

zen die Verbindungen Nr. 2 bei 177–180°, Nr. 3 bei 192–194°, Nr. 4 bei 175–176°, Nr. 9 bei 184–186°, jeweils unter Zersetzung. Die Dijodide sind ebenfalls praktisch unlöslich in Petroläther, in den anderen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Kohlenstoffdisulfid, sind ihre Löslichkeiten verschieden von denen der Dibromide. In Dioxan lösen sich Nr. 1, 2, 4, 5, 6 leicht in der Kälte, die anderen weniger, aber leicht in der Hitze. In Eisessig ist Nr. 1 in der Kälte wenig, in der Hitze leicht löslich, während die anderen Dijodide auch in der Hitze wenig löslich sind. In kaltem Chloroform sind Nr. 1, 2, 4, 6, 7 leicht, Nr. 3, 5, 8, 9 schwerer, in der Hitze aber leicht löslich. In Kohlenstofftetrachlorid lösen sich Nr. 1 und 6 wenig in der Kälte und leicht in der Hitze, während die anderen auch in der Hitze wenig löslich sind. In kaltem Benzol lösen sich Nr. 4 und 6 leicht, Nr. 1, 2, 5, 7, 8, 9 wenig, doch leicht in der Hitze, Nr. 3 ist auch in heißem Benzol schwer löslich. In kaltem Aceton lösen sich Nr. 1 und 6 gut, Nr. 2 und 4 weniger, aber gut in der Hitze, während Nr. 3, 5, 7, 8, 9 auch in der Hitze wenig löslich sind. In heißem Methanol oder Äthanol sind alle Dijodide schwer löslich, Nr. 2, 3, 5, 7, 9 kaum löslich.

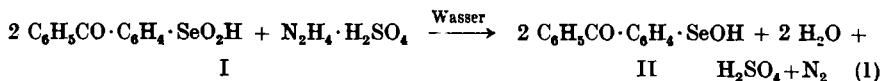
89. Heinrich Rheinboldt†*) und Ernesto Giesbrecht: Über Selenensäuren, IV. Mittel.¹⁾: 2-Benzoyl-benzol-selenensäure-(1)

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

(Eingegangen am 11. Oktober 1955)

Während bisher nur solche Selenensäuren der Benzolreihe bekannt geworden sind, die eine orthoständige Nitrogruppe besitzen, wird die Herstellung von 2-Benzoyl-benzol-selenensäure-(1) beschrieben, die sich durch geeignete Reduktion der entsprechenden Seleninsäure in quantitativer Ausbeute erhalten läßt.

Die bisher bekannten Selenensäuren der Benzolreihe enthalten alle eine Nitrogruppe in Orthostellung, und es war bisher nicht gelungen, andere Benzol-selenensäuren darzustellen^{1, 2, 3)}. Ausgehend von 2-Amino-benzophenon haben wir über 2-Cyanseleno-benzophenon durch Hydrolyse des aus diesem mittels Broms erhaltenen 2-Benzoyl-phenyl-selentribromids die 2-Benzoyl-benzol-seleninsäure-(1) (I) dargestellt. Auf Grund der Arbeitshypothese einer eventuellen Stabilisierung von Selenensäuren durch Chelatisierung mittels einer Wasserstoffbrücke reduzierten wir I mit Hydrazinsulfat zur 2-Benzoyl-benzol-selenensäure-(1), die, wie die 2-Nitro-benzol-selenensäuren-(1)²⁾, durch über-schüssiges Hydrazinsulfat nicht weiter reduziert wird:



Das bei der Reduktion von I entwickelte Stickstoffvolumen entspricht dem nach Gl. (1) (vergl. Vers. 4a) berechneten.

Auch bei der Einwirkung von 2 Moll. Äthylmercaptan wird I, wie die 2-Nitro-benzol-seleninsäuren-(1)³⁾, quantitativ in die Selenensäure II verwan-

*) Herr Prof. H. Rheinboldt ist am 5. Dezember 1955 gestorben.

¹⁾ III. Mittel.: H. Rheinboldt u. E. Giesbrecht, Chem. Ber. 88, 1974 [1955].

