

Marckwald aber behauptet, dass die Thatsachen auf Beste mit dieser Annahme stimmen und will dies durch eine Rechnung beweisen. Seine Rechnung beweist aber garnichts über die Natur des das *d*-Pipicolin begleitenden Körpers, sondern nur, dass ein solcher vorhanden und dass auch hier, was aber zu beweisen nicht nöthig war, das Ganze seinen Theilen gleich ist, d. h. dass die Summe der Producte aus Menge und Drehungsvermögen der einzelnen Fractionen dem ursprünglichen Product dieser Grössen gleich sein muss, falls keine Veränderung der Configuration eintritt.

Wenn Marckwald annimmt, dass in den ersten Krystallisationen, trotz wiederholtem Umkrystallisiren noch 4 pCt. *l*-Pipicolintartrat enthalten ist, so widerspricht dies eben den Thatsachen, und seine ganze Rechnung, die dies als Postulat voraussetzt, ist daher absolut werthlos.

79. F. Krafft und R. E. Lyons: Ueber Diphenylselenon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SeO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Nachdem die bereits mitgetheilten Versuche über aromatische Selenverbindungen (diese Berichte **26**, 2817; **27**, 1761) die meisten Körpertypen dieser Gruppe kennen gelehrt haben, erübrigte namentlich noch die Kenntniss eines den Sulfonen entsprechenden Selenons $\text{R} \cdot \text{SeO}_2 \cdot \text{R}$. Bei Anwendung saurer Oxydationsmittel geht das Phenylselenid, wie gezeigt wurde, zwar sofort in salzartige Verbindungen des Phenylselenoxyds $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeO}$ über, diese sind aber gegen weitere Sauerstoffaufnahme ziemlich geschützt. Es wurde demgemäss früher aus dem Selenid sowohl durch Salpetersäure, wie durch Kaliumbichromat in Eisessiglösung nur Selenoxyd, aber kein Selenon erhalten.

Sonach war es geboten, die Darstellung des letzteren Körpers in neutraler oder schwach alkalischer Lösung auszuführen; als Ausgangsmaterial erschien bereits fertiges Phenylselenoxyd, und als Oxydationsmittel Kaliumpermanganat am geeignetsten. Die Gewinnung von einem Phenylselenon gelingt dann unter den richtigen Bedingungen ohne besondere Schwierigkeit.

Zur Darstellung des Selenoxyds kann man entweder Selenidbromid mit Natronlauge zersetzen, oder auch in folgender Weise verfahren. Zu 300 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 lässt man unter Eiskühlung 30 g Phenylselenid zulaufen, wobei sich das letztere in der Salpetersäure löst. Beim Zugeben von überschüssiger conc. Salzsäure fällt aus dieser Lösung Diphenylselenidchlorid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeCl}_2$ aus, das man absaugt, mit Salzsäure wäscht, und nach dem noch-

maligen Absaugen scharf auspresst. Das Selenidchlorid wird hierauf zerrieben, unter Eiskühlung durch verdünnte Natronlauge zersetzt, sodann zur möglichsten Abscheidung des Selenoxyds stärkere Natronlauge zugegeben und mit dieser noch kurze Zeit in gelinder Wärme digerirt. Nach der Abkühlung wird das Selenoxyd, resp. dessen Hydrat, an der Saugpumpe abfiltrirt und scharf gepresst. Durch starke Salzsäure lassen sich aus der alkalischen Lauge noch ca. 2 g Selenidchlorid wiedergewinnen. Die Oxydation des Selenoxyds zu Selenon wird sodann durch halbstündiges Kochen mit 18 g Kaliumpermanganat und 250 g Wasser ausgeführt. Das überschüssige Permanganat zerstört man durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol, lässt erkalten, filtrirt und extrahirt das eingedampfte Filtrat mit Xylol, welches das Selenon löst, aber die anorganische Substanz zurücklässt; dem Manganschamm entzieht man die Hauptmenge des Selenons durch 30procentigen Weingeist, den man zur Krystallisation eindampft. 30 g Phenylselenid liefern 26—27 g reines Selenon. Aus schwachem Weingeist krystallisirt das Diphenylselenon $C_6H_5 \cdot SeO_2 \cdot C_6H_5$ in farb- und geruchlosen rhombischen Täfelchen, dem Sulfobenzid ganz ähnlich. Das Selenon schmilzt bei 155° und siedet unter 9.5 mm Druck nicht ganz unzersetzt bei $270\text{—}271^\circ$; im Vacuum ist es dagegen ohne Veränderung flüchtig.

