

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

88. Jahrg. Nr. 1

S. 1 – 164

1. Heinrich Rheinboldt und Ernesto Giesbrecht: Aromatische Triselenide

[Aus dem Departamento de Química der Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras der Universität São Paulo, Brasilien]

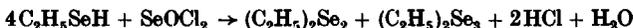
(Eingegangen am 13. Oktober 1954)

Die bisher unbekanntenen aromatischen Triselenide entstehen durch Einwirkung von Mercaptanen bzw. Thiophenolen auf aromatische Selenenyl-selenocyanate entsprechend der Gleichung:



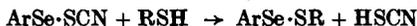
Es werden Darstellung und Eigenschaften von 7 Vertretern dieser Verbindungsklasse beschrieben. Die Triselenide zeigen das Verhalten von Selenenyl-seleniden.

G. R. Levi und A. Baroni¹⁾ erhielten Diäthyl-triselenid, das einzige bisher bekannte organische Triselenid, mit 6-proz. Ausbeute beim Erhitzen des Diäthyl-diselenids mit frisch gefälltem rotem Selen auf 200° im geschlossenen Rohr sowie durch Einwirkung von Äthylselenmercaptan auf Selenoxychlorid in tief gekühltem Schwefelkohlenstoff, wobei aber von den nach der angenommenen Gleichung:



berechneten Mengen der Reaktionsprodukte nur 10% des Triselenids neben 89% des Diselenids isoliert wurden. Als jedoch A. Baroni²⁾ letztere Reaktion auf Selenophenol zu übertragen versuchte, erhielt er ausschließlich Diphenyl-diselenid, das sich auch bei der Einwirkung von Selenophenol auf Diselendichlorid als einziges Reaktionsprodukt bildete und sich als unfähig erwies, bei höherer Temperatur Selen unter Bildung des Triselenids einzulagern.

Wir sind auf die Verbindungsklasse der bisher unbekanntenen aromatischen Triselenide durch eine unerwartete Reaktion gestoßen. Während aromatische Selenenyl-thiocyanate³⁾ mit Mercaptanen wie die entsprechenden Selenenylchloride und -bromide⁴⁾ unter Bildung von Selenenyl-thiolaten reagieren:



erfolgt bei den entsprechenden Selenenyl-selenocyanaten eine Umsetzung ganz anderer Art. Unter Entwicklung von Cyanwasserstoff, Abscheidung von Selen und Bildung von Disulfiden verläuft die Reaktion quantitativ im Sinne folgender Gleichung:



Ob sich als primäres Reaktionsprodukt vielleicht ein Tetraselenid bildet, das unter spontaner Abspaltung eines Selenatoms in das Triselenid übergeht,

¹⁾ Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 9, 1021 [1929].

²⁾ Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 11, 581 [1930].

³⁾ H. Rheinboldt u. M. Perrier, Bull. Soc. chim. France [5] 17, 248, 249, 250, 251, 252 [1950]; 20, 486 [1953].

⁴⁾ H. Rheinboldt u. E. Giesbrecht, Liebigs Ann. Chem. 568, 198 [1950].

darüber läßt sich keine sichere Angabe machen. Die Reaktion erfolgt sowohl beim Verreiben der Komponenten wie in inerten Lösungsmitteln, von denen Dioxan, welches das ausgeschiedene Selen weitgehend in Lösung hält, am vorteilhaftesten ist. Während man zur präparativen Darstellung der Triselenide ein Mercaptan wählen wird, das ein aus dem Reaktionsgemisch möglichst leicht zu entfernendes Disulfid bildet, wie z.B. Äthylmercaptan, geben wir im Versuchsteil Beispiele von Umsetzungen von Selenenyl-selenocyanaten mit verschiedenen Mercaptanen und Thiophenolen, einerseits um zu zeigen, daß die Reaktion allgemeiner Natur ist, andererseits um ihren Verlauf an geeigneten Komponenten quantitativ zu ermitteln. Selenophenol reagiert an Stelle des Mercaptans analog; dabei bildet sich außerdem noch Diphenyldiselenid (Vers. 1 b und 3). Triphenylmethylmercaptan sowie Schwermetallmercaptide treten dagegen nicht in Reaktion.

Auf diese Weise lassen sich die Triselenide von 2-Nitro-phenyl-, 2-Nitro-4-chlor-phenyl-, 2-Nitro-4-brom-phenyl-, 2-Nitro-4-methyl-phenyl-, 2-Nitro-4-methoxy-phenyl-, 2,4-Dinitro-phenyl- und Anthrachinonyl-(1)- in hohen Ausbeuten darstellen.

Die Verbindungen der Benzolreihe sind gelb bis orangegelb gefärbt, Di-anthrachinonyl-(1)-triselenid ist ein ziegelrotes mikrokristallines Pulver. Thermochromieerscheinungen sind sehr wenig ausgeprägt. Die Triselenide besitzen einfache Molekelgröße und sind jahrelang unverändert haltbar. Sie schmelzen z.Tl. unzersetzt und meist bei tieferer Temperatur als die entsprechenden Diselenide oder Selenenyl-sulfide⁵⁾ und besitzen, soweit bekannt, offenbar auch einen niedrigeren Schmelzpunkt als die entsprechenden Trisulfide; bei höherer Temperatur spalten sie jedoch, mit Ausnahme des bis mindestens 400° thermostabilen Di-anthrachinonyl-(1)-triselenids, ein Selenatom ab unter Verwandlung in die entspr. Diselenide. In siedenden Lösungsmitteln sind die Triselenide beständig und die Abspaltung eines Selenatoms durch Metalle erfolgt schwieriger als die des Schwefels aus den entsprechenden Selenenyl-sulfiden⁵⁾.

