

62. Heinrich Rheinboldt und Ernesto Giesbrecht: Unsymmetrische Diselenide

[Aus dem Chemischen Institut der Philosophischen Fakultät der Universität São Paulo, Brasilien]

(Eingegangen am 17. Dezember 1951)

Es wird die Darstellung von 21 Vertretern der bisher unbekanntenen Klasse unsymmetrischer Diselenide beschrieben. Ihr thermisches Verhalten sowie das Verhalten bei Oxydation und alkalischer Hydrolyse werden untersucht.

Im Gegensatz zu den zahlreichen bekannten unsymmetrischen Disulfiden, die nach verschiedenen Methoden erhältlich sind¹⁾, und den gemischten unsymmetrischen Verbindungen $R \cdot Se \cdot S \cdot R'$ („Selenenyl-thiolate“²⁾) scheinen unsymmetrische Diselenide, $R \cdot Se \cdot Se \cdot R'$, bisher nicht bekannt zu sein. Wir haben eine Anzahl dieser Verbindungen dargestellt, die einerseits *o*-Nitrophenylgruppen oder den Anthrachinonyl-(2)-Rest, andererseits Phenyl-, α -Naphthyl- oder Benzylgruppe enthalten. Diese Diselenide können durch Umsetzung von Selenhalogeniden, $ArSeX$, mit Selenomercaptanen oder deren Metall-Derivaten (Vers. 4 b,c) in inerten Lösungsmitteln erhalten werden und bilden sich mitunter schon beim Verreiben dieser Stoffe. Wie die Selenbromide und -chloride (Vers. 3 c) reagieren die entsprechenden Selenenylthiocyanate, $ArSe \cdot SCN$ ³⁾ (Vers. 4 d u. 12 b), aber nicht die Selenocyanate, $ArSe \cdot SeCN$ ⁴⁾.

Die unsymmetrischen Diselenide bilden mit den entsprechenden Disulfiden und Selenenyl-thiolaten ununterbrochene Mischkristallreihen (Abbild., Vers. 2 b, 5 b, 10 b). Sie schmelzen im Bereich dieser Verbindungen und in der Mehrzahl unzersetzt, zersetzen sich jedoch wenig oberhalb ihres Schmelzpunktes; sie sind also weniger thermostabil als die symmetrischen Diselenide, aber meist unverändert jahrelang haltbar. Die beschriebenen Verbindungen sind alle gelb gefärbt, vom klaren Hellgelb bis zum satten Orange gelb; die Farben sind kräftiger als die der entsprechenden Selenenyl-thiolate und Disulfide. Alle Verbindungen zeigen, sowohl in Substanz wie in Lösung, Thermochromie-Erscheinungen.

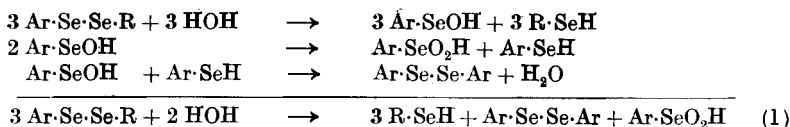
¹⁾ R. Otto u. A. Rössing, B. 19, 3132 [1886]; H. Lecher, B. 53, 584 [1920]; H. Lecher u. K. Simon, B. 54, 637 [1921], 55, 2429 [1922]; H. Lecher u. M. Wittwer, B. 55, 1479 [1922]; S. Smiles u. E. W. McClelland, Journ. chem. Soc. London 121, 86 [1922]; S. Smiles u. D. T. Gibson, ebenda 125, 180 [1924]; H. B. Footner u. S. Smiles, ebenda 127, 2887 [1925]; H. Rheinboldt u. E. Motzkus, B. 72, 666 [1939]; S. Magnusson, J. E. Christian u. G. L. Jenkins, Journ. Amer. Pharm. Assoc. 36, 257 [1947]; I. Danielsson, J. E. Christian u. G. L. Jenkins, ebenda 36, 261 [1947].

²⁾ H. Rheinboldt u. E. Giesbrecht, A. 568, 198 [1950].

³⁾ H. Rheinboldt u. M. Perrier, Bull. Soc. chim. France [5] 17, 245 [1950].

⁴⁾ H. Rheinboldt u. E. Giesbrecht, Journ. Amer. chem. Soc. 72, 866 [1950]. Selenenyl-selenocyanate geben mit Selenomercaptanen Triselenide und Diselenide entsprechend der Gleichung: $2 ArSe \cdot SeCN + 2 RSeH \rightarrow Ar \cdot Se_3 \cdot Ar + R \cdot Se_2 \cdot R + Se + HCN$. Mit Schwermetall-selenolaten reagieren sie überhaupt nicht.

Die unsymmetrischen Diselenide besitzen den Charakter von Selenenylselenolaten, indem bei der alkalischen Hydrolyse der nitrierte oder der den Anthrachinonyl-Rest enthaltende Teil des Moleküls als Selenensäure, der andere als Selenol auftritt. Dies zeigt sich bei allen Verbindungen schon durch die beim Lösen in alkoholischer Kalilauge auftretenden, für die Lösungen der Alkalisalze dieser Selenensäuren charakteristischen Färbungen. Eine quantitativ durchgeführte Hydrolyse (Vers. 1 b) läßt erkennen, daß diese folgenden Verlauf nimmt:



Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig spaltet das Molekül des Diselenids unter quantitativer Bildung der beiden Seleninsäuren (Vers. 1 c). Bei der Oxydation von 2-Nitro-diphenyldiselenid mit Perhydrol in Aceton findet ebenfalls Spaltung statt, jedoch wird nur der nicht nitrierte Teil des Moleküls quantitativ in Benzolseleninsäure verwandelt, während sich aus dem nitrierten Teile neben 2.2'-Dinitro-diphenyl-diselenid der Selenenylseleninsäureester oder das Diselenoxyd $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SeO}_2 \cdot \text{Se} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ ⁵⁾ bildet (Vers. 1 d).

Die untersuchten Verbindungen sind in der folgenden Tafel zusammengestellt; die Darstellung und die Eigenschaften der Präparate sind im Versuchsteil beschrieben.

