

Erhitzt man eine klare Lösung der Benzoylamidocaprinsäure in concentrirter Salzsäure während zehn Stunden im Einschmelzrohr auf 110—120°, so hat sich nach dem Erkalten Benzoësäure ausgeschieden und die salzaure Lösung, zur Trockne eingedampft, hinterlässt das Chlorhydrat der  $\omega$ -Amidocaprinsäure als weisse, zerfließliche Krystallmasse. Die freie  $\omega$ -Amidocaprinsäure erhält man durch Zersetzen des Chlorhydrats mittels Silberoxyds und, nach Filtration vom Chlor-silber, Ausfällen des gelösten Silbers durch Schwefelwasserstoff; man reinigt die Amidosäure schliesslich, indem man die alkoholische Lösung durch Aether ausfällt. Die  $\omega$ -Amidocaprinsäure,  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , schmilzt gegen 164° unter Zersetzung. In Wasser löst sie sich sehr leicht, etwas schwerer in Alkohol, in Aether nicht.

0.1406 g Sbst.: 0.3288 g  $\text{CO}_2$ , 0.1483 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ . Ber. C 64.09, H 11.33.

Gef. » 63.80, » 11.72.

Das Platindoppelsalz der Amidocaprinsäure krystallisiert, nach Zufügen von Platinchlorid zur Lösung des Chlorhydrats, beim Eindunsten seiner concentrirten Lösung aus.

0.1694 g Sbst.: 0.0426 g Pt.

$(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{NHCl})_2\text{PtCl}_4$ . Ber. Pt 24.85. Gef. Pt 25.14.

Die Versuche werden weiter fortgesetzt.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

### 346. M. Stoecker und F. Krafft: Ueber Oxydation von Diphenyldiselenid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}_2$ .

(Eingegangen am 8. Juni 1906.)

Nachdem frühere Versuche<sup>1)</sup> die aromatischen Selen- und Tellur-Verbindungen kennen gelehrt haben, schien die Ausfüllung einer damals verbliebenen Lücke, durch Darstellung von Phenylseleninsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SeO}_2\text{H}$ , und Phenylselenosäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SeO}_3\text{H}$ , noch geboten. Die ersten Versuche in dieser Richtung wurden mit Selen-säure und Benzol ausgeführt; als geeignetes Ausgangsmaterial für beide Präparate erwies sich dann aber das Phenyldiselenid,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}_2$ , Schmp. 63°. Wie freies Selen vermittelst Salpetersäure nur bis zur selenigen Säure oxydiert wird, dagegen bei Behandlung mit Chlor-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2813 [1893]; 27, 1761 und 1768 [1894]; 28, 1670 [1895]; 29, 424, 428, 443 [1896].

wasser Selensäure liefert, so erhält man aus Phenylselenid durch Salpetersäure leicht die Seleninsäure, durch Chlorwasser die Selenosäure.

Da selbst Substanzen, die gegen Temperaturerhöhung so empfindlich sind, wie Benzolsulfosäure oder *p*-Toluolsulfosäure, wenn man sie vollkommen getrocknet hat, im Vacuum des Kathodenlichts noch ganz unzersetzt destilliren<sup>1)</sup>, kann es nicht überraschen, dass auch die unbeständige Selensäure,  $\text{SeO}_4\text{H}_2$ , sich in demselben Vacuum nach vorausgegangenem mehrstündigem Trocknen bei  $60-100^\circ$ , aus einem Bad von Wood'scher Legirung (Temperatur ca.  $200^\circ$ ) in Fraktionskolben mit angeschmolzener Vorlage (Druck 0 mm; Steighöhe für die Dampfsäule ca. 85 mm) noch glatt rectificiren lässt: eine Probe z. B. von 5 g Selensäure siedete unter diesen Bedingungen, bei dreimaliger Wiederholung des Versuchs stets constant bei  $172^\circ$  und schmolz dann, in der Vorlage grosskristallinisch erstarrt, bei  $61-62^\circ$ .

Nebenher wurde ein vergleichender Rectificationsversuch mit einer 91.5-prozentigen Schwefelsäure ausgeführt, deren Siedepunkt nach mehrstündigem, von  $60^\circ$  aufwärts behufs Entwässerung allmählich gesteigertem Erwärmen, unter 0 mm bei  $145-146^\circ$  lag (Badtemperatur  $165-170^\circ$ ; Steighöhe der Dämpfe ca. 85 mm); schon nach dieser ersten Rectification schmolz das erstarrte Destillat gegen  $7^\circ$ . Als nach weiterem zweimaligem Rectificiren in einem Vacuum mit rein grünem Kathodenlicht der Siedepunkt unverändert blieb, wurde die Säure analysirt, wobei sich 99.88 pCt. Schwefelsäure ergaben. Hier-nach ist verdünnte Schwefelsäure auch in einem sehr vollkommenen Vacuum leicht fast vollkommen zu entwässern; da sie aber schon bei tiefer Temperatur eine erhebliche Dampftension besitzt, hat man für gute Kühlung der Vorlagen, oder für Zwischenschaltung von Kalk zu sorgen, um den Eintritt von Dämpfen in die Luftpumpe zu verhindern.

