

Synthetische Versuche in der Selenophen-Gruppe. IV. Einführung von Seitenketten in den Selenophen-Kern.

Von Sumio UMEZAWA.

(Eingegangen am 20. März 1939.)

In den vorhergehenden Mitteilungen⁽¹⁾ wurden die Grund-Substitutionsreaktionen, die den Selenophenkern im allgemeinen als aromatisch kennzeichnen, mitgeteilt. Nun habe ich mich damit beschäftigt, Seitenketten in das Selenophen einzuführen.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst die Fittigsche Synthese auf die Selenophen-Gruppe zu übertragen versucht, um womöglich zu den Selenophenhomologen zu gelangen, was aber bisher erfolglos blieb. Auch wurden die Halogen-selenophene⁽²⁾, darunter auch das 2-Jodselenophen⁽³⁾ mit Magnesium kaum grignardiert, auch wenn verschiedene Aktivierungsmethoden auf Magnesiumspäne angewendet wurden. Aus diesen Beobachtungen dürfte wenigstens geschlossen werden, dass diese grosse Reaktionsträchtigkeit des Halogenatoms im Selenophen auf der eigentümlichen Struktur des letzteren beruht.

Infolge seiner besonderen Unbeständigkeit gegen Aluminiumchlorid bietet auch die Synthese nach Friedel-Crafts eine ausserordentliche Schwierigkeit, wobei das angewendete Selenophen sich gänzlich zersetzt. Doch gelingt die Darstellung der verschiedenen Selenenylketone mit mässiger Ausbeute, wenn man nach dem Prinzip der Stadnikoffschen Synthese⁽⁴⁾ Zinntetrachlorid an Stelle von Aluminiumchlorid verwendet.

Besonders glatt verläuft die Kondensation zwischen aliphatischen Säurechloriden und Selenophen; lässt man Zinntetrachlorid in thiophenfreiem, wasserfreiem Benzol oder Schwefelkohlenstoff auf ein Gemisch von ebenso reinem Benzol oder Schwefelkohlenstoff, Selenophen und Acetylchlorid unter Kühlung einwirken, so kann man das α -Acetoselenenon (IV) vom Siedep. 107°/14.5 mm. erhalten, das mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon vom Schmelzp. 116° ergibt. Kondensiert man das α -Acetoselenenon mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Chlorwasserstoff, so bildet sich das 2-Cinnamoylselenophen (VII), d. h. Styryl- α -selenenylketon vom Schmelzp. 81–82.5°, welches das dem Chalkon entsprechende Selenophenderivat ist und durch Einwirken von Brom in das Dibromid $C_6H_5\text{CHBr-CHBr-CO-C}_4H_9\text{Se}$ vom Schmelzp. 155.5–156° übergeht. Beim Eintragen von Zinntetrachlorid in eine Benzol- oder Schwefelkohlenstofflösung von Propionsäurechlorid und Selenophen entsteht unter denselben Bedingungen ebenso das Propioselenenon (II) vom Siedep. 115°/14 mm., das ein Semicarbazon vom Schmelzp. 175–176° ergibt. Beachtenswert ist,

(1) Frühere Mitteilungen: dies Bulletin, **11** (1936), 157; **11** (1936), 775; **12** (1937), 4.

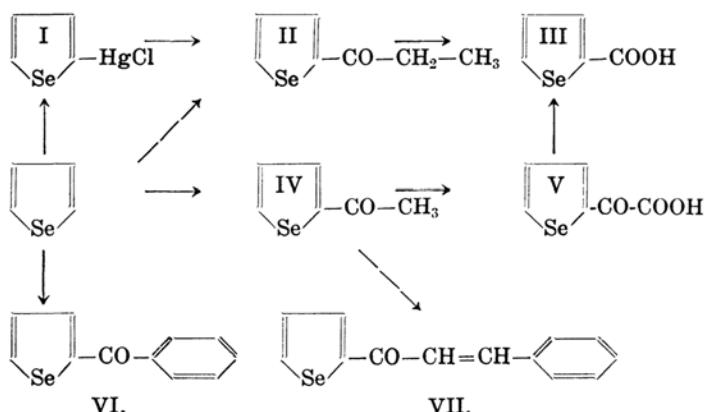
(2) H. Suginome und S. Umezawa, dies Bulletin, **11** (1936), 157.