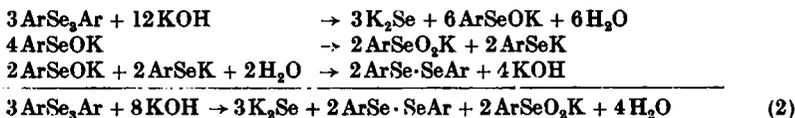
So bleibt 2,2'-Dinitro-diphenyl-triselenid bei 72stdg. Erhitzen mit Kupferpulver („Naturkupfer C“) in siedendem Benzol oder Xylol unverändert. Nach 24stdg. Schütteln einer Lösung des Triselenids in Benzol mit überschüssigem Quecksilber und Glasperlen wurden 93.7% und nach 30stdg. Erhitzen des Gemenges zum Sieden 87.5% unverändert zurückgewonnen, während nur geringe Mengen als Diselenid identifiziert wurden. Dagegen wird das Triselenid durch kurzes Erhitzen mit wasserstoffarmem Raney-Nickel in Benzol quantitativ in 2,2'-Dinitro-diphenyl-diselenid verwandelt. Wäsr. oder alkohol. ammoniakalische Silbernitratlösung, einer gesättigten Lösung des Triselenids in Dioxan hinzugefügt, verwandelt dieses schon bei Raumtemperatur rasch in das Diselenid.

Mit Quecksilber(II)-haliden, in Alkohol oder Aceton gelöst, bilden die Triselenide in Dioxan keine Additionsverbindungen.

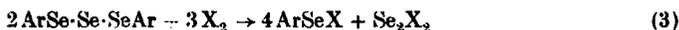
Die aromatischen Triselenide zeigen das Verhalten von Selenenyl-seleniden und nicht von Selenomercaptiden positiven Selens. Sie lösen sich in alkohol. Alkalilauge mit den für die Lösungen der Alkaliselenenate charakteristischen Färbungen, und als Reaktionsprodukte der alkalischen Hydrolyse entstehen

⁵⁾ H. Rheinboldt u. E. Giesbrecht, Liebigs Ann. Chem. 574, 227 [1951].

1½ Moll. Alkaliselenid und je 1 Mol. Diselenid und Alkaliseleninat (Vers. 1c). Die Hydrolyse dürfte daher, analog der von Selenenyl-sulfiden⁵⁾, folgenden Verlauf nehmen:



Chlor und Brom spalten die Triselenide, analog den Selenenyl-sulfiden⁵⁾, quantitativ in Selenenyl-halid und Diselen-dihalid:



Jod ist ohne Einwirkung, auch bei langem Erhitzen in Chloroform (Vers. 1d).

Halogenwasserstoffe reagieren, wie mit den entsprechenden Selenenyl-sulfiden⁵⁾, in individuell verschiedener Weise. Chlorwasserstoff wirkt in Eisessig, auch in der Siedehitze, nicht auf die Triselenide ein, Bromwasserstoff spaltet die Triselenide, wenn auch etwas schwieriger als die Selenenyl-sulfide, in Selenenylbromid und Selenwasserstoff:



Durch Jodwasserstoff erfolgt quantitative Bildung von Diselenid und Selen, eine Reaktion, die in der früher angegebenen Weise⁶⁾ erklärt werden dürfte (Vers. 1e).

Wir danken der Rockefeller Foundation in New York für eine Sachbeihilfe.

Beschreibung der Versuche

Die Selenbestimmungen wurden nach dem Verfahren von A. Fredga⁶⁾ ausgeführt.

Zur Darstellung aromatischer Selenenyl-selenocyanate

Die Darstellung der Verbindungen läßt sich gegenüber unserer ursprünglichen Vorschritt⁷⁾ vereinfachen, so daß auch größere Mengen mit verbesserter Ausbeute leicht zugänglich werden. Man schüttelt eine konzentrierte Lösung des entsprechenden Selenenylbromids in reinem, trockenem Benzol (10–25 ccm für je 0.01 Mol, entspr. der relativen Löslichkeit) mit fein gepulvertem, trockenem Kalium-selenocyanat (je 0.011 Mol) bei Raumtemperatur 20–30 Min. lang kräftig in verschlossener Flasche. Die Reaktion ist schwach exotherm. Beim Abkühlen des Filtrats vom ausgeschiedenen Kaliumbromid und unverbrauchten Kalium-selenocyanat auf 10° kristallisiert der größte Teil des Reaktionsproduktes aus, der Rest wird durch Verdunsten der Mutterlauge i. Vak. gewonnen. Auf diese Weise wurden folgende Rohausbeuten der bereits beschriebenen Verbindungen erhalten: [2-Nitro-phenyl]-selenenyl-selenocyanat (91%, Schmp. 102–105°), [4-Chlor-2-nitro-phenyl]-selenenyl-selenocyanat (80%, Schmp. 108–111°), [4-Brom-2-nitro-phenyl]-selenenyl-selenocyanat (86%, Schmp. 121–122°) und [2-Nitro-4-methyl-phenyl]-selenenyl-selenocyanat (94%, Schmp. 118–120°). Nach dem Umkristallisieren der Rohprodukte besitzen die Verbindungen die früher angegebenen Schmelzpunkte.

[2,4-Dinitro-phenyl]-selenenyl-bromid reagiert auch nach diesem Verfahren nur unvollständig.