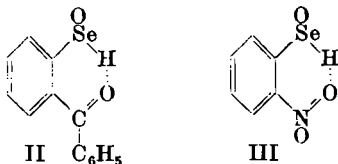
²⁾ H. Rheinboldt u. E. Giesbrecht, Chem. Ber. 88, 666 [1955].

³⁾ H. Rheinboldt u. E. Giesbrecht, Chem. Ber. 88, 1037 [1955].

delt, während überschüssiges Mercaptan, wie bei diesen, bis zum Diselenid reduziert (vergl. Vers. 4b).

Unterphosphorige Säure reduziert in salzsaurem Medium 2-Benzoyl-benzol-selenensäure-(1), wie die 2-Nitro-benzol-selenensäuren-(1)¹⁾, bei Raumtemperatur langsam zur Selenensäure und auch bei Überschuß nicht weiter, jedoch ist die Ausbeute nicht quantitativ. Phosphorige Säure¹⁾ reduziert I bei Raumtemperatur in stärker salzsaurem Medium sehr langsam und unvollkommen zu II. (Vers. 4c).

Auf Grund dieser Ergebnisse darf man der 2-Benzoyl-benzol-selenensäure-(1) vielleicht die vorläufige Formulierung II zuerteilen und entsprechend für die Konstitution der *o*-Nitro-benzol-selenensäuren die Formulierung III in Betracht ziehen, wobei zu beachten ist, daß das Selenatom durch die starke elektronenabziehende Wirkung dieser beiden Substituenten positiviert wird⁴⁾.



Die sattgelbe Säure II ist, im Gegensatz zu der jahrelang unverändert haltbaren Säure III, jedoch eine recht unbeständige Verbindung, die beim Aufbewahren allmählich und in kalten Lösungsmitteln schneller in die Selenensäure und das Diselenid disproportioniert, eine Umwandlung, welche die anderen Selenensäuren erst bei längerem Erhitzen in gewissen Lösungsmitteln oder rasch in alkalischem Medium erleiden. Die neue Selenensäure besitzt auch keinen definierten Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich nach allmählichem Erweichen unter Gasentwicklung und Bildung des Diselenids neben anderen Zersetzungsprodukten.

Wir danken der Rockefeller Foundation in New York für die Beschaffung der zur Ausführung dieser Untersuchung erforderlichen Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

Die Selenbestimmungen wurden nach der Methode von A. Fredga⁵⁾ ausgeführt.

1. 2-Cyanseleno-benzophenon: In mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte konz. Salzsäure (45 ccm) trägt man fein gepulvertes 2-Amino-benzophenon⁶⁾ (29.6 g, 0.15 Mol; Schmp. 105–106°) ein und diazotiert unter starkem mechanischem Rühren bei 0–5° mit einer Lösung von 12 g Natriumnitrit in 60 ccm Wasser. Nach Zerstörung überschüss. Salpetriger Säure durch Harnstoff und Abstumpfung der Lösung mittels krist. Natriumacetats, bis sie Kongorot gerade nicht mehr violett färbt, läßt man aus einem in die Flüssigkeit eingetauchten Tropftrichter eine eiskalte Lösung von 23.0 g (0.16 Mol) reinem Kaliumselenocyanat in 100 ccm Wasser langsam zufließen, wobei sich ein rötliches Produkt ausscheidet, das sich allmählich zu einer Paste zusammenballt. Nach beendeter Zugabe des Kaliumselenocyanats erwärmt man langsam auf etwa 80°, wobei

⁴⁾ Über hypothetische Resonanzformeln des entsprechenden *o*-Nitro-benzolsulfenations vergl. H. Z. Lecher u. E. M. Hardy, *J. org. Chemistry* **20**, 480 [1955].

⁵⁾ *J. prakt. Chem.* [2] **121**, 57 [1929]; *Dissertat.* Uppsala, 1935, S. 16.

