

101. Heinrich Rheinboldt und Ernesto Giesbrecht: Über Selenensäuren, I. Mitteil.: Darstellung von Selenensäuren durch Reduktion von Seleninsäuren mittels Hydrazins

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

(Eingegangen am 11. Dezember 1954)

o-Nitro-benzol-selenensäuren und Anthrachinon-selenensäure-(1) lassen sich durch Reduktion der entsprechenden Seleninsäuren mittels Hydrazinsulfats in quantitativer Ausbeute erhalten und werden durch überschüssiges Hydrazinsulfat nicht weiter reduziert. Es dürfte dies die z. Z. vorteilhafteste Methode zur Darstellung von Selenensäuren sein. Benzol-seleninsäure und andere Seleninsäuren der Benzolreihe werden jedoch unter denselben Bedingungen zu Diseleniden reduziert.

Die wenigen bisher bekannten Selenensäuren wurden alle durch Hydrolyse von Selenenyl-haliden oder -acetaten dargestellt.

So bilden sich nach O. Behaghel, dem Entdecker dieser Verbindungsklasse, 2-Nitrobenzol- und 2,4-Dinitrobenzol-selenensäure-(1) durch Kochen der entsprechenden Selenenyl-bromide mit Wasser¹). Die Ausbeuten wurden nicht mitgeteilt, können aber nur gering gewesen sein, da sich, wie angegeben, gleichzeitig die Diselenide bilden und die Selenensäuren in heißem Wasser nur sehr wenig löslich sind. Anthrachinonyl-(1)-selenenyl-chlorid und -bromid, die durch siedendes Wasser nicht hydrolysiert werden, sollen sich durch Kochen in Methanol mit überschüssigem Silberacetat in Anthrachinon-selenensäure-(1) verwandeln lassen²). Dieses Verfahren, dessen Ausbeuten ebenfalls nicht angegeben wurden, ließ sich jedoch nicht reproduzieren; vielmehr wird an Stelle der freien Selenensäure deren Methylester gebildet³), so daß es zweifelhaft ist, was für ein Produkt als Selenensäure beschrieben wurde. Anthrachinon-selenensäure-(1) ließ sich aber mit einer Rohausbeute von 59,4% d.Th. durch Kochen von Anthrachinonyl-(1)-selenenyl-bromid mit der berechneten Menge frisch dargestellten, feuchten Silberoxyds in Dioxan erhalten⁴). 4-Methoxy-anthrachinon-selenensäure-(1) entsteht mit einer Ausbeute von 91,5–99,5% durch Einwirkung von Wasser auf [4-Methoxy-anthrachinonyl-(1)]-selenenyl-acetat, sogar in der Kälte, während Anthrachinonyl-(1)-selenenyl-acetat gegen Wasser beständig zu sein scheint⁵).

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, in der teilweisen Reduktion von Seleninsäuren, deren Reduzierbarkeit zu Diseleniden bzw. Selenolen bekannt ist, nach einer vorteilhafteren und allgemeineren Methode zur Darstellung von Selenensäuren zu suchen. Tatsächlich lassen sich gewisse Seleninsäuren durch verschiedene anorganische und organische Reduktionsmittel unter geeigneten Bedingungen quantitativ zu Selenensäuren reduzieren.

In dieser I. Mitteilung berichten wir über die Reduktion von Seleninsäuren mittels Hydrazins. Wie Selenige Säure dieses ausschließlich zu Wasser und Stickstoff oxydiert, so bilden sich auch bei der Reduktion von Seleninsäuren durch Hydrazin ausschließlich Stickstoff und Wasser. *o*-Nitro-benzol-selenin-

¹) O. Behaghel u. W. Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1543, 1545 [1935].

²) O. Behaghel u. W. Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 108 [1934].

³) W. Jenny, Helv. chim. Acta 35, 845 [1952].

⁴) W. Jenny, Helv. chim. Acta 35, 1593 [1952].

⁵) W. Jenny, Helv. chim. Acta 35, 1434 [1952].

säuren und Anthrachinon-seleninsäure-(1) werden in wäßriger Suspension durch Hydrazinsulfat bei Raumtemperatur glatt zu den entsprechenden Selenensäuren reduziert. Die Reaktion verläuft langsam, aber quantitativ, im Sinne der Gleichung (1), wie sowohl aus der Menge der gebildeten Selenensäuren wie aus den entwickelten Stickstoffvolumina (Vers. I, 4) hervorgeht:

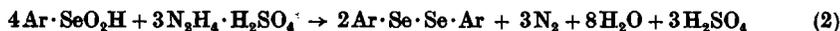


Auf diese Weise können 2-Nitro-benzol-, 2-Nitro-4-chlor-benzol-, 2-Nitro-4-brom-benzol-, 2-Nitro-4-methyl-benzol-, 2-Nitro-4-methoxy-benzol-, 2,4-Dinitro-benzol- und Anthrachinon-seleninsäure-(1) in praktisch quantitativer Ausbeute dargestellt werden.

Wenn wir anfangs glaubten, zwecks Reduktion von Seleninsäuren zu Selenensäuren genau die der Gl. (1) entsprechende Menge von Hydrazinsulfat verwenden zu müssen, um eine weitergehende Reduktion zu vermeiden, so ergab sich die überraschende Tatsache, daß bei diesen Seleninsäuren die Reduktion auch bei Verwendung eines großen Überschusses von Hydrazinsulfat, sogar in der Wärme, bei der Stufe der Selenensäuren stehen bleibt (Vers. I, 1 b und I, 4). Hierdurch wird die praktische Darstellung der Selenensäuren mittels dieser Methode weiterhin erleichtert.

Hydrazin-hydrochlorid reagiert in derselben Weise wie das Sulfat und liefert Selenensäuren derselben Reinheit, wenn der p_{H} -Wert der Lösung auf denselben Grad eingestellt wird (Vers. I, 1c). Hydrazin-hydrat reagiert dagegen je nach den Versuchsbedingungen in verschiedener Weise: Die berechnete Menge liefert in der Kälte nach demselben Reaktionsschema quantitativ Selenensäure, in der Wärme jedoch nebenbei wenig Diselenid; überschüssiges Hydrazinhydrat gibt schon in der Kälte etwas, in der Hitze mehr Diselenid, dessen Mengenverhältnis mit der Erhitzungsdauer zunimmt (Vers. I, 1d und I, 3). Semicarbazid-hydrochlorid liefert in 10-proz. Lösung ebenfalls Selenensäuren, offenbar jedoch etwas unreinere Rohprodukte. Phenylhydrazin bildet unreine Gemenge von Selenensäure und Diselenid. Hydroxylamin-hydrochlorid gibt wenig zufriedenstellende Ergebnisse; es bildet sich wohl ebenfalls Selenensäure, jedoch wesentlich unreinere als mit Hydrazin-hydrochlorid, und die aus Stickstoff und Distickstoffmonoxyd bestehenden Gasvolumina geben keine übereinstimmenden Werte.

Im Gegensatz zu den *o*-Nitro-benzol-seleninsäuren werden Benzol-seleninsäure und 4-Nitro-benzol-seleninsäure-(1) durch Hydrazinsulfat nicht zu Selenensäuren, sondern entsprechend Gl. (2) zu Diseleniden reduziert:



Bei Verwendung von der Gl. (2) entsprechenden stöchiometrischen Mengen erfolgt quantitative Reduktion zu Diselenid und Entwicklung des der Gleichung entsprechenden Volumens Stickstoff (Vers. II, 2). Aber auch bei Anwendung der nach Gl. (1) für die Reduktion der Seleninsäuren zur Stufe der Selenensäuren berechneten geringeren Menge Hydrazinsulfat wird diese übersprungen, und die Reaktion verläuft in demselben Sinne unter quantitativer Reduktion der nach Gl. (2) möglichen Menge der Seleninsäure zum Diselenid und quantitativer Zurücklassung des nicht reduzierbaren Anteils der Seleninsäure (vergl. Tafel 1, Nr. 1 und 2).