⁶⁾ J. prakt. Chem. [2] 121, 57 [1929]; Dissertat. Uppsala 1935, S. 16.

⁷⁾ H. Rheinboldt u. E. Giesbrecht, J. Amer. chem. Soc. 72, 866 [1950].

[2,4-Dinitro-phenyl]-selenenyl-selenocyanat läßt sich, im Gegensatz zu den vorstehenden Verbindungen, mit sehr viel besserer Ausbeute als nach der früheren Darstellungsweise durch Umsetzung des Selenenyl-bromids mit Kalium-selenocyanat in einem Gemisch von Äthylacetat und Methanol erhalten. Versetzt man eine Lösung von 1.63 g (5 mMol) [2,4-Dinitro-phenyl]-selenenyl-bromid in einem Gemisch von 40 ccm Äthylacetat und 8 ccm Methanol mit einer Lösung von 0.9 g (6.25 mMol) Kalium-selenocyanat in 5 ccm Methanol, so bildet sich unter schwacher Erwärmung fast augenblicklich ein gelber Niederschlag. Man läßt das Gemisch 2 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, kühlt dann auf 10° ab, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Äthylacetat-Methanol (5:1) und darauf mit Wasser aus und trocknet ihn, nach Vortrocknen an der Luft, im Vak.-Exsiccator. Das bei 80–83.5° schmelzende Rohprodukt (1.46 g, 83% d.Th.) gibt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Kohlenstofftetrachlorid gelbe Blättchen vom Schmp. 83.5–84.5°, der zwar nur wenig höher, aber schärfer als der früher angegebene (82–84°) ist.

$C_7H_3O_4N_3Se_2$ (351.0) Ber. N 11.97 Se 44.99 Gef. N 11.97 Se 44.90

Neu sind folgende zwei Verbindungen:

[4-Methoxy-2-nitro-phenyl]-selenenyl-selenocyanat: Nach der allgemeinen Methode aus 9.3 g (0.03 Mol) [4-Methoxy-2-nitro-phenyl]-selenenyl-bromid^{a)} und 4.8 g (0.033 Mol) Kalium-selenocyanat in 75 ccm Benzol dargestellt, gibt das Rohprodukt (7.9 g, 78.6% d.Th.) vom Schmelzintervall 100–104°, aus Kohlenstofftetrachlorid umkristallisiert, kanariengelbe Nadelchen, die bei 103.5–104.5° ohne Zersetzung zu einer orangefarbenen Flüssigkeit schmelzen.

$C_8H_9O_3N_2Se_2$ (336.1) Ber. Se 46.99 Gef. Se 47.05

Die Substanz ist löslich in kaltem Chloroform, Benzol und Dioxan, wenig löslich in der Kälte, aber gut in der Hitze in Kohlenstofftetrachlorid, Eisessig und Äthylacetat, sehr wenig löslich in heißem Petroläther, Äther und Schwefelkohlenstoff. In 10-proz. methanolischer Kalilauge löst sie sich mit tiefblauer Färbung. Beim Erhitzen auf etwa 145° spaltet das Selenenyl-selenocyanat unter Bildung von 4-Methoxy-2-nitro-phenyl-selenocyanat (Schmp. 135–136°)^{b)} Selen ab.

Anthrachinonyl-(1)-selenenyl-selenocyanat: Versetzt man ein Gemisch von 1.10 g (3 mMol) fein gepulverten Anthrachinonyl-(1)-selenenyl-bromids^{a)} und 25 ccm Äthylacetat mit einer Lösung von 0.47 g (3.3 mMol) Kalium-selenocyanat in 5 ccm Methanol, so färbt sich die ursprünglich rotorange Suspension lebhaft orange. Nach häufigem Umschütteln bei Raumtemperatur wird der Niederschlag nach 1 Stde. abfiltriert, gründlich mit Wasser ausgewaschen und getrocknet: Ausb. 1.15 g bzw. 97.8% d.Th., Zers. oberhalb von 200°. Durch Umkristallisieren aus heißem Dioxan werden orangefarbige Nadelchen erhalten, die sowohl auf dem mikroskopischen Objektträger wie im Kapillarröhrchen nicht schmelzen, sondern sich oberhalb 200° zu zersetzen beginnen und schließlich schwarz werden.

$C_{15}H_7O_2NSe_2$ (391.1) Ber. Se 40.38 Gef. Se 40.44

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther, Kohlenstofftetrachlorid, Äther und Äthylacetat, praktisch unlöslich in der Kälte und wenig löslich in der Siedehitze in Methanol, Äthanol, Aceton, Eisessig und Schwefelkohlenstoff; sie löst sich wenig in kaltem Dioxan, etwas mehr in kaltem Chloroform und Benzol, jedoch in diesen Lösungsmitteln gut in der Hitze. Das Selenenyl-selenocyanat löst sich in 10-proz. alkohol. Kalilauge mit blaugrüner, in konz. Schwefelsäure mit blutroter Färbung.

Diaryl-triselenide

1. Bis-[2-nitro-phenyl]-triselenid

a) Darstellung mittels Äthylmercaptans: Gibt man zu einer auf etwa 10° gekühlten Lösung von 3.10 g (0.01 Mol) [2-Nitro-phenyl]-selenenyl-selenocyanat in 30 ccm Benzol tropfenweise eine Lösung von 0.8 g (0.013 Mol) Äthylmercaptan in

^{a)} H. Rheinboldt u. M. Perrier, Bull. Soc. chim. France [5] 20, 484 [1953].