Unsymmetrische Diselenide

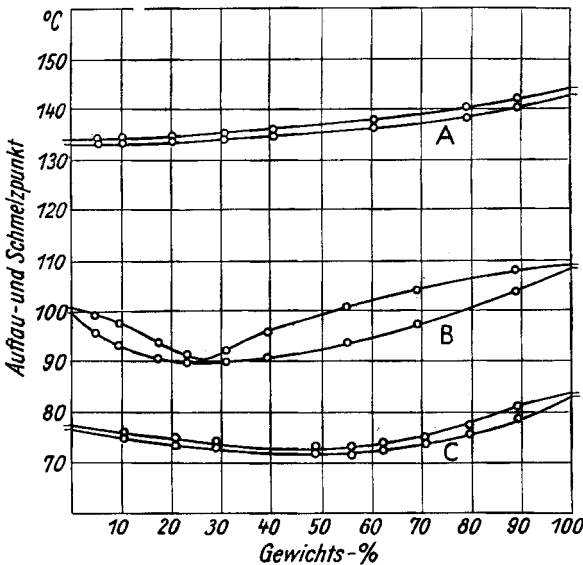
- | | |
|--|--|
| 1.) 2-Nitro-diphenyl-diselenid | 11.) [2-Nitro-4-methyl-phenyl]- α -naphthyl-diselenid |
| 2.) [2-Nitro-phenyl]- α -naphthyl-diselenid | 12.) [2-Nitro-4-methyl-phenyl]-benzyl-diselenid |
| 3.) [2-Nitro-phenyl]-benzyl-diselenid | 13.) 2-Nitro-5-methyl-diphenyl-diselenid |
| 4.) 4-Chlor-2-nitro-diphenyl-diselenid | 14.) [2-Nitro-5-methyl-phenyl]- α -naphthyl-diselenid |
| 5.) [4-Chlor-2-nitro-phenyl]- α -naphthyl-diselenid | 15.) [2-Nitro-5-methyl-phenyl]-benzyl-diselenid |
| 6.) [4-Chlor-2-nitro-phenyl]-benzyl-diselenid | 16.) 2,4-Dinitro-diphenyl-diselenid |
| 7.) 4-Brom-2-nitro-diphenyl-diselenid | 17.) [2,4-Dinitro-phenyl]- α -naphthyl-diselenid |
| 8.) [4-Brom-2-nitro-phenyl]- α -naphthyl-diselenid | 18.) [2,4-Dinitro-phenyl]-benzyl-diselenid |
| 9.) [4-Brom-2-nitro-phenyl]-benzyl-diselenid | 19.) Anthrachinonyl-(2)-phenyl-diselenid |
| 10.) 2-Nitro-4-methyl-diphenyl-diselenid | 20.) Anthrachinonyl-(2)- α -naphthyl-diselenid |
| | 21.) Anthrachinonyl-(2)-benzyl-diselenid |

Beschreibung der Versuche

Von den bei den Schmelzintervallen der Rohprodukte und den Schmelzpunkten der gereinigten Stoffe angegebenen zwei Temperaturwerten bezieht sich der an erster Stelle stehende stets auf den „Auftaupunkt“; reine Substanzen tauen und schmelzen innerhalb

⁵⁾ H. Rheinboldt u. E. Giesbrecht, A. 568, 201, 210 [1950].

eines Grades⁶⁾. Die Zustandsdiagramme fest-flüssig (Abbild.; Vers. 2b, 5b, 10b) wurden mittels der „Auftau-Schmelzmethode“ aufgenommen⁷⁾ und mittels der „Kontaktmethode“ kontrolliert⁸⁾. Die Selenbestimmungen wurden nach dem Verfahren von A. Fredga⁹⁾ ausgeführt.

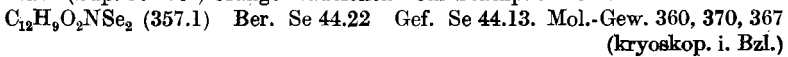


Abbild. Binäre Systeme von:

- A. [4-Chlor-2-nitro-phenyl]- α -naphthyl-diselenid + α -Naphthalin-selenenyl-4-chlor-2-nitro-thiophenolat
- B. [2-Nitro-phenyl]- α -naphthyl-diselenid + [2-Nitro-phenyl]- α -naphthyl-disulfid
- C. 2-Nitro-4-methyl-diphenyl-diselenid + 2-Nitro-4-methyl-benzol-selenenyl-phenylthiolat

1.) 2-Nitro-diphenyl-diselenid

a) Darstellung aus 2-Nitro-phenylselenbromid und Selenophenol: Gibt man zu 1.40 g *o*-Nitro-phenylselenbromid¹⁰⁾ in 10 ccm Chloroform eine Lösung von 0.78 g Selenophenol (1 : 1 Mol) in 5 ccm Chloroform, so setzt sich eine sofortige Bromwasserstoff-Entwicklung ein und das anfangs rote Gemisch färbt sich gelbstichig. Nach mehrstündg. Verweilen bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel i. Vak. verdampft. Das hinterbliebene rötliche Öl war nach 2 Stdn. vollkommen erstarrt. Das durch Verreiben mit 5-proz. Soda-Lösung und Wasser ausgewaschene Reaktionsprodukt (1.65 g = 93% d. Th.) vom Schmelzintervall 46–49° gab nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heißem Petroläther (Sdp. 50–70°) orange Nadelchen vom Schmp. 55–56°.



⁶⁾ H. Rheinboldt, B. 74, 756 [1941].

⁷⁾ H. Rheinboldt u. Mitarb., Journ. prakt. Chem. [2] 111, 242 [1925], 112, 187, 199 [1926], 113, 348 [1926].

⁸⁾ A. Kofler, Ztschr. physik. Chem. [A] 187, 363 [1940].

⁹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 121, 57 [1929].

¹⁰⁾ O. Behaghel u. H. Seibert, B. 66, 713 [1933].

Das Eutektikum der beiden symm. Diselenide schmilzt bei 59° und ihr äquimolares Gemenge ist erst bei 159.5° durchgeschmolzen. Das entsprechende unsymmetrische Disulfid schmilzt bei 49–50¹¹⁾, das Benzolselenenyl-*o*-nitro-thiophenolat bei 58.0–58.8¹²⁾ und das *o*-Nitro-benzolselenenyl-thiophenolat bei 54–55¹³⁾. Die orangefarbene Schmelze des unsymm. Diselenids kann in geschlossener Capillare bis 60° ohne Zersetzung erhitzt werden; die Schmelze erstarrt leicht und zeigt danach den unveränderten Schmelzpunkt. Kurz oberhalb von 60° färbt sie sich jedoch zunehmend tiefer, beginnt bei etwa 100° rot zu werden und gibt nunmehr beim Abkühlen eine nicht kristallisierende zähe, rote Masse. Oberhalb 100° färbt sich die Schmelze rasch dunkler und ist bei etwa 180° tief rotbraun geworden. Auch beim längeren Aufbewahren im verdunkelten Exsiccator verändert sich die Substanz langsam, indem sie sich gelblicher färbt, einen sehr unscharfen Schmelzpunkt annimmt und in den organ. Lösungsmitteln schwerer löslich wird.

