

gelernt, die gleichfalls bei der Kupplung mit gewissen Diazoverbindungen (aus Naphthionsäure und aus Aminoazobenzol) unter den üblichen Kupplungsbedingungen Zwischenkörper bilden, die meines Erachtens im Hinblick auf die bei der 2.1-Naphtholsulfonsäure gemachten Erfahrungen als *o*-Azoverbindungen anzusehen sind. Von den Dimrothschen *o*-Azoverbindungen unterscheiden sich die von mir erwähnten Zwischenkörper dadurch, daß sie weniger beständig sind, indem sie bereits unter den Entstehungsbedingungen, wenn auch sehr allmählich, eventuell erst nach stundenlangem Rühren¹⁾, in die normalen *o*- bzw. *p*-Azofarbstoffe umgewandelt werden.

Praktisch sind die hier genannten Tatsachen für die gewöhnliche Azofarbstoff-Darstellung insofern von Bedeutung, als man durch den Umstand, daß bei der Kupplung die Diazoverbindung verbraucht ist, sich nicht zu der Annahme verleiten lassen darf, die Farbstoffbildung sei nunmehr beendet. Es muß vielmehr, ähnlich wie bei der Zwischenbildung von Diazoaminoverbindungen, das Reaktionsprodukt sorgfältig auf das Vorhandensein von Zwischenkörpern untersucht werden²⁾.

Über nähere experimentelle Einzelheiten werde ich später berichten, wobei ich mich mit Rücksicht auf die Dimrothsche Veröffentlichung auf rein aromatische Hydroxylverbindungen beschränken werde.

4. L. Tschugaeff:

Über Selenomercaptane und einige Derivate derselben.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1908.)

Über aliphatische Selenomercaptane $R.Se.H$ liegen in der einschlägigen Literatur nur ganz dürftige Angaben vor. Das Äthylhydro-selenid ist vor längerer Zeit und zwar nur in unreinem Zustande von Wöhler und Siemens³⁾ als eine weit unter 100° siedende Flüssigkeit von widrigem Geruch erhalten worden, welche schwerer als Wasser und darin unlöslich ist. Die höheren Homologen scheinen überhaupt nicht Gegenstand näherer Untersuchung gewesen zu sein.

¹⁾ Derartige Erscheinungen sind allen Azofarbstoff-Technikern längst wohl bekannt und finden bei der Fabrikation die gebührende Beachtung; in der Literatur finden sich meines Wissens darüber bisher keine näheren Untersuchungen, abgesehen von einer kurzen Mitteilung, die Vaubel vor etwa 7 Jahren in der Zeitschrift für Farben- und Textilindustrie **1**, 3 f. machte.

²⁾ Siehe Möhlau-Bucherer, »Farbenchemisches Praktikum«, S. 151 ff.

³⁾ Ann. d. Chem. **61**, 360. Vergl. auch Beilsteins Lehrbuch **I**, 382.

Etwas eingehender sind die aliphatischen Monoselenide von der Form $(R)_2\text{Se}^1)$, die Selenoniumbasen $(R_1)(R_2)(R_3)\text{Se}\cdot X^2)$ und vor allem verschiedene Selenverbindungen der aromatischen Reihe³⁾ studiert worden.

Durch weitere Untersuchungen über Komplexverbindungen fand ich mich veranlaßt, das Studium der aliphatischen Selenverbindungen aufzunehmen, und zwar habe ich mich entschlossen, das Gebiet in einigermaßen systematischer Weise zu bearbeiten. Über die in dieser Richtung vorläufig erhaltenen Resultate möchte ich nun hier in aller Kürze berichten.

An dieser Untersuchung haben sich die HHrn. Studenten Bogorodsky, Karjakin und Temerin, sowie auch Hr. Ing. Th. Zerevitinoff beteiligt, wofür ich ihnen auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

Es wurden zunächst die drei Glieder der homologen Reihe der Selenomercaptane: das Äthyl-, *n*-Propyl- und *n*-Butyl-selenomercaptan, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SeH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{SeH}$ und $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{SeH}$ dargestellt. Von diesen haben wir eine Anzahl der entsprechenden Mono- und Diselenide abgeleitet und für die sämtlichen Verbindungen die entsprechenden physikalischen Konstanten (Siedepunkt, spezifisches Gewicht und Refraktion) ermittelt.

