

## JÜRGEN GOSSELCK und ERNST WOLTERS

Untersuchungen an Organoselen-Verbindungen, IV<sup>1)</sup>

## Darstellung von Selenoflavanonen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen

(Eingegangen am 2. November 1961)

Vom [2-Acetyl-phenyl]-selenocyanat ausgehend, werden neue offene und cyclische Organoselen-Verbindungen — insbesondere Selenoflavanone dargestellt. Die Selenoflavanone zeigen eine gegenüber den Schwefelisologen verstärkte Tendenz zum Übergang vom heterocyclischen Sechs- zum Fünfring.

Aryl-aliphatische Thioäther zeigen gegenüber den Sauerstoff-Äthern eine erhöhte Tendenz zur Bildung des heterocyclischen Fünfringes statt des Sechsrings<sup>2-4)</sup>. So erhielten u. a. F. KROLLPFEIFFER und Mitarbb. durch Alkalisplaltung des 3.3-Dibromthiochromanons den 3-Hydroxy-thionaphthen-aldehyd-(2)<sup>5)</sup>. F. ARNDT und Mitarbb. fanden, daß bei dem Versuch, Thioflavanone in der üblichen Weise mit Nitrosierungsmitteln in Thioflavonole zu überführen, Benzoesäure oxydativ abgespalten und Thionaphthen-chinon gebildet wurde<sup>6)</sup>. Umgekehrt können Cumaronderivate leicht Ringvergrößerung zu Flavonabkömmlingen erfahren<sup>7-10)</sup>. Diese in zahlreichen Fällen bei den Schwefelisologen der Chromanone und Flavanone beobachtete Ringverengung scheint in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Einbau des größeren Heteroatoms zu stehen.

Es war zu erwarten, daß eine derartige bei ausschließlichem Betrachten der Sauerstoff- und Schwefelverbindungen sich noch unscharf abzeichnende Tendenz durch Einbeziehen isologer Selenverbindungen deutlicher hervortreten würde. Wir haben deshalb Selenoflavanone dargestellt und ihr Verhalten mit dem des leicht zugänglichen Thioflavanons verglichen.

Selenoflavanone sind — mit einer Ausnahme<sup>11)</sup> — bisher in der Literatur nicht beschrieben. Die große Oxydationsempfindlichkeit der —SeH-Gruppe sowie die Neigung der —Se—C-Bindung zur homo- bzw. heterolytischen Spaltung — häufig verbunden mit einer Abscheidung des gesamten Selens — führte zu einer weitgehenden

1) II. Mittel.: J. GOSSELCK und H. BARTH, Z. Naturforsch. 16b, 280 [1961]; III. Mittel.: J. GOSSELCK und E. WOLTERS, Z. Naturforsch., im Druck.

2) K. FRIES und G. FINK, Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 4272 [1908].

3) K. AUWERS und F. ARNDT, Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 538 [1909].

4) C. 1908, II 1, 552, Dtsch. Reichs-Pat. Nr. 200200 HOECHSTER FARBWERKE.

5) F. KROLLPFEIFFER, H. SCHULTZE, E. SCHLUMBOHM und E. SOMMERMEYER, Ber. deutsch. chem. Ges. 58, 1656 [1925].

6) F. ARNDT, W. FLEMMING, E. SCHOLZ und V. LÖWENSOHN, Ber. deutsch. chem. Ges. 56, 1271 [1923].

7) K. v. AUWERS, Ber. deutsch. chem. Ges. 49, 809 [1916].

8) K. AUWERS und K. MÜLLER, Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 4233 [1908].

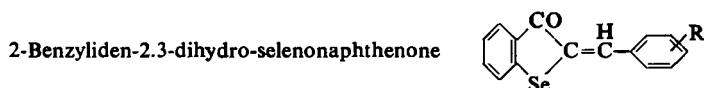
9) K. v. AUWERS und W. MÜLLER, Ber. deutsch. chem. Ges. 50, 1145 [1917].