(3) S. Umezawa, noch nicht veröffentlicht.

(4) G. Stadnikoff und W. Rakowsky, *Ber.*, **61** (1928), 268; Siehe auch *Ber.*, **61** (1928), 1996.

dass bei diesen Reaktionen, wie schon Stadnikoff⁽⁵⁾ erwähnt hat, die Ausbeute an Selenenylketonen von den angewendeten Lösungsmitteln abhängt und beim Gebrauch von Benzol am grössten ist. Da es vorkommt, dass bei der Oxydation des Propioselenenons die später erwähnte α -Selenophensäure (III) am leichtesten zugänglich ist, so wurde die Reaktion zwischen α -Chlormercuri-selenophen (I) und Propionylchlorid versucht, um wenn möglich, die Ausbeute noch mehr zu erhöhen; doch ergab sich keine Verbesserung.

Die Kondensation des Selenophens mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Zinn-tetrachlorid in denselben Lösungsmitteln geht nicht so glatt wie bei der Darstellung der aliphatischen Selenenylketone; jedoch bildet sich dabei das Phenylselenenylketon (VI) vom Schmelzp. 57–8°, das auch ein Phenylhydrazon vom Schmelzp. 175–176.5° ergibt. Beim Erhitzen von Selenophen mit Benzoylchlorid und wenig Phosphorpentoxyd, das, wie schon Steinkopf⁽⁶⁾ beobachtet, katalytisch einwirkt, entsteht auch das Phenylselenenylketon, allerdings mit geringer Ausbeute. Alle diese Ketone verhalten sich weit beständiger als das Selenophen selbst und geben Phenylhydrazon oder Semicarbazone als ihre funktionellen Derivate.



Von diesen Ketonen, zumal von acetyliertem Selenophen, ist die grosse synthetische Bedeutung für die Selenophen-Gruppe, wie in der Thiophenreihe, zu erwarten, dass die Acetylierung ein bequemes Mittel bietet, kohlenstoffhaltige Seitenketten einzuführen, welche man dann in -COOH, -CO-COOH, -CHO, Alkylrest etc. verwandeln kann. Hier möchte ich über die Oxydation der Ketone berichten.

Oxydiert man das 2-Propionyl-selenophen mit stark verdünnter alkalischer Kaliumpermanganatlösung, so entsteht die α -Selenophensäure (III) vom Schmelzp. 122–124°, in einer ziemlichen Ausbeute. Die α -Selenophensäure ist in ihren Eigenschaften der Benzoësäure ähnlich und ergibt die Indophenin-Reaktion in ausgezeichneter Weise beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure und Isatin.

(5) G. Stadnikoff und I. Goldfarb, *Ber.*, **61** (1928), 2341.

(6) W. Steinkopf, *Ann.*, **413** (1917), 343.

Auffallend ist, dass bei der Oxydation des Acetoselenenons mit verdünnter alkalischer Kaliumpermanganatlösung unter bestimmten Bedingungen fast einheitlich die α -Selenenylglyoxylsäure (V) vom Schmelzp. 92–94° ohne Nebenentstehung⁽⁷⁾ der α -Selenophensäure erhalten wird. Lässt man die Säure aus wasserhaltigem Äther krystallisieren, so nimmt sie, wie bei der Glyoxylsäure, ein Molekül Wasser auf, das über Schwefelsäure oder Alkali im Vakuum leicht verloren wird; die wasserhaltige Selenenylglyoxylsäure schmilzt bei 44–46.5°. Ähnlich wie beim Chlorhydrat kann man auch bei Selenenylglyoxylsäure eine chemische Bindung von einem Molekül Wasser annehmen und so für dieselbe zur Strukturformel $C_4H_3Se \cdot C(OH)_2 \cdot COOH$ einer Dioxoessigsäure gelangen, doch scheint die Formel $C_4H_3Se \cdot CO \cdot COOH + H_2O$ ausreichend zur Erklärung der Eigenschaften dieser Säure zu sein. Die α -Selenenylglyoxylsäure ist eine sehr starke Säure und ergibt das Semicarbazon vom Schmelzp. 192–193°, welches einen ziemlich starken Säurecharakter zeigt und aus seiner alkalischen Lösung durch Essigsäure in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat nicht oder nur unvollkommen gefällt wird, worüber Bougault⁽⁸⁾ bei der Darstellung des Phenylglyoxylsäure-semicarbazons berichtet hat. Zur Darstellung des α -Selenenylglyoxylsäure-semicarbazons wurde die Ketosäure direkt mit Semicarbazidchlorhydrat, sogar in stark salzsaurer Lösung behandelt. Die α -Selenenylglyoxylsäure kann man weiterhin mit Wasserstoffsperoxyd fast quantitativ in die α -Selenophensäure (III) verwandeln.