Das 2-Nitro-diphenyl-diselenid ist leicht löslich in kaltem Äther, Eisessig, Äthylacetat, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und in heißem Petroläther. Durch Methanol und Äthanol wird es zersetzt unter Ausscheidung von 2.2'-Dinitrodiphenyl-diselenid. Es löst sich in kalter 10-proz. alkohol. Kalilauge mit violetter Farbe, die sich rasch vertieft. Unter vergleichbaren Bedingungen erscheint diese Färbung am schnellsten bei dem unsymm. Diselenid, langsamer bei dem Nitrobenzolselenenyl-thiophenolat und am langsamsten bei dem symm. Bis-nitrophenyl-diselenid.

b) Hydrolyse durch wäßr.-alkohol. Kalilauge: In eine Lösung von 1 g Kaliumhydroxyd in 30 ccm 50-proz. Alkohol wurden unter Durchleiten von Stickstoff 3.57 g des 2-Nitro-diphenyl-diselenids eingetragen; darauf wurde 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die anfangs violette Lösung färbte sich zunächst zunehmend tiefer, hellte sich dann jedoch wieder auf und war schließlich nur schwach gelblich gefärbt, während sich ein gelber kristalliner Stoff ausgeschieden hatte. Nach dem Abkühlen wurde das gesamte Reaktionsgemenge langsam in überschüss., eiskalte verd. Salzsäure (1:1), durch die ein Stickstoffstrom hindurchgeleitet wurde, eingegossen, wobei neben dem Auftreten eines starken Selenophenolgeruchs sich in reichlicherer Menge ein dunkelgelber Stoff A ausschied. Nach raschem Filtrieren in einer Stickstoffatmosphäre wurde das Filtrat (B) sofort mit Wasserdampf destilliert und das übergegangene Selenophenol (1.49 g, 95% d.Th.) durch Umwandlung in 2.4-Dinitro-diphenyl-diselenid, wie bei Vers. 16, identifiziert; Schmp. und Misch-Schmp. 108–109°.

Der gelbe Stoff A wurde mehrmals mit 20-proz. Soda-Lösung ausgezogen, wobei ein Teil unter Aufbrausen in Lösung ging und eine gelbe kristalline Verbindung (1.30 g, ber. 1.34 g) vom Schmelzintervall 206–211° zurückblieb, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol gelbe Nadelchen vom Schmp. 210–212° lieferte; diese wurden durch Misch-Schmelzpunkt mit einem authentischen Muster der Verbindung als 2.2'-Dinitrodiphenyl-diselenid identifiziert.

Beim schwachen Ansäuern des Soda-Auszugs mit verd. Salpetersäure fiel ein gelblicher krist. Niederschlag (0.52 g) aus, der um 180° schmolz. Ein weiterer Anteil (0.22 g) derselben Substanz wurde durch Eindampfen des Filtrats B (s. oben) bei 40° i. Vak., Ausziehen des Rückstandes mit Soda-Lösung und Ansäuern des Soda-Auszuges mit verd. Salpetersäure gewonnen. Gesamtausb. 0.74 g (ber. 0.78 g) an *o*-Nitro-benzol-seleninsäure, die durch Umkristallisieren aus schwach salpetersaurem Wasser b. Ggw. von Aktivkohle in Form farbloser Kristalle vom Schmp. und Misch-Schmp. 182–183° erhalten wurde¹⁴⁾. Die Hydrolyse des Diselenids verläuft demnach quantitativ nach Gleichung I.

c) Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig: Zu einem Gemisch von 1.80 g des 2-Nitro-diphenyl-diselenids in 15 ccm kaltem Eisessig wurde unter kräf-

¹¹⁾ I. Danielsson, J. E. Christian u. G. L. Jenkins, Journ. Amer. Pharm. Assoc. **36**, 263 [1947]; Schmp. 49–50°; H. Rheinboldt u. E. Giesbrecht, A. **568**, 204 [1950], Anm. 19.; Schmp. 48.8–49.7°; H. Lecher, B. **53**, 584 [1920], gibt als Schmp. 55° an.

¹²⁾ H. Rheinboldt u. E. Giesbrecht, A. **568**, 204 [1950].

¹³⁾ s. Fußn. ¹²⁾, S. 207.

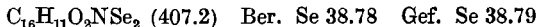
¹⁴⁾ O. Behaghel u. H. Seibert, B. **66**, 716 [1933].

tigem Umschütteln ein Überschuß von Perhydrol (3.5 g) gegeben, wobei sich unter beträchtlicher Erwärmung zunächst eine klare Lösung bildete. Dann begann sich aus dieser langsam ein gelblicher Niederschlag auszuschcheiden. Nach 6 Stdn. wurde nach häufigem Umschütteln der Bodensatz A von der Flüssigkeit B getrennt. A (1.70 g) vom Schmelzintervall 55–175° löste sich unter Aufbrausen restlos in 10-proz. Soda-Lösung und wurde durch verd. Salpetersäure wieder farblos ausgefällt. Aus dem Filtrat B wurde durch Eindampfen i. Vak. ein fester Rückstand (0.40 g) vom Schmelzintervall 55–172° und denselben Eigenschaften wie A erhalten. Für die quantitative Oxydation des Diselenids zu einem äquimolaren Gemenge der beiden Seleninsäuren berechnet sich eine Ausbeute von 2.13 g; erhalten wurden 2.10 g. Beide Anteile werden durch verd. Schwefelsäure und Kaliumjodid-Lösung quantitativ in ein Gemenge der beiden Diselenide verwandelt.

d) Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Aceton: Beim allmählichen Versetzen einer kalten Lösung des 2-Nitro-diphenyl-diselenids (3.57 g) in Aceton (30 ccm) mit überschüss. Perhydrol (7 g) setzte, vor beendeter Zugabe, eine heftige Reaktion ein, so daß die Lösung gekühlt werden mußte. Es fiel ein rötlicher Stoff aus. Nach 1stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur unter öfterem Umschütteln wurden der Niederschlag und die Lösung getrennt. Die feste Verbindung (1.22 g) schmolz bei 145–155° (Zers.) und löste sich in 10-proz. Soda-Lösung mit tiefvioletter Farbe wie ein Selenenyl-Derivat. Durch Umkristallisieren aus heißem Xylol wurden dunkelorange Nadelchen vom Schmp. 158–160° (Zers.) erhalten, die sich mit dem auf anderem Wege gewonnenen 2.2'-Dinitro-diphenyl-diselenoxyd⁵⁾ als identisch erwiesen. Durch Einengen der Aceton-Lösung auf das halbe Volumen kam eine gelbe Verbindung (0.81 g) vom Schmelzintervall 200 bis 206° zur Ausscheidung, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Benzol bei 210–212° schmolz und als 2.2'-Dinitro-diphenyl-diselenid identifiziert wurde. Das Filtrat dieses Diselenids lieferte nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. 1.72 g (91% d.Th.) Benzolseleninsäure, die in verd. Schwefelsäure durch Kaliumjodid-Lösung quantitativ in Diphenyl-diselenid übergeführt wurde.

2.) [2-Nitro-phenyl]- α -naphthyl-diselenid

a) Die Darstellung erfolgte durch Verreiben von 2-Nitro-phenylselenbromid (1.40 g) mit Seleno- α -naphthol (1.04 g). Es bildete sich unter Entwicklung von Bromwasserstoff eine rote Flüssigkeit, die nach 2 Stdn. vollkommen zu einer orangefarbenen Kristallmasse erstarrt war. Durch wiederholtes Umkristallisieren des mehrmals mit Soda-Lösung extrahierten Reaktionsproduktes (1.73 g; 85% d.Th.) vom Schmelzintervall 85 bis 90° aus heißem Petroläther (Sdp. 70–90°) wurden winzige orangestichig-gelbe Plättchen vom Schmp. 99–100° erhalten.