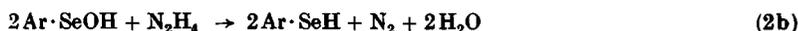
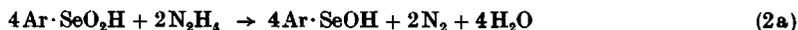
Tafel I. Umsetzung von Seleninsäuren (2 Moll.) mit Hydrazinsulfat (1 Mol.)

Nr.	Seleninsäure		Gebildetes Diselenid			Unverbrauchte Seleninsäure		
	0.01 Mol	g	Gef. g	Ber. g	Schmp.	Gef. g	Ber. g	Schmp.
1	$C_6H_5 \cdot SeO_2H$	1.89	1.10	1.12	61–62°	0.55	0.53	120–121°
2	$(p)-O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SeO_2H$	2.34	1.43	1.44	182–183°	0.64	0.66	213–214°
3	$(o)-Cl \cdot C_6H_4 \cdot SeO_2H$	2.23	1.40	1.36	72–73°	0.60	0.63	157–159°
4	$(o)-HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot SeO_2H$...	2.33	1.40	1.43	296–298°	0.62	0.66	227–229°
5	$(o)-H_3CO_2C \cdot C_6H_4 \cdot SeO_2H$...	2.47	1.53	1.54	145–146°	0.68	0.70	154–155°
6	$(o)-H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot SeO_2H$...	2.19	1.33	1.33	89–90°	0.59	0.63	142–143°
7	$(o)-H_3C \cdot O_2S \cdot C_6H_4 \cdot SeO_2H$	2.67	1.65	1.68	219–220°	0.75	0.75	204–205°

0.7 g (5.5 mMol) Hydrazinsulfat in 100 cem Wasser; vergl. II, 1

Wir haben daher, im Verfolg der primitiven Arbeitshypothese einer eventuellen Stabilisierung der Selenensäuren durch eine Wasserstoffbrückenbindung, eine Reihe anderer *ortho*-substituierter Benzol-selenensäuren der Reaktion mit der für die Reduktion zu Selenensäuren berechneten Menge Hydrazinsulfat unterworfen. In allen diesen Fällen (s. Tafel I, Nr. 3–7) nimmt die Reaktion jedoch denselben Verlauf wie bei der Benzol-seleninsäure selbst.

Die Bildung von Diseleniden aus Seleninsäuren mittels Hydrazins dürfte sich so erklären, daß die Reduktion der in erster Stufe gebildeten Selenensäure in diesen Fällen bis zu der des Selenophenols fortschreitet und bei Vorliegen äquimolarer Mengen von Selenophenol und Selenensäure diese sich unter Bildung von Diselenid umsetzen:



Von diesen Vorgängen haben wir die der Gleichung (2b) entsprechende Bildung eines Selenols dadurch nachgewiesen, daß wir dieses bei der Reduktion von Benzol-seleninsäure mit überschüssigem Hydrazinsulfat durch Zusatz von Cadmiumsulfat zu dem Reaktionsgemisch nahezu quantitativ als Cadmium-selenophenolat abgefangen haben (Vers. II, 3). Der Beweis für die der Gl.(2c) entsprechende Umsetzung eines Selenophenols mit der zugehörigen Selenensäure zum Diselenid läßt sich bei den Verbindungen der Benzolreihe nicht erbringen, da die Nitroselenophenole nicht isolierbar sind. Wir haben daher das beständigere Anthrachinonyl-(1)-selenmercaptan mit der äquimolaren Menge von Anthrachinon-selenensäure-(1) in siedendem Benzol in inerte Atmosphäre umgesetzt und in langsamer Reaktion quantitativ Di-[anthrachinonyl-(1)]-diselenid erhalten (Vers. II, 4). Daß die Diselenide ihre Entstehung nicht der Autoxydation der gebildeten Selenole, sondern deren Umsetzung mit der entsprechenden Selenensäure verdanken, erhellt ferner aus der Tatsache, daß bei der Reduktion von 2 Moll. Seleninsäure durch überschüssiges Hydrazin nicht 2 Moll. Stickstoff, sondern entsprechend der Gl. (2) nur $1\frac{1}{2}$ Moll. Stickstoff entwickelt werden.

Die in dieser Mitteilung beschriebenen Selenensäuren sind gut kristallisierte, farbige und sehr stabile, jahrelang unverändert haltbare Verbindungen. Sie lösen sich in alkoholischen Alkalilaugen mit tiefroten bis violetten Farben, die den Lösungen ihrer Alkalisalze zukommen dürften und allmählich unter Bildung von Seleninaten und Selenophenolaten verblassen. Über die chemischen Eigenschaften von Selenensäuren werden wir in einer speziellen Mitteilung dieser Serie ausführlich berichten.

Der Rockefeller Foundation in New York danken wir aufrichtigst für ihre Unterstützung durch Beschaffung von Chemikalien, ohne welche diese Arbeitsserie nicht hätte ausgeführt werden können.

Beschreibung der Versuche

Die Selenbestimmungen wurden nach der Methode von A. Fredga.⁶⁾ ausgeführt.

I. Reduktion von Seleninsäuren zu Selenensäuren

1. 2-Nitro-benzol-selenensäure-(1)

a) Reduktion von 2-Nitro-benzol-seleninsäure-(1) mit der berechneten Menge Hydrazinsulfat: Trägt man nach und nach 2.34 g (0.01 Mol) fein gepulverte 2-Nitro-benzol-seleninsäure-(1) in eine Lösung von 0.7 g (0.0055 Mol) Hydrazinsulfat in 100 ccm Wasser unter gutem Rühren ein, so macht sich unmittelbar eine Entwicklung von Stickstoff bemerkbar, und die suspendierte Substanz färbt sich rötlich. Unter öfterem Umschütteln läßt man das Gemisch 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Dann wird der tiefrote Niederschlag abfiltriert, gründlich mit Wasser ausgewaschen und, nach Vortrocknen an der Luft, im Vak.-Exsiccator getrocknet. Aus dem tiefroten, sich bei 158–160° zersetzenden Pulver (2.15 g, 98.6% d.Th.) erhält man durch Umkristallisieren aus heißem Benzol glänzende, ziegelrote Nadelchen, die auf dem Heizmikroskopisch bei etwa 165° schmelzen; die Schmelze erstarrt jedoch sofort wieder unter Ausbildung heller farbiger Nadelchen. Beim Erhitzen in der Kapillare kommen die Kriställchen dagegen nicht zum völligen Schmelzen; beim Einführen der Substanzprobe bei 165° in das Heizbad schmilzt sie nahezu bei 165–166°, verfestigt sich jedoch unmittelbar von neuem unter Braunfärbung.