Ob die Substituenten in den verschiedenen Verbindungen tatsächlich die angegebene Stellung einnehmen, konnte nicht direkt bewiesen werden. Wenn man jedoch die grosse Ähnlichkeit⁽⁹⁾ des Selenophens mit dem Thiophen in Betracht zieht, so erscheint der Analogieschluss erlaubt zu sein, dass sich die beiden Körper auch in Bezug auf die chemische Reaktionsweise übereinstimmend verhalten werden.

Herrn Prof. H. Suginome möchte ich an dieser Stelle für die Überlassung dieser Arbeit, sowie für Anregungen und Ratschläge meinen verbindlichsten Dank aussprechen. Gleichzeitig bin ich für die Gewährung eines Stipendiums der Kaiserlichen Akademie zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

α -Acetoselenenon (α -Methylselenenylketon) (IV). Zu einer eisgekühlten Lösung von 6 c.c. Selenophen, 5.4 c.c. Acetylchlorid und 50 c.c. thiophenfreiem, gut getrocknetem Benzol tropft man eine Mischung von 8 c.c. Zinntetrachlorid in 10 c.c. ebenfalls reinem Benzol unter Umschütteln in Eiswasser ein. Das Reaktionsgemisch färbt sich sofort dunkelbraun. Man giesst es dann in Eiswasser, lässt es über Nacht stehen, um dabei entstandene Komplexverbindung zu zerlegen, äthert es aus und trocknet über Glaubersalz. Nach Eindampfen der Lösungsmittel unterwirft man das erhaltene braungefärbte Öl der Wasserdampfdestillation. Man äthert es wieder aus, trocknet über Glaubersalz, dampft ein und fraktioniert dann. Das α -Acetoselenenon ging als ein schwachgelbes stark lichtbrechendes Öl, bei 107°/14.5 mm. oder 103.5°/12 mm. über.

(7) Bei der Oxydation des Acethienons entsteht als Nebenprodukt immer α -Thiophensäure. Siehe W. P. Bradley, *Ber.*, **19** (1886), 2115.

(8) J. Bougault, *Chem. Zentr.*, **1916**, II, 742; *J. pharm. chim.*, [7], **11**, 5.

(9) Siehe auch Umezawa, *dies Bulletin*, **12** (1937), 4.

Ausbeute 5 g., 42% der Theorie. d_4^{25} : 1.5530; n_D^{18} : 1.601. Gefunden: C, 41.47; H, 3.24; Se, 45.53. Berechnet für C_6H_8OSe : C, 41.61; H, 3.49; Se, 45.78%.

Wird eine Spur Acetoselenenon mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt, so tritt die Indophenin-Reaktion in schöner Weise ein. Bei mässiger Oxydation in der Kälte wird es zu Selenenylglyoxylsäure oxydiert, wie später beschrieben ist.

α -Acetoselenenon-phenylhydrazone, $C_7H_8SeC(CH_3)=N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Molekulare Mengen von Acetoselenenon, salzaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natron werden in wässriger Lösung zusammengebracht und öfters umgeschüttelt. An der Wand des Gefäßes scheidet sich dann eine Krystallmasse ab. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet das Acetoselenenon-phenylhydrazone hellgelb gefärbte, büschelförmig gruppierte Nadelchen vom Schmp. 114–116°. Gefunden: N, 10.76. Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2Se:N$, 10.65%. Dies zersetzt sich vollständig nach einigen Wochen unter Bräunung.