Nach schnellem und kurzem Erhitzen bis zur Schmelztemperatur kristallisiert die orangefarbene Schmelze beim Abkühlen zu einem Produkt von gleichem Schmelzpunkt. Bei längerem Erhitzen auf 100° kristallisiert sie nicht mehr. Oberhalb 100° beginnt sie sich rot zu färben, ist bei 180–200° tiefrot geworden und gibt beim Abkühlen eine rote, zähe Masse. Das Eutektikum der beiden symm. Diselenide schmilzt bei 82.5°, ihr äquimolares Gemenge ist bei 155° durchgeschmolzen.

Wenig löslich in Äthanol, Methanol und Äther, sonst wie bei 1.); wird von siedendem Isopropanol zersetzt. Löst sich in 10-proz. alkohol. Kalilauge mit violetter Farbe, rascher als *o*-Nitro-benzolselenenyl-thio- α -naphtholat und das symm. *o*-Nitro-phenyl-diselenid, das am langsamsten hydrolysiert.

b) Binäres System [2-Nitro-phenyl]- α -naphthyl-diselenid + [2-Nitro-phenyl]- α -naphthyl-disulfid (Abbild., Kurve B): Das unsymm. Disulfid wurde bereitet durch Verreiben von *o*-Nitro-phenyl-schwefelbromid¹⁵⁾ (2.3 g) mit α -Thio-naphthol (1.6 g). Das nach 2 Stdn. erstarrte und mit Soda-Lösung ausgewaschene Reaktionsprodukt (3.0 g; 97% d.Th.) vom Schmelzintervall 97–99° wurde durch Kristallisation aus möglichst wenig heißem, bis zur beginnenden Trübung mit siedendem Methanol

¹⁵⁾ Th. Zincke u. F. Farr, A. 391, 63 [1912].

versetztem Chloroform gereinigt; aus der Lösung schied sich das 2-Nitro-phenyl- α -naphthyl-disulfid beim langsamen Abkühlen in seidenglänzenden gelben Blättchen vom Schmp. 108–109° aus.



Die Verbindung reagiert in Dioxan, zum Unterschied von den Selenenyl-thiolaten, mit dem schwach alkal. Natriumazid-Jod-Reagens¹⁶⁾ vom p_{H} 7.8 nur äußerst schwach, mit dem auf p_{H} 4.6 gepufferten Reagens überhaupt nicht. Sie löst sich, im Gegensatz zu dem entsprechenden Diselenid, in kalter 10-proz. alkohol. Kalilauge nur sehr langsam und mit hellbrauner Farbe; in sauerstofffreier Atmosphäre tritt bei scharfer Kühlung vorübergehend eine grünliche Färbung (Sulfenat) auf, die aber bald der bräunlichen Platz macht.

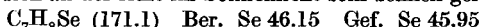
Die Gemische der Komponenten wurden durch inniges Verreiben bereitet; Auftau- und Schmelzpunkt wurden jeweils mit derselben Substanzprobe bestimmt.

Gew.-% Disulfid:	0.0	4.9	9.8	17.8	23.1	30.7	39.5	55.0	69.5	89.6	100
Auftaup. °C:	99.0	95.8	93.1	90.3	89.9	90.0	90.7	93.6	97.0	103.6	108.1
Schmp. °C:	100.0	99.2	97.8	93.5	91.0	92.0	95.7	100.8	104.1	108.1	109.0

Ununterbrochene Mischkristallreihe vom Typ III; Minimum bei 90° und 25% des Disulfids.

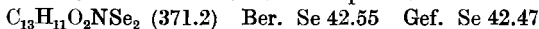
3.) [2-Nitro-phenyl]-benzyl-diselenid

a) Benzylselenomercaptan wurde durch Hydrolyse von Benzyl-selen-magnesiumchlorid dargestellt¹⁷⁾. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand zunächst in üblicher Weise i. Vak. und dann mittels einer Fraktionierkolonne von 30 cm Höhe destilliert. Sdp.₂₂ 101.5–102.5°; Ausb. 42% d. Theorie. Farblose klare, leichtbewegliche Flüssigkeit von unangenehm durchdringenden Geruch, die sich leicht zum Diselenid oxydiert und sich an der Luft im Sonnenlicht sehr schnell gelblich färbt.



Zur Bestimmung des Selengehalts der bisher nicht analysierten Verbindung nach der Methode von Fredga muß sie zunächst mit gekühlter konz. Schwefelsäure sehr vorsichtig zersetzt werden, wobei in heftiger Reaktion unter Abscheidung roten Selens Carbonisation erfolgt. Erst nach mehreren Stdn. darf man beginnen zu erhitzen, jedoch ist nach Zusatz von konz. Salpetersäure in diesem Falle langes Erhitzen erforderlich, bis sich eine klare Lösung gebildet hat.

b) Die Darstellung des [2-Nitro-phenyl]-benzyl-diselenids aus dem 2-Nitrophenyl-selenbromid und dem Benzylselenomercaptan erfolgte durch Vereinigung der Lösungen von 2.8 g des Bromids und 1.7 g Benzylselenomercaptan in 20 bzw. 5 ccm Schwefelkohlenstoff. Es trat eine heftige Reaktion unter Entbindung von Bromwasserstoff ein. Man ließ 12 Stdn. bei etwa 26° stehen, filtrierte dann von einem geringen dunklen Bodensatz ab und verdunstete die Lösung i. Vak. Es hinterließ ein rotes Öl, das im Kühlschränk nach 5 Stdn. vollkommen erstarrt war. Das mit Soda-Lösung ausgewaschene Reaktionsprodukt (3.3 g; 89% d. Th.) vom Schmelzintervall 42–44° gab nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 70–90°) glänzende, citronengelbe Kristalle vom Schmp. 56–57°. Die tieforange gefärbte Schmelze kristallisierte hellgelb zu einem Produkt von unverändertem Schmelzpunkt.



Das äquimolare Gemenge der beiden symm. Diselenide taut bei 43.5° auf und ist bei 160.8° durchgeschmolzen. Das [o-Nitro-benzolselenenyl]-phenylmethanthiola²⁾ schmilzt bei 53.8–54.6°, das entsprechende unsymm. Disulfid nach Footner und Smiles¹⁾ bei 54°; die Löslichkeit ist analog 1.). Wird von kochendem Methanol und Äthanol teilweise unter Ausfallen von 2,2'-Dinitro-diphenyl-diselenid zersetzt. Die hellgelbe 5-proz. Xylol-Lösung färbt sich beim Siedepunkt gelborange; beim Abkühlen kehrt die ursprüngliche Farbe zurück. Löst sich in kalter alkohol. Kalilauge rasch mit violetter Farbe.

¹⁶⁾ F. Feigl, Mikrochem. 15, 1 [1934].