^{b)} O. Behaghel u. W. Müller, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 107 [1934].

5 ccm Benzol hinzu, so machen sich in schwach exothermer Reaktion Entwicklung von Cyanwasserstoff und Ausscheidung roten Selen bemerkbar. Nachdem die Temperatur des Gemisches während 1 Stde. auf 10–15° gehalten worden war, wurde dieses zur Vervollständigung der Reaktion 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Der beim Abkühlen auf 10° ausgeschiedene orangefarbene Bodenkörper (A) wurde von der Mutterlauge (B) getrennt und mit wenig kaltem Benzol ausgewaschen, das mit B vereinigt wurde. Der Anteil A (2.05 g) wurde bis zur Umwandlung des roten in graues Selen in Benzol gekocht; die vom Selen (0.25 g) abfiltrierte Lösung hinterließ nach dem Abdampfen zur Trockene unter vermindertem Druck 1.80 g einer rein gelben kristallinen Substanz, die sich bei 150–155° zersetzte. Die Mutterlauge B wurde unter vermindertem Druck und zum Schluß durch Aufblasen heißer Luft zur völligen Trockene verdampft und der Rückstand in Benzol bis zur Umwandlung des roten in graues Selen gekocht; die heiß vom Selen (0.12 g) abfiltrierte Lösung hinterließ nach dem Abdampfen zur Trockene 0.45 g derselben gelben Substanz (Zers. 150–155°). Gef. Se 0.37 g, ber. nach Gl. (1) 0.40 g; Rohausb. an Triselenid 2.25 g bzw. 92.3% d. Theorie. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Dioxan bildet das Triselenid leuchtende, sattgelbe Nadelchen, die beim Erhitzen auf dem Heizmikroskop bei 154–156°, in geschlossener Kapillare bei 155–156° ohne zu schmelzen plötzlich grau werden.

$C_{12}H_8O_4N_2Se_3$ (481.1) Ber. N 5.82 Se 49.24 Gef. N 5.97 Se 49.37

Das Triselenid ist praktisch unlöslich in Petroläther, Methanol, Äthanol, Äther, Aceton und Schwefelkohlenstoff, praktisch unlöslich in kaltem und sehr wenig löslich in heißem Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und Äthylacetat, wenig löslich in der Kälte, reichlicher in der Hitze in Benzol und Eisessig, leicht löslich in heißem, jedoch wenig in kaltem Dioxan. In kalter 10-proz. alkohol. Kalilauge löst sich das Triselenid langsam mit violetter Färbung, in der Hitze schneller mit intensiver Färbung. Durch Erhitzen auf 155 bis 160° während ca. 15 Min. verwandelt sich das Triselenid quantitativ in 2,2'-Dinitrodiphenyl-diselenid, das durch Ausziehen der erkalteten gepulverten Masse mit siedendem Eisessig aus der vom Selen abfiltrierten Lösung beim Abkühlen in gelben Nadelchen vom Schmp. 210–212° auskristallisiert.

In derselben Weise verläuft die Reaktion von [2-Nitro-phenyl]-selenenyl-selenocyanat mit Isopropylmercaptan in Benzol.

b) Darstellung mittels Thiophenolen: [2-Nitro-phenyl]-selenenyl-selenocyanat reagiert mit Thiophenolen in entspr. Weise, z. B. mit Thiophenol oder *p*-Thioresol bei innigem Verreiben der Komponenten oder in Benzol bzw. Dioxan. Auch Selenophenol reagiert analog unter Bildung des Triselenids (Zers. 154–155°) und von Diphenyl-diselenid (Schmp. 60–61°). Von diesen Versuchen sei nur ein mit *p*-Chlor-thiophenol in quantitativer Arbeitsweise ausgeführter ausführlicher wiedergegeben.

Ein Gemisch von 3.10 g (0.01 Mol) [2-Nitro-phenyl]-selenenyl-selenocyanat und 5 ccm Dioxan wurde mit einer Lösung von 1.45 g (0.01 Mol) *p*-Chlor-thiophenol in 3 ccm Dioxan versetzt. Unter augenblicklicher Entwicklung von Cyanwasserstoff entstand in schwach exothermer Reaktion eine rote Lösung, aus der sich nach $\frac{1}{2}$ stdg. Schütteln ein krist. Produkt auszuschneiden begann. Das Gemisch blieb unter gelegentlichem Umschütteln 24 Stdn. bei Raumtemperatur (ca. 20°) stehen, dann wurde der orangefarbene Niederschlag A (2.20 g; Zers. 145–155°) von der Mutterlauge getrennt, die nach dem Abdampfen einen festen, rötlichgelben Rückstand B (2.00 g) hinterließ, der unter Zurücklassung von Selen hauptsächlich bei 60–70° schmolz. Der Anteil A wurde in Benzol bis zur Umwandlung des Selen in die graue Modifikation gekocht; die vom Selen (0.20 g) abfiltrierte Lösung gab beim Eindampfen zur Trockene 2.00 g des Triselenids (Zers. 152–155°). Anteil B wurde ebenfalls in Benzol gekocht, die vom Selen (0.19 g) abfiltrierte Lösung zur Trockene verdampft und der feste hellgelbe Rückstand mit heißem Äthanol ausgezogen, wobei 0.39 g des Triselenids (Zers. 150–155°) hinterblieben. Durch Abdampfen der alkohol. Lösung wurden 1.40 g 4,4'-Dichlor-diphenyl-disulfid (Schmp. 67 bis 69°) erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus Äthanol glänzende farblose Blättchen vom Schmp. 70–71° bildete und durch Misch-Schmp. mit einer authentischen Probe des Disulfids identifiziert wurde. Gef. Se 0.39 g, ber. 0.40 g; Ausb. an 2,2'-Dinitro-

diphenyl-triselenid 2.39 g bzw. 98.1% d.Th., an 4.4'-Dichlor-diphenyl-disulfid 1.40 g bzw. 97.2% d.Th.; die Reaktion verläuft demnach quantitativ nach Gl. (1).