α -Propioselenenon (II). Ein eisgekühltes Gemisch aus 3.9 c.c. Zinn-tetrachlorid und 4 c.c. thiophenfreiem, gut getrocknetem Benzol wird zu einem Gemisch aus 3 c.c. Selenophen, 3 c.c. Propionylchlorid und 30 c.c. ebenso reinem Benzol unter Umschütteln in Eiswasser nach und nach eingetragen. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch wird sofort in Eiswasser gegossen, über Nacht stehen gelassen und wie beim α -Acetoselenenon aufgearbeitet. Das α -Propioselenenon siedet bei 115°/14 mm. und ist fast farblos. Ausbeute 2.3 g., 36% der Theorie. d_4^{25} : 1.4687; n_D^{14} : 1.587. Gefunden: C, 44.56; H, 4.01. Berechnet für C_7H_8OSe : C, 44.91; H, 4.31%.

α -Propioselenenon-semicarbazone, $C_8H_8SeC(C_2H_5)=N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Das α -Propioselenenon wurde in wenig Alkohol gelöst und dazu einige Tropfen einer gesättigten wässrigen Lösung von gleichen Gewichtsteilen salzaurem Semicarbazid und Kaliumacetat gegeben. Nach Stehen über Nacht wurde das auskristallisierte Produkt aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert. Farblose Fadenbüschel vom Schmp. 175–176°. Gefunden: N, 17.21. Berechnet für $C_8H_{11}N_3OSe$: N, 17.29%. Leicht löslich in Aceton, schwer löslich in Äther, auch in der Wärme; in Benzol löslich, unlöslich in Ligroin.

α -Chlormercuriselenophen (I). Die Darstellung der Quecksilberverbindungen von Selenophen wurde schon von Briscoe und seinen Mitarbeitern⁽¹⁰⁾ untersucht. Das Monochlormercuriselenophen ist aber noch nicht beschrieben.

Ein Gemisch von 3 c.c. Selenophen, 20 c.c. Alkohol und Natriumacetatlösung (10 g. Natriumacetat in 20 c.c. Wasser) wurde mit einer gesättigten Sublimatlösung (9.5 g. Sublimat in ungefähr 130 c.c. Wasser) versetzt. Das ganze Reaktionsgemisch wurde tüchtig über Nacht durchgeschüttelt, wobei ein weisser krystallinischer Niederschlag ausschied, der abfiltriert wurde. Das Filtrat lässt in der Regel bei längerem Stehen noch ziemlich viel des gleichen Niederschlags ausfallen. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser wurde der Niederschlag mit reichlichen Mengen von Alkohol wiederholt ausgekocht, so lange die Lösung beim Erkalten noch Krystalle abschied. Die heisse alkoholische Lösung wurde mit dem Heisswassertrichter filtriert. Das α -Quecksilberchloridselenophen krystallisiert beim Erkalten in farblosen Tafeln, welche in der Flüssigkeit fast wie blankes Silber glänzen und nach dem Trocknen ein weisses Pulver darstellen. Es schmilzt bei 201–202° unter Aufschäumen. Ausbeute 7 g. Gefunden, Cl, 9.13. Berechnet für $C_6H_8ClSeHg$: Cl, 9.68%. Beim Aufbewahren färbt sich das α -Chlormercuriselenophen allmählich, und wird beim Durchführen von Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung zersetzt, wobei sich schwarzes Quecksilbersulfid niederschlägt.

Reaktion zwischen α -Chlormercuriselenophen und Propionylchlorid. 4.5 g. α -Quecksilberchloridselenophen wurden mit 1 c.c. Propionylchlorid gemischt und im Wasserbade am Rückflusskühler kurze Zeit erwärmt. Die Masse färbt sich anfangs fleischrot, dann schwarz. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen und mit Natriumcarbonat neutralisiert. Nach Abfiltrierung des gelben Quecksilberoxyds wurde das Filtrat ausgeäthert und aufgearbeitet. Das nach dem Abdunsten des Äthers hinterbliebene braune Öl wurde mit Semicarbazid behandelt, wobei

(10) H.V.A. Briscoe, J. B. Peel und G.W. Young, *J. Chem. Soc.*, 1929, 2589.

das Semicarbazon des α -Propioselenenons sich bildet, welches durch Mischprobe mit dem durch die Zinntetrachloridmethode erhaltenen Präparat festgestellt wurde.

α -Phenylselenenylketon (VI). Hier möchte ich bemerken, dass bei Verwendung von Schwefelkohlenstoff die Kondensation des Selenophens mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Zinntetrachlorid zu etwas besserer Ausbeute führt als bei Verwendung von Benzol als Lösungsmittel.