¹⁷⁾ E. P. Painter, Journ. Amer. chem. Soc. 69, 231 [1947].

c) Darstellung des [2-Nitro-phenyl]-benzyl-diselenids aus dem 2 Nitro-phenyl-selenchlorid und Benzylselenomercaptan: Sie erfolgte wie bei b) beschrieben, ausgehend von 1.20 g *o*-Nitro-phenyl-selenchlorid¹⁰⁾ und 0.85 g Benzylselenomercaptan in 15 bzw. 5 ccm Schwefelkohlenstoff. Das Reaktionsprodukt (1.68 g; 89% d.Th.) gab nach dem Umkristallisieren gelbe, glänzende Kristalle vom Schmp. 56 bis 57°, nach dem Misch-Schmelzpunkt identisch mit der nach 3b) erhaltenen Verbindung.

4.) 4-Chlor-2-nitro-diphenyl-diselenid

a) Die Darstellung aus 4-Chlor-2-nitro-phenyl-selenbromid und Selenophenol erfolgt durch Zugabe einer Lösung von 1.6 g Selenophenol in 5 ccm Chloroform zu einer Lösung von 3.2 g 4-Chlor-2-nitro-phenyl-selenbromid¹⁸⁾ in 20 ccm desselben Lösungsmittels, wobei sofort Reaktion eintritt. Das mit Soda-Lösung gewaschene Rohprodukt (3.6 g; 92% d.Th.) vom Schmelzintervall 82–84° gab aus Isopropanol schwachglänzende gelborange Blättchen vom Schmp. 95.3–96.2° (orange Schmelze).

$C_{12}H_8O_2NClSe_2$ (391.6) Ber. Se 40.33 Gef. Se 40.19

Die Verbindung bildet sich auch beim Verreiben der Komponenten, jedoch ist das Reaktionsprodukt unreiner und schwer zu reinigen, da es immer etwas der beiden symm. Diselenide enthält. Schwer löslich in heißem Methanol und Äthanol, sonst wie bei 1.). Löst sich in kalter alkohol. Kalilauge mit blavioletter Farbe.

b) Darstellung aus dem 4-Chlor-2-nitro-phenyl-selenbromid und Bleiselenophenolat: Zu einer Lösung des Selenbromids (0.632 g) in Benzol (5 ccm) wurde unter kräftigem Schütteln nach und nach eine Suspension von feingepulvertem trockenem Bleiselenophenolat (0.52 g) in Benzol (5 ccm) zugegeben. Dann ließ man einige Stdn. bei Raumtemperatur stehen, filtrierte von dem gebildeten Bleibromid, das mit trockenem Benzol ausgewaschen wurde, ab und verdunstete das Filtrat zur Trockne. Das rötliche Reaktionsprodukt (0.76 g; 97% d.Th.) vom Schmelzintervall 87–90° gab nach dem Umkristallisieren aus Isopropanol gelborange Blättchen vom Schmp. und Misch-Schmp. 95–96°.

c) Darstellung aus dem 4-Chlor-2-nitro-phenyl-selenbromid und Silber-selenophenolat: Bei gleicher Ausführung der Umsetzung wie vorstehend wurden aus 0.32 g Selenbromid und 0.27 g Silber-selenophenolat 0.37 g (93% d.Th.) Reaktionsprodukt vom Schmelzintervall 88–90° erhalten, das nach dem Umkristallisieren gelborange Blättchen vom Schmp. und Misch-Schmp. 95–96° lieferte.

d) Darstellung aus dem 4-Chlor-2-nitro-benzol-selenenyl-thiocyanat und Bleiselenophenolat: Aus 0.58 g Selenenyl-thiocyanat³⁾ und 0.52 g Bleiselenophenolat wurden bei gleicher Ausführung wie vorstehend 0.74 g (96% d.Th.) Reaktionsprodukt erhalten. Nach Umkristallisieren Schmp. und Misch-Schmp. 95–96°.

5.) [4-Chlor-2-nitro-phenyl]- α -naphthyl-diselenid

a) Die Darstellung erfolgte durch Vereinigung der Lösungen von 1.58 g 4-Chlor-2-nitro-phenyl-selenbromid und 1.04 g α -Selenonaphthol in 15 bzw. 5 ccm Schwefelkohlenstoff. Nach einigen Min. trat mäßige Entwicklung von Bromwasserstoff unter kaum merkbarer Erwärmung auf. Nach 15stdg. Verweilen bei 20–22° wurde von einem geringen dunklen Bodensatz abfiltriert und die Lösung i. Vak. zur Trockne verdampft. Der rötliche, mit Soda-Lösung extrahierte Rückstand (2.10 g; 95% d.Th.) vom Schmelzintervall 120–122° wurde in der kleinstmöglichen Menge heißen Chloroforms gelöst und heißes Methanol bis zur beginnenden Trübung zugegeben. Nach dem Abkühlen wurden glänzende, orangefarbene Blättchen vom Schmp. 133.2–134.2° erhalten (rotorange Schmelze).

$C_{16}H_{10}O_2NClSe_2$ (441.6) Ber. Se 35.76 Gef. Se 35.63

¹⁸⁾ H. Rheinboldt u. E. Giesbrecht, Journ. Amer. chem. Soc. 72, 867 [1950].

Beim Verreiben der Komponenten, sowie bei Ausführung der Reaktion in Chloroform oder Benzol wurden Produkte erhalten, die mehr oder weniger der beiden symm. Diselenide enthielten, aus denen sich das unsymm. Diselenid nicht rein gewinnen ließ. Die Löslichkeit entspricht der bei 2.) angegebenen; löst sich in kalter alkohol. Kalilauge mit blauvioletter Farbe.

b) Binäres System [4-Chlor-2-nitro-phenyl]- α -naphthyl-diselenid + α -Naphthalin-selenenyl-4-chlor-2-nitro-thiophenolat¹⁹⁾ (Abbild., Kurve A): Die Gemische der Komponenten wurden durch inniges Verreiben bereitet, da die Schmelzen glasig erstarren.

Gew.-% Thiophenolat:	0.0	5.3	10.7	20.5	31.0	40.8	60.6	79.6	89.7	100
Auftaup. °C:	133.2	133.2	133.4	133.7	134.1	135.0	136.8	138.1	140.8	142.5
Schmp. °C:	134.2	134.2	134.4	134.6	135.2	136.0	138.0	140.3	142.1	143.5

Ununterbrochene Mischkristallreihe des Typs I.

6.) [4-Chlor-2-nitro-phenyl]-benzyl-diselenid

Die Darstellung erfolgte analog 3.) in Schwefelkohlenstoff aus 1.3 g Benzylselenomercaptan und 2.4 g 4-Chlor-2-nitro-phenyl-selenbromid. Beim Zusammengeben trat sofortige heftige Reaktion ein. Der Abdampfückstand war fest. Das Reaktionsprodukt (2.9 g; 94% d. Th.) vom Schmelzintervall 61–63° wurde wie bei 5.) umkristallisiert. Schwach glänzende, gelbe Blättchen vom Schmp. 76.8–77.7° (orange Schmelze).