c) Alkalische Hydrolyse des Triselenids: In einem mit Rückflußkühler, einem Gaseinleitungs- und einem Gasableitungsrohr sowie einem Tropftrichter versehenen Kolben wurden in eine Lösung von 2.80 g (0.05 Mol) Kaliumhydroxyd in 60 ccm verd. Alkohol (1:1), nach Verdrängung der Luft durch Stickstoff, 4.81 g (0.01 Mol) fein gepulvertes 2.2'-Dinitro-diphenyl-triselenid unter kräftigem Schütteln eingetragen. Die sich bildende tief violette Lösung wurde nach 1stdg. Stehen bei Raumtemperatur unter Durchleiten von Stickstoff 4 Stdn. im Stickstoffstrom unter Rückfluß erhitzt, wobei sie sich langsam aufhellte und schließlich gelb gefärbt war. Nach dem Erkalten ließ man unter fortgesetztem Durchleiten von Stickstoff in die mit Eiswasser gekühlte Lösung langsam verd. Schwefelsäure bis zum deutlichen Überschuß eintropfen und überführte den entwickelten Selenwasserstoff in ein an dem Gasableitungsrohr angebrachtes, verd. Schwefelsäure und einige Tropfen 30-proz. Wasserstoffperoxyd enthaltendes Absorptionsgefäß. Nachdem der Kolben zwecks Austreibung gelösten Selenwasserstoffs einige Minuten erhitzt worden war, wurde der Inhalt des rotes Selen enthaltenden Absorptionsgefäßes mit etwas Hydrazinsulfat auf dem Wasserbad bis zur Bildung schwarzen Selenis erhitzt, das abfiltriert und bei 110° getrocknet wurde: Gef. Se 0.788 g, ber. 0.789 g.

Der Kolbeninhalt bestand aus einem gelben Niederschlag (A) und einer gelblichen Flüssigkeit (B). Der abgetrennte Niederschlag A wurde zur Entfernung beigemengter Seleninsäure mit verd. Natriumcarbonatlösung behandelt, die mit B vereinigt wurde, und hinterließ 2.62 g rohes 2.2'-Dinitro-diphenyl-diselenid (Ausb. 97.5% d.Th.; Schmelzintervall 202–207°), das nach dem Umkristallisieren aus Benzol gelbe Nadelchen vom Schmp. 210–212° lieferte und durch Misch-Schmp. mit einem authentischen Präparat identifiziert wurde. Durch starkes Einengen der schwefelsauren Lösung B i. Vak. bei 30° wurden 1.48 g eines gelblichen Niederschlages von roher [2-Nitro-phenyl]-seleninsäure (Ausb. 94.8% d.Th.; Schmelzintervall 173–179°) erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus heißem, schwach salpetersäurehaltigem Wasser in Gegenwart von Aktivkohle in farblosen Kristallen vom Schmp. 182.5–183.5° anfiel und durch Misch-Schmp. mit einem authent. Muster identifiziert wurde. Die Hydrolyse des Triselenids verläuft demnach entspr. Gl. (2).

d) Spaltung des Triselenids durch Chlor und Brom: In eine auf 10° abgekühlte und vor Luftfeuchtigkeit geschützte Suspension des Triselenids (0.96 g, 2 mMol) in trockenem, reinem Chloroform (25 ccm) wurde unter Schütteln ein langsamer Strom von trockenem Chlor eingeleitet. Nach 20 Min. wurde die Kühlung unterbrochen und weitere 20 Min. Chlor eingeleitet, wobei sich, im Gegensatz zu dem Verhalten des entsprechenden Selenenyl-sulfids⁵⁾, keine Veränderung des Triselenids bemerkbar machte. Erst beim Erhitzen im Chlorstrom unter Rückfluß (20 Min.) verschwand dieses unter Bildung einer roten Lösung. Nach vorsichtigem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb eine zähe rote, charakteristisch nach Diselendichlorid riechende Masse (1.12 g, ber. 1.17 g), die nach dem Auswaschen mit wenig kaltem Petroläther (Sdp. 50–70°) ein festes rotes Produkt (0.90 g, 95.3% d.Th.) vom Schmelzintervall 60–63.5° hinterließ, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther rote Nadeln vom Schmp. 63.5–64.5° lieferte, die durch Misch-Schmp. als [2-Nitro-phenyl]-selenenyl-chlorid identifiziert wurden. Die Spaltung des Triselenids durch Chlor verläuft demnach entspr. Gl. (3).