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot SeO_2 \cdot C_6H_5$.

Procente: C 54.33, H 3.77, Se 29.8.

Gef. » » 54.28, » 4.17, » 29.4.

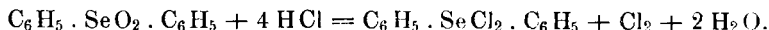
Gegen überschüssige Permanganatlösung sowie verdünnte Natronlauge und gegen Alkohol zeigt das Selenon sich auch in der Siedehitze ziemlich beständig, weshalb die Ausbeute bei seiner Darstellung eine ganz befriedigende ist.

Während das Sulfobenzid in Dampfform durch schwach rothglühende Röhren fast unzersetzt hindurchgetrieben werden kann, ist das Phenylselenon beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck durchaus unbeständig. Erhitzt man eine kleine Probe des Selenons im Reagenzrohr, so dass zugleich die aufsteigenden Dämpfe überhitzt werden, dann färbt sich die Substanz rasch dunkel und verpufft unter lebhaftem rothem Aufflammen. Eintauchen des Reagenzcyinders in stark erhitztes Wood'sches Metall hat dagegen keine so energische Zersetzung zur Folge, vielmehr findet dann ziemlich glatte Sauerstoffabspaltung und Rückbildung von Phenylselenid statt. Das Verhalten des Phenylselenons in der Wärme stimmt somit völlig überein mit demjenigen des Phenylselenoxyds, $(C_6H_5)_2SeO$, das jedoch noch leichter als das Selenon, nämlich schon bei 230° , seinen Sauerstoff verliert (diese Berichte 26, 2820). Es mag hier gleich beigefügt werden, dass auch das Phenylsulfoxyd $(C_6H_5)_2SO$ seinen Sauerstoff

schon beim andauernden Siedenlassen unter gewöhnlichem Druck abgiebt, im Gegensatz zu dem beständigen Sulfobenzid.

Auch durch Erhitzen mit Schwefel wird das Selenon unter heftiger Reaction reducirt: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SeO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Se} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{SO}_2$. Als 1 g Selenon mit 0.12 g Schwefel in einem Destillirkölbchen mit angeschmolzener Vorlage langsam bis auf 190° erhitzt wurde, trat plötzlich Umsetzung unter lebhafter Verpuffung ein. Trotzdem mit dem entweichenden Schwefeldioxyd Dämpfe von Phenylselenid verloren gingen, konnten noch 0.6 g Diphenylselenid isolirt werden, das unter 13 mm bei $162-164^\circ$ destillirte. Diese Bildungsweise des Diphenylselenids ist analog seiner besten Darstellungsmethode aus Sulfobenzid und Selen: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{Se} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Se} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{SO}_2$; interessant ist, dass in beiden Fällen das flüchtigste Product, nämlich Schwefeldioxyd, gebildet wird, nicht aber etwa im letzteren Falle Selendioxyd entsteht, was vermuthlich in der Bildung eines in beiden Fällen identischen Zwischenproductes seine Erklärung findet.