$C_{13}H_{10}O_2NClSe_2$ (405.6) Ber. Se 38.94 Gef. Se 39.02

Nur bis wenig oberhalb des Schmelzpunkts erhitzt erstarrt die Schmelze zu einem krist. gelben Produkt von unverändertem Schmelzpunkt; oberhalb 80° färbt sie sich rötlich, ist bei 180–200° tief dunkelrot geworden und erstarrt nicht mehr kristallin, sondern zu einer zähen roten Masse. Die Löslichkeit entspricht der bei 4.). Löst sich in alkohol. Kalilauge mit blauvioletter Farbe schneller als 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitro-diphenyl-diselenid.

7.) 4-Brom-2-nitro-diphenyl-diselenid

Die Verbindung wurde in Schwefelkohlenstoff aus 1.2 g Selenophenol und 2.7 g 4-Brom-2-nitro-phenyl-selenbromid¹⁹⁾ dargestellt wie 5.). Das Reaktionsprodukt (3.0 g; 92% d. Th.) vom Schmelzintervall 80–83° kann aus viel heißem Äthanol umkristallisiert werden, vorteilhafter wie bei 5.) aus Chloroform + Methanol. Gelborange Blättchen vom Schmp. 93.7–94.6° (hellrote Schmelze).

$C_{12}H_8O_2NBrSe_2$ (436.0) Ber. Se 36.22 Gef. Se 36.40

Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie bei 4.). Löst sich in kalter alkohol. Kalilauge mit rotvioletter Farbe, schneller als das symm. Diselenid.

8.) [4-Brom-2-nitro-phenyl]- α -naphthyl-diselenid

Die Verbindung entsteht entsprechend 5.) aus 1.8 g 4-Brom-2-nitro-phenyl-selenbromid und 1.04 g Selenonaphthol. Das Reaktionsprodukt (2.0 g; 82% d. Th.) vom Schmelzintervall 118–120° wurde in möglichst wenig heißem Chloroform gelöst, nach Zusatz von wenig heißem Methanol wurde rasch abgekühlt und nach dem Erscheinen der ersten Kriställchen mehr kaltes Methanol zugegeben. Auf diese Weise wird das sich leicht ölig ausscheidende Diselenid als orangefarbenes krist. Pulver erhalten, das bei 129.2 bis 130.2° zu einer roten Flüssigkeit schmilzt.

$C_{16}H_{10}O_2NBrSe_2$ (486.1) Ber. Se 32.49 Gef. Se 32.52

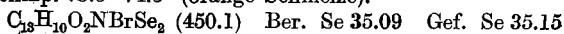
Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie bei 5.). Löst sich leicht in kalter alkohol. Kalilauge mit rotvioletter Farbe.

9.) [4-Brom-2-nitro-phenyl]-benzyl-diselenid

Die Verbindung wird entsprechend der unter 6.) beschriebenen dargestellt aus 2.7 g 4-Brom-2-nitro-phenyl-selenbromid und 1.3 g Benzylselenomercaptan. Das

¹⁹⁾ O. Behaghel u. K. Hofmann, B. 72, 709 [1939].

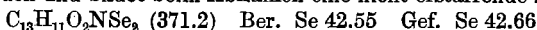
bei 58–60° schmelzende Reaktionsprodukt (3.1 g; 92% d.Th.) wird zweimal aus viel heißem Äthanol und dann wie bei 6.) aus Chloroform + Methanol umkristallisiert. Gelbe Kristalle vom Schmp. 73.5–74.5° (orange Schmelze).



Das 4-Brom-2-nitro-benzolselenenyl-phenylmethanthiolat²⁾ schmilzt bei 70–71°. Die Löslichkeit ist die gleiche wie bei 5.). Löst sich in kalter alkohol. Kalilauge mit rotvioletter Farbe, leichter als das Thiolat und noch leichter als 4.4'-Dibrom-2.2'-dinitro-diphenyl-diselenid.

10.) 2-Nitro-4-methyl-diphenyl-diselenid

a) Die Darstellung erfolgte aus 2.95 g 2-Nitro-4-methyl-phenyl-selenbromid¹⁸⁾ und 1.60 g Selenophenol in 15 bzw. 5 ccm Chloroform, analog 1.). Das Rohprodukt (3.45 g; 93% d.Th.) vom Schmelzintervall 70–72° wurde mehrmals aus heißem Äthanol umkristallisiert. Gelborange winzige abgestumpfte Stäbchen vom Schmp. 83 bis 84°. Die orangefarbene Schmelze erstarrt, wenn sie bis 85° erhitzt wurde, zu einem Produkt von gleichem Schmelzpunkt; oberhalb 90° färbt sie sich zunehmend röter, ist bei 180° tiefrot geworden und bildet beim Abkühlen eine nicht erstarrende zähe, rote Masse.



Die Verbindung bildet sich auch beim Verreiben der Komponenten, jedoch ist das Reaktionsprodukt infolge der Beimengung größerer Anteile der beiden symm. Diselenide schwieriger zu reinigen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie bei 4.); löslich in kalter alkohol. Kalilauge mit violetter Farbe.

b) Binäres System 2-Nitro-4-methyl-diphenyl-diselenid + 2-Nitro-4-methyl-benzolselenenyl-phenylthiolat²⁾ (Abbild., Kurve C): Die Gemenge wurden durch Verschmelzen der Komponenten bereit.

Gew.-% Diselenid:	0.0	10.6	20.8	29.0	48.9	55.8	62.4	70.7	79.7	89.3	100
Auftaup. °C:	76.5	74.5	73.7	72.5	71.4	71.5	72.4	73.6	75.8	78.3	83.0
Schmp. °C:	77.5	75.6	74.8	74.2	73.1	73.3	74.0	75.0	77.6	81.1	84.0

Ununterbrochene Mischkristallreihe des Typus III, deren Minimum bei etwa 73° und 53% des Diselenids liegt.

11.) [2-Nitro-4-methyl-phenyl]- α -naphthyl-diselenid

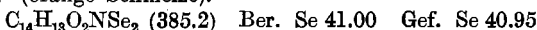
Die Verbindung wurde durch Verreiben des 2-Nitro-4-methyl-phenyl-selenbromids (1.48 g) mit α -Selenonaphthol (1.04 g) wie bei 2.) dargestellt. Das Reaktionsprodukt (1.90 g; 90% d.Th.) vom Schmelzintervall 110–112° wurde 4 mal aus der heißen Dioxan-Lösung durch kaltes Methanol umgefällt und dann aus Äthylacetat kristallisiert. Gelborange Kristalle, die bei 120–120.8° zu einer orangefarbenen Flüssigkeit schmelzen.



Die Löslichkeit ist die gleiche wie bei 5.); in kalter alkohol. Kalilauge rasch löslich mit violetter Färbung.