Läßt man ein Gemisch von 2.40 g (5 mMol) des Triselenids und 30 ccm Chloroform nach Zugabe einer Lösung von 1.30 g (8 mMol) Brom in 5 ccm Chloroform unter gelegentlichem Durchschütteln 6 Stdn. bei Raumtemperatur im Dunkeln stehen, so bildet sich eine tiefrote Lösung, die nach vollkommenem Eindampfen bei 40° unter vermindertem Druck 3.60 g einer roten, an der Luft rauchenden erheblich konsistenten breiartigen Masse hinterließ, entspr. der für die Bildung von 2 Moll. Selenenyl-bromid und $\frac{1}{2}$ Mol. Diselendibromid berechneten Menge. Durch Aufnehmen des Reaktionsproduktes in heißem Benzol kristallisierten aus der abgekühlten Lösung rote Nadeln vom Schmp. 64–65° aus, die durch Misch-Schmp. als [2-Nitro-phenyl]-selenenyl-bromid identifiziert wurden. Die Spaltung verläuft demnach entsprechend der Gleichung (3). Bei

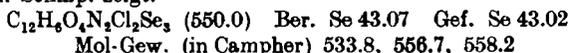
Ausführung desselben Versuches mit äquimolaren Mengen des Triselenids (0.96 g, 2 mMol) und Brom (0.35 g, 2 mMol) in Chloroform (12 ccm) bleibt ein Teil des Triselenids (0.28 g, ber. 0.26 g) ungelöst und aus der Lösung der Reaktionsprodukte (0.98 g, ber. 1.05 g) läßt sich in derselben Weise [2-Nitro-phenyl]-selenenyl-bromid isolieren.

e) Spaltung des Triselenids durch Halogenwasserstoffe: Chlorwasserstoff wirkt auf das in Eisessig (25 ccm) gelöste Triselenid (0.24 g) nicht ein; auch bei längerem Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff durch die siedende Lösung wird keine Spur von Selenwasserstoff gebildet und durch Abdampfen des Lösungsmittels das Triselenid unverändert zurückgewonnen.

Beim langsamen Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in eine Suspension von 2.40 g (5 mMol) des Triselenids in 25 ccm Eisessig erfolgt bei Raumtemperatur während 20 Min. nicht die geringste Reaktion; erst wenn das Gemisch, unter fortdauerndem Einleiten des Gases, langsam erhitzt wird, so daß es nach 15 Min. zum Sieden kommt, setzt unter Bildung einer roten Lösung Entwicklung von Selenwasserstoff ein, die erst nach Istdg. Sieden beendet ist. Nach Verdampfen der entstandenen klaren Lösung i. Vak. zur Trockene hinterblieben 2.80 g (100% d. Th.) einer roten, bei 61–64° schmelzenden Kristallmasse, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol rote Nadeln vom Schmp. 64.5–65.5° lieferte, die durch Misch-Schmp. als [2-Nitro-phenyl]-selenenyl-bromid gekennzeichnet wurden. Die Spaltung verläuft also quantitativ nach Gl. (4).

Leitet man in ein Gemisch von 0.481 g (1 mMol) des Triselenids und 45 ccm Eisessig langsam trockenen Jodwasserstoff ein, zunächst etwa 1 Stde. bei 40–50° und dann weitere 60 Min. bei der Siedetemperatur, so scheidet sich vorübergehend rotes, aber unmittelbar in schwarzes umgewandeltes Selen aus (gef. 0.077 g, ber. 0.079 g), und das Filtrat hinterläßt nach dem Abdampfen zur Trockene einen gelben, bei 206–211° schmelzenden Rückstand (0.401 g, ber. 0.402 g), der durch Umkristallisieren aus Benzol gelbe Nadelchen vom Schmp. 210.5–212° liefert, die durch Misch-Schmp. als 2,2'-Dinitrodiphenyl-diselenid identifiziert wurden. Die Spaltung des Triselenids erfolgt demnach unter quantitativer Bildung von Selen und Diselenid.

2. Bis-[4-chlor-2-nitro-phenyl]-triselenid: Zu einem auf 10° gekühlten Gemisch von 1.70 g (5 mMol) [4-Chlor-2-nitro-phenyl]-selenenyl-selenocyanat und 3 ccm Dioxan wurde eine Lösung von 0.4 g (6 mMol) Äthylmercaptan in 2 ccm Dioxan zugegeben, wobei sich unter sofortiger Entwicklung von Cyanwasserstoff eine rötliche Lösung bildete, die alsbald einen gelben Niederschlag ausschied. Nach Verbleiben bei 10° während 30 Min. ließ man das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur stehen, filtrierte dann den gelben Bodensatz (1.15 g, Schmelzintervall 180–185°) ab und erhielt durch Eindampfen der Mutterlauge 0.37 g eines rötlichen, freies rotes Selen (ber. 0.20 g) enthaltenden Produktes. Beide Anteile, gemeinsam aus siedendem Dioxan, nach Abfiltrieren des in die graue Modifikation verwandelten Selens, umkristallisiert, gaben glänzende goldgelbe Nadelchen des Triselenids, die bei 191.5–192.5° unzersetzt zu einer roten, zähen Flüssigkeit schmelzen, die beim Erstarren wieder gelbe Farbe annimmt und erneut denselben Schmp. zeigt.

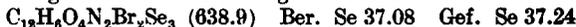


Das Triselenid bildet sich ebenfalls durch Verreiben von [4-Chlor-2-nitro-phenyl]-selenenyl-selenocyanat (0.68 g, 2 mMol) mit *tert.*-Amylmercaptan (0.25 g, 2.4 mMol), wobei sich unter sofortiger Entwicklung von Cyanwasserstoff eine braunrote Paste bildet, die nach einigen Stdn. fester und heller wird. Nach erneutem Verreiben und Stehenlassen über Nacht wurde das Produkt mit kalter 2-proz. Natriumcarbonatlösung, darauf mit Wasser verrieben und der getrocknete Rückstand (0.40 g) aus siedendem Dioxan, nach Abtrennung des ausgeschiedenen, grau gewordenen Selens, kristallisiert.