Die zur Darstellung der Selenomercaptane erforderliche Natriumhydroselenid-Lösung wurde durch Sättigen einer (eventuell mit etwa 5–10 % Wasser versetzen) ca. 10-prozentigen, alkoholischen Natriumäthylatlösung mit Selenwasserstoff erhalten. Dieser letztere wurde durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Selenaluminium nach dem schönen, von Fonzès-Diacon⁴⁾ angegebenen Verfahren bereitet und in die alkoholische Lauge bis zur Auflösung des zunächst entstehenden reichlichen Niederschlages (von Na_2Se) eingeleitet.

Bei vollständigem Luftabschluß bleibt hierbei die Flüssigkeit vollkommen farblos, meistens wird sie aber durch kleine Mengen von frei gewordenem Selen bzw. durch die gebildeten Polyselenide röt-

¹⁾ Rathke, Ann. d. Chem. **152**, 210; Jackson, ibid. **179**, 1; Piverling, ibid. **185**, 210.

²⁾ a. a. O. J. Carrara, Gazz. chim. Ital. **24**, II, 173; Scott, Proc. Chem. Soc. **20**, 156; Pope und Neville, Journ. Chem. Soc. **81**, 1552.

³⁾ Chabrie, Ann. chim. phys. [6] **20**, 202; Krafft und Lyons, diese Berichte **27**, 1761 [1894]; **29**, 424 [1896]. Taboury, Compt. rend. **138**, 982; Bull. soc. chim. [3] **35**, 668; Ann. chim. phys. [8] **15**, 1. Smiles und Hilditch, Chem. Zentralbl. **1907**, I, 1117.

⁴⁾ Compt. rend. **130**, 1314.

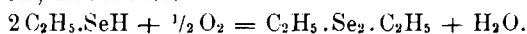
lichbraun gefärbt. Die Lösung wird nun mit dem Bromid oder Jodid des entsprechenden Alkoholradikals, von dem man etwas (um ca. 5 %) weniger nimmt, als der theoretischen Rechnung entspricht, bei möglichstem Luftabschluß (Wasserstoffatmosphäre) behandelt. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade unter Rückfluß wird das Reaktionsprodukt in viel Wasser gegossen, das ausgeschiedene schwere Öl ein paar Mal ebenfalls unter möglichstem Luftabschluß mit Wasser gewaschen und mit überschüssiger, etwa 40-prozentiger Natronlauge durchgeschüttelt. Hierbei geht das Mercaptan in Lösung, und die etwaigen neutralen Beimischungen können ausgeäthert werden.

Die alkalische Lösung des Hydroselenids wird dann im Wasserstoffstrom vom Äther befreit, das Mercaptan durch Essigsäure in Freiheit gesetzt, mit geschmolzenem Glaubersalz getrocknet und im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom fraktioniert.

Die Selenomercaptane stellen schwere, mit Wasser nicht mischbare, farblose Flüssigkeiten dar, von widrigem, lange haftendem Geruch¹⁾, die mit Quecksilberoxyd nach der Art der gewöhnlichen Mercaptane lebhaft reagieren und auch mit sämtlichen Salzen der Schwermetalle in wäßriger oder alkoholischer Lösung charakteristisch gefärbte Niederschläge geben.

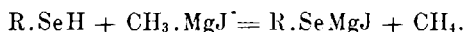
Als besonders charakteristisch seien die lebhaft orangefarbenen Niederschläge erwähnt, welche die Selenomercaptane mit Blei- und namentlich mit Thallosalzen ergeben.

Die Selenomercaptane erwiesen sich als eminent autoxydable Substanzen. Sie verändern sich sehr bald an der Luft, und zwar um so leichter, je niedriger ihr Molekulargewicht ist, unter Bildung von Diseleniden, $R \cdot Se \cdot Se \cdot R$:



Ob hierbei Sauerstoffaktivierung bzw. Superoxydbildung stattfindet, kann nur durch weitere Untersuchungen ermittelt werden.

Das Wasserstoffatom der SeH-Gruppe in den Selenomercaptanen erwies sich als aktiv gegenüber Magnesiumjodmethyl, mit welchem es in ganz ähnlicher Weise reagiert, wie bei den Alkoholen und gewöhnlichen Mercaptanen:



Dementsprechend erlaubt die Anwendung der Tschugaeff-Zerewitinoffschen Methode²⁾ auch in diesem Falle die Zahl der akti-

¹⁾ Durch das Arbeiten mit den niedrigen Gliedern der homologen Selenomercaptane wird das ganze Laboratorium und sogar zum Teil die Umgebung für längere Zeit geradezu verpestet.

