuß von Brom stört hier nicht, da ebenso wie bei dem 2-Nitrophenyl-selenbromid ein Tribromid nicht mehr entsteht. Aus Chloroform tiefrote Nadeln vom Schmp. 116° .

0.0832, 0.0882 g Sbst.: 0.0626, 0.0657 g CO_2 , 0.0055, 0.0062 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NBr}_2\text{Se}$. Ber. C 20.0, H 0.8. Gef. C 20.5, 20.3, H 0.7, 0.8.

¹⁹⁾ Da das 2-Nitro-4-brom-anilin-hydrochlorid beim Zusatz von Wasser sofort vollkommen hydrolysiert wird, ist das Ende der Diazotierung sehr leicht durch Verdünnen einer Probe des Reaktionsproduktes mit Wasser zu erkennen. Ist die Umsetzung beendet, so bleibt die Lösung klar und hellgelb; im anderen Falle scheidet sich das in Wasser schwer lösliche 2-Nitro-4-brom-anilin aus, und die Farbe wird dunkler.

²⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4531 [1934].



Wird in die Lösung von Diphenylen-selenid²¹⁾ in Chloroform Chlor eingeleitet, so fällt nach kurzer Zeit ein intensiv gelber Niederschlag von Diphenylen-selenid-dichlorid aus. Aus Eisessig gelbe Krystalle vom Schmp. 136—137°.

0.2210, 0.1753 g Sbst.: 0.2129, 0.1667 g AgCl.

$C_{12}H_8Cl_2Se$. Ber. Cl 23.5. Gef. Cl 23.8, 23.5.

Die Verbindung ist, wie der Mischschmelzpunkt ergeben hat, identisch mit dem Dichlorid, das unter Chlorwasserstoff-Abspaltung aus 2-Biphenyl-selen-trichlorid entsteht²²⁾.

Diphenylen-selenid-dibromid.

Diphenylen-selenid wird in Chloroform gelöst und mit der ber. Menge Brom versetzt. In einer Kältemischung scheidet sich bald das Diphenylen-selenid-dibromid in roten Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform bei 129° schmelzen²³⁾.

0.2073, 0.1974 g Sbst.: 0.1984, 0.1893 g AgBr.

$C_{12}H_8Br_2Se$. Ber. Br 40.9. Gef. Br 40.7, 40.8.

Diphenylen-selen-oxyd.

Durch vorsichtiges Verseifen von Diphenylen-selenid-dichlorid oder -dibromid mit verd. Sodalösung entsteht das entspr. Oxyd als farblose, honigartige Masse, die nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad krystallisiert. Nach dem Umlösen aus wäbr. Alkohol stellt das Diphenylen-selen-oxyd farblose Nadeln vom Schmp. 219—221° dar²⁴⁾.

0.0326, 0.0340 g Sbst.: 0.0696, 0.0723 g CO_2 , 0.0095, 0.0100 g H_2O .

$C_{12}H_8OSe$. Ber. C 58.2, H 3.3. Gef. C 58.2, 58.0, H 3.3, 3.3.

Verhalten der rein aromatischen Selenid-dihalogenide bei erhöhter Temperatur.

Die Selenid-dihalogenide werden im Ölbad etwa 10—20° über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt und nach dem Aufhören der meist sehr heftigen Halogenwasserstoff-Entwicklung aufgearbeitet.

Äthyl-phenyl-selenid-dibromid.

Die Darstellung des benötigten Äthyl-phenyl-selenids gelingt nach den Angaben von Behaghel und Seibert²⁵⁾ aus Äthyl-magnesiumbromid und

²¹⁾ Behaghel u. Hofmann, B. **72**, 587 [1939]. ²²⁾ s. ebenda.

²³⁾ Courtot u. Motamedi, Compt. rend. Acad. Sciences **199**, 531 [1934], geben für die gleiche Verbindung einen Schmp. von 121.5° an.

²⁴⁾ Nach Courtot u. Motamedi schmilzt Diphenylen-selenoxyd bei 215—216°.

²⁵⁾ B. **66**, 716 [1933].

Phenyl-selenbromid wesentlich einfacher und mit besserer Ausbeute als auf die von Taboury²⁶⁾ angegebene Weise. Beim Bromieren des Selenids in Chloroform entsteht das Dibromid in orangeroten Spießeln, die bei 84° schmelzen.

Äthyl-phenyl-selenid-dibromid wird beim Erhitzen im Stickstoffstrom auf 120° in Phenyl-selenbromid und Äthylbromid gespalten; Phenyl-selenbromid wird zurückgewogen, während das entweichende Äthylbromid in Alkohol. Kalilauge aufgefangen und als Silberbromid bestimmt wird. Damit werden die Angaben von Gaithwaite und Mitarbeitern²⁷⁾ bestätigt.

0.2727 g Sbst.: 0.1459 g AgBr, 0.1871 g C₆H₅SeBr.

C₆H₅SeBr. Ber. 0.1866 g. Gef. 0.1871 g.

C₂H₅Br. „ 0.0861 g. „ 0.0847 g.

2-Nitro-diphenyl-selenid-dibromid.

