

Darstellung selenorganischer Verbindungen in wäßrigem Medium. II

VON HERBERT FUNK UND WOLFGANG PAPANROTH¹⁾

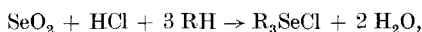
Inhaltsübersicht

Es werden Umsetzungen von aromatischen und carbocyclischen Verbindungen, sowie von Ketonen mit Selenioxyd und Chlorwasserstoffsäure bzw. Bromwasserstoffsäure in wäßrigem Medium beschrieben.

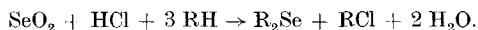
Über die Umsetzung im gleichen Reaktionsmedium mit ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen wurde von uns an gleicher Stelle vor einiger Zeit berichtet²⁾. Ebenso wurden von H. FUNK und W. WEISS³⁾ Verbindungen beschrieben, die bei der Umsetzung von Phenol, β -Naphthol Cyclohexen und Aceton mit Selenioxyd und Chlorwasserstoffsäure hergestellt wurden. Wir haben weiterhin eine Reihe aromatischer und carbocyclischer Verbindungen umgesetzt und definierte selenorganische Verbindungen erhalten. Auch mit verschiedenen Ketonen konnten wir die Reaktion erfolgreich durchführen.

Bemerkenswert ist, daß o-Kresol und p-Kresol wie Phenol unter Bildung einer Selenchlorid-Verbindung reagieren, während sich z. B. aus p-Chlorphenol, Salicylsäure und Chlorkresol nur die Selenide bilden.

Für erstere gilt die Reaktionsgleichung



für die letzteren die Gleichung



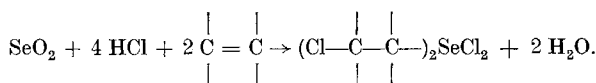
Die Umsetzungen mit aromatischen Verbindungen gelangen nur in salzsauren wäßrigem Medium. Die erhaltenen selenorganischen Verbindungen sind weiße bis gelbe kristalline Substanzen. Merkwürdigerweise reagieren nicht α -Naphthol, m-Kresol und die Dioxybenzole, während dagegen mit 1,1-Dimethyldihydroresorcin (5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexandion) die Umsetzung zum entsprechenden Selenid durch-

¹⁾ W. PAPANROTH, Dissertation Halle 1959.

²⁾ H. FUNK u. W. PAPANROTH, J. prakt. Chem. **280**, 256 (1959).

³⁾ H. FUNK u. W. WEISS, J. prakt. Chem. **273**, 33 (1955).

führbar war. STAMM und GOSSRAU erhielten unter Weglassung der Halogenwasserstoffsäure aus 1,1-Dimethyldihydroresorcin mit wäßriger Selendioxydlösung Anhydrodimethonselenoxyd⁴⁾. Cyclopenten und Cyclohexen reagieren wie aliphatische ungesättigte Verbindungen zu kristallinen selenorganischen Produkten nach der Gleichung



Die Umsetzungen gelingen in salz- bzw. bromwasserstoffsaurer Lösung. Auch die Reduktion mit Kaliumpyrosulfit zu den entsprechenden Seleniden, die als Öle anfallen und ausgeäthert werden können, läßt sich bequem durchführen. Die selenorganischen Verbindungen, die bei den Umsetzungen mit Ketonen entstehen, sind meist unbeständige Substanzen und zerfallen auch in reinem Zustande recht schnell. Die Reaktionen vollziehen sich nach der Gleichung:



Da sowohl Methyl- als auch Methylengruppen durch Selendioxyd der Oxydation unterliegen können (Aceton zu Methylglyoxal, Methyläthylketon zu Äthylglyoxal neben Diacetyl), wurde die Umsetzung bei entsprechender Kühlung durchgeführt. Während bei Aceton Wasserkühlung genügt, um eine spontane Kristallisation des Endproduktes herbeizuführen, erfordert die Umsetzung von Methyläthylketon mindestens eine Temperatur von -20°C . Acetophenon setzt sich ebenfalls unter Wasserkühlung um, dagegen zeigt Benzophenon keine entsprechende Reaktion, so daß für die Bildung einer selenorganischen Verbindung aus Ketonen ein aliphatischer Rest nötig zu sein scheint.

Beschreibung der Versuche

Zur Umsetzung von aromatischen, carbocyclischen- und Ketonverbindungen mit einer salzsaurer (bzw. bromwasserstoffsaurer) wäßrigen Selendioxydlösung genügt ein normales Schüttelgefäß, besser eignet sich aber ein mit Rührwerk versehenes Reaktionsgefäß, welches je nach Bedingung gekühlt oder erhitzt werden kann.