12.) [2-Nitro-4-methyl-phenyl]-benzyl-diselenid

a) Darstellung aus dem Selenbromid: Sie erfolgt wie bei 9.) aus 0.86 g Benzylselenomercaptan und 1.48 g 2-Nitro-4-methyl-phenyl-selenbromid. Das Reaktionsprodukt (1.75 g; 91% d.Th.) vom Schmelzintervall 88–90°, gereinigt aus Chloroform + Methanol wie bei 5.), gab bei langsamem Abkühlen gelborange Nadeln vom Schmp. 98.3–99.2° (orange Schmelze).



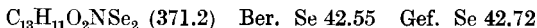
Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie bei 10.); löst sich in alkohol. Kalilauge leicht mit violetter Farbe.

b) Darstellung aus dem Selenenyl-thiocyanat: Eine Lösung von Benzylselenomercaptan (0.171 g) in Schwefelkohlenstoff (1 ccm) reagiert sofort mit einer

Suspension von 2-Nitro-4-methyl-benzolselenenyl-thiocyanat³⁾ in demselben Lösungsmittel (5 ccm). Das Reaktionsprodukt (0.365 g; 95% d.Th.) vom Schmelzintervall 89–91° gab nach dem Umkristallisieren wie bei a) mit der vorstehend beschriebenen Verbindung identische gelborange Nadeln.

13.) 2-Nitro-5-methyl-diphenyl-diselenid

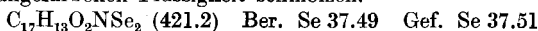
Die Verbindung wurde aus 0.8 g Selenophenol und 1.5 g 2-Nitro-5-methyl-benzolselenenyl-bromid²⁰⁾ in 2 bzw. 15 ccm Schwefelkohlenstoff dargestellt. Das Reaktionsprodukt (1.7 g; 90% d.Th.) vom Schmelzintervall 83–85° wurde in möglichst wenig heißem Aceton gelöst und das dreifache Volumen kalten Methanols zugegeben; im Kühlschrank kristallisierten aus diesem Gemisch gelborange Nadelchen vom Schmp. 89.0–89.9°.



Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen den unter 10.) angegebenen; löst sich in alkohol. Kalilauge rasch mit tiefvioletter Farbe.

14.) [2-Nitro-5-methyl-phenyl]- α -naphthyl-diselenid

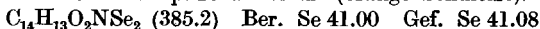
Die Verbindung wurde dargestellt wie die unter 11.) beschriebene. Das Rohprodukt (1.96 g; 92% d.Th.) vom Schmelzintervall 116–118° gab nach 4maligem Umkristallisieren aus Äthylacetat (Aktivkohle) orangegelbe Nadelchen, die bei 125.5–126.3° zu einer ausgesprochen orangefarbenen Flüssigkeit schmolzen.



Die Löslichkeiten entsprechen den unter 11.) beschriebenen; löst sich in alkohol. Kalilauge sofort mit tiefvioletter Farbe.

15.) [2-Nitro-5-methyl-phenyl]-benzyl-diselenid

Die Darstellung erfolgte wie bei 12.) beschrieben. Rohprodukt 1.72 g (88% d.Th.) vom Schmelzintervall 98–99°. Aus Chloroform + Methanol wie bei 12.) umkristallisiert, orangegelbe Nadelchen vom Schmp. 102.2–103.2° (orange Schmelze).



Die Löslichkeiten entsprechen denen von 12.); löst sich in alkohol. Kalilauge rasch mit stark violetter Farbe.

16.) 2,4-Dinitro-diphenyl-diselenid

Durch Verreiben von 3.3 g 2,4-Dinitro-phenyl-selenbromid²¹⁾ mit 1.6 g Selenophenol wurden 4.0 g Rohprodukt (98% d.Th.) vom Schmelzintervall 98–100° erhalten. Aus viel heißem Äthanol zeisiggelbe, flache Nadelchen vom Schmp. 108.4–109.2° (Schmelze orangefarben). Erstarrt nach dem Durchschmelzen nur teilweise; oberhalb 110° beginnt die Schmelze sich zu röten, ist bei 200° tief dunkelrot geworden und gibt beim Abkühlen eine nicht erstarrende zähe, rote Masse.



Das entsprechende Disulfid schmilzt nach Danielsson, Christian und Jenkins¹¹⁾ bei 86–87°. Das Diselenid ist wenig löslich in heißem Methanol, Äthanol, Äther, leicht löslich in heißem Eisessig und Petroläther, in den übrigen Lösungsmitteln in der Kälte löslich; löst sich schnell mit braunroter Farbe in alkohol. Kalilauge.

17.) [2,4-Dinitro-phenyl]- α -naphthyl-diselenid

Nach Vereinigung der Lösungen von 1.63 g 2,4-Dinitro-phenyl-selenbromid und 1.04 g α -Selenonaphthol in 15 bzw. 5 ccm Schwefelkohlenstoff setzte nach wenigen Min. Entwicklung von Bromwasserstoff ein und nach 6 Stdn. begann ein gelber Stoff auszufallen. Nach 12stdg. Stehenlassen bei etwa 20° wurde der Bodenkörper abfiltriert, mit dem durch Verdunsten des Filtrats erhaltenen geringeren gleichartigen Anteil ver-

²⁰⁾ H. Rheinboldt u. E. Giesbrecht, A. 574, 238 [1951].

²¹⁾ O. Behaghel u. W. Müller, B. 68, 1544 [1935].

einigt und mit Soda-Lösung ausgewaschen. Das Rohprodukt (2.10 g; 93% d.Th.) vom Schmelzintervall 127–130° wurde aus Chloroform + Methanol, wie bei 5.) beschrieben, umkristallisiert. Kanariengelbes krist. Pulver vom Schmp. 139.3–140.1° (dunkelorange Schmelze).

$C_{16}H_{10}O_4N_2Se_2$ (452.2) Ber. Se 34.92 Gef. Se 35.01

Die Verbindung ließ sich nicht durch Verreiben der Ausgangsstoffe erhalten, da sich hierbei hauptsächlich ein Gemenge der beiden symm. Diselenide bildet. Die Löslichkeiten entsprechen den bei 16.) beschriebenen; in alkohol. Kalilauge schnell löslich mit braunroter Farbe.

18.) [2.4-Dinitro-phenyl]-benzyl-diselenid

Wurde wie die vorstehend beschriebene Verbindung erhalten aus 2.45 g 2.4-Dinitrophenyl-selenbromid und 1.30 g Benzylselenomercaptan in 20 bzw. 5 ccm Schwefelkohlenstoff. Es trat sofortige starke Reaktion ein. Der nach 10 Stdn. bei etwa 25° ausgeschiedene Bodenkörper wurde mit der aus dem Filtrat erhaltenen geringen Menge vereinigt und wie üblich gereinigt. Das Reaktionsprodukt (2.90 g; 93% d.Th.) vom Schmelzintervall 102–105° gab nach mehrmaligem Umkristallisieren aus viel heißem Äthanol glänzende, grünstichig gelbe Blättchen vom Schmp. 115.9–116.7° (orange Schmelze).