10) K. v. AUWERS und P. POHL, Liebigs Ann. Chem. 405, 243 [1914].

11) J. GOSSELCK, Chem. Ber. 91, 2347 [1958].

Abänderung der zur Darstellung von Flavanonen bzw. Thioflavanonen gebräuchlichen Methoden.

Beim Erhitzen von [2-Acetyl-phenyl]-selenocyanat (I) mit Benzaldehyd in Eisessig/Piperidin entwich Cyanwasserstoff, und es resultierte ein tiefgelbes, stickstoffreies Produkt. Unsere Annahme, die Reaktion hätte über ein instabiles [2-Cinnamoyl-phenyl]-selenocyanat direkt zum Selenoflavin geführt, erwies sich jedoch als irrig. Bei der unter gleichen Bedingungen durchgeführten Reaktion von I mit *p*-Nitro-benzaldehyd entstand das bereits von R. LESSER und R. WEISS<sup>12)</sup> auf anderem, allerdings recht umständlichem Wege gewonnene 2-[4-Nitro-benzyliden]-2.3-dihydro-selenonaphthenon (IX)<sup>13)</sup>. Man erhält also aus I und aromatischen Aldehyden unter gleichzeitiger Cyclisierung zum Fünfring in einem Schritt die tiefenfarbigen, gut kristallisierenden Benzylidenverbindungen des 2.3-Dihydro-selenonaphthenons (s. Tabelle).



| R                    | Ausbeute<br>(% d. Th.) | Farbe und<br>Kristallform | Schmp.<br>°C | Analysendaten   |                          |              |
|----------------------|------------------------|---------------------------|--------------|---|--------------------------|--------------|
|                      |                        |                           |              | C   | H                        |              |
| H                    | 57                     | zitrl. gelbe Nad.         | 118—119      | C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> OSe<br>(285.2)                | Ber. 63.17<br>Gef. 63.22 | 3.53<br>3.43 |
| 2-Chlor              | 63                     | goldgelbe Spieße          | 139—140      | C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> ClOSe<br>(319.6)               | Ber. 56.37<br>Gef. 56.61 | 2.84<br>2.91 |
| 4-Dimethyl-<br>amino | 34                     | rotbraune Stäbch.         | 169—170      | C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> OSe<br>(328.3) | Ber. 62.20<br>Gef. 62.38 | 4.61<br>4.63 |
| 4-Hydroxy            | 73                     | gelbbraune Nad.           | 260—261      | C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> Se<br>(301.2)  | Ber. 59.82<br>Gef. 60.05 | 3.35<br>3.45 |
| 2-Nitro              | 22                     | rote Nadeln               | 164—165      | C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub> Se<br>(330.2)  | Ber. 54.56<br>Gef. 54.76 | 2.75<br>2.67 |

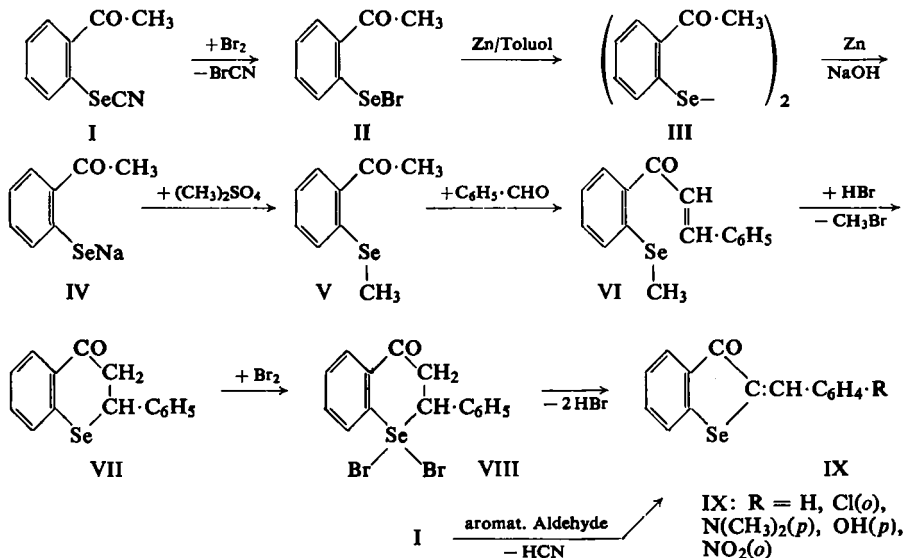
Diese leicht eintretende Cyclisierung fanden wir auch bei der Umsetzung von I mit aliphatischen und aromatischen Dialdehyden; sie führt hier zu Selen-Indigoiden, deren nähere Untersuchung noch aussteht.