1. Umsetzung mit aromatischen Verbindungen

Aus o-Kresol

Tri-(1-oxy-2-methylphenyl-x-)selenchlorid⁵⁾

6 g Selendioxyd werden in 30 cm³ konz. Salzsäure gelöst und mit 10,8 g o-Kresol bei 70°C gerührt, bis die phenolische Schicht, die zunächst dunkel gefärbt ist, farblos wird. Nach

⁴⁾ H. STAMM u. K. GOSSRAU; Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1558 (1933).

⁵⁾ Die Stellung des Selenatoms am aromatischen Kern ist bei den mit —x— bezeichneten Verbindungen noch nicht geklärt.

dem Abkühlen besteht das Reaktionsprodukt aus einer schmierigen Masse, von der die darüberstehende, farblose wäßrige Schicht abgegossen wird. Das Produkt wird mit Aceton digeriert. Der Rückstand, der noch beträchtliche Mengen elementares graues Selen enthält, wird aus Hexan-Alkohol (1:3) umkristallisiert. Weiße Kristalle, die bei 228–230 °C (Zers.) schmelzen. Sie lösen sich in Wasser, Alkohol, Laugen und Eisessig, aber nicht in Aceton, Chloroform und Äther.

$\text{ClSe}(\text{C}_7\text{H}_7\text{O})_3$ (435,82) ber.: C 57,87; H 4,86; Se 18,12; Cl 8,14;
gef.: C 57,74; H 5,04; Se 17,90; Cl 7,89.

Aus p-Kresol

Tri-(1-oxy-4-methylphenyl-x-)selenchlorid

Die Reaktion verläuft analog der Darstellung aus o-Kresol. Das anfallende Rohprodukt stellt aber hier eine bröcklige Masse dar, die mit Filterpapier vorgetrocknet wird. Nach dem Digerieren mit Aceton verbleibt ein hellbraunes Produkt, welches aus Eisessig umkristallisiert, weiße Kristalle liefert. Fp.: 235–237 °C (Zers.). Die Zersetzung beginnt bei 220 °C. Die Kristalle lösen sich in Laugen und in heißem Wasser, sie sind unlöslich in Aceton, Äther und Chloroform.

$\text{ClSe}(\text{C}_7\text{H}_7\text{O})_3$ (435,82) ber.: C 57,87; H 4,86; Se 18,12; Cl 8,14;
gef.: C 57,81; H 5,32; Se 18,01; Cl 7,92.

Aus p-Chlorphenol

Di-(1-chlor-4-oxyphenyl-x-)selenid

Eine Suspension von 38,4 g p-Chlorphenol, 11 g Selendioxyd und 50 cm³ konz. Salzsäure wird 2 Stunden unter ständigem Schütteln auf 80 °C erhitzt, wobei eine bröckelige braune Masse entsteht, die mit Chloroform digeriert wird. Die anfallenden Kristalle werden aus Chloroform umkristallisiert. Weiße verfilzte Nadeln, die bei 182–183 °C schmelzen. Sie lösen sich in Alkohol, Aceton, Äther und Eisessig. Sie sind unlöslich in Wasser.

$\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCl})_2$ (334,07) ber.: C 43,16; H 2,42; Se 23,64; Cl 21,23;
gef.: C 42,85; H 2,42; Se 23,21; Cl 20,99.

Aus 4-Chlormetakresol (6-Chlor-3-oxy-1-methylbenzol)

Di-(3-chlor-4-methyl-6-oxyphenyl-x-)selenid

14,2 g Chlorkresol, 6 g Selendioxyd und 30 cm³ konz. Salzsäure werden bei 70 °C gerührt, wobei sich ein dunkles Öl abscheidet. Wenn die überstehende Flüssigkeit klar geworden ist, läßt man die Mischung abkühlen, wobei das Öl zu einer dunkelbraunen Masse erstarrt. Beim Digerieren derselben mit Hexan entstehen Kristalle, die aus Chloroform umkristallisiert als weiße verfilzte Nadeln anfallen. Fp.: 180–181 °C. Sie lösen sich leicht in Aceton und Alkohol, ferner lösen sie sich in Chloroform und Benzol, jedoch schwerer in Hexan und Wasser.

$\text{Se}(\text{C}_7\text{H}_6\text{OCl})_2$ (362,12) ber.: C 46,44; H 3,34; Se 21,81; Cl 19,58;
gef.: C 46,19; H 3,38; Se 21,12; Cl 19,92.