Die Darstellung von Phenylselenosäure aus Benzol und Selensäure ist vielleicht ein einfacher Weg zu der Ersteren; jedoch erwies es sich, wie auch schon frühere Autoren angeben<sup>2)</sup>, als schwierig, direct aus Benzol und Selensäure zu einheitlichen und beständigen Salzen zu gelangen. Weiterhin zeigte sich, dass man auch vom Phenylselenon aus wohl kaum in einfacher Weise zu Phenylselenosäure kommt. Benzolsulfochlorid lässt sich durch Erhitzen molekularer Mengen Sulfonylbenzid und Phosphorpentachlorid während einiger Stunden auf  $180^\circ$  darstellen; auf Phenylselenon wirkt dagegen Phosphorpentachlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig ein,

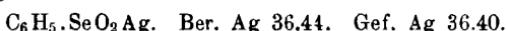
<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 3207 [1900].

<sup>2)</sup> Vergl. hierüber Bull. soc. chim. [3] 1, 480 [1889].

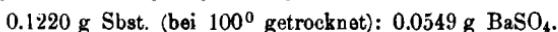
und wenn man die Reaction anfangs mässigt und schliesslich noch etwa zwei Stunden auf 140° erhitzt, erhält man als Endprodukt ein unter 18 mm bei 212° siedendes, krystallinisches Präparat, das bei 95° schmelzende Dichlordiphenylselenid,  $(C_6H_4Cl)_2Se$ . Ein zur Aufklärung des Reactionsverlaufs ausgeführter Versuch, bei welchem 1 Mol. Phenylselenon in einer Kältemischung mit 2 Mol. Phosphortrichlorid eingeschmolzen wurde, sodass die Dämpfe des Trichlorids nur langsamem Zutritt zum Selenon batten, führte nach etwa zehnständigem Stehenlassen schon bei Zimmertemperatur ziemlich glatt zu Phenylselenid. Sonach wird dem Phenylselenon durch Phosphortrichloride sehr leicht der Sauerstoff entzogen, und ein Ueberschuss des Reagens wirkt alsdann chlorirend. Uebrigens verliert das Phenylselenon nach früheren Beobachtungen<sup>1)</sup> schon beim stärkeren Erhitzen für sich den Sauerstoff unter Verpuffung und lebhaftem, rothem Aufflammen, wobei gleichfalls das sehr beständige Diphenylselenid entsteht.

#### Oxydation von Diphenyldiselenid durch Salpetersäure.

Wie schon früher<sup>2)</sup> mitgetheilt wurde, löst sich Phenylselenid im vierzigfachen Gewicht Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 unter Stickoxydentwicklung auf und scheiden sich alsdann farblose Krystallnadeln,  $Se^{IV}(C_6H_5)(OH)_2(NO_3)$ , aus. Auf einer porösen Platte und schliesslich im Vacuumexsiccatore getrocknet, schmilzt dieses Nitrat bei ca. 112° und verpufft bei stärkerem Erhitzen. Löst man es in wenig Wasser, neutralisiert mit Ammoniak und fügt Silbernitratlösung hinzu, dann resultirt ein krystallinischer Niederschlag von phenylselenigsaurem Silber.



Nach Umsatz des in Wasser suspendirten Silbersalzes mit der berechneten Menge Chlorbaryum auf der Schüttelmaschine, Abfiltriren des Chlorsilbers und Einengen krystallisiert in farblosen Blättchen das Baryumsalz der phenylselenigen Säure.



Versetzt man die wässrige Lösung dieses Baryumsalzes mit Kupferchloridlösung, dann scheidet sich das Kupfersalz der phenylselenigen Säure,  $(C_6H_5.SeO_2)_2Cu$ , in schönen, hellblauen Schuppen ab. Getrocknet verpuffen dieselben lebhaft beim Erhitzen.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 425 [1896]; ebenso Diphenylselenoxyd 26, 2820 [1893].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 427 [1896].

Um nun die freie phenylselenige Säure darzustellen, wurde zunächst versucht, das in Wasser suspendirte Silbersalz durch Schwefelwasserstoff zu zerlegen; dabei erfolgt indessen weitergehende Reduction, wie selenige Säure durch Schwefelwasserstoff zu Selen reducirt wird, unter Rückbildung von Phenylselenid und Schwefelabscheidung. Eine wässrige Lösung der phenylselenigen Säure erhält man dagegen leicht durch dreistündiges Schütteln des Silbersalzes auf der Maschine mit der berechneten Menge (1 Mol.) Zehntelnormalsalzsäure. Nach Abfiltriren des Chlorsilbers engt man das Filtrat ein, worauf sich eine schön krystallisierte, weisse Masse ausscheidet, die unter vorausgehendem Erweichen bei  $122 - 124^{\circ}$  schmilzt und ein wohldefinirtes Hydrat der phenylselenigen Säure,  $C_6H_5 \cdot SeO_2H + H_2O$ , oder  $Se^{IV}(C_6H_5)(OH)_3$ , ist.