Zu einer Lösung von 2 c.c. Selenophen, 2.7 c.c. Benzoylchlorid und 20 c.c. Schwefelkohlenstoff wurden 2.6 c.c. Zinntetrachlorid in 5 c.c. Schwefelkohlenstoff unter Umschütteln in Eiswasser hinzugefügt, wobei die Reaktion nicht so heftig als bei der Kondensation des Acetylchlorids war. Das Aufarbeiten wurde wie bei der Darstellung des Acetoselenenons ausgeführt. Ausbeute 0.05 g. Umkristallisiert aus Alkohol, schwach grünliche Nadeln vom Schmp. 57–58°. Gefunden: C, 55.93; H, 3.83. Berechnet für $C_{11}H_8OSe$: C, 56.17; H, 3.44%.

α -Phenylselenenylketon-phenylhydrazone, $C_4H_3SeC(C_6H_5)=N-NH-C_6H_5$. Das Phenylselenenylketon wurde in wenig Alkohol gelöst und dazu mit einigen Tropfen Phenylhydrazin erhitzt. Dann wurde die Lösung mit heißem Wasser verdünnt. Der ausgeschiedene Krystallbrei wurde abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Schwach gelbe feine Nadeln, Schmp. 175–176.5°. Gefunden: N, 8.86. Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2Se$: N, 8.62%.

Die Bildung von 2-Phenylselenenylketon aus Selenophen und Benzoylchlorid bei Gegenwart von wenig Phosphorpentoxyd. 1 c.c. Selenophen, 1.4 c.c. Benzoylchlorid und ungefähr 0.03 g. Phosphorpentoxyd wurden im Ölbad unter Rückfluss erhitzt. Bei etwa 90° (Bad) entwickelt sich Chlorwasserstoff sehr heftig und die Lösung färbt sich dunkelbraun. Die Reaktion wurde 15 Stunden lang bei etwa 100° fortgesetzt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung praktisch aufgehört hatte. Das Reaktionsgemisch wurde in verdünnte Sodalösung eingebracht und ungefähr eine Stunde lang auf dem Wasserbade degeneriert. Ausgeäthert, Äther getrocknet, und verjagt. Rückstand war eine dickflüssige Masse, die beim Erkalten erst, wenigstens zum grössten Teile, erstarrte. Auf Ton gepresst, aus Alkohol umkristallisiert. Schwach graue Nadeln vom Schmp. 57–58°. Mischschmelzpunkt stimmt mit dem durch Zinntetrachloridmethode erhaltenen Präparat überein. Die Ausbeute betrug 0.17 g., etwa 7% der Theorie.

2-Cinnamoylselenophen (Styryl- α -selenenylketon) (VII). Diese Verbindung wurde, analog der Claisenschen Darstellungsmethode⁽¹¹⁾ des Chalkons durch Kondensation von Acetoselenenon und Benzaldehyd auf folgende Weise gewonnen: Ein Gemisch von 2.5 c.c. Acetoselenenon und 1.6 c.c. Benzaldehyd war unter Abkühlung (ungefähr –10°) mit Salzsäure gesättigt und mehrere Tage sich selbst überlassen. Schon nach einigen Stunden wird die Flüssigkeit dunkel und sirupartig, um schliesslich zu einem unansehnlichen braunschwarzen Harz zu ersticken. Dieses wurde zur Entfernung der Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt und mit Ligroin unter Zusatz von Tierkohle mehrere Male extrahiert. Beim Einengen und dann Erkalten der Lösung erhält man schöne, schwachgelbe, gruppierte Prismen. Dreimal aus Ligroin umkristallisiert, schwachgelbe gruppierte Prismen, Schmp. 81–82.5°. Gefunden: C, 59.93; H, 4.13. Berechnet für $C_{13}H_{10}OSe$: C, 59.75; H, 3.86%. Das 2-Cinnamoylselenophen ist in heißem Alkohol und Ligroin leicht löslich und ergibt kein Pikrat mit Pikrinsäure in Alkohol oder Äther.