Sehr deutlich tritt die Verschiedenheit des Phenylselenons $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SeO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ vom Sulfobenzid und seine Analogie mit der Selensäure $\text{HO} \cdot \text{SeO}_2 \cdot \text{OH}$ in dem Verhalten gegen Salzsäure hervor. 0.5 g Selenon wurden in einem Kolben mit conc. wässriger Salzsäure übergossen. Die Masse blähte sich alsbald auf und es entwich schon bei Zimmertemperatur Chlorgas, leicht kenntlich durch Farbe und Geruch, sowie durch sein übriges Verhalten. Es konnten 0.5 g trockenes Diphenylselenidchlorid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeCl}_2$ vom Schmp. $175-180^\circ$ isolirt werden. Die Umsetzung war also glatt nach der folgenden Endgleichung verlaufen:



Es ist kaum nöthig, zu bemerken, dass das Sulfobenzid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ von Salzsäure ebenso wenig zerlegt wird, wie die Schwefelsäure selbst.

Das Diphenylselenidchlorid, wie auch das correspondirende Bromid, scheidet aus wässriger Jodkaliumlösung sofort Jod ab und beide geben daher die Jodstärkereaction mit grösster Intensität; ebenso verhält sich auch das freie Selenoxyd, resp. dessen in Wasser lösliches Hydrat. Das Diphenylselenon zeigt dagegen, auch in Gegenwart von Salzsäure, dieselbe Reaction nur sehr allmählich, wohl wegen seiner Unlöslichkeit in kaltem Wasser.

Fasst man das über die Oxyde des Phenylselenids, das Phenylselenoxyd $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeO}$ und das Phenylselenon $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeO}_2$ bisher Ermittelte zusammen, so ergiebt sich in manchen Punkten eine völlige Uebereinstimmung mit den Oxyden des Phenyljodids. Wie das Jodosobenzol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{JO}$ ist das Selenoxyd leicht zugänglich durch die Halogenadditionsproducte und gleichfalls eine ausgesprochene Base;

mit dem Jodosobenzol hat auch das Phenylselenoxyd die Fähigkeit gemein, Sauerstoff unter verschiedenen Umständen leicht abzuspalten und Jod aus Jodkaliumlösung abzuscheiden. Die höhere Oxydationsstufe des Selenids, das Selenon, ist ein neutraler Körper, wie das Jodobenzol, dem es ebenfalls in mehrfacher Hinsicht gleicht, was sich aus dem Vorstehenden ohne Weiteres ergibt. Ob übrigens das Selenon nicht noch vollständiger einem theoretisch sehr wohl denkbaren Perjodobenzol $C_6H_5 \cdot JO_3$ entsprechen würde, muss dahingestellt bleiben.

Hr. F. Zeiser, der uns bei der wiederholten Darstellung und Untersuchung des Phenylselenons in dankenswerther Weise geholfen hat, stellte im Anschluss an die Versuche über Oxydation des Phenylselenids auch noch solche mit dem Diselenid $(C_6H_5)_2Se_2$ an.

Trägt man gepulvertes Diphenyldiselenid in sein 40faches Gewicht Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 ein, so geht dasselbe unter Erwärmung und reichlicher Entwicklung von Stickoxyd in Lösung. Es scheiden sich hierauf alsbald farblose schwere Krystallnadeln aus, deren Menge nach einiger Zeit nicht mehr zunimmt. Man entfernt dann die Salpetersäure durch Abgiessen und Ausbreiten der Krystalle auf einer porösen Platte und trocknet zuletzt im Vacuumexsiccator. Das ohne weitere Reinigung analysirte Product gab Zahlen, welche auf die Formel $C_6H_5 \cdot SeO_2H \cdot NO_3H$ hinlänglich stimmen.

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot SeO_2H \cdot NO_3H$.

Procente: C 28.57, H 2.77, N 5.55.

Gef. » » 29.89, » 3.41, » 5.4.

Eine gewisse Menge dieses Nitrats wurde unter gelindem Erwärmen in möglichst wenig Wasser gelöst, die stark saure Lösung mit verdünntem Ammoniak vorsichtig neutralisirt und Silberlösung zugegeben. Es bildet sich sofort ein blendend weisser, körnig-krystallinischer Niederschlag von phenylselenigsaurem Silber, der sich leicht auswaschen, abpressen und trocknen lässt. Zur Analyse wurde das Silber aus der salpetersauren Lösung durch Salzsäure ausgefällt.