Um den Ringschluß von I zum Fünfring zu verhindern, überführten wir die Verbindung mit Brom unter Abspalten von Bromcyan in das [2-Acetyl-phenyl]-selenenylbromid (II), das beim Erhitzen mit Zinkstaub in Toluol 2.2'-Diacetyl-diphenyl-diselenid (III) lieferte. Beim längeren Erhitzen in 20-proz. Natronlauge und gleichzeitiger allmählicher Zugabe von Zinkstaub spaltete sich das Diselenid in das nur in Lösung beständige, stark autoxydable Natriumsalz des 2-Acetyl-selenophenols (IV), das unmittelbar nach dem Abfiltrieren vom Zinkstaub mit der äquimolaren Menge Dimethylsulfat in das [2-Acetyl-phenyl]-methyl-selenid (V) übergeführt wurde. Aus V entstand mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriummethylat, wie auch von Piperidinacetat, [2-Cinnamoyl-phenyl]-methyl-selenid (VI). Beim Erhitzen von VI in

<sup>12)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 2654 [1913].

<sup>13)</sup> 6-Chlor- und 6-Methoxy-2.3-dihydro-selenonaphthenon erhielten unlängst E. GIESBRECHT und I. MORI (An. Acad. brasil. Ci. 30, 521—526 [1958]) durch Einleiten von Ammoniak in eine methanolische Lösung entsprechend substituierter [2-Acetyl-phenyl]-selenocyanate. Ausbeuten sind nicht angegeben.

Eisessig/Bromwasserstoff trat unter Abspalten von Methylbromid Ringschluß zum Selenoflavanon (VII) ein.



Die aus dem leichter zugänglichen [2-Acetyl-4-methyl-phenyl]-methylselenid<sup>14)</sup> entstehende Benzylidenverbindung Xa lieferte unter den gleichen Bedingungen 6-Methyl-selenoflavanon (XI a). Wegen der schon erwähnten großen Bildungstendenz des heterocyclischen Fünfringes war allerdings die Möglichkeit einer Cyclisierung von Xa zum 2-Benzyl-2.3-dihydro-selenonaphthenon (XIII) nicht ausgeschlossen. Doch entstand mit Benzaldehyd und Chlorwasserstoff aus XI a ein goldgelbes Kondensationsprodukt (XII), die Benzylidenverbindung von XI a. Die Verbindung XIII vermag wegen ungenügender Aktivierung ihrer exocyclischen Methylengruppe nicht mit Benzaldehyd zu reagieren.

XI a ergab mit Dimethylsulfat das 1.6-Dimethyl-selenoflavanonium-methosulfat (XIV); ein hieraus gewonnenes Pikrat erwies sich nach Analyse und Misch-Schmelzpunkt als identisch mit einem von J. GOSSELCK<sup>15)</sup> auf anderem Wege dargestellten Produkt.

Aus [2-Acetyl-4-methyl-phenyl]-methylselenid entsteht mit *p*-Hydroxy-benzaldehyd die Benzylidenverbindung Xb, die mit Eisessig/Bromwasserstoff unter Abspalten von Methylbromid den Ring zum 6-Methyl-4'-hydroxy-selenoflavanon (XI b) schließt.