Die Löslichkeiten entsprechen etwa denen der nichtchlorierten Verbindung 1. In 10-proz. alkohol. Kalilauge löst sich das Triselenid in der Kälte langsam, schneller beim Erwärmen mit blauer Färbung. Beim Erhitzen der Schmelze auf 230–240° verwandelt es sich quantitativ in Bis-[4-chlor-2-nitro-phenyl]-diselenid, das aus dem Extrakt des erstarrten, verriebenen Produktes mit siedendem Dioxan auskristallisiert

(Schmp. 220.5–222°) und durch Misch-Schmp. mit einem authentischen Präparat vom Schmp. 221–222°¹⁰⁾ identifiziert wurde.

3. Bis-[4-brom-2-nitro-phenyl]-triselenid, genau so dargestellt wie das entsprechende Chlorderivat, bildet glänzende orangestichig gelbe Nadeln, die bei 185.5 bis 186° ohne Zersetzung zu einer roten Flüssigkeit schmelzen.



In entspr. Weise reagiert das Selenenyl-selenocyanat mit Selenophenol, sowohl beim Verreiben wie in Benzol, unter Entwicklung von Cyanwasserstoff, Abscheidung von Selen, Bildung von Diphenyl-diselenid und des Triselenids (Schmp. 184–185°).

Die Löslichkeiten der Verbindung sind dieselben wie die der voranstehenden; sie löst sich in warmer alkohol. 10-proz. Kalilauge mit blauvioletter Färbung. Beim Erhitzen der Schmelze des Triselenids auf 195–200° erfolgt Abspaltung von Selen und durch Ausziehen des zerriebenen erstarrten Schmelzgutes mit siedendem Benzol erhält man Bis-[4-brom-2-nitro-phenyl]-diselenid (Schmp. 176–177.5°), das mit einer authent. Probe¹¹⁾ vom Schmp. 177–178° keine Schmelzpunktserniedrigung aufweist.

4. Bis-[4-methyl-2-nitro-phenyl]-triselenid: Beim Versetzen eines Gemisches von 3.20 g (0.01 Mol) [4-Methyl-2-nitro-phenyl]-selenenyl-selenocyanat und 5 ccm Dioxan mit einer Lösung von 0.95 g (0.125 Mol) Isopropylmercaptan in 2 ccm Dioxan setzte unter schwacher Erwärmung, Entwicklung von Cyanwasserstoff und Bildung einer roten Lösung sofortige Reaktion ein. Man schüttelte häufig um; nach etwa 1 Stde. begann sich ein tiefgelber Niederschlag auszuscheiden. Unter gelegentlichem Schütteln ließ man das Gemisch 24 Stdn. bei Raumtemperatur (ca. 22°) stehen, filtrierte dann den Niederschlag ab und verdampfte das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockene. Das unter Hinterlassung von Selen bei 140–150° schmelzende Rohprodukt wurde mit Benzol gekocht bis zur Ausscheidung von schwarzem Selen: Gef. 0.38 g, ber. 0.395 g. Aus der Benzollösung kristallisierten gelbe Nadelchen vom Schmelzintervall 148 bis 150° aus und aus der Mutterlauge wurde durch Eindampfen zur Trockene noch ein geringer, unreinerer Anteil, der bei 142–146° schmolz, erhalten. Das Triselenid bildet nach dem Umkristallisieren aus Benzol glänzende, sattgelbe, bei 151.0–151.8° unzersetzt schmelzende Nadelchen. Ausb. 2.20 g bzw. 86.4% d. Theorie.



Die Löslichkeiten entsprechen etwa denen der unter 1. beschriebenen Verbindung. Das Triselenid löst sich in kalter 10-proz. alkohol. Kalilauge mit hellblauer Färbung, die sich beim Erwärmen stark vertieft. Beim Erhitzen des geschmolzenen Triselenids auf 180–185° während ca. 15 Min. wird ein Selenatom quantitativ abgespalten unter Bildung von 4,4'-Dimethyl-2,2'-dinitro-diphenyl-diselenid, das durch Ausziehen der gepulverten erstarrten Schmelzmasse mit heißem Eisessig aus der vom Selen abfiltrierten Lösung beim Erkalten in orangefarbenen Nadelchen (Schmp. 176–177°) auskristallisiert und durch Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat vom Schmp. 177–178°¹²⁾ identifiziert wurde.

5. Bis-[4-methoxy-2-nitro-phenyl]-triselenid wurde aus [4-Methoxy-2-nitro-phenyl]-selenenyl-selenocyanat genau so dargestellt wie das entspr. Methyl-derivat. Glänzende tiefgelbe Nadelchen (Ausb. 2.40 g, 88.7% d. Th.), die bei 157.5 bis 158.5° ohne Zersetzung zu einer roten Flüssigkeit schmelzen.



Die Löslichkeiten gleichen denen der voranstehenden Verbindungen. In 10-proz. alkohol. Kalilauge löst sich das Triselenid in der Kälte langsam, beim Erwärmen schnell mit blauer Färbung. Wird die Schmelze des Triselenids ca. 15 Min. auf 200° erhitzt, so erfolgt quantitative Zersetzung in Selen und 4,4'-Dimethoxy-2,2'-dinitro-diphenyl-diselenid, das durch Ausziehen des gepulverten erstarrten Schmelzgutes mit heißem

¹⁰⁾ H. Rheinboldt u. E. Giesbrecht, J. Amer. chem. Soc. 72, 867 [1950].