Cinnamylselenenyl-dibromid, $C_6H_5Se-CO-CHBr-CHBr-C_6H_5$. Das Cinnamylselenenyl wurde in Schwefelkohlenstoff aufgelöst und zu der Lösung wurde eine Schwefelkohlenstofflösung von Brom nach und nach in etwas Überschuss zugesetzt. Nach ungefähr zehn Minuten wurden der Schwefelkohlenstoff und überschüssiges Brom in Vakuum über Paraffin und Alkali eingedunstet, wobei eine schwachgefärbte krystallinische Masse zurückblieb. Umkristallisiert aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle. Rautenförmige Krystallchen. Schmp. 155.5–156°. Gefunden: Br, 38.25. Berechnet für $C_{13}H_{10}OBr_2Se$: Br, 37.97%.

(11) L. Claisen und A. Claperéde, *Ber.*, **14** (1881), 2463.

α -Selenophensäure (Selenophencarbonsäure-(2)) (III). Zur Darstellung der Säure ist die Oxydation des α -Propionylselenophens am besten, welches vor der Acetylverbindung den Vorzug hat, dass bei der Oxydation die Säure direkt (ohne die Stufe der Selenenylglyoxylsäure) fast rein erhalten wird.

4.2 g. Kaliumpermanganat in 400 c.c. Wasser wurden zu einem Gemisch von 3 c.c. 50%ige Natronlauge in 230 c.c. Wasser und 2.4 c.c. Propioseleinenon unter Umrühren im Laufe von 2 Stunden nach und nach eingetragen. Versuchstemperatur 20–24°. Das Reaktionsgemisch wurde dann vom Braunstein abfiltriert und bis auf ein kleines Volumen im Vakuum eingeengt. Säuert man dann die Lösung mit konzentrierter Salzsäure unter Abkühlung im Eiswasser, so scheidet sich die α -Selenophensäure in schwachbraun gefärbter krystallinischer Masse ab. Ausbeute 0.9 g., 41% der Theorie. Umkristallisiert aus Wasser, schöne farblose Nadeln. Schmp. 122–124°. Gefunden: C, 34.28; H, 2.71. Berechnet für $C_6H_4O_3Se$: C, 34.30; H, 2.30%.

Die α -Selenophensäure ist in ihren Eigenschaften der Benzoesäure ähnlich. Mit Schwefelsäure und Isatin erhitzt, erzeugt sie eine schöne blaue Lösung.

α -Selenophensaures Silber, $C_6H_4Se \cdot CCOAg$. Dieses wird in Form glänzender, durchsichtiger Blättchen erhalten, wenn man heisse verdünnte Lösungen von α -selenophensaurem Ammonium und Silbernitrat vermischt und erkalten lässt. Man filtriert es ab, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet über Chlorcalcium im Vakuum. Gefunden: Ag, 38.27. Berechnet für $C_6H_4O_2AgSe$: Ag, 38.85%.

α -Selenenylglyoxylsäure (V). Man kann sie durch partielle Oxydation des Acetoselenenons rein erhalten. Man wendet am besten die folgenden Verhältnisse an. 2.5 c.c. Acetoselenenon werden mit einer Lösung von 6.7 g. Kaliumpermanganat und 1.6 g. Natriumhydroxyd in 530 c.c. Wasser in der Eiskühlung so lange tüchtig umgerührt, bis die anfangs rote, dann grüne Farbe der Lösung vollständig verschwunden ist, was ungefähr eine Stunde in Anspruch nimmt. Die alkalische Flüssigkeit wird von dem ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert und das Filtrat wird unter Erwärmung im Vakuum eingeengt. Die hinlänglich abgedampfte Lösung wurde behufs Entfernung des unveränderten Acetoselenenons mit Äther einmal ausgeschüttelt. Die ätherhaltige Lösung wurde sofort mit 2 N Salzsäure angesäuert und mit Äther bis zur Erschöpfung unter Zusatz von Kochsalz extrahiert. Der nach Eindampfen des Lösungsmittels gewonnene, ölige Rückstand krystallisiert nach kurzer Zeit bei der Abkühlung. Ist die Säure nur gut zwischen Filtrierpapier abgepresst worden, so schmilzt sie schon bei 42–45°. Ausbeute 1 g. Über Schwefelsäure, oder Alkali im Vakuum nimmt sie aber für einige Zeit einen fortwährend steigenden Schmelzpunkt an, und zwar liegt derselbe nach einem Tage bei ungefähr 85–90°. Umkristallisierung zweimal aus Schwefelkohlenstoff, hellgelbe Prismen, Schmp. 92–94°.