⁶⁾ Dargestellt nach H. J. Scheifele u. D. F. DeTar, *Org. Syntheses* **32**, 8 [1952].

zwar keine wesentliche Stickstoffentwicklung mehr stattfindet, jedoch die Paste zu einem filtrierbaren Niederschlag zerfällt. Nach Stehenlassen über Nacht wird der Niederschlag abfiltriert und nach gründlichem Auswaschen mit Wasser und Vortrocknen an der Luft im Exsiccator getrocknet. Das Produkt (36 g, 83.8%) vom Schmelzintervall 100–104° wurde in siedendem Alkohol mit Aktivkohle behandelt; die aus dem heißen Filtrat beim Abkühlen ausgeschiedenen schwach glänzenden gelblichen Blättchen (22.5 g, 52.4%) vom Schmelzintervall 102–104.5° dienen für die weiteren Umwandlungen. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man glänzende, gelblich-weiße Blättchen vom Schmp. 104.5–105.5°.

$C_{14}H_9ONSe$ (286.2) Ber. N 4.89 Se 27.59 Gef. N 4.92 Se 27.59

Das Selenocyanat löst sich in kaltem Chloroform, Aceton, Äthylacetat, Dioxan, ist wenig löslich in kaltem, reichlich in heißem Methanol, Äthanol, Kohlenstofftetrachlorid und Eisessig, wenig löslich in Petroläther und unlöslich in Wasser. In 10-proz. alkohol. Kalilauge löst es sich mit tieferer Farbe.

2. Reaktion von 2-Cyanseleno-benzophenon mit Brom

a) 2-Benzoyl-benzol-selenenyl-(1)-bromid: Eine eiskalte Lösung von 2.86 g (0.01 Mol) 2-Cyanseleno-benzophenon in 5 ccm Chloroform wird mit einer Lösung von 1.76 g (0.011 Mol) Brom in 1 ccm Chloroform versetzt. Nach kräftigem Durchschütteln läßt man das Gemisch 6 Stdn. bei Raumtemperatur verschlossen stehen und erhitzt es darauf 2 Stdn. unter Rückfluß, wobei sich die Farbe der Lösung aufhellt, die beim Abkühlen einen orangefarbenen Niederschlag ausscheidet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des gebildeten Bromcyans hinterbleibt ein rötliches, beim Köhlen sofort erstarrendes Öl. Das bei 95–98° schmelzende Produkt (3.32 g, 97.7%) gibt durch Umkristallisieren aus Petroläther (50–70°) orangefarbene Nadelchen, die bei 100.0–100.8° ohne Zersetzung schmelzen.

$C_{13}H_9OBrSe$ (340.1) Ber. Se 23.22 Gef. Se 23.31

Das Selenenylbromid ist leicht löslich in kaltem Chloroform, Aceton, Äthylacetat und Benzol, etwas weniger in Eisessig, wenig löslich in Methanol, Äthanol und Kohlenstofftetrachlorid, löslich in heißem Petroläther. In 10-proz. alkohol. Kalilauge löst es sich mit tieferer Färbung.

b) 2-Benzoyl-phenyl-selentribromid: Man versetzt eine eiskalte Lösung von 2.86 g (0.01 Mol) 2-Cyanseleno-benzophenon in 5 ccm Chloroform unter Schütteln mit einer Lösung von 3.5 g (0.022 Mol) Brom in 5 ccm Chloroform, läßt das Gemisch unter gelegentlichem Umschütteln 4 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, erhitzt es dann 1 Stde. unter Rückfluß, kühlt auf 0° ab, filtriert die ausgeschiedene tiefrote Kristallmasse ab und wäscht sie mit wenig eiskaltem Chloroform aus. Aus der mit dem Wasch-Chloroform vereinigten und mit einigen Tropfen Brom versetzten Mutterlauge erhält man nach Abdestillieren des Bromcyans und Chloroforms noch einen geringen Anteil des Tribromids. Ausb. 4.45 g (89.1%) an bei 110–115° unter Zers. schmelzendem Rohprodukt, dessen Reinigung vorsichtig vorgenommen werden muß, da sich leicht 2 Bromatome unter Verwandlung in das Monobromid abspalten. Durch Abkühlen der gesättigten Lösung in lauwarmem bromhaltigem Benzol auf 10° erhält man tiefrote Kristalle, die zerrieben ein rotbraunes Pulver bilden. Die so gereinigte Substanz schmilzt in kurzer, zugeschmolzener Kapillare scharf bei 119–120°; beim Erhitzen im offenen Röhrchen oder zwischen Objektträger und Deckplatte spaltet sie jedoch langsam Brom ab und schmilzt bei etwa 101°, dem Schmp. des Selenenylbromids.