0.1251 g Sbst.: 0.1595 g  $CO_2$ , 0.04425 g  $H_2O$ .

$C_6H_5 \cdot SeO_3H_3$ . Ber. C 34.74, H 3.89.

Gef. » 34.77, » 3.95.

Als dieses Hydrat unter 15 mm während 3 Stunden auf  $100^{\circ}$  bis schliesslich  $130^{\circ}$  erwärmt worden war, hatte es 8.36 pCt. Wasser verloren, während sich für Austritt von 1 Mol. Wasser auf die vorstehende Formel ein Verlust von 8.69 pCt. Wasser berechnet; der entwässerte Rückstand, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel  $C_6H_5 \cdot SeO_2H$  entsprach, schmolz bei ziemlich raschem Erhitzen unter beginnender Zersetzung gegen  $170^{\circ}$ .

Durch Reduction der phenylselenigen Säure in wässriger Lösung mit Zink und Salzsäure entsteht leicht das ölförmige Phenylselenhydrat,  $C_6H_5 \cdot SeH$ , Sdp.  $183^{\circ}$ , das sich an der Luft zu Diselenid oxydirt; die phenylselenige Säure verhält sich mithin, was leichte Reducirbarkeit anbetrifft, der Benzolsulfinsäure analog.

#### Oxydation von Diphenyldiselenid durch Chlorwasser.

Man suspendirt fein gepulvertes Phenylselenid in viel Wasser und leitet unter Erwärmung auf  $50^{\circ}$  Chlor ein, bis das Diselenid nahezu ganz in Lösung gegangen ist, filtrirt und fügt, um die reducirende Wirkung der als Nebenproduct gebildeten Salzsäure auf die entstandene Phenylselenosäure zu verhindern, Silberoxyd zu. Nach hinreichendem Durchschütteln wird vom Chlorsilber und Silberoxyd abfiltrirt und das Filtrat bei Zimmertemperatur im Exsiccator unter hinreichender Druckverminderung eingeengt. Hierbei krystallisiert zuletzt ein weisses, in trocknem Zustande sehr leicht verpuffendes Silbersalz aus. Dasselbe ist, unter 10 mm bei  $130^{\circ}$  getrocknet, wasserfrei.

0.1435 g Sbst.: 0.0652 g  $AgCl$ .

$C_6H_5SeO_3Ag$ . Ber. Ag 34.5. Gef. Ag 34.2.

Das in Wasser gelöste Silbersalz lässt sich durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Chlorbaryumlösung in's Baryumsalz,  $(C_6H_5SeO_3)_2Ba$ , überführen, das beim Eindampfen der wässrigen Lösung sich in Krystallblättchen ausscheidet.

0.0688 g Sbst. (bei  $130^\circ$  unter 10 mm getrocknet): 0.02872 g  $BaSO_4$ .  
 $(C_6H_5SeO_3)_2Ba$ . Ber. Ba 25.1. Gef. Ba 24.6.

Analysirt wurden ferner das blaue Kupfersalz,  $(C_6H_5SeO_3)_2Cu$ , und das Cadmiumsalz,  $(C_6H_5SeO_3)_2Cd$ , die sich beide leicht in Form von Niederschlägen gewinnen lassen.

Leitet man in die wässrige Lösung des Silbersalzes Schwefelwasserstoff ein, filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefelsilber ab, verjagt unter stark verminderter Druck das meiste Wasser und lässt schliesslich im Vacuumexsiccatore stehen, dann resultirt eine syrupöse, von einem Haufwerk von Krystallen durchsetzte Masse. Die Phenylselenosäure ist in der Kälte sehr hygroskopisch, wenn man im Vacuum bei ca.  $105^\circ$  trocknet noch beständig, verpufft jedoch bei  $180-190^\circ$  und lässt sich daher nicht destilliren. An der feuchten Luft entsteht unter Wasseraufnahme ein in glänzenden, scharf begrenzten Prismen krystallisirendes Hydrat, wie bei manchen anderen Säuren. Dampft man bei der Gewinnung zuletzt im Vacuumexsiccatore auf dem Wasserbade ein, so erhält man ebenfalls schöne Krystalle. Derart wurden z. B. aus 60 g Diphenyldiselenid 21 g einer solchen noch schwach wasserhaltigen Phenylselenosäure gewonnen. Analysirt wurde dieselbe in Form ihres wieder aus der freien Säure dargestellten Silber- und Baryum-Salzes. Mit starker Salzsäure entwickelt die Phenylselenosäure, indem sie sich reducirt, schon in der Kälte Chlor, hierin der Selensäure ähnlich. Bei der oben erwähnten Verpuffung bilden sich namentlich Phenylselenid, Phenylselenid und freies Selen, sodass allen sauerstoffhaltigen, aromatischen Selenverbindungen eine mehr oder minder leichte Sauerstoffabgabe eigenthümlich ist. Auch der Selengehalt zeigt sich, nach längerer Belichtung, selbst für die verhältnissmässig beständige Phenylselenosäure durch Ausscheidung von rothem Selen an.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.