$C_{13}H_{10}O_4N_2Se_2$ (416.2) Ber. Se 37.95 Gef. Se 37.84

Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie bei 16.). Die kalte, gelbe 5-proz. Xylol-Lösung färbt sich beim Siedepunkt orangegelb und läßt beim Abkühlen die Ursprungsfarbe zurückkehren. Die Substanz löst sich in alkohol. Kalilauge mit rotbrauner Farbe schneller als das symm. Tetranitro-diphenyl-diselenid.

19.) Anthrachinonyl-(2)-phenyl-diselenid

Man erhielt diese Verbindung durch Verreiben von 1.83 g Anthrachinonyl-(2)-selenbromid²⁰⁾ mit 0.86 g Selenophenol. Das Rohprodukt (2.10 g; 95% d.Th.) vom Schmelzintervall 160–170° (Zers.) wurde aus der von einem geringen Rückstand abfiltrierten Lösung in wenig heißem Chloroform durch Methanol ausgefällt und darauf 3 mal wie bei 5.) aus Chloroform + Methanol umkristallisiert. Mikroskopische, orangefarbene Nadelchen, die sich im Mikroschmp.-Apparat bei 180° zu zersetzen beginnen, in der Capillare bei 178° erweichen, sich bei 181–182° dunkel färben und schließlich fast schwarz werden.

$C_{20}H_{12}O_2Se_2$ (442.2) Ber. Se 35.71 Gef. Se 35.65

Sehr wenig löslich in heißem Methanol, Äthanol, Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, etwas mehr in Tetrachlorkohlenstoff; wenig löslich in kaltem, besser in heißem Aceton, Eisessig, Äthylacetat; mäßig löslich in kaltem, aber gut in heißem Chloroform, Benzol, Dioxan. Löst sich in alkohol. Kalilauge langsam in der Kälte, aber schnell in der Hitze mit rotvioletter Färbung.

20.) Anthrachinonyl-(2)- α -naphthyl-diselenid

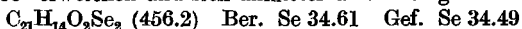
Beim Eintragen von Anthrachinonyl-selenbromid (1.83 g) in eine mit Eiswasser gekühlte Lösung von Selenonaphthol (1.14 g) in Schwefelkohlenstoff (15 ccm) trat sofortige lebhafte Reaktion ein. Nach 1 stdg. Aufbewahren in Eiswasser blieb das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Dann wurde der Bodenkörper abgetrennt (das Lösungsmittel enthielt keine festen Stoffe) und wie üblich gereinigt. Das sich oberhalb 280° zersetzende Rohprodukt (2.22 g; 90% d.Th.) gab aus heißem Dioxan (Aktivkohle) orange Nadelchen, die beim Erhitzen im Capillarröhrchen bei etwa 282–283° erweichen, sich dann zunehmend dunkler färben, bis sie, ohne zu schmelzen, oberhalb 310° vollkommen schwarz geworden sind. Auf der mikroskop. Heizplatte zersetzt sich die Substanz in gleicher Weise ohne zu schmelzen.

$C_{24}H_{14}O_2Se_2$ (492.3) Ber. Se 32.08 Gef. Se 32.04

Fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, wenig löslich in kaltem, aber leicht in heißem Dioxan und Nitrobenzol. Langsam löslich in kalter, aber rasch in heißer alkohol. Kalilauge mit rotvioletter Farbe.

21.) Anthrachinonyl-(2)-benzyl-diselenid

Die Verbindung wurde wie die unter 20.) beschriebene dargestellt aus 1.83 g Anthrachinonyl-(2)-selenbromid und 0.94 g Benzylselenomercaptan. Es trat sehr lebhaft Reaktion bei 0° ein. Das als Bodenkörper ausgeschiedene Reaktionsprodukt (2.00 g; 88% d.Th.), Zersp. b. 170–175°, gab nach 3maliger Reinigung wie bei 19.) mikroskop. orange Blättchen, die sich im Mikroschmp.-Apparat bei 188° zu zersetzen beginnen, in der Capillare bei 183° erweichen und sich unmittelbar darauf grau färben.



Die Löslichkeit ist die gleiche wie bei 19.); löst sich in alkohol. Kalilauge mit rotvioletter Farbe, langsam in der Kälte, aber rasch in der Hitze.

63. Fritz Kröhnke und Isolde Vogt: Über Benzyl-pyridinium-Salze und ihre Umsetzungen mit aromatischen Aldehyden*)

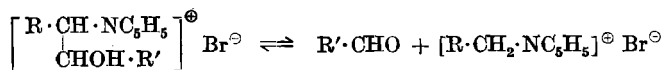
[Aus dem Forschungsinstitut der Dr. A. Wander A.G., Säckingen/Baden]

(Eingegangen am 27. Dezember 1951)

Benzyl-pyridiniumbromid und seine Substitutionsprodukte geben mit Benzaldehyd, Halogen- und Nitrobenzaldehyden und mit Furfuröl bei geeigneter Arbeitsweise die entsprechenden Pyridinium-äthanoole in guter Ausbeute. Die Methoden zur Gewinnung der benötigten Benzyl-halogenide und der Benzyl-pyridiniumhalogenide werden aufgeführt; die erhaltenen Verbindungen sind in Tafeln zusammengestellt.

Kondensationen von substituierten Benzyl-pyridinium-Salzen mit aromatischen Aldehyden¹⁾ sind bisher vor allem mit durch Nitro-Gruppen substituierten Komponenten ausgeführt worden²⁾. Wir haben uns nun mit der Heranziehung auch anderer aromatischer Aldehyde beschäftigt, weil sich gezeigt hat, daß die bei dieser Reaktion entstehenden Pyridinium-äthanoole sehr geeignete Ausgangsstoffe für verschiedene Synthesen sind.

Bei Verbindungen mit Halogen in der Benzyl-Gruppe gelang die Umsetzung mit substituierten Benzaldehyden nach dem bisherigen Verfahren deutlich schlechter als mit Nitrobenzaldehyden. Um es zu verbessern, haben wir die Tatsache benutzt, daß es sich um Gleichgewichtsreaktionen handelt³⁾, die sich durch einen Überschuß einer der Komponenten zugunsten der Kondensation leiten lassen.



R und R' = (subst.) aromat. Reste

Wir haben daher durch einen Überschuß an Aldehyd (bis zum 10fachen) und durch tiefe Temperatur für die Einstellung einer günstigen Gleichgewichtslage gesorgt und diese dann, nach genügend langer Einwirkungsdauer, durch

*) Zugleich VIII. Mittel. über „Synthese von Pyridinium-äthanol“; VII. Mittel.: B. 84, 956 [1951].

¹⁾ F. Kröhnke, B. 67, 666 [1934], 68, 1359 [1935], 72, 2004, 2007 [1939], 84, 388 [1951]. ²⁾ F. Kröhnke, B. 84, 388 [1951]. ³⁾ Vergl. B. 84, 388 [1951].