$C_6H_5O_3NSe$ (281.1) Ber. Se 36.21 Gef. Se 36.07

Die Selenensäure ist praktisch unlöslich in Petroläther und Äther, löst sich sehr wenig in heißem Wasser, Methanol, Äthanol, Aceton, Kohlenstofftetrachlorid, Äthylacetat und Schwefelkohlenstoff, ist wenig löslich in kaltem, reichlicher in siedendem Chloroform, Eisessig, Benzol und Dioxan und leicht löslich in Pyridin. In 10-proz. wäßr. Kalilauge löst sie sich wenig und langsam mit hellvioletter, in 10-proz. methanolischer Kalilauge dagegen rasch mit tiefvioletter Farbe. Wird eine größere Probe der Selenensäure im Heizbad allmählich erhitzt, so beginnt sie bei 165° zu erweichen unter Bildung einer tiefer farbigen Paste, die bei 180–185° Gasblasen zu entwickeln beginnt und bei 200–210° zu einer rotbraunen Flüssigkeit schmilzt; durch dreimaliges Kristallisieren des erstarrten und gepulverten Schmelzgutes aus heißem Benzol lassen sich gelbe Nadeln von 2.2'-Dinitro-diphenyldiselenid vom Schmp. und Misch-Schmp. 212–213° isolieren.

b) Reduktion der Seleninsäure mit überschüssigem Hydrazinsulfat: Bei der Umsetzung von 0.47 g (0.002 Mol) 2-Nitro-benzol-seleninsäure-(1) mit 0.52 g (0.004 Mol) Hydrazinsulfat in 50 ccm Wasser, Stehenlassen des Gemisches bei Raumtemperatur bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung und weiterer Behandlung wie bei a) wurden 0.436 g (99.6% d.Th.) 2-Nitro-benzol-selenensäure-(1) vom Zersp. ca. 165° erhalten. Auch wenn derselbe Versuch mit einer auf 80° erwärmten Hydrazinsulfat-Lösung ausgeführt wird, wird als Reaktionsprodukt ausschließlich reine Selenensäure in quantitativer Ausbeute erhalten.

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

c) Reduktion der Seleninsäure mit Hydrazin-hydrochlorid: Werden in eine Lösung von 0.3 g (2.9 mMol) Hydrazin-dihydrochlorid in 100 ccm Wasser allmählich unter Schütteln 1.17 g (5 mMol) 2-Nitro-benzol-seleninsäure-(1) eingetragen, so setzt unmittelbar Stickstoffentwicklung ein. Nach 24stdg. Aufbewahren des Gemisches bei Raumtemperatur unter gelegentlichem Umschütteln wurde der rote Bodensatz abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das bei 120–160° erweichende Reaktionsprodukt (1.09 g, 100%) gab nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol rote Nadeln vom Zersp. 165–166°. Wird der p_H -Wert der Hydrazin-hydrochlorid-Lösung auf 0.56 gebracht, so fällt ein reineres Rohprodukt an, und auch bei dreifachem Überschuß des Reduktionsmittels bleibt die Reduktion bei der Selenensäure stehen.

d) Reduktion der Seleninsäure mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat: Beim Eintragen von 1.17 g (5 mMol) 2-Nitro-benzol-seleninsäure-(1) in 25 ccm einer wäßrigen, 0.137 g (2.75 mMol) Hydrazinhydrat enthaltenden Lösung von Raumtemperatur setzte sofort Entwicklung von Stickstoff ein unter allmählicher Rötung der suspendierten Teilchen. Der nach 24stdg. Aufbewahren des Gemisches bei Raumtemperatur abfiltrierte und wie üblich behandelte rote, sich bei 157–160° zersetzende Niederschlag (1.08 g, 99% d.Th.) gab nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol tieferote Nadelchen vom Zersp. ca. 165°. Bei Ausführung desselben Versuches mit einer auf 90° erwärmten Hydrazinhydrat-Lösung färbte sich diese, unter sofortiger Entwicklung von Stickstoff und Auflösung der Seleninsäure, vorübergehend blau. Das nach 24stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur abgetrennte, heller farbige und sich bei 110–160° unter Erweichen zersetzende rote Reaktionsprodukt (1.09 g) ließ sich durch wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol nicht völlig reinigen und gab rote Nadelchen, die sich bei 150 bis 160° unter teilweise Schmelzen zersetzten.

2. Darstellung weiterer Selenensäuren: Die in Tafel 2 zusammengestellten Selenensäuren wurden durch Eintragen von 0.01 Mol der fein gepulverten Seleninsäuren in eine Lösung von 5.5 mMol Hydrazinsulfat in 100 ccm Wasser von Raumtemperatur und Behandeln des Gemisches entsprechend den Angaben bei 1a) dargestellt. Die Verbindungen Nr. 2 und 3 schmelzen unzersetzt zu tiefroten Flüssigkeiten, die nach dem Erstarren denselben Schmp. aufweisen. 2.4-Dinitro-benzol-seleninsäure-(1) schmilzt sowohl in der Kapillare wie auf dem Objektträger nicht vollkommen, sondern zersetzt sich nach allmählichem Erweichen unter Gasentwicklung und teilweise Schmelzen bei 260–262°; eine größere Probe der Selenensäure beginnt im Heizbad beim langsamen Erhitzen bei 220–225° zu erweichen und entwickelt bei 260° lebhaft Gasblasen; hält man diese Temperatur etwa 15 Min. ein, so lassen sich durch Kristallisation der erstarrten und verriebenen, bräunlichen Schmelzmasse aus siedendem Nitrobenzol bräunliche Blättchen von 2.2'.4.4'-Tetranitro-diphenyldiselenid vom Schmp. und Misch-Schmp. 262–263° isolieren. Anthrachinon-seleninsäure-(1) schmilzt sowohl auf dem Objektträger wie in der Kapillare bis 350° nicht, sondern beginnt oberhalb 250° zu erweichen; beim Erhitzen einer größeren Probe während mehr als 1 Stde. auf 320–340° bildete sich eine gelbe Paste, aus der sich jedoch nach dem Erkalten kein Diselenid ausziehen ließ. Die Löslichkeiten der Selenensäuren Nr. 2, 3 und 4 gleichen etwa denen von 2-Nitro-benzol-seleninsäure-(1) (s. 1a); Verbindung Nr. 5 ist löslicher als diese, löst sich in kaltem Chloroform, Benzol, Dioxan, Pyridin, wenig in kaltem, aber leicht in heißem Eisessig und Äthylacetat, wenig in heißem Petroläther, Methanol, Äthanol, Kohlenstofftetrachlorid, Äther und Schwefelkohlenstoff; die in der Mehrzahl der organischen Lösungsmittel kaum lösliche Verbindung Nr. 6 löst sich etwas besser in siedendem Chloroform, Benzol, Toluol, Dioxan und gut in heißem Nitrobenzol; die im Gegensatz zu der entsprechenden Sulfensäure⁷⁾ in den meisten Lösungsmitteln sehr wenig lösliche Anthrachinon-seleninsäure-(1) löst sich etwas leichter in siedendem Chloroform, Benzol und besonders in Dioxan.

3. Reduktion von Anthrachinon-seleninsäure-(1) mit überschüssigem Hydrazinhydrat: Wird Anthrachinon-seleninsäure-(1) (1.60 g, 0.005 Mol) in

⁷⁾ K. Frieß, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 2970 [1912].