$C_{13}H_9OBr_3Se$ (499.9) Ber. Se 15.80 Gef. Se 15.72

Das Tribromid gibt an der Luft bei Raumtemperatur langsam Brom ab unter Übergang in das Monobromid, das beim Aufbewahren des Tribromids im Exsiccator über Kalium- oder Natriumhydroxyd rein erhalten wird. Auch beim Erhitzen mit Lösungsmitteln bildet sich das Selenenylbromid. Löslichkeitsproben müssen daher rasch ausgeführt werden. Das Tribromid ist wenig löslich in kaltem und warmem Methanol, Äthanol, Eisessig und Petroläther, wenig löslich in kaltem, besser in warmem Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Äthylacetat, Benzol und Dioxan. In kaltem Aceton verwandelt es sich rasch in das Monobromid. Beim Erhitzen mit Wasser entsteht die Seleninsäure.

3. 2-Benzoyl-benzol-seleninsäure-(1) (I): Beim allmählichen Eintragen von 12.5 g (0.025 Mol) frisch bereiteten, fein gepulverten 2-Benzoyl-phenyl-selentribromids in eine mechanisch gerührte und auf etwa 40° erwärmte Lösung von 20 g Natriumcarbonat-monohydrat in 150 ccm Wasser löst sich dieses sofort unter Aufschäumen zu einer gelblichen Lösung. Durch Ansäuern der filtrierten Lösung mit verd. Salzsäure (1:1) entsteht ein gelblichweißer Niederschlag, der, nach Verbleiben des Gemisches über Nacht im Eisschrank, abfiltriert und im Vak.-Exsiccator über Calciumchlorid getrocknet wird; Ausb. 7.2 g (98.2%), Schmelzintervall 172–176°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Isopropylalkohol erhält man glänzende, farblose Blättchen, die bei 184–185° unzersetzt schmelzen.

$C_{13}H_{10}O_3Se$ (293.2) Ber. Se 26.93 Gef. Se 26.87

Die Seleninsäure ist praktisch unlöslich in Wasser und Petroläther, wenig löslich in heißem Kohlenstofftetrachlorid, Aceton und Äthylacetat, wenig löslich in kaltem, aber reichlich in heißem Methanol, Äthanol, Isopropylalkohol, Chloroform, Eisessig und Dioxan. In kalter konz. Schwefelsäure löst sie sich mit kanariengelber Farbe und wird durch Verdünnen mit Wasser wieder unverändert ausgefällt.

4. 2-Benzoyl-benzol-seleninsäure-(1) (II)

a) Durch Reduktion von I mittels Hydrazinsulfats: Trägt man 2.93 g (10 mMol) der fein gepulverten Seleninsäure allmählich in eine gerührte Lösung von 0.7 g (5.5 mMol) Hydrazinsulfat in 100 ccm Wasser ein, so färben sich die suspendierten Teilchen zunehmend gelb. Das Gemisch bleibt, unter häufigem Durchschütteln, 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und wird dann 15 Min. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert, mit 5-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und dann mit Wasser gründlich ausgewaschen und, nach Vortrocknen an der Luft, im Vak.-Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Produkt (2.76 g, 99.6% d. Th.) ist bereits praktisch rein (Gef. Se 28.69, ber. 28.49), beginnt bei 65–70° zu erweichen und zersetzt sich bei 140° zu einer dunklen Masse. Durch Umkristallisieren aus Petroläther (70–90°) erhält man sattgelbe Nadelchen von demselben Verhalten beim Erhitzen.