²⁾ Diese Berichte **35**, 3912 [1902]; **40**, 2023 [1907]; **41**, 2233 [1908]. Vergl. auch Zerewitinoff, diese Berichte **41**, 2221 [1908].

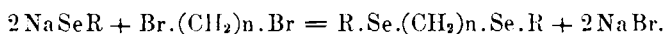
ven Wasserstoffatome bzw. der SeH-Gruppen im Molekül einer selenorganischen Verbindung mit genügendem Genauigkeitsgrade zu ermitteln, wie es die folgenden Analysenzahlen zeigen.

Verbindung	Volum des abgeschiedenen Methans in ccm bei 0° u. 760 mm	Gewicht der angewandten Substanz in g	Wasserstoff- zahl gefunden	Wasserstoff- zahl berechnet
C ₃ H ₇ .SeH	5.59	0.0340	0.91	1.0
C ₄ H ₉ .SeH	4.49	0.0280	0.99	1.0

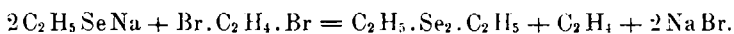
Die Darstellung der Selenide R₁.Se.R₂ geschah durch Eintragen des betreffenden Selenomercaptans (1 Mol.) in eine absolut-alkoholische Lösung der berechneten Menge (1 Mol.) von Natriumalkoholat und durch nachträgliche Einwirkung (zuletzt bei Wasserbadwärme) des Bromids oder Jodids (ebenfalls 1 Mol.) des entsprechenden Alkoholradikals. Sorgt man hierbei für möglichsten Luftabschluß, so sind die Ausbeuten nahezu quantitativ.

Diselenide mit benachbarten Selenatomen, R.Se.Se.R, bilden sich als Nebenprodukte bei der Darstellung der betreffenden Selenomercaptane und zwar durch die unvermeidliche Autoxydation dieser letzteren an der Luft.

Die übrigen Diselenide von der allgemeinen Formel R.Se.(CH₂)_n.Se.R entstehen bei der Einwirkung der Dibromide Br.(CH₂)_n.Br (bzw. anderer dihalogensubstituierter Kohlenwasserstoffe) auf die Natriumderivate der Selenomercaptane:



Auf diese Weise läßt sich z. B. das Diäthyltrimethyldiselenid, C₂H₅.Se.(CH₂)₃.Se.C₂H₅, leicht herstellen. In recht eigentümlicher Weise verläuft dagegen die Reaktion beim Äthylenbromid. Es entsteht hierbei neben kleinen Mengen des Diäthyläthyldiselenids als Hauptprodukt das Diäthylselenid, indem offenbar wegen der ausgesprochenen Tendenz der Selenomercaptane zur Oxydation, die beiden Bromatome des Äthylenbromids unter Bildung von Äthylen (welches auch tatsächlich nachgewiesen werden konnte) einfach abgespalten werden:



Die von uns untersuchten Selenide der aliphatischen Reihe stellen farblose, an der Luft ziemlich beständige Flüssigkeiten von unangenehm, aber bei weitem nicht so widrigem Geruch wie die Seleno-

mercaptane dar. Auch die Diselenide mit nicht benachbarten Selenatomen sind farblos und ebenso wie die Monoselenide unzersetzt flüchtig¹⁾. Die Diselenide von der Form R.Se.Se.R besitzen dagegen gelbrote Farbe und können zum Teil nur im luftverdünnten Raum unzersetzt destilliert werden²⁾.

Einige physikalische Konstanten der von uns untersuchten selenorganischen Verbindungen sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Verbindung	ϑ	t	d_4^t	α	n _D	MR	r _D
C ₂ H ₅ .SeH	53.5	24	1.3954	0.0018	1.47715	22.12	10.81
C ₃ H ₇ .SeH-n.	84	20	1.3020	—	1.47560	26.68	10.77
C ₄ H ₉ .SeH-n.	114	24.5	1.2352	0.0012	1.47446	31.26	10.75
CH ₃ .Se.C ₂ H ₅	86	23	1.3134	—	1.4820	26.76	10.85
CH ₃ .Se.C ₃ H ₇ -n.	114	20.4	1.2445	—	1.48121	31.40	10.89
CH ₃ .Se.C ₄ H ₉ -n.	141	24.5	1.1875	—	1.47710	36.01	10.90
C ₃ H ₇ .Se.C ₃ H ₇ -n.	159	24.3	1.1427	0.00113	1.47494	40.72	11.00
C ₃ H ₇ .Se.Se.C ₃ H ₇ -n.	99 ³⁾	22.2	1.4991	0.00127	1.55535	52.38	11.33
C ₂ H ₅ .Se.(CH ₂) ₃ .Se.C ₂ H ₅	135 ⁴⁾	24	1.4630	0.00129	1.54892	56.20	10.94