50 ccm einer wäßr. Lösung von Hydrazinhydrat (0.75 g, 0.015 Mol) bei Raumtemperatur eingetragen, so löst sie sich unter Stickstoffentwicklung teilweise mit ganz heller bläulichgrüner Farbe auf, die mehrere Stunden bestehen bleibt und unter allmählicher Ausscheidung eines orangefarbenen Produktes verschwindet. Nach üblicher Behandlung des Gemisches wurde ein Reaktionsprodukt (1.45 g) erhalten, das heller farbig war als das bei der Reaktion mit Hydrazinsulfat gebildete, bei 200–210° ohne zu schmelzen zu erweichen begann und beim Ausziehen mit siedendem Dioxan, aus dem die mit der nach 2. erhaltenen identische Selenensäure auskristallisierte, einen orangegelben Rückstand (0.2 g) vom Schmp. 350–355° hinterließ, der nach dem Umkristallisieren aus heißem Nitrobenzol durch den Misch-Schmp. 355–356° als Di-[anthrachinonyl-(1)]-diselenid (s. III, 2) identifiziert wurde. Bei Ausführung desselben Versuches bei 80° bildete sich sofort unter lebhafter Stickstoffentwicklung eine kräftig blaugrüne Lösung, deren Farbton sich bei Aufrechterhaltung derselben Temperatur während 30 Min. unter Fortdauer der Stickstoffentwicklung weiter vertiefte und dann unter allmählicher Ausscheidung eines dunkel-orangefarbenen Niederschlages langsam verblaßte. Nach üblicher Behandlung des Gemisches wurde ein Reaktionsprodukt (1.42 g) erhalten, das nach beginnendem Erweichen bei 250° bei 350–355° teilweise schmolz, mit kalter 10-proz. methanolischer Kalilauge eine nicht sehr starke blaugrüne Färbung gab und beim Ausziehen mit siedendem Dioxan einen reichlichen Rückstand (0.61 g) des Diselenids hinterließ.

4. Bestimmung des Volumens des bei der Reduktion der Selenensäuren durch Hydrazinsulfat entwickelten Stickstoffs: Je 0.2 mMol der 6 Selenensäuren mit *o*-Nitrogruppe und der Anthrachinon-selenensäure-(1) wurden mit je 0.11 mMol Hydrazinsulfat in 3 ccm Wasser umgesetzt; die entwickelten Stickstoffvolumina (0°, 760 mm) lagen in allen Fällen zwischen 2.26 und 2.30 ccm (Mittelwert 2.276, ber. 2.240 ccm). Auch bei der Umsetzung von 0.2 mMol 2-Nitro-benzol-selenensäure-(1) mit 0.25 mMol Hydrazinsulfat betrug das Stickstoffvolumen 2.28 ccm.

Die Versuche wurden in einem Rundkolben (50 ccm) mit weitem, kurzem Hals ausgeführt, der mit einem gekrümmten, bis fast zum Boden reichenden Zuleitungsrohr für luftfreies Kohlendioxyd und einem zu einem Schiffchen Halbmikroazotometer führenden Ableitungsrohr versehen und auf dessen Boden ein kleines Becherglas angeschmolzen war. Die gewogene Menge der Selenensäure wurde auf den Boden des Kolbens, die des Hydrazinsulfats und das zu dessen Lösung bestimmte Wasser in das Becherglas verbracht. Nach Verdrängung der Luft durch Kohlendioxyd wurde, nachdem in dem mit 50-proz. Kalilauge gefüllten Azotometer nur mehr Mikrobälchen aufstiegen, die Hydrazinsulfat-Lösung, nach Verschließen der Hähne des Zu- und Ableitungsrohres, durch Neigen des Kolbens mit der Selenensäure versetzt und durch Schütteln für gute Durchmischung gesorgt; dann wurde der Hahn der Gaszuleitung und danach der der Gasableitung soweit geöffnet, daß etwa alle 3 Sek. 2 Gasblasen in das Nitrometer eintraten. Die Stickstoffentwicklung setzte langsam ein, wurde dann plötzlich lebhafter und erfolgte schließlich sehr träge. Die Reaktion beanspruchte 5–6 Stunden. Zum Schluß wurde der Kolben in Wasser von 50° im Kohlendioxydstrom bis zum Erscheinen von Mikrobälchen im Azotometer erwärmt.

II. Reduktion von Selenensäuren zu Diseleniden

1. Mittels der für die Reduktion zu Selenensäuren berechneten Menge Hydrazinsulfats: Diese Versuche, deren Ergebnisse in Tafel I zusammengestellt sind, wurden alle in quantitativer Arbeitsweise so ausgeführt, daß 0.01 Mol der fein gepulverten Selenensäure nach und nach in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 0.0055 Mol Hydrazinsulfat in 100 ccm Wasser unter Schütteln eingetragen wurde. Hierbei setzte sofort Entwicklung von Stickstoff ein unter Bildung eines farbigen Niederschlages. Nach öfterem kräftigem Durchschütteln blieb das Gemisch 24 Stdn. im Eisschrank stehen. Dann wurde der Niederschlag abfiltriert, gründlich mit warmem Wasser, mit verd. Ammoniak oder verd. Natriumcarbonat-Lösung ausgewaschen und im Vak.-Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die so isolierten Diselenide, deren zur Charakterisierung der Produkte in der Tafel angegebenen Schmelzpunkte sich von denen der reinen

Tafel 2. Weitere Selenensäuren

Nr.	Name	Ausb. % d. Th.	Schmp.	Aussehen	Lösung in 10-proz. alkohol. KOH	Formel	Analyse Mol.-Gew.	Ber. Se	Gef. Se
2	4-Chlor-2-nitro-benzol-selenensäure-(1)	99.2	184.5–185.5 ^{a)}	seidenglänzende, hell-orangefarbene Nadeln (aus heißem Chloroform)	tiefblau	$C_6H_3ClO_3NClSe$	252.5	31.27	31.22
3	4-Brom-2-nitro-benzol-selenensäure-(1)	99.9	171–172 ^{a)}	seidenglänzende, orangefarbene Nadelchen (aus heißem Chloroform)	tiefblau	$C_6H_3BrO_3NBrSe$	279.0	26.59	26.41
4	4-Methyl-2-nitro-benzol-selenensäure-(1)	99	178–179 ^{a)} (Zers.)	(aus heißem Chloroform) glänzende, orangefarbene Nadelchen (aus heißem Benzol)	tiefviolett	$C_7H_7O_3NSe$	232.1	34.02	34.06
5	4-Methoxy-2-nitro-benzol-selenensäure-(1)	99.9	168.5–169.5 ^{a)} (Zers.)	zinnberroter Nadelchen (aus heißem Benzol)	tiefblau	$C_7H_7O_4NSe$	248.1	31.83	31.86
6	2,4-Dinitro-benzol-selenensäure-(1)	98.5	260–262 ^{a)} (Zers.)	leuchtend goldgelbe Nadelchen (aus viel sied. Benzol)	tiefrot	$C_6H_3O_4N_2Se$	263.1	30.02	29.99
7	Anthrachinon-selenensäure-(1)	98.7	— ^{a)}	winzige violette Nadelchen (aus heißem Dioxan)	tiefblaugrün	$C_{14}H_9O_3Se$	303.2	26.05	25.99

a) Vergl. im Text unter I, 2

b) Aus der konz. Lösung in heißem Benzol durch Zusatz des 3fachen Volumens Kohlenstofftetrachlorid

Tafel 3. Selenensäuren

Name	Methode	Ausb. % d. Th.	Schmp.	Aussehen	Formel oder Literatur	Analyse Mol.-Gew.	Ber. Se	Gef. Se
Benzol-selenensäure	B	84.2	120.5–121.5 ^o	farblose Kriställchen (aus heißem Wasser)	1)	—	—	—
2-Chlor-benzol-selenensäure-(1)	B	99.7	158–159 ^o	farblose Blättchen (aus heißem Wasser + Kohle)	2)	—	—	—
2-Nitro-benzol-selenensäure-(1)	A	96.6	182.5–183.5 ^o	farblose, schwach glänzende Nadeln ³⁾	3)	—	—	—
4-Nitro-benzol-selenensäure-(1)	A	95.6	213.5–214.5 ^o	farblose Kriställchen ⁴⁾	5)	—	—	—