Aus Salicylsäure

Di-(1-oxy-2-carboxyphenyl-x-)selenid

5,5 g Selendioxyd werden in 25 cm³ Wasser und 80 cm³ konz. Salzsäure gelöst und 7 g Salicylsäure darin suspendiert. Das Gemisch wird zwei Stunden auf 80 °C gehalten und ständig kräftig gerührt, wobei sich die Mischung gelb färbt. Darauf erhitzt man etwa 15 Minuten zum Sieden, wobei sich die restliche Salicylsäure löst und umsetzt. Es scheidet sich bald ein gelbes Produkt ab, welches heiß abfiltriert und mehrmals mit Chloroform gewaschen wird. Nach dem Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol erhält man blaßgelbe Kristalle, die sich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig lösen, dagegen in Benzol, Wasser und Chloroform unlöslich sind. Fp.: 248 °C.

Se(C₇H₅O₃)₂ (353,19) ber.: C 47,61; H 2,85; Se 22,36;
gef.: C 47,39; H 2,77; Se 22,11.

Aus Dimedon (1,1-Dimethyldihydroresorcin)

Di-(5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandionyl-x-)selenid

28 g Dimedon werden in 150 cm³ konz. Salzsäure und 150 cm³ Wasser gelöst und mit einer Lösung von 11 g Selendioxyd in 50 cm³ Wasser versetzt und kräftig geschüttelt. Es fällt bald ein amorphes, schwach gelbgefärbtes Produkt an, welches sofort abgesaugt und einige Male mit Wasser gewaschen wird. Weiße Nadeln aus Alkohol, die sich leicht in Äther, Chloroform und Aceton, aber im Alkohol schwer lösen. Fp.: 204 °C (Zers.).

Das gleiche Produkt wird beim Arbeiten in bromwasserstoffsaurer Lösung gewonnen.

Se(C₈H₁₁O₂)₂ (357,21) ber.: C 53,78; H 6,21; Se 22,10;
gef.: C 53,52; H 6,37; Se 21,89.

2. Umsetzung mit carbocyclischen Verbindungen

Aus Cyclopenten

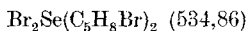
Di-(2-chlorcyclopentyl)selendichlorid

13 g Cyclopenten werden in einem geschlossenen Gefäß mit 11 g Selendioxyd und 100 cm³ Salzsäure (8 n) unter Wasserkühlung kräftig geschüttelt. Es scheidet sich nach kurzer Zeit eine weiße, halb feste Schmiere ab, die nach dem Abdekantieren der überstehenden wäßrigen Schicht 24 Stunden zum Auskristallisieren im Eisschrank belassen wird. Beim Umkristallisieren aus Benzol oder einem Benzol-Hexan-Gemisch (3:1) fallen weiße Kristalle an, die bei 103–105 °C schmelzen. Sie sind löslich in Aceton und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther.

Cl₂Se(C₅H₈Cl)₂ (357,03) ber.: C 33,64; H 4,52; Se 22,12; Cl 39,72;
gef.: C 33,62; H 4,68; Se 22,33; Cl 40,03.

Di-(2-bromcyclopentyl)selendibromid

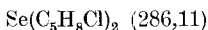
Man arbeitet in 47proz. Bromwasserstoffsäure und im übrigen wie bei der Darstellung des entsprechenden Chlorproduktes. Aus dem gebildeten braunen Öl scheiden sich gelbe Kristalle ab, die aus Chloroform und Hexan (3:1) umkristallisiert bei 87–89 °C unter Zersetzung schmelzen. Sie lösen sich in Aceton, Chloroform, Benzol und Alkohol, wenig in Hexan und Äther. Die Kristalle färben sich an der Luft bald dunkel und zersetzen sich.



ber.: C 22,46; H 3,02; Se 14,76; Br 59,77;
gef.: C 22,45; H 3,12; Se 14,64; Br 59,90.

Di-(2-chlorocyclopentyl)selenid

Das in Wasser gelöste entsprechende Selendichlorid wird in der üblichen Weise mit Kaliumpyrosulfit reduziert, wobei sich das Selenid in Form öligler Tropfen abscheidet. Gelbes Öl, welches sich in Äther und Chloroform löst.

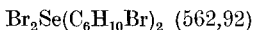


ber.: C 41,98; H 5,64; Se 27,60; Cl 24,78;
gef.: C 42,11; H 5,99; Se 27,50; Cl 24,73.

Aus Cyclohexen

Di-(2-bromcyclohexyl)selendibromid

Die Darstellung ist die gleiche wie die des entsprechenden Bromprodukts aus Cyclopenten. Das sich abscheidende hellbraune Öl wird mit Äther behandelt, wobei sich gelbe Kristalle abscheiden. Aus Chloroform und Hexan (3:1) umkristallisiert, schmelzen sie bei 96–97 °C unter Zersetzung. Es ist ratsam, die Umkristallisation durch Wasserkühlung zu beschleunigen, da die Substanz sich sehr leicht zersetzt. Die Kristalle lösen sich in Aceton und Chloroform, etwas schwerer in Äther und Hexan.