In dieser Tabelle bedeutet: ϑ Siedepunkt (Quecksilbersäule im Dampf), wenn nicht anders angegeben, bei 760 mm; d_4^t Dichte und n_D Brechungsindex (für die Natriumlinie), gemessen bei der Temperatur t; α der mittlere Ausdehnungskoeffizient in der Nähe von t; MR die Molekularrefraktion der betreffenden Verbindung (nach der Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2} \times \frac{M}{d}$ berechnet) und r_D die entsprechende Atomrefraktion des Selen.

Aus dieser Zusammenstellung ergeben sich einige Regelmäßigkeiten, auf die hier zum Schluß noch kurz hingewiesen werden soll.

Was zunächst die Siedepunkte anbetrifft, so zeigen die ersten Glieder der homologen Reihe der Selenomercaptane und der Selenide annähernd konstante Differenzen.

Diese Differenzen, welche ca. 30° in der Reihe der Selenomercaptane und ca. 28° in der Reihe der Selenide CH₃.Se.C_nH_{2n+1} betragen, kommen denjenigen der entsprechenden Schwefelverbindungen ziemlich nahe, weichen indessen von den betreffenden Verhältnissen bei den Sauerstoffverbindungen zum Teil beträchtlich ab, z. B.

¹⁾ Das Diäthyläthylendiselenid, C₂H₅.Se.(CH₂)₂.Se.C₂H₅, konnte noch nicht in ganz reinem Zustand dargestellt werden.

²⁾ Diejenigen Diselenide, welche zwei benachbarte Selenatome enthalten, riechen ebenso widrig wie die Selenomercaptane.

³⁾ bei 13 mm.

⁴⁾ bei 15 mm.

Sdp.	Δ	Sdp.	Δ	Sdp.	Δ
$\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$.	64.5°	$\text{CH}_3 \cdot \text{SH}$.	?	$\text{CH}_3 \cdot \text{SeH}$.	?
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$.	78°	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SH}$.	37°	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SeH}$.	53.5°
$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}$.	97°	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{SH}$.	67°	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{SeH}$.	84°
$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{OH}$.	117°	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{SH}$.	97°	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{SeH}$.	114°

Diese Verhältnisse lassen sich durch den hohen, mit steigendem Molekulargewicht allmählich abnehmenden Assoziationsgrad der Alkohole erklären.

Der Siedepunkt eines Selenomercaptans bzw. eines Monoselenids liegt in der Regel um ca. 17° höher als bei den entsprechenden Schwefelverbindungen.

Die Atomrefraktion des Selen beträgt für die von uns untersuchten Selenomercaptane im Mittel 10.78, und für die Monoselenide ergab sich der um eine Kleinigkeit höhere Wert 10.91. Diese Befunde stehen mit den Ergebnissen der von Zopellari¹⁾ an dem Äthylselenid $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ ausgeführten Messungen, aus welchen sich für das Selenatom die Refraktion²⁾ 10.94 berechnet in vorzüglicher Übereinstimmung.

Ein etwas höherer Wert, 11.33, wurde für die Atomrefraktion des Selen in dem Dipropyldiselenid, also für eine Substanz mit zwei benachbarten Selenatomen, gefunden. Diese Zahl ist aber noch um 0.49 niedriger als die von Zopellari für das Diäthylselenid gefundene 11.82³⁾.

Schließlich sei noch hervorgehoben, daß sich Diäthyltrimethylen-diselenid in vollkommen normaler Weise verhält und die entsprechende Atomrefraktion 11.94 mit dem für die Monoselenide gefundenen Mittelwerte fast vollständig zusammenfällt.

St. Petersburg, Chemisches Universitätslaboratorium, Oktober 1908.

¹⁾ Gazz. chim. Ital. **24**, II, 396.

²⁾ Für die Linie D, nach der n^2 -Formel berechnet.

³⁾ Über die Ursachen dieser Differenz werden vielleicht weitere Untersuchungen Auskunft geben.