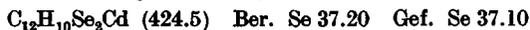
	A ⁶⁾	79.6	143–144° (Zers.)	weiße Kristalle (aus Äthylacetat) weiße Nadelchen ⁴⁾	C ₇ H ₉ O ₃ Se	219.1	36.04	36.14
2-Methoxy-benzol-selenin- säure-(1)	A	88	228–230° (Zers.)	farblose Nadelchen (aus heißem Wasser + Kohle)	C ₈ H ₉ O ₄ Se	247.1	31.95	31.87
2-Carbomethoxy-benzol-selenin- säure-(1)	B	90.7	154.5–155.5°	farblose Nadelchen ⁴⁾	C ₇ H ₉ O ₄ SSe	267.1	29.56	29.77
2-Methylalkonyl-benzol-selenin- säure-(1)	A	86.7	204.5–205.5°	hellgelbe Blättchen (aus heißem Wasser + Kohle)	C ₆ H ₄ O ₄ NCISe	268.5	29.41	29.50
4-Chlor-2-nitro-benzol-selenin- säure-(1)	A	95.5	161–162° ⁶⁾	gelblichweiße, glänzende Blättchen ⁴⁾	C ₆ H ₄ O ₄ NBrSe	313.0	25.23	25.00
4-Brom-2-nitro-benzol-selenin- säure-(1)	A	90.3	161.5–162.5° ⁹⁾	farblose, glänzende Nadelchen ⁴⁾	C ₇ H ₇ O ₄ NSe	248.1	31.83	31.68
4-Methyl-2-nitro-benzol-selenin- säure-(1)	A	92	174° ¹⁰⁾	schwach gelbliche Nadelchen ⁴⁾	C ₇ H ₇ O ₄ NSe	264.1	29.90	29.85
4-Methoxy-2-nitro-benzol- seleninsäure-(1)	A	93.2	165° (Zers.) ¹¹⁾	weiße, glänzende Nadelchen (aus heißem Dioxan + Kohle) ¹²⁾	C ₇ H ₇ O ₆ NSe	264.1	29.90	29.85
Anthrachinon-seleninsäure-(1) .	A	92.8	204–205° (Zers.) ¹²⁾		C ₁₄ H ₉ O ₄ Se	319.2	24.74	24.72

¹⁾ Vergl. J. D. McCullough u. E. S. Gould, J. Amer. chem. Soc. 71, 674 [1949]. – ²⁾ Schmp. 160° für die durch Hydrolyse von 2-Chlorphenylselenen-trichlorid erhaltene Selenensäure, O. Behagel u. H. Seibert, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 716 [1933]. – ³⁾ Aus siedendem, schwach salpetersaurem Wasser (Aktivkohle), kristallisiert aus wenig Wasser in Blättchen. Für die durch Hydrolyse von 4-Nitro-phenylselenen-trichlorid erhaltene Selenensäure wird der Schmp. 184° angegeben, O. Behagel u. H. Seibert, l. c. – ⁴⁾ Durch Behandeln der siedenden Lösung in verd. Ammoniak mit Aktivkohle und Ansäuern des heißen Filtrats der heißen Schwefelsäure. – ⁵⁾ Schmp. der auf anderen Wegen erhaltenen Verbindung: 212–213°, 214° u. 214–215°, E. S. Gould u. J. D. McCullough, J. Amer. chem. Soc. 78, 1109 [1951]; O. Behagel u. H. Seibert, l. c.; F. Chailenger u. D. I. James, J. chem. Soc. [London] 1936, 1611. – ⁶⁾ Abweichend mit verdünnter Salpetersäure (d 1.25) bei maximal 25° dargestellt und das Gemisch bereits nach 30 Min. auf Eis gegossen. – ⁷⁾ Schmp. der Lit. 228–229° (Zers.); R. Lesser u. R. Weiß, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 2644 [1913]. – ⁸⁾ Schmilzt, ab 160° erhitzt, bei 161 bis 162° unzersetzt zu einer hellgelben, sich unmittelbar darauf zersetzenden Flüssigkeit, bei langsamem Erhitzen in der Kapillare bei derselben Temp. unter Zers. zu einer roten, glasig erstarrenden Schmelze. – ⁹⁾ Schmilzt beim Erhitzen ab 160° (Zers.) zu einer roten, glasig erstarrenden Schmelze, sich unmittelbar danach zersetzenden Flüssigkeit, bei dieser Temp. zu einer farblosen, sich in wenigen Sek. unter Rötung zersetzenden Schmelze. – ¹⁰⁾ Schmilzt, bei 174° in das Heizbad eingeführt, bei 174° unter Dunkel-färbung ohne artigen Masse, ohne sichtbares Schmelzen. – ¹¹⁾ Unter Gelbfärbung ab 156° (Kapillare). – ¹²⁾ Erweicht bei 204 bis 208° unter Dunkel-färbung ohne Schmelzen (Kapillare); färbt sich bei steigender Temp. zunehmend dunkler, ohne zum Durchschmelzen zu kommen. Die Angabe der Lit. (O. Behagel u. W. Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1549 [1935]), daß die Selenensäure nach vorangehender Dunkel-färbung unscharf bei 203° schmelzen soll, können wir nicht bestätigen. – ¹³⁾ Ein 4 Jahre verschlossenes aufbewahrtes Präparat hatte sich rötlich gefärbt und löste sich in alkohol. Kalilauge, in der die reine Selenensäure farblos löslich ist, mit grünblauer Farbe; die Selenensäure verwandelt sich demnach mit der Zeit spontan in die Selenensäure.

Stoffe kaum unterscheiden, wurden jeweils durch den Misch-Schmp. mit authentischen Mustern identifiziert. Das wäbr. Filtrat wurde mit den (evtl. schwach angesäuerten) Waschwässern i. Vak. bei möglichst niedriger Temperatur eingedampft. Auf diese Weise wurden die nicht umgesetzten Anteile der Selenensäuren in reiner Form nahezu quantitativ zurückerhalten. Die Versuche können mit übereinstimmenden Ergebnissen auch so ausgeführt werden, daß man umgekehrt die Hydrazinsulfat-Lösung zu einer Suspension der Selenensäure in eiskaltem Wasser zugiht.

2. Reaktion von Benzol-selenensäure mit der für die Reduktion zum Diselenid berechneten Menge Hydrazinsulfat: Trägt man 1.89 g (0.01 Mol) fein gepulverte Benzol-selenensäure in eine Lösung von 0.98 g (0.0075 Mol) Hydrazinsulfat in 100 ccm Wasser von Raumtemperatur ein, so bildet sich unter sofortiger Stickstoffentwicklung allmählich ein hellgelber Niederschlag, der nach häufigem Umschütteln des Gemisches und 24stdg. Verweilen desselben im Eisschrank quantitativ abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und, nach Vortrocknen an der Luft, im Vak.-Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde: Ausb. 1.56 g (Schmp. 61–62°), durch Misch-Schmp. als Diphenyl-diselenid (ber. 1.56 g) identifiziert. Bei der Umsetzung von 0.0252 g (0.133 mMol) Benzol-selenensäure mit 0.0143 g (0.11 mMol) Hydrazinsulfat (vergl. I, 4) wurden 2.26 ccm N₂(0°, 760 mm) erhalten, so daß die Reaktion quantitativ nach Gleichung (2), ber. 2.24 ccm, verläuft.