Wasserbestimmung: Die getrocknete reine Säure wurde in wasserhaltigem Äther aufgelöst und bis zum Eindampfen stehen gelassen. Die auskrystallisierte Säure wurde auf Ton sorgfältig abgepresst; Schmp. 44–46.5°. Die wasserhaltige Säure wurde sofort gewogen und über Alkali—die Säure scheint über Schwefelsäure gefärbt—in Vakuum gestellt. Nach ungefähr 30 Stunden war Gewichtskonstanz eingetreten, und die Säure schmolz bei 92–94°. Gefunden: H_2O , 8.54. Berechnet für $C_6H_4O_3Se \cdot H_2O$, 8.15%. Gefunden: C, 35.35; H, 1.98. Berechnet für $C_6H_4O_3Se$: C, 35.55; H, 1.99%.

Die von Claisen⁽¹²⁾ für Phenylglyoxylsäure angegebene, auf Zusatz von konz. Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol entstehende Farbenreaktion ist undeutlich, da sich die Selenenylglyoxylsäure selbst in der konz. Schwefelsäure unter Färbung auflöst.

α -Selenenylglyoxylsäure-semicarbazone, $(C_6H_4Se) \cdot C : (N - NH - CO - NH_2) COOH$. Das Semicarbazone der Selenenylglyoxylsäure besitzt einen hohen Schmelzpunkt und schmilzt unter Gasentwicklung. Er ist fast unlöslich in dem meisten organischen Lösungsmitteln und zeigt einen ziemlich starken Säurecharakter. Zur Darstellung dieses Semicarbazons wurde die α -Selenenylglyoxylsäure in wenig Wasser gelöst und dazu einige Tropfen einer gesättigten wässrigen Lösung von gleichen Gewichtsteilen salzaurem Semicarbazid und Kaliumacetat gegeben. Da nach Stehen über Nacht kein

(12) L. Claisen, *Ber.*, **12** (1879), 1505.

krystallinischer Körper sich ausgeschieden hatte, setzte man einige Tropfen konzentrierter Salzsäure unter Eiskühlung zu. Das sofort ausgeschiedene α -Selenenylglyoxylsäure-semicarbazon wurde abgesaugt, mit Wasser sorgfältig gewaschen, getrocknet über Chlorcalcium im Vakuum und dann analysiert. Schmp. 192–193°, unter heftigem Aufschäumen und Bräunung. Gefunden: N, 15.81. Berechnet für $C_7H_7O_3N_3Se$: N, 16.16%.

α -Selenenylglyoxylsäures Barium, $C_6H_5SeCO \cdot COO \frac{1}{2}Ba \cdot \frac{1}{2}H_2O$. Die α -Selenenylglyoxylsäure wurde in wenig Wasser gelöst und mit Bariumcarbonat gesättigt. Die Lösung wurde von überschüssigem Bariumcarbonat abfiltriert und über Chlorcalcium im Vakuum eingedampft. Das ausgeschiedene Bariumsalz der α -Selenenylglyoxylsäure wurde aus Wasser umkrystallisiert. Gruppierte dünne Tafeln wurden über Chlorcalcium im Vakuum getrocknet und dann analysiert. Gefunden: H₂O, 2.97. Berechnet für $C_6H_5O_3Se \frac{1}{2}Ba \frac{1}{2}H_2O$: H₂O, 3.22%. Gefunden: Ba, 25.57. Berechnet für $C_6H_5O_3Se \frac{1}{2}Ba$: 25.37%..

Oxydation der α -Selenenylglyoxylsäure zur α -Selenophensäure. 0.3 g. α -Selenenylglyoxylsäure wurden in 4 c.c. Wasser aufgelöst und die Lösung wurde mit 5 Tröpfchen Perhydrol bei Zimmertemperatur versetzt, wobei fast keine Kohlendioxydentwicklung stattfand. Erhitzt man dann die Lösung bis auf 90°, so entfärbt sie sich und entwickelt heftig Kohlendioxyd. Beim Erkalten der Lösung scheiden farblose Nadeln der Selenophensäure aus, die in kaltem Wasser wenig löslich sind. Ausbeute ist fast quantitativ. Sie wurden aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 122–124°. Mischschmelzpunkt mit dem authentische Präparat, das aus α -Propioselenenon erhalten wurde, zeigte keine Depression.

*Chemisches Institut
der Kaiserlichen Hokkaido-Universität,
Sapporo.*