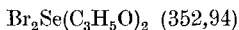
ber.: C 25,61; H 3,58; Se 14,02; Br 56,79;
gef.: C 25,18; H 3,37; Se 14,24; Br 56,58.

3. Umsetzung mit Keton-Verbindungen

Aus Aceton

Di-propanonylselendibromid

3 g Selendioxyd werden in 6 cm³ Bromwasserstoffsäure (47proz.) aufgelöst und zu einer Mischung von 10 cm³ Aceton und 10 cm³ Wasser gegeben. Man tropft langsam zu, bis eine gelbe Färbung auftritt. (Nicht bis zur Braunfärbung zutropfen lassen, da sonst eine zu schnelle Zersetzung des sich abscheidenden Produktes eintritt!) Beim kräftigen Schütteln scheiden sich nach kurzer Zeit gelbe Kristalle ab. Bei der Abscheidung muß sofort gekühlt werden, da auch Wärme die Zersetzung fördert. Es wird scharf durch eine Fritte abgesaugt (Papierfilter wirken zersetzend) und sofort mit Äther nachgewaschen und getrocknet. Das Produkt wird mit erheblichen Ausbeuteverlusten aus Chloroform umkristallisiert. Bei der Darstellung entstehen größere Mengen Bromaceton, weshalb gutes Waschen unerlässlich ist. Die Substanz ist selbst im verschlossenen Rohr nicht beständig und zersetzt sich innerhalb kürzester Zeit. Die Ausbeute ist gering und erreicht kaum 10%. Fp.: 80 °C (Zers.). Beginn der Zersetzung bei 76 °C. Die Kristalle lösen sich leicht in Aceton, Wasser, Alkohol, wenig in Äther, schwer in Chloroform und Benzol.

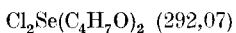


ber.: C 20,42; H 2,86; Se 22,37; Br 45,29;
gef.: C 20,62; H 3,08; Se 21,90; Br 46,21.

Aus Methyläthylketon

Di-(butanon-(3)-yl)selendichlorid

11 g Selendioxyd werden mit 25 cm³ konz. Salzsäure und 25 cm³ Wasser unter Zusatz von 24 cm³ Methyläthylketon bei -20 °C im Kühlbad eine Stunde kräftig gerührt. Danach wird das homogene Gemisch aus dem Kältebad genommen und im Scheidetrichter langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. Nach anfänglicher Trübung bildet sich ein Öl, welches portionsweise abgenommen wird, um bei einer Zersetzung einem allzu großen Verlust vorzubeugen. Das gebildete Öl wird zweimal zur Entfernung der Salzsäure mit destilliertem Wasser gewaschen und nach der letzten Wäsche mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit Calciumchlorid getrocknet und dann der Äther nicht vollständig verdampft, da dabei sehr leicht Zersetzung eintreten kann. Der restliche Äther wird an der Luft verdampft, wobei ein klares, hellgelbes Öl zurückbleibt, welches nur kurze Zeit ohne Zersetzung im Eisschrank haltbar ist.



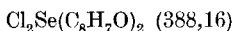
ber.: C 32,90; H 4,83; Se 27,03; Cl 24,28;

gef.: C 32,55; H 4,81; Se 27,10; Cl 24,30.

Aus Acetophenon

Di-(acetophenonyl)selendichlorid

11 g Selendioxyd werden in 75 cm³ konz. Salzsäure und 30 cm³ Wasser gelöst und mit 12 g Acetophenon unter Wasserkühlung $\frac{1}{2}$ Stunde kräftig geschüttelt, wobei sich ein festes weißes Produkt absetzt, das sofort abgesaugt und zur Entfernung des als Nebenprodukt entstandenen stark tränenreizenden Chloracetophenons mit Alkohol gewaschen wird. Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform erhält man weiße Nadeln, die nur im eingeschmolzenen Zustand beständig sind. Nach längerer Zeit jedoch tritt auch hier Zersetzung ein, wobei sich als Zersetzungsprodukt Chloracetophenon bildet. Die Kristalle sind fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aceton und Dioxan. Fp.: 122 °C (Zers.).



ber.: C 49,51; H 3,64; Se 20,34; Cl 18,27;

gef.: C 48,87; H 3,28; Se 19,85; Cl 18,10.

Halle (Saale), Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Dezember 1959.