3. Nachweis der intermediären Bildung von Selenophenol bei der Reduktion von Benzol-selenensäure durch überschüssiges Hydrazinsulfat: Ein auf etwa 10° abgekühltes Gemisch einer Lösung von 1.89 g (0.01 Mol) Benzol-selenensäure in 100 ccm Wasser mit 25 ccm einer 20-proz. wäbr. Cadmiumsulfat-Lösung wurde unter Rühren auf einmal mit einer Lösung von 3.5 g Hydrazinsulfat in 160 ccm Wasser versetzt und der sofort ausfallende kanariengelbe krist. Niederschlag nach 1/2stdg. Stehenlassen des Gemisches bei 10–15° abfiltriert, mit Eiswasser und Methanol ausgewaschen und im Vak.-Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausb. an Cadmium-selenophenolat 2.05 g bzw. 96.6% d.Theorie.



Das Selenophenolat ist wenig beständig; am Licht färbt es sich dunkler und zersetzt sich schließlich unter Braunfärbung; beim Erhitzen beginnt es sich bei etwa 60° zu zersetzen, und auch heiße Lösungsmittel bewirken Zersetzung. Zur weiteren Identifizierung wurde es daher in Phenyl-selenol-benzoat⁸⁾ verwandelt, indem 1.05 g allmählich in eine mit Eiswasser gekühlte Lösung von 0.75 g Benzoylchlorid in 5 ccm Benzol eingetragen wurden. Nach Abklingen der sofort einsetzenden Reaktion wurde das Gemisch 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzt; nach dem Abkühlen wurde vom ausgeschiedenen Cadmiumchlorid abfiltriert, das mit Benzol ausgewaschen wurde. Das nach Eindampfen der Benzollösungen i. Vak. hinterbliebene und durch Verreiben mit eiskaltem 2-proz. Natriumcarbonatlösung, mit 2-proz. Salzsäure und mit Wasser gereinigtes Öl erstarrte im Kühlschränk vollkommen (Ausb. 1.18 g bzw. 91.3% d.Th., Schmp. 35 bis 36.5°) und gab nach Umkristallisieren aus Methanol bei Gegenwart von Aktivkohle farblose Nadelchen vom Schmp. und Misch-Schmp. 38.5–39.5°.

4. Nachweis der Umsetzung einer Selenensäure mit dem entsprechenden Selenophenol zum Diselenid: Ein Gemisch von 1.44 g (5 mMol) Anthrachinonyl-(1)-selenmercaptan und 1.52 g (5 mMol) Anthrachinon-selenensäure-(1) wurde in 50 ccm trockenem Benzol in Wasserstoffatmosphäre unter Rückfluß erhitzt, wobei die der Benzollösung durch die Selenensäure erteilte charakteristische Färbung sehr langsam verschwand. Nach 18stdg. Erhitzen wurde der Bodenkörper nach dem Erkalten abfiltriert, mit Benzol ausgewaschen und im Vak.-Exsiccator getrocknet; das Filtrat war nur schwach gelblich gefärbt. Das bei 350–355° schmelzende rohe Di-[anthrachinonyl-(1)]-diselenid (2.84 g bzw. 99% d.Th.) gab nach dem Umkristallisieren aus Nitrobenzol orangegelbe Kriställchen vom Schmp. und Misch-Schmp. 355–356° (vergl. III, 2).

⁸⁾ H. Rheinboldt u. E. Giesbrecht, C. A. 46, 7555 [1952].

Das für den Versuch erforderliche Anthrachinonyl-(1)-selenmercaptan wurde durch Reduktion von Di-[anthrachinonyl-(1)]-diselenid dargestellt, indem ein Gemisch von 5.72 g (0.01 Mol) des Diselenids, 75 ccm Alkohol, 500 ccm Wasser und 10 g Glucose, nach Zusatz von 50 ccm 2*n*NaOH, 20 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt wurde, wobei das Diselenid nahezu vollkommen in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in überschüssige eiskalte Salzsäure hineinfltriert, der entstandene rötliche Niederschlag schnell abfiltriert, mit verd. Salzsäure und dann mit Wasser ausgewaschen und im Vak.-Exsiccator getrocknet. Alle Operationen müssen in inerter Atmosphäre ausgeführt werden. Das bei 208–212° schmelzende Rohprodukt (4.20 g bzw. 73.2% d.Th.) gab nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig orangefarbene Blättchen vom Schmp. 212.5–213.5°. Lit.-Schmp. für die auf andere Weise erhaltene Verbindung 212°⁹⁾.

$C_{14}H_8O_3Se$ (287.2) Ber. Se 27.49 Gef. Se 27.41

Das Selenmercaptan ist in den üblichen Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich, in der Siedehitze löst es sich gut in Benzol, Chloroform, Dioxan und Eisessig, jedoch muß das Umkristallisieren in inerter Atmosphäre vorgenommen werden, da beim Erhitzen in diesen Lösungsmitteln bei Zutritt von Luft Oxydation zum Diselenid erfolgt.

III. Darstellung der Seleninsäuren

Die für die Untersuchung erforderlichen, größtenteils neuen oder auf andere Weise erhaltenen Seleninsäuren wurden durch Oxydation der Diselenide dargestellt, die ihrerseits, mit zwei Ausnahmen, durch Alkalisplaltung der Arylselenocyanate erhalten wurden.

1. Die Arylselenocyanate wurden, mit Ausnahme von 2.4-Dinitro-phenylselenocyanat (Schmp. 165.5–166.5°, aus Eisessig), das sich durch Kondensation von 2.4-Dinitro-chlorbenzol mit Kaliumselenocyanat in siedendem Aceton oder Methanol mit hoher Ausbeute erhalten läßt¹⁰⁾, nach der Methode von H. Bauer¹¹⁾ durch Einwirkung von reinem Kaliumselenocyanat auf mittels krist. Natriumacetats gegen Kongorot gerade abgestumpfte (Überschuß vermeiden!) Diazoniumchlorid-Lösungen dargestellt. Es empfiehlt sich, das Kaliumselenocyanat (1.1 Mol) in 20–25-proz. eiskalter wäbr. Lösung unter die Oberfläche der auf 0–5° gekühlten, mechanisch kräftig gerührten Diazoniumsalz-Lösung (1 Mol) langsam einlaufen zu lassen. Darauf wird das Gemisch noch etwa 2 Stdn. bei Raumtemperatur kräftig gerührt; nur in wenigen Fällen, wie bei der Darstellung von 2-Carboxy- oder 2-Carbomethoxy-phenylselenocyanat, ist zur Beendigung der Stickstoffentwicklung ein Erwärmen auf etwa 60° erforderlich. Die verwendeten Arylselenocyanate sind fast alle bekannt; die Ausbeuten an reinen Produkten betragen 65–75% d. Theorie.