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot SeO_2Ag$.

Procente: Ag 36.49.

Gef. » » 36.19, 36.62.

Wie die Salpetersäure das freie Selen bekanntlich nur bis zur selenigen Säure oxydirt, führt sie also auch das Phenyldiselenid nur in phenylselenige Säure über; diese besitzt jedoch neben den Eigenschaften einer Säure zugleich auch noch die einer Base, und daher entsteht ihr gut krystallisirendes Nitrat. Im Unterschied hierzu werden durch Salpetersäure der Schwefel und dessen Oxyde in die höchste Oxydationsstufe gebracht, und das Phenyldisulfid glatt in zwei Moleküle Benzolsulfosäure gespalten.

Das soeben beschriebene Verhalten des Phenyldiselenids bestätigt vollkommen die (von anderer Seite grundlos bezweifelte) Beobachtung von Hrn. Rathke's, der aus einer Lösung des Aethylselenids $(C_6H_5)_2Se_2$ in Salpetersäure mit Salzsäure monocline Krystalle von der Formel $C_2H_5 \cdot SeO_2H \cdot HCl$ erhielt (Ann. Chem. Pharm. 152, 219). Der Genannte ist der Ansicht, dass dieses Additionsproduct wohl $Se(C_2H_5)(OH)_2Cl$ zu formuliren ist; ganz entsprechend würde man dann das obige Phenylderivat $Se(C_6H_5)(OH)_2(NO_3)$ zu schreiben haben. Auch in der Fettreihe weicht übrigens das Verhalten der Disulfide von dem der Diselenide ab, indem auch hier die ersteren zu Sulfonsäuren oxydirt werden, das Aethyldisulfid beispielsweise zwei Moleküle Aethylsulfonsäure giebt.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

80. F. Krafft und A. Kaschau: Ueber die Synthese der aromatischen Selenverbindungen vermittelt Chloraluminium.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Eine Erwiderung des Hrn. C. Chabrié (Bull. Soc. Chim. 11, 1080) auf die sachgemässe Kritik, welche der Eine von uns und R. E. Lyons (diese Berichte 27, 1765) der Arbeit des Genannten über das vorstehende Thema zu Theil werden liessen, zeigt, dass es Hrn. Chabrié auch nachträglich nicht hat gelingen wollen, so einfach zusammengesetzte Substanzen wie Phenylselenid, Phenylselenhydrat, Phenylselenoxyd und Phenylselenoxyd mit denjenigen Eigenschaften zu gewinnen, die ihnen nach den Versuchen von Krafft, Vorster und Lyons in Wirklichkeit zukommen. Die letzteren haben seiner Zeit, wie ausdrücklich bemerkt wurde (vergl. loc. cit. S. 1767), ganz freiwillig darauf verzichtet, jene ja auf andere Weise so ungemein bequem erreichbaren Körper auch vermittelt der Chloraluminiumreaction darzustellen: es erschien ihnen das ziemlich nutzlos, nachdem die negativen Ergebnisse Chabrié's und ausserdem auch ein eigener Versuch die Schwierigkeiten und die geringe Bedeutung jenes mitunter so werthvollen Verfahrens für den vorliegenden Fall dargethan hatten. Nun hat aber Hr. Chabrié in seiner obigen Erwiderung unter Anderem die Behauptung aufgestellt, dass Krafft und seine Mitarbeiter die versuchsweise in Angriff genommene Chloraluminiumsynthese der Selenverbindungen, mit Hülfe deren er selbst zu Resultaten gelangt sei, durch deren viele Schwierigkeiten gezwungen hätten verlassen müssen (ils ont dû l'abandonner). Da ausserdem Hr. Chabrié inzwischen