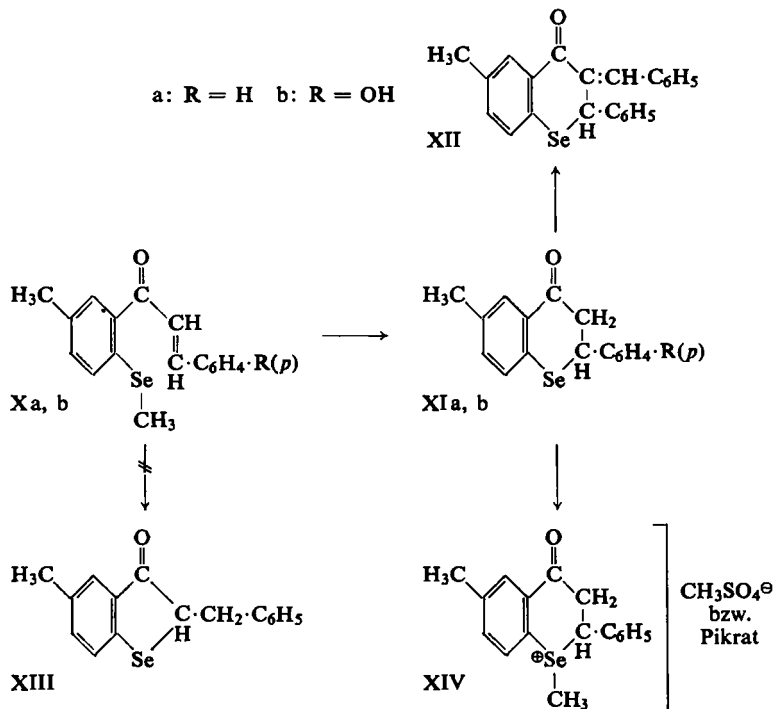
Ein Vergleich der Bromeinwirkung auf Thio- und Selenoflavanon ließ besonders deutlich das bei den Selenisologen erwartete Bestreben zur Ringverengung erkennen. In der Schwefelreihe erhielt F. ARNDT<sup>16)</sup> hierbei über ein sehr unbeständiges Sulfid-dibromid glatt Thioflavan. Dagegen ergab das Selenoflavanon mit Brom ein beständiges Selenid-dibromid (VIII), das jedoch in polaren, wie auch in unpolaren Lösungs-

<sup>14)</sup> J. GOSSELCK, Chem. Ber. 91, 2348 [1958].

<sup>15)</sup> Chem. Ber. 91, 2349 [1958].

<sup>16)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1271 [1923].

mitteln in der Kälte langsam, beim Erhitzen schnell, quantitativ unter Abspalten von Bromwasserstoff Ringverengung zur Benzylidenverbindung des 2.3-Dihydro-selenonaphthenons (IX) erlitt. Die gleiche Verbindung erhielten wir auch regelmäßig bei der Einwirkung anderer Dehydrierungsmittel auf VII.



Ebenso tritt bei der Zugabe von Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid zu  $\beta$ -Phenylseleno-zimtsäure nahezu quantitative Cyclisierung zum Fünfring unter Bildung der Verbindung IX ein; im Gegensatz dazu entstehen aus  $\beta$ -Phenoxy- und aus  $\beta$ -Phenylmercapto-zimtsäure unter den gleichen Bedingungen Flavon bzw. Thioflavon<sup>17)</sup>.

Wir möchten die Frage, ob diese Tendenz zur Ringverengung ausschließlich als Folge einer Ringspannung zu betrachten ist, zum gegenwärtigen Zeitpunkt offenlassen. Denkbar ist auch, daß zusätzlich das größere Heteroatom die Bildung des Selenoflavons infolge zu geringer Mesomeriestabilisierung des ungesättigten Heterocyclus stark erschwert.

Wir danken Herrn Prof. Dr. F. KRÖHNKE für die freundliche Förderung dieser Arbeit. Der eine von uns (J. G.) dankt dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE (Fonds der Chemischen Industrie) für die Gewährung eines Stipendiums.