¹¹⁾ O. Behagel u. K. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 709 [1939].

¹²⁾ H. Rheinboldt u. M. Perrier, Bull. Soc. chim. France [5] 17, 762 [1950].

Dioxan aus diesem in gelben Nadeln (Schmp. 178–179°) auskristallisiert und durch Misch-Schmp. mit einer authent. Probe vom Schmp. 180–180.5°¹³⁾ identifiziert wurde.

6. Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-triselenid: Zu 1.75 g (5 mMol) von mit 3 ccm Dioxan befeuchtetem [2.4-Dinitro-phenyl]-selenenyl-selenocyanat wurde eine Lösung von 0.4 g (6 mMol) Äthylmercaptan in 2 ccm Dioxan zugegeben. Unter sofort einsetzender exothermer Reaktion und Entwicklung von Cyanwasserstoff bildete sich eine rötliche Lösung, die nach etwa 1/2 Stde. gelbe Kriställchen auszuscheiden begann. Nach Stehen des Gemisches über Nacht wurde der gelbe krist. Niederschlag (1.30 g, 91.3% d.Th.) abfiltriert. Das Produkt färbt sich beim Erhitzen auf dem mikroskopischen Objektträger bis 250° nur schwach dunkler ohne zu schmelzen. Aus dem unter vermindertem Druck zur Trockene verdampften Filtrat wurden 0.27 g eines hauptsächlich aus Selen (ber. 0.20 g) bestehenden roten Produktes isoliert. Durch Umkristallisieren aus viel heißem Dioxan wird das Triselenid in Form glänzender, dunkelgelber Nadeln erhalten, die sich im Kapillarröhrchen bei etwa 245° grau färben und bei höherer Temperatur immer dunkler werden ohne zu schmelzen; auch bei Einführung der Substanzprobe bei 245° in das Heizbad schmilzt diese nicht, sondern wird grau.

$C_{12}H_6O_2N_4Se_3$ (571.1) Ber. Se 41.48 Gef. Se 41.36

Die Substanz ist praktisch unlöslich in der Mehrzahl der üblichen Lösungsmittel, wenig löslich in heißem Eisessig und Dioxan. Sie löst sich, langsam in der Kälte und etwas schneller in der Hitze, mit bräunlich-roter Färbung in 10-proz. alkohol. Kalilauge. Wird das Triselenid ca. 20 Min. auf 300–310° erhitzt, so entsteht 2.2'.4.4'-Tetranitrodiphenyl-diselenid, das durch Auskochen der erkalteten gepulverten Masse mit Nitrobenzol und Zusatz von Äthanol zu der vom ausgeschiedenen Selen abfiltrierten Lösung sich in glänzenden bräunlichen Blättchen (Schmp. 262–263°) ausscheidet, die durch Misch-Schmp. mit einem authentischen Muster des Diselenids vom Schmp. 263–264°¹⁴⁾ identifiziert wurden.

7. Di-anthrachinonyl-(1)-triselenid: Aus 1.96 g (5 mMol) Anthrachinonyl-(1)-selenenyl-selenocyanat, 10 ccm kaltem Dioxan und 0.5 g (8 mMol) Äthylmercaptan in 5 ccm Dioxan, wie beschrieben. Da andern Tags die Cyanwasserstoffbildung noch nicht beendet war, gab man nochmals 0.5 g Äthylmercaptan hinzu und erhitze bis zu deren Beendigung (etwa 30 Min.) auf dem siedenden Wasserbad. Nach dem Erkalten wurde filtriert, der Filtrerrückstand mehrmals mit heißem Dioxan ausgewaschen und getrocknet (Ausb. 1.50 g, 92% d.Th.). Die Substanz ist in allen geprüften Lösungsmitteln, selbst in siedendem Nitrobenzol, praktisch unlöslich. Sie wurde daher nur mit Benzol, Chloroform, Eisessig und Dioxan ausgekocht und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Hell-zinnoberrotes Pulver, das bis 400° nicht schmilzt.

$C_{28}H_{14}O_4Se_3$ (651.3) Ber. Se 36.37 Gef. Se 36.35

Durch Eindampfen der Mutterlauge zur Trockne wurden 0.26 g eines roten, fast ausschließlich aus Selen (ber. 0.20 g) bestehenden Produktes erhalten.

Das Triselenid löst sich in heißer 10-proz. alkohol. Kalilauge mit blaugrüner Färbung. Es ist außerordentlich thermostabil und scheint sich bis 400° nicht zu verändern; nach 1/2stdg. Erhitzen einer Probe auf 400° läßt sich aus dieser mit siedendem Nitrobenzol, in dem das Diselenid löslich ist, nichts ausziehen.

¹³⁾ H. Rheinboldt u. M. Perrier, Bull. Soc. chim. France [5] 20, 494 [1953]; Schmp. 180.5°. Vergl. E. Ochiai, J. Haginiwa u. K. Komatsu, J. pharmac. Soc. Japan 70, 372 [1950]; C. A. 45, 2475 [1951]; Schmp. 174°.

¹⁴⁾ O. Behaghel u. W. Müller, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1545 [1935]; Schmp. 263°. F. Challenger u. D. I. James, J. chem. Soc. [London] 1936, 1613; Schmp. 262°. E. Fromm u. K. Martin, Liebigs Ann. Chem. 401, 182 [1913]; Schmp. 264–265°.