2-Methylsulfonyl-phenylselenocyanat: Aus 34.2 g (0.2 Mol) rohem 2-Methylsulfonyl-anilin (Schmp. 79–82°), das aus Methyl-[2-nitro-phenyl]-sulfon (Schmp. 105 bis 106°) – erhalten durch Oxydation von Methyl-[2-nitro-phenyl]-sulfid (Ausb. 91%, Schmp. 64–65°)¹²⁾ mittels überschüssigen 30-proz. Wasserstoffperoxyds in warmem Eisessig (Ausb. 92.5%)^{13,14)} – durch Reduktion in Eisessig mittels einer Lösung von Zinn(II)-chlorid-dihydrat in konz. Salzsäure mit einer Ausb. von 86% dargestellt worden war¹⁴⁾, wurden 39 g (75% d.Th.) bei 126–128° schmelzendes Reaktionsprodukt erhalten. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol lieferte dieses dunkelgelbe Nadelchen vom Schmp. 128–129°, die, zur Analyse noch dreimal in siedendem Methanol mit Aktivkohle behandelt und umkristallisiert, senfgelbe Nadelchen vom Schmp. 129–130° gaben.

$C_8H_7O_2NSSe$ (260.2) Ber. Se 30.35 Gef. Se 30.43

⁹⁾ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Dtsch. Reichs-Pat. 264940 u. 264941 (1913); C. 1918 II, 1351.

¹⁰⁾ E. Fromm u. K. Martin, Liebigs Ann. Chem. 401, 181 [1913]; Schmp. 163°.

¹¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 93 [1913].

¹²⁾ K. Brand, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 3466, 3988 [1909].

¹³⁾ W. A. Baldwin u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1932, 1449.

¹⁴⁾ E. A. Fehnel u. M. Carmack, J. Amer. chem. Soc. 72, 1296 [1950].

Das Selenocyanat löst sich in 10-proz. kalter alkohol. Kalilauge mit hellgelber Farbe.

2. Die Diselenide wurden, mit zwei Ausnahmen, durch alkalische Spaltung der Arylselenocyanate dargestellt, die durch Einleiten von Ammoniak in ihre alkohol. Lösung bzw. Suspension, zunächst unter Kühlung und dann in der Siedehitze, oder mittels alkohol.-wäßr. Kalilauge ausgeführt wurde.

Mittels Ammoniaks wurden dargestellt:

2.2'.4.4'-Tetranitro-diphenyldiselenid: 54.4 g (0.2 Mol) 2.4-Dinitro-phenylselenocyanat lieferten 48 g (97.6%) Reaktionsprodukt vom Schmp. 258–262° (Zers.), das durch Ausziehen mit siedendem Nitrobenzol und Zusatz von wenig Alkohol zu dem heißen Filtrat glänzende, bräunlich-gelbe Blättchen vom Schmp. 263–264° (Zers.) gab. Lit.-Schmpp. für die auf andere Weise erhaltene Verbindung: 262°¹⁵⁾, 263°¹⁶⁾, 264 bis 265°¹⁷⁾.

2.2'-Bis-methylsulfonyl-diphenyldiselenid: Aus 32.5 g (0.125 Mol) des Selenocyanats (Schmp. 128–129°), suspendiert in 100 ccm Methanol, wurden 26 g (89%) Reaktionsprodukt vom Schmelzintervall 215–220° erhalten, das durch Behandeln der konz. Lösung in siedendem Dioxan mit Aktivkohle und Ausfällen mittels Methanols ein hellgelbes kristallines Pulver vom Schmp. 218–220° gab. Zur Analyse aus Methanol + Chloroform umkristallisiert, gelblich-weißes kristallines, bei 219–220° unzersetzt schmelzendes Pulver.



Zur Spaltung durch Kaliumhydroxyd verwendet man für je 0.1 Mol des Arylselenocyanats eine Lösung von 30 g Kaliumhydroxyd in möglichst wenig Wasser, die mit 96-proz. Alkohol auf 200 ccm aufgefüllt wird. In diese Lösung wird bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren das fein gepulverte Selenocyanat in kleinen Anteilen eingetragen oder, falls flüssig, eingetropft, wobei es allmählich in Lösung geht und bei Nitroarylselenocyanaten tiefe Färbungen auftreten. Man läßt die Lösung 24 Stdn. offen bei Raumtemperatur stehen, filtriert dann das ausgeschiedene Diselenid ab und wäscht es mit verd. Salzsäure, mit Wasser und schließlich mit wenig eiskaltem Alkohol aus. Das in der Literatur häufig empfohlene Erhitzen der Gemische ist wegen Verschlechterung der Ausbeute und der Reinheit der Reaktionsprodukte tunlichst zu vermeiden und meist überflüssig. Nur zur Darstellung von 2.2'-Dicarboxy-diphenyldiselenid (Ausb. 83%, Zersp. 297–298°) ist ein gelindes Erwärmen des Gemisches bis zur vollständigen Auflösung des 2-Carboxy-phenylselenocyanats erforderlich; das gebildete Diselenid wird durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure ausgefällt. Die so erhaltenen Rohprodukte (Ausb. 80–88%) sind im allgemeinen ziemlich rein, wurden jedoch vor der Oxydation zu den Selenensäuren wenigstens einmal umkristallisiert, bis die Schmelzpunkte denen der Literatur entsprachen. Da die meisten Diselenide, wenn auch häufig auf andere Weise erhalten, bekannt sind, kann auf die Anführung der einzelnen Verbindungen verzichtet werden.

4.4'-Dimethoxy-2.2'-dinitro-diphenyldiselenid (Ausb. 87.3%) bildet nach zweimaligem Umkristallisieren aus Dioxan hellgelbe Nadelchen, die entgegen der Angabe der Lit. (Schmp. 174°)¹⁸⁾ bei 179.5–180.5° schmelzen.



2.2'-Dicarbomethoxy-diphenyldiselenid, das sich, infolge ausschließlicher Bildung von 2.2'-Dicarboxy-diphenyldiselenid, aus 2-Carbomethoxy-phenylselenocyanat (Schmp. 114–115°) weder mit Ammoniak, noch mittels Kaliumhydroxyds, auch nicht bei 0° und in verdünnten Lösungen, erhalten läßt, wurde dargestellt durch Einleiten

¹⁵⁾ F. Challenger u. D. I. James, J. chem. Soc. [London] 1936, 1611.

¹⁶⁾ O. Behaghel u. W. Müller, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1545 [1935].

¹⁷⁾ E. Fromm u. K. Martin, Liebigs Ann. Chem. 401, 182 [1913].

¹⁸⁾ E. Ochiai, J. Haginiwa u. K. Komatsu, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] 70, 372 [1950]; C. A. 45, 2475 [1951]. Vergl. a. H. Rheinboldt u. M. Perrier, Bull. Soc. chim. France [5] 20, 484 [1953].

von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 34 g (0.15 Mol) 2-Carboxy-phenylselenocyanat (Schmp. 184–185°, Zers.) in 200 ccm Methanol, zunächst bei Raumtemperatur und dann 2 Stdn. bei der Siedetemperatur. Das Gemisch blieb über Nacht verschlossen stehen, dann wurde der ausgeschiedene Niederschlag abfiltriert und durch Verreiben mit kalter 10-proz. Natriumcarbonatlösung und Auswaschen mit Wasser gereinigt. Dieses bereits praktisch reine Rohprodukt (18 g, 56% d.Th.) vom Schmp. 144–145° gab durch Umfällen aus der konz. Lösung in heißem Dioxan mittels Wassers ein weißliches mikrokristallines Pulver vom Schmp. 145–146°. Lit.-Schmp.¹⁹⁾ für die anders erhaltene Verbindung 143–144°.