<sup>17)</sup> vgl. S. RUHEMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 2188 [1913].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

[2-Acetyl-phenyl]-selenocyanat (I): Die Lösung von 13.5 g (0.1 Mol) 2-Amino-acetophenon in einer Mischung von 25 ccm konz. Salzsäure und 25 ccm Wasser wird bei 0° in der üblichen Weise mit einer Lösung von 7.5 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser diazotiert. Die stark saure Diazoniumsalz-Lösung wird solange mit wasserfreiem Natriumacetat versetzt, bis Kongopapier nicht mehr gebläut wird. Zu dieser abgepufferten Lösung läßt man unter kräftigem Rühren eine wie folgt bereitete, auf 0° abgekühlte Lösung von Kaliumselenocyanat zutropfen: 7.9 g Selen (0.1 Mol) werden unter Rühren in kleinen Portionen in eine Lösung von 9 g Kaliumcyanid in 25 ccm Wasser eingetragen. Die Temperatur soll hierbei nicht über 30° steigen, da sich sonst das Kaliumselenocyanat zersetzt. Von einer geringen Menge ungelösten Selen wird abfiltriert.

Während der Zugabe der Kaliumselenocyanat-Lösung entwickelt sich Stickstoff, und gleichzeitig scheidet sich stark verunreinigtes gelbbraunes I ab. Nach 8 Stdn. wird abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen auf Ton wird aus 30 Tln. Petroläther (Sdp. ca. 140°) unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Blaßgelbe Nadeln, Schmp. 82–83° (Lit.<sup>18)</sup>: 82.5–83.5°).

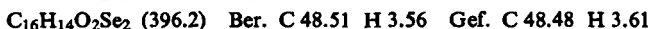
Wegen der geringen Löslichkeit in heißem Petroläther kann man das Rohprodukt mehrmals mit Petroläther extrahieren. Ausb. 14.0 g (62.5% d. Th.).

[2-Acetyl-phenyl]-selenenylbromid (II): Die Lösung von 4.48 g (0.02 Mol) I in 20 ccm Chloroform wird tropfenweise mit 1 ccm (0.02 Mol) Brom in 5 ccm Chloroform versetzt. Unter gelegentlichem Umschütteln läßt man die Lösung 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisiert man den Rückstand aus 10 Tln. Äthanol um. Ausb. 5.14 g (92.4% d. Th.) lange, gelbe Nadeln, Schmp. 96–97°.

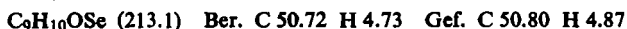


Man kann die Bromierung von I zum Selenenylbromid II auch durch Erhitzen der in Chloroform gelösten Substanz auf dem Wasserbad durchführen. Dabei entweicht Bromcyan, das sich im Kühler abscheidet. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben.

2.2'-Diacetyl-diphenylädiselenid (III): Einer siedenden Lösung von 13.9 g (0.05 Mol) II in wasserfreiem Toluol fügt man unter ständigem Schütteln innerhalb 1 Stde. 15 g Zinkstaub in kleinen Portionen zu. Die zunächst rote Lösung wird hellgelb. Man saugt heiß vom Ungelösten ab. Aus dem Filtrat kristallisiert nur wenig nahezu reines III aus. Die Hauptmenge befindet sich im Rückstand, der mehrmals mit absol. Äthanol aufgekocht und abfiltriert wird. Aus dem Filtrat scheidet sich III in winzigen blaßgelben Nadeln ab. Schmp. 184–185°. Ausb. 8.84 g (89.3% d. Th.).