$C_{13}H_{10}O_2Se$ (277.2) Ber. Se 28.49 Gef. Se 28.54

Mol.-Gew. 289.5, 291.8 (kryoskop. in Benzol)

Mit einer Lösung von 0.0143 g (0.11 mMol) Hydrazinsulfat in 3 ccm Wasser gaben 0.0586 g (0.2 mMol) der Seleninsäure 2.30 ccm Stickstoff (0°, 760 Torr), entsprechend der Gleichung (1), ber. 2.24 ccm Stickstoff⁷⁾.

Wird die Reduktion mit 1.47 g (5 mMol) der Seleninsäure und 0.7 g (5.5 mMol) Hydrazinsulfat in 100 ccm Wasser in derselben Weise ausgeführt, so erfolgt trotz des überschüss. Reduktionsmittels keine Bildung des Diselenids, vielmehr bleibt die Reduktion bei der Stufe der Selenensäure stehen; Ausbeute nach Aufarbeiten wie oben 1.35 g (97.1% d. Th.).

Die reine Selenensäure besitzt, wie bereits angegeben, keinen definierten Schmelzpunkt, sondern erweicht von etwa 70° ab allmählich ohne wesentliche Veränderung der Farbe, die sich erst gegen 140° infolge Zersetzung vertieft. Bringt man die Substanz bei zwischen 70° und 140° liegenden Temperaturen in das Heizbad oder auf den Heiztisch, so zeigt sich stets dasselbe Erweichen ohne Durchschmelzen; wird jedoch eine sehr geringe Menge der Substanz direkt bei 140° geprüft, so schmilzt sie sowohl im Röhrchen wie unter dem Heizmikroskop vollkommen durch, um sich unmittelbar danach zu einem orangefarbenen Produkt zu zersetzen. Hält man eine größere Probe der Selenensäure etwa 15 Min. auf 140–150°, so läßt sich durch Ausziehen des verriebenen Zersetzungsproduktes mit wenig heißem Benzol und Zusatz von Petroläther Bis-[2-benzoylphenyl]-diselenid (Schmp. 115–117°) ausfällen; die Anwesenheit der Seleninsäure ließ sich in dem Produkt nicht nachweisen. Die Selenensäure zersetzt sich auch langsam bei Raumtemperatur. Ein 2 Monate altes, ursprünglich reines Präparat wurde mit verd.

⁷⁾ Über die Methodik siehe H. Rheinboldt u. E. Giesbrecht, Chem. Ber. 88, 671 [1955].

Ammoniak ausgezogen; das Filtrat gab beim Ansäuern mit verd. Salzsäure einen Niederschlag der Seleninsäure (Schmp. 182–184°), während der getrocknete Rückstand durch Ausziehen mit heißem Benzol nach Zusatz von Petroläther zu dem Filtrat einen Niederschlag des Diselenids (Schmp. 115.5–117°) lieferte. Dieselbe Disproportionierung der Selenensäure zur Seleninsäure und dem Diselenid erfolgt auch in Lösungsmitteln; läßt man z. B. eine Lösung der Selenensäure in Petroläther einige Stunden bei Raumtemperatur stehen, so scheidet sich nach anfänglicher Trübung langsam ein Gemenge des Diselenids und der Seleninsäure aus. Beim Kochen von Lösungen der Selenensäure in Methanol oder Äthanol fällt das schwerlösliche Diselenid aus. Die Selenensäure II ist in den meisten organischen Lösungsmitteln, selbst in der Kälte, leicht löslich, weniger in Petroläther. In 10-proz. kalter alkohol. Kalilauge löst sie sich mit tieferer Farbe. In Acetonlösung wird sie durch Wasserstoffperoxyd bei Raumtemperatur zur Seleninsäure oxydiert, die allmählich ausfällt. Beim Erhitzen mit wäbr. 48-proz. Bromwasserstoffsäure auf dem siedenden Wasserbad bildet sie das Selenenylbromid.

b) Durch Reduktion von I mittels Äthylmercaptans: Beim Verreiben von 0.88 g (3 mMol) der Seleninsäure mit 0.37 g (6 mMol) Äthylmercaptan macht sich deren Reduktion unmittelbar durch Gelbfärbung bemerkbar. Nach innigem Durchreiben läßt man das Gemisch 3 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, zieht dann die orangefarbene Paste mehrmals durch Verreiben mit kaltem Petroläther (50–70°) aus und trocknet das nunmehr feste Produkt im Vak.-Exsiccator; Ausbeute an II (Erw. 65–70°, Zersp. 140°) 0.82 g (98.6% d. Th.). Die durch Umkristallisieren aus Petroläther entstandenen tiefgelben Nadelchen sind mit den nach a) erhaltenen identisch.