Die nach dem Erkalten der Schmelze zurückbleibende schmutzig gelb gefärbte schmierige Masse erstarrt beim Anreiben mit wenig Methanol. Durch 2-maliges Umlösen aus wäßr. Methanol werden hellgelbe Nadeln vom Schmp. 120—121° erhalten; das entstandene 2-Nitro-4-brom-diphenyl-selenid ist nicht so tief gelb wie das 2-Nitro-diphenyl-selenid.

0.0574 g Sbst.: 0.0843 g CO₂, 0.0096 g H₂O. — 0.0580 g Sbst.: 0.0868 g CO₂, 0.0122 g H₂O.

C₁₂H₈O₂NBrSe. Ber. C 40.3, H 2.3. Gef. C 40.0, 40.8, H 2.9, 2.4.

4-Methyl-diphenyl-selenid-dibromid.

Nach dem Abkühlen der Schmelze hinterbleibt eine nur teilweise feste Masse, aus der durch Umlösen aus wäßr. Aceton ein einfach kernbromiertes 4-Methyl-diphenyl-selenid in farblosen Krystallen vom Schmp. 64—65° erhalten werden kann.

0.0532, 0.0455 g Sbst.: 0.0939, 0.0804 g CO₂, 0.0166, 0.0144 g H₂O.

C₁₃H₁₁BrSe. Ber. C 47.8, H 3.4. Gef. C 48.1, 48.2, H 3.5, 3.5.

Phenyl-4-biphenyl-selenid-dibromid.

Der Rückstand erstarrt beim Anreiben mit wenig Aceton und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Methanol weiße Blättchen vom Schmp. 119°. — Die Verbrennung bestätigt, daß ein einfach kernbromiertes Phenyl-4-biphenyl-selenid entstanden ist.

0.0503, 0.0448 g Sbst.: 0.1027, 0.0913 g CO₂, 0.0156, 0.0124 g H₂O.

C₁₈H₁₃BrSe. Ber. C 55.6, H 3.4. Gef. C 55.7, 55.6, H 3.5, 3.1.

2,4'-Dimethyl-diphenyl-selenid-dibromid.

Aus dem Rückstand der thermischen Zersetzung von 2,4'-Dimethyl-diphenyl-selenid-dibromid werden durch mehrfaches Anreiben mit wenig

²⁶⁾ Ann. Chim. Phys. [8] **15**, 5 [1908].

²⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **1928**, 2284.

Aceton und anschließendes Umkrystallisieren aus wäbr. Aceton weiße Krystalle eines einfach kernbromierten 2,4'-Dimethyl-diphenyl-selenids vom Schmp. 86—88° erhalten.

0.0479, 0.0490 g Sbst.: 0.0861, 0.0894 g CO₂, 0.0171, 0.0177 g H₂O.

C₁₄H₁₃BrSe. Ber. C 49.4, H 3.9. Gef. C 49.0, 49.8, H 4.0, 4.0.

3.4,4'-Trimethyl-diphenyl-selenid-dibromid.

Die thermische Zersetzung des Dibromids führt zu einem einfach kernbromierten 3,4,4'-Trimethyl-diphenyl-selenid. Aus wäbr. Methanol weiße Krystalle vom Schmp. 76—78°.

0.0377, 0.0410 g Sbst.: 0.0700, 0.0770 g CO₂, 0.0146, 0.0164 g H₂O.

C₁₅H₁₅BrSe. Ber. C 50.8, H 4.3. Gef. C 50.6, 51.2, H 4.3, 4.5.

4-Methylphenyl-4-biphenyl-selenid-dibromid.

Aus der Schmelze von 4-Methylphenyl-4-biphenyl-selenid-dibromid wurde ein einfach kernbromiertes 4-Methylphenyl-4-biphenyl-selenid isoliert. Aus wäbr. Alkohol weiße Blättchen vom Schmp. 79—80°.

0.0347, 0.0376 g Sbst.: 0.0722, 0.0780 g CO₂, 0.0124, 0.0128 g H₂O.

C₁₉H₁₉BrSe. Ber. C 56.7, H 3.8. Gef. C 56.7, 56.6, H 4.0, 3.8.

4,4'-Di-biphenyl-selenid-dibromid.

Es entsteht ein einfach kernbromiertes 4,4'-Di-biphenyl-selenid, das aus wäbr. Aceton umkrystallisiert wird; weiße Blättchen vom Schmp. 161°.

0.0459, 0.0424 g Sbst.: 0.1051, 0.0972 g CO₂, 0.0145, 0.0132 g H₂O.

C₂₄H₁₈BrSe. Ber. C 62.0, H 3.7. Gef. C 62.4, 62.5, H 3.5, 3.5.

Diphenylen-selenid-dichlorid.

Wird dieses über seinen Schmp. erhitzt, so entfärbt sich die Schmelze unter HCl-Entwicklung. Es entsteht 3-Chlor-diphenylen-selenid, das jedoch nicht fest zu erhalten ist. Es kann aber in das gut krystallisierte 3-Chlor-diphenylen-selenid-dibromid²⁸⁾ vom Schmp. 130—131° übergeführt werden.

Diphenylen-selenid-dibromid.

Die thermische Zersetzung führt zu dem gleichen kernbromierten Diphenylen-selenid vom Schmp. 95°, das beim Erhitzen des 2-Biphenyl-selenid-tribromids entsteht²⁹⁾.

²⁸⁾ Behaghel u. Hofmann, B. 72, 588 [1939].

²⁹⁾ Behaghel u. Hofmann, B. 72, 589 [1939].