[2-Acetyl-phenyl]-methyl-selenid (V): Eine unter Rückfluß siedende Suspension von 3.96 g (0.01 Mol) III in 50 ccm 20-proz. Natronlauge versetzt man innerhalb von 2 Stdn. mit 20 g Zinkstaub. Hierbei wird III reduktiv gespalten und löst sich als Natriumsalz des 2-Acetyl-selenophenols (IV). Man saugt heiß vom Zinkstaub ab und versetzt das Filtrat nach dem Abkühlen tropfenweise mit 2.52 g (0.02 Mol) Dimethylsulfat. Die Lösung trübt sich, und unter schwacher Erwärmung scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab, der abgesaugt und aus 6 Tln. Petroläther (Sdp. 30–50°) unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wird. Gelegentlich entsteht bei der Methylierung des 2-Acetyl-selenophenols ein Öl, das erst durch Kühlung mit einer Eis/Kochsalz-Mischung kristallin wird. Ausb. 2.35 g grünlichgelber Nadeln (54.5% d. Th.), Schmp. 47–48°, Sdp.<sub>3</sub> 155–158°.



<sup>18)</sup> Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 9, S. 945, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

[2-Cinnamoyl-phenyl]-methyl-selenid (VI): 2.13 g (0.01 Mol) V und 4 ccm Benzaldehyd werden in 20 ccm Eisessig und 8 ccm Piperidin gelöst und 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung färbt sich tiefgelb. Anschließend wird überschüssiger Benzaldehyd durch Einleiten von Wasserdampf entfernt. Beim Abkühlen erstarrt das ausgeschiedene Öl amorph. Das Wasser wird dekantiert und der Rückstand mit wenig absol. Äthanol verrieben, wobei Kristallisation eintritt. Lange, gelbe Nadeln aus 8 Tln. Äthanol, Schmp. 76°, Sdp.<sub>0.6</sub> 237 bis 238°. Ausb. 2.14 g (67.5% d. Th.).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>OSe (301.3) Ber. C 63.80 H 4.69 Gef. C 63.84 H 4.69

Selenoflavanon (VII): Man löst 1.51 g (0.005 Mol) VI in 10 ccm Eisessig und fügt 5 ccm mit Bromwasserstoff gesätt. Eisessig hinzu. Die tiefrote Lösung erhitzt man 1 Stde. unter Rückfluß und fällt nach dem Abkühlen das entstandene Selenoflavanon mit Wasser aus. Farblose Nadeln aus 5 Tln. Äthanol. Schmp. 72°, Ausb. 1.15 g (80.1% d. Th.).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>OSe (287.2) Ber. C 62.73 H 4.21 Gef. C 62.71 H 4.20

Selenoflavanon-dibromid (VIII): Die Lösung von 0.57 g (0.002 Mol) VII in 5 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff wird in der Kälte mit 0.1 ccm Brom, gelöst in etwas Schwefelkohlenstoff, versetzt. VIII fällt sofort nahezu quantitativ in reiner Form aus. Es ist wenig beständig. An der Luft zersetzt es sich unter Dunkelfärbung. Gelbe Blättchen, Schmp. 117–118° (Zers.).

Umlagerung von VIII zum 2-Benzyliden-2.3-dihydro-selenonaphthenon (IX): 0.45 g (0.001 Mol) VIII werden in wenig Eisessig gelöst und zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit tritt unter Gelbfärbung der Lösung starke Bromwasserstoff-Entwicklung ein. Nach ihrer Beendigung versetzt man die Lösung mit Wasser, wobei gelbe Nadeln ausfallen, die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 117–118° schmelzen. Misch-Schmp. mit dem auf nachfolgend beschriebenem Wege dargestellten IX: 117–118°. Die gleiche Ringverengung tritt langsam schon bei dem in kaltem Eisessig und in anderen Lösungsmitteln gelösten Dibromid VIII ein.