Durch überschüss. Mercaptan wird I zum Diselenid reduziert: Eine auf etwa 6° gekühlte Suspension von 1.47 g (5 mMol) der Seleninsäure in 10 ccm Benzol wurde in Stickstoffatmosphäre mit einer Lösung von 1.55 g (25 mMol) Äthylmercaptan in 5 ccm Benzol versetzt. Das Gemisch blieb unter gelegentlichem Umschütteln 2 Stdn. bei 5 bis 10° stehen, wobei sich eine gelbliche Lösung bildete, die 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt wurde. Die nunmehr klare gelbliche Lösung wurde bei Raumtemperatur i. Vak. eingedampft, der halbste gelbe Rückstand mit einigen Tropfen Methanol verrieben und das nunmehr feste hellgelbe Produkt mit wenig eiskaltem Methanol ausgewaschen; Ausb. 1.21 g (92.8%), Schmp. 111–114°. Durch Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol wurden gelbliche Blättchen vom Schmp. 116–117° erhalten, die mit dem nach 5. dargestellten Bis-[2-benzoyl-phenyl]-diselenid identisch sind.

c) Durch Reduktion von I mit Unterphosphoriger bzw. Phosphoriger Säure: Die Reaktion ist auch hier, wie früher mitgeteilt¹⁾, stark von den Reaktionsbedingungen abhängig; es werden daher nur zwei typische Versuche günstigster Ergebnisse wiedergegeben. Ein Erhitzen der Reaktionsgemische verbietet sich in diesem Falle wegen der Zersetzlichkeit der Selenensäure.

In eine salzsaure Lösung (55 ccm) von 1.17 g (10.1 mMol) Natriumhypophosphitmonohydrat (p_H 0.62, 25°) wurden 1.47 g (5 mMol) fein gepulverte 2-Benzoyl-benzol-seleninsäure-(1) eingetragen und das Gemisch 12 Stdn. bei 22–25° mechanisch geschüttelt. Dann ließ man dieses 6 Tage unter gelegentlichem Durchschütteln bei Raumtemperatur stehen, bis sich die ursprünglich weiße Suspension intensiv gelb gefärbt hatte. Darauf wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, zur Entfernung der Seleninsäure mit 5-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgewaschen und, nach Auswaschen mit Wasser, im Vak.-Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden 1.21 g (87.1% d. Th.) 2-Benzoyl-benzol-selenensäure-(1) (II) erhalten, die sich in alkohol. Kalilauge mit tieferer Farbe löste und auch in den anderen Eigenschaften mit der nach a) hergestellten identisch war.

Wurden 1.47 g (5 mMol) I in eine salzsaure Lösung (27.5 ccm) von 0.82 g (10 mMol) Phosphoriger Säure (p_H 0.54, 25°) eingetragen, das Gemisch in derselben Weise behandelt und aufgearbeitet wie oben, so wurden nur 0.31 g (22.3% d. Th.) II erhalten, während sich der nicht reduzierte Anteil von I durch Ansäuern der Natriumhydrogencarbonat-Auszüge restlos zurückgewinnen ließ.

5. Bis-[2-benzoyl-phenyl]-diselenid: Durch eine mit einigen Tropfen konz. Jodwasserstoffsäure versetzte heiße Lösung von 2.93 g (0.01 Mol) 2-Benzoyl-benzol-

seleninsäure-(1) in 100 ccm Alkohol leitet man 20 Min. einen lebhaften Strom von Schwefeldioxyd hindurch, filtriert nach dem Erkalten den ausgefallenen hellgelben Niederschlag ab und wäscht ihn mit Alkohol aus. Das rohe Diselenid (2.35 g, 90.4% d.Th.) vom Schmelzintervall 113–115° gibt, durch Versetzen der konz. heißen Lösung in Chloroform mit Methanol bis zur beginnenden Trübung, beim Erkalten gelbliche Blättchen vom Schmp. 116.5–117.5°.