Di-[anthrachinonyl-(1)]-diselenid wurde dargestellt durch Zugabe einer Kaliumdiselenid-Lösung (bereitet durch Sättigen der Hälfte einer Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Wasser mit Selenwasserstoff, Vereinigen mit der anderen Hälfte und Auflösen von 6.5 g gefällten roten Selens) zu einem siedenden Gemisch von 36.4 g (0.15 Mol) 1-Chlor-anthrachinon in 350 ccm Alkohol. Nach 3stdg. Sieden des Gemisches wurde der ausgefallene Niederschlag nach dem Erkalten abfiltriert, gründlich mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen durch Ausziehen mit siedendem Eisessig vom nicht umgesetzten Chloranthrachinon befreit. Der mit Wasser ausgewaschene und, nach Vortrocknen an der Luft, bei 110° getrocknete Rückstand (35 g, 81.5% d.Th.) ist ein orangefelbes Pulver, das zur Darstellung der Seleninsäure verwendet wurde. Durch Umkristallisieren aus siedendem Nitrobenzol werden orangefelbe Kriställchen erhalten, die bei 355–356° ohne Zersetzung zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmelzen. Die Lit.²⁰⁾ enthält keine Angabe über den Schmp. des Diselenids.



Praktisch unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, löslicher in heißem Nitrobenzol und Pyridin.

3. Die Seleninsäuren wurden durch Oxydation der Diselenide, meist mittels konz. Salpetersäure, in drei Fällen mittels Wasserstoffperoxyds in Dioxan, dargestellt.

Methode A. Zur Oxydation der Diaryldiselenide mittels konz. Salpetersäure trägt man das fein gepulverte Diselenid (0.02 Mol) in kleinen Anteilen unter Rühren in Salpetersäure (d 1.40–1.42; 25 ccm) ein und sorgt dafür, daß die Temperatur des Gemisches 40° nicht überschreitet. Man läßt das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur stehen, gießt es dann auf zerkleinertes Eis (ca. 100 g), filtriert die ausgefallene Seleninsäure ab, wäscht sie mit Eiswasser aus und trocknet sie im Vak.-Exsiccator. Durch Einengen der Mutterlauge unter vermindertem Druck läßt sich mitunter ein weiterer Anteil der Seleninsäure erhalten. Über die so erhaltenen Verbindungen s. Tafel 3.

2.4-Dinitro-benzol-seleninsäure-(1) läßt sich nicht nach dieser Methode darstellen, da das Diselenid von konz. Salpetersäure nicht angegriffen wird, jedoch gelingt die Darstellung mit rauchender Salpetersäure. In 30 ccm rauchende Salpetersäure (d 1.52) werden allmählich 9.85 g (0.02 Mol) 2.2'.4.4'-Tetranitro-diphenyldiselenid eingetragen, wobei sich nur eine schwach exotherme Reaktion bemerkbar macht. Nach 24stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur gießt man das Gemisch auf 200 g gemahlenes Eis, wobei sich erst nach einigen Stunden ein gelber kristalliner Niederschlag auszuscheiden beginnt, der allmählich die gesamte Flüssigkeit erfüllt. Der Niederschlag wird abfiltriert und durch Einengen der Mutterlauge unter vermindertem Druck noch ein beträchtlicher Anteil der Seleninsäure gewonnen. Ausb. 9.72 g (85.5% d.Th.; Schmp. 110–115°). Nach 3maligem Umkristallisieren aus heißem Äthylacetat erhält man hellorangefarbene Nadelchen, die auf dem Objektträger unzersetzt bei 116–118°, bei lang-

¹⁹⁾ R. Lesser u. R. Weiß, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 2646 [1913].

²⁰⁾ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Dtsch. Reichs-Pat. 264940 (1913); C. 1913 II, 1351. M. A. Perkins (E. I. Du Pont De Nemours & Co.), Amer. Pat. 1999998 (1935); C. 1935 II, 1969. A. I. Wuertz, D. P. Graham u. M. A. Perkins (E. I. Du Pont De Nemours & Co.), Amer. Pat. 1991646 (1935); C. 1935 II, 2885. O. Behaghel u. W. Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 105 [1934].

samem Erhitzen in der Kapillare jedoch bei 141–142° (Zers.) zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmelzen; wird die Substanzprobe dagegen bei 115° in das Heizbad eingeführt, so schmilzt sie unzersetzt bei 116.5–117.5°.

$C_6H_4O_6N_2Se$ (279.1) Ber. Se 28.29 Gef. Se 28.31

Löst sich in wäbr. Kalilauge, im Gegensatz zum Verhalten der anderen Seleninsäuren, die darin farblos löslich sind, mit dunkelbrauner Farbe.

Methode B. Zwecks Oxydation von Diseleniden durch Wasserstoffperoxyd löst man diese in etwa derselben Gew.-Menge Dioxan bei 60–70°, kühlt dann rasch auf 3–5° ab, setzt der entstandenen Suspension unter kräftigem Schütteln tropfenweise überschüssiges 30-proz. Wasserstoffperoxyd zu, indem man die Temperatur durch Außenkühlung auf 5–10° hält, läßt dann etwa 30 Min. bei Raumtemperatur stehen, gibt darauf die etwa 1½fache Gew.-Menge gemahlene Eis hinzu, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit wenig Eiswasser aus. Über die so dargestellten Seleninsäuren s. Tafel 3.

102. Kurt Heyns und Wolfgang Pyrus: Reaktionen an der Carbonamidgruppe, III. Mitteil.¹⁾: Die Umsetzung mit metallorganischen Verbindungen

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Hamburg]

(Eingegangen am 11. Februar 1955)

Bei der Einwirkung organischer Magnesium- und Lithiumverbindungen auf die –CO–NH–Gruppierung acyclischer und cyclischer Verbindungen sowie insbesondere von Polypeptiden können entgegen den bisherigen Auffassungen auch Peptidbindungen zur Umsetzung und Spaltung gebracht werden.

In Fortführung von Untersuchungen über Reaktionsfähigkeit und chemisches Verhalten der Peptidbindung gegenüber Nitrosierung und Methylierung²⁾ wurden Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen an verschiedenartigen Modellsubstanzen mit der Gruppierung –CO–NH– sowie an Polypeptiden durchgeführt.

Bei der Einwirkung von Grignard-Verbindungen auf acylierte Aminosäureester beobachteten F. Bettzieche, R. Menger und K. Wolf³⁾ lediglich eine Umsetzung mit der Estergruppe, während die Carbonamidgruppe nicht reagierte, wobei jedoch offen gelassen wird, ob eine Reaktion durch geeignete Maßnahmen nicht doch erzwungen werden könne. Nachdem von Lukeš und Mitarbb.⁴⁾ gezeigt worden war, daß ringförmige Verbindungen, die Carbonamidgruppierungen enthalten, wie *N*-Methyl-pyrrolidon, *N*-Alkyl-caprolactam, Pyrrolidon und Piperidon, mit Alkylmagnesiumhalogeniden zu reagieren vermögen, stellten wir bei Einwirkung von magnesium- und lithiumorganischen Verbindungen auf Modellsubstanzen und Peptide fest, daß die erwarteten Umsetzungen bei Temperaturerhöhung tatsächlich eintreten. Dies kommt auch bei der Ausführung der Zerewitinoff-Bestimmung zum Ausdruck, wenn in Anisol

¹⁾ II. Mitteil.: K. Heyns u. W. v. Bebenburg, Chem. Ber. 86, 278 [1953].

²⁾ K. Heyns u. F. Woyrsch, Chem. Ber. 86, 76 [1953].

³⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 160, 270 [1928].

⁴⁾ R. Lukeš, Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 4, 181 [1932]; R. Lukeš u. J. Dobas, ebenda 15, 303 [1950]; R. Lukeš, F. Sorm u. Z. Arnold, ebenda 12, 641 [1947].