2-Benzyliden-2.3-dihydro-selenonaphthenon (IX) aus I: 2.24 g (0.01 Mol) I werden in 20 ccm Piperidinacetat (aus 10 ccm Eisessig und 4 ccm Piperidin) gelöst, mit 1.06 g Benzaldehyd versetzt und 1 Stde. zum schwachen Sieden erhitzt. Dabei wird die anfangs gelbe Lösung tiefrot, und es tritt deutlich Geruch nach Blausäure auf. Beim Abkühlen scheiden sich zitronengelbe Nadeln ab, die abgesaugt und aus 8 Tln. Äthanol umkristallisiert werden. Schmp. 118–119°, Ausb. 1.65 g (57.7% d. Th.).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>OSe (285.2) Ber. C 63.17 H 3.53 Gef. C 63.22 H 3.43

In analoger Weise wie IX wurden die in der Tab., S. 1238, zusammengefaßten 2-Benzyliden-2.3-dihydro-selenonaphthenone gewonnen.

[o-Cinnamoyl-p-tolyl]-methyl-selenid (Xa): 4.54 g (0.02 Mol) [o-Acetyl-p-tolyl]-methyl-selenid<sup>14)</sup> und 3.2 g Benzaldehyd werden in 15 ccm Eisessig und 6 ccm Piperidin gelöst und 6 Stdn. zum schwachen Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich tiefgelb. Anschließend wird überschüss. Benzaldehyd durch Einleiten von Wasserdampf entfernt. Beim Abkühlen erstarrt das ausgeschiedene Öl zu einer spröden Masse. Sie wird in wenig Äther gelöst und getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wird der Rückstand i. Vak. rektifiziert. Man erhält ein zähflüssiges, tiefgelbes Öl vom Sdp.<sub>0.4</sub> 202–204°, das in wenig Eisessig gelöst und mit Wasser ausgefällt wird. Nach längerem Stehenlassen kristallisieren tiefgelbe Nadeln aus. Umkristallisieren aus 6 Tln. Methanol. Schmp. 63–65°, Ausb. 3.23 g (51.2% d. Th.).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>OSe (315.3) Ber. C 64.77 H 5.12 Gef. C 64.93 H 5.40

Die Kondensation des [*o*-Acetyl-*p*-tolyl]-methyl-selenids mit Benzaldehyd gelingt auch in *alkalischem Medium*. Man löst 4.54 g (0.02 Mol) des Selenids in 25 ccm absol. Äthanol und versetzt mit 3.2 g Benzaldehyd. Hierzu fügt man 20 ccm Natriumäthylat-Lösung (aus 1.15 g Natrium in 50 ccm absol. Äthanol) und erhitzt 2 Stdn. auf dem Wasserbad. Der überschüss. Benzaldehyd wird mit Wasserdampf entfernt und der Rückstand wie oben aufgearbeitet. Ausb. 2.17 g (34.4% d. Th.).

Bei der Destillation bleibt eine größere Menge eines noch nicht untersuchten Nebenproduktes zurück, das bei der Kondensation in *Eisessig/Piperidin* nicht entsteht. Es ist deshalb zweckmäßiger, die Kondensation in Eisessig/Piperidin durchzuführen.

*6-Methyl-selenoflavanon (XIa)*: Man erhitzt eine mit 5 ccm bromwasserstoffgesättigtem Eisessig versetzte Lösung von 1.58 g (0.005 Mol) *Xa* in 10 ccm Eisessig 1 Stde. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen fällt durch Versetzen mit Wasser eine blaßgelbe Substanz aus. Lange, farblose Nadeln aus 8 Tln. Äthanol, Schmp. 103–104°, Ausb. 1.25 g (82.8% d. Th.).

$C_{16}H_{14}OSe$  (301.3) Ber. C 63.80 H 4.69 Gef. C 64.43 H 4.88

*6-Methyl-3-benzyliden-selenoflavanon (XII)*: 0.91 g (0.003 Mol) *XIa* werden in der Hitze in einem Überschuß von Benzaldehyd gelöst. Unter ständigem Erwärmen wird 3 Stdn. Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Lösung wird tiefgelb und erstarrt beim Abkühlen. Der überschüss. Benzaldehyd wird mit Wasserdampf entfernt und entstandene Benzoesäure mit 2*n* NaOH herausgelöst. Nach Dekantieren der Lauge und Waschen mit Wasser kristallisieren aus 15 Tln. Methanol 0.86 g (73.6% d. Th.) gelbe Blättchen, Schmp. 114–115°.