$C_{26}H_{18}O_2Se_2$ (520.3) Ber. Se 30.35 Gef. Se 30.39

Das Diselenid ist löslich in kaltem Chloroform, Benzol und Dioxan, gut löslich in heißem Eisessig und Äthylacetat, wenig löslich in heißem Petroläther, Kohlenstofftetrachlorid, Methanol, Äthanol und Aceton. Es löst sich in 10-proz. wäbr.-alkohol. Kalilauge in der Kälte nur wenig und langsam mit schwach rötlicher Farbe. Das Diselenid läßt sich in der früher angegebenen Weise⁸⁾ sowohl mit konz. Salpetersäure wie mit Wasserstoffperoxyd mit einer Ausbeute von 85.3% bzw. 81.9% d. Th. zur 2-Benzoyl-benzol-seleninsäure-(1) oxydieren, die durch Versetzen ihrer Lösung in verd. Ammoniak mit verd. Schwefelsäure in farblosen Nadelchen vom Schmp. 184–185° erhalten wird.

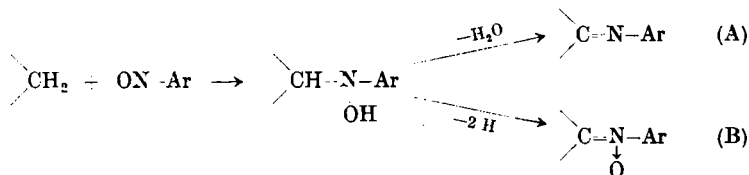
90. Hermanus L. de Waal und Christiaan v. d. M. Brink: Über Anile und Nitrone in der Pyridinreihe

[Aus der Universität von Pretoria, Südafrika]

(Eingegangen am 12. August 1955)

Bei der Umsetzung von 2- und 4-Picolin-halogenmethylenen mit *p*-Nitroso-dimethyl-anilin werden Nitrone (z. B. II), mit *p*-Nitroso-diäthyl-anilin dagegen die entsprechenden Anile (z. B. Ib) erhalten. Während aus *p*-Nitrobenzyl-pyridiniumsalzen und *p*-Nitroso-dimethyl-anilin sowohl mit Alkali als auch mit Piperidin als Katalysator unter Pyridin-Abspaltung *p*-Nitrobenzaldehyd-*p*-dimethylaminophenyl-nitron entstand, erhielten wir mit *p*-Nitroso-diäthyl-anilin nur bei Anwendung von Alkali bei Zimmertemperatur das Diäthylaminophenyl-nitron, mit Piperidin bei 80° bildete sich das entsprechende Anil.

Die Umsetzung von aromatischen Nitrosokörpern mit Verbindungen, die reaktionsfähige Methylengruppen enthalten, kann zu Anilen (Gl. A) bzw. deren Umwandlungsprodukten¹⁾ oder zu Nitronen²⁾ (Gl. B) führen.



Trotz der bekannten Reaktionsfähigkeit der Methylgruppen im 2- und im 4-Picolin ist eine Kondensation dieser Substanzen mit Nitrosoverbindungen

⁸⁾ H. Rheinboldt u. E. Giesbrecht, Chem. Ber. 88, 677, 678 [1955].

¹⁾ P. Pfeiffer u. H. L. de Waal, Liebigs Ann. Chem. 520, 185 [1935]; A. Schönberg u. R. Michaelis, J. chem. Soc. [London] 1937, 627; J. Schmutz, R. Hirt u. H. Lauener, Helv. chim. Acta 35, 1168 [1952].

²⁾ F. Kröhnke u. Mitarbb., Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2006 [1936]; *ibid.* 70, 538 [1937]; *ibid.* 71, 2583 [1938]; Chem. Ber. 84, 388 [1951]; Z. anorg. allg. Chem. 65, 605 [1953].