$C_{23}H_{18}OSe$  (389.4) Ber. C 70.95 H 4.66 Gef. C 71.03 H 4.95

*1,6-Dimethyl-selenoflavanonium-pikrat (XIV)*: 0.302 g (0.001 Mol) *XIa* und 1 ccm Dimethylsulfat werden 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlen und Versetzen der Lösung mit absol. Äther fällt *XIV* in farblosen, sehr hygroskopischen Blättchen aus. Es wird schnell abgesaugt, in Wasser gelöst und mit wäßr. Pikrinsäure als *Pikrat* gefällt. Gelbe Nadeln, Schmp. 188–189°, Misch-Schmp. 188°<sup>15)</sup>.

[*o*-(*p*-Hydroxy-cinnamoyl)-*p*-tolyl]-methyl-selenid (*Xb*): Eine Lösung von 2.27 g [*o*-Acetyl-*p*-tolyl]-methyl-selenid (0.01 Mol) und 3 g 4-Hydroxy-benzaldehyd in 10 ccm Eisessig und 4 ccm Piperidin wird 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung nimmt eine tiefgelbe Farbe an. Zur Entfernung überschüss. Benzaldehyds wird sie mit Wasserdampf destilliert. Beim Abkühlen erhält man eine amorphe Masse, die beim Verreiben mit Benzol kristallin wird. Gelbe Prismen aus 20 Tln. Äthanol, Schmp. 128–129°, Ausb. 1.50 g (42.9% d. Th.).

$C_{17}H_{16}O_2Se$  (331.3) Ber. C 61.62 H 4.87 Gef. C 61.21 H 5.02

*6-Methyl-4'-hydroxy-selenoflavanon (XIb)*: 0.99 g (0.003 Mol) *Xb* löst man in 10 ccm Eisessig, fügt 5 ccm mit Bromwasserstoff gesättigten Eisessig hinzu und erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß. Aus der roten Lösung wird nach dem Abkühlen das entstandene *6-Methyl-4'-hydroxy-selenoflavanon* mit Wasser ausgefällt und aus 12 Tln. Äthanol umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 206–208°, Ausb. 0.82 g (86% d. Th.).

$C_{16}H_{14}O_2Se$  (317.3) Ber. C 60.57 H 4.45 Gef. C 60.12 H 4.80

*β-Phenylseleno-zimtsäure-äthylester*: Zu 8.7 g (0.05 Mol) Phenylpropioisäure-äthylester fügt man unter Argon tropfenweise 7.85 g (0.05 Mol) Selenophenol. Die unter starker Erwärmung tiefgelb gewordene Lösung wird nach 12 Stdn. mit der dreifachen Menge Äthanol versetzt. Bei Abkühlung in einem CO<sub>2</sub>/Aceton-Gemisch erhält man gelbe Nadeln. Umkristallisieren

aus 3 Tln. Äthanol führt zu einem blaßgelben Produkt vom Schmp. 30—31°. Ausb. 11.8 g (71.5% d. Th.).

$C_{17}H_{16}O_2Se$  (331.3) Ber. C 61.62 H 4.87 Gef. C 61.38 H 4.83

*β-Phenylseleno-zimtsäure*: Die Lösung von 3.31 g (0.01 Mol) *β-Phenylseleno-zimtsäure-äthylester* in 5 ccm Methanol wird mit 5 ccm methanol. Kalilauge versetzt und 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird das Methanol abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und mit verd. Schwefelsäure ausgefällt. Umkristallisieren aus 2 Tln. Äthanol. Lange, gelbe Nadeln, Schmp. 123°, Ausb. 2.79 g (92% d. Th.).

$C_{15}H_{12}O_2Se$  (303.2) Ber. C 59.41 H 3.99 Gef. C 59.05 H 3.75

---