

Wohlverstanden nehmen wir hiermit keine Stellung zu der Frage, ob in Lösung irgendwelche lockeren Molekülverbindungen von Zucker und Protein (Aggregate, Assoziate, Adsorbate?) vorkommen. Unsere Versuche zeigen aber Folgendes: Mit den angeführten, voneinander unabhängigen, 4 Methoden läßt sich für Eiweißkörper die ihnen von Pringsheim und Winter zugeschriebene Fähigkeit zur stöchiometrischen Kondensation mit reduzierenden Zuckern nicht nachweisen.

145. R. E. Lyons und W. E. Bradt:
Über die Darstellung von Seleno-ketonen.
(Vorläufige Mitteilung)

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Universität von Indiana.]

(Eingegangen am 21. Dezember 1926.)

Eine systematische Studie über analoge Verbindungen des Sauerstoffs, Schwefels, Selens und Tellurs führte zu der Feststellung, daß bisher nur einige wenige Schwefel-ketone¹⁾, aber überhaupt noch keine Seleno- oder Telluro-ketone dargestellt worden sind.

Fromm und Baumann (l. c.) gewannen Schwefel-Derivate des Acetons durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf ein gut gekühltes Gemisch (1 : 1) von Aceton und konz. Salzsäure; das bei dieser Reaktion resultierende Gemisch bestand aus Tri- und Di-thio-aceton, Tetrathio-pentan und wahrscheinlich auch Monothio-aceton.

Beschreibung der Versuche.

Di-seleno-aceton, $[\text{CH}_3\text{CSe} \cdot \text{CH}_3]_2$.

Wir leiteten Selenwasserstoff²⁾ durch ein gekühltes³⁾ Gemisch gleicher Vol. Aceton und konz. Salzsäure, bis keine weitere Einwirkung mehr zu bemerkten war. Hierbei trübe sich das Gemisch bald, und dann begann die Abscheidung eines schweren, roten Öles; Ausbeute 50 Vol.-Proz. Nach beendigter Einwirkung wurde dieses Öl, das einen sehr unangenehmen Geruch besaß, mit Wasser ausgewaschen und dann mit Dampf unter verminderter Druck bei einer Temperatur von 45–60° überdestilliert⁴⁾. Das Destillat wurde durch Erwärmen auf ungefähr 60° bei einem Druck von 6–10 mm getrocknet und dann analysiert. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch durch Ermittlung der Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol bestimmt.

¹⁾ Wislicenus, Ztschr. Chem. [2] **5**, 324 [1869]; Engler, B. **11**, 930 [1878]; Auteuieth, B. **20**, 373 [1887]; Bergreen und Meyer, B. **21**, 353 [1888]; Bergreen, B. **21**, 337 [1888]; Fromm und Baumann, B. **22**, 1035, 2592 [1889].

²⁾ Den Selenwasserstoff kann man bequem durch Erhitzen eines Gemisches von Asbest mit hochsiedendem Paraffin und gepulvertem Selen auf ungefähr 300° in einem mit Rückflußkühlrohr versehenen Kolben darstellen.

³⁾ Kühlen ist erforderlich, um Kondensationen des Acetons möglichst zu verzögern.

⁴⁾ Die zuerst übergehenden geringen Mengen Substanz wurden für sich aufgefangen und dadurch von der Hauptmenge abgetrennt.

0.2862 g Sbst.: 0.3150 g CO₂, 0.1358 g H₂O. — 0.6118 g Sbst.: 0.6795 g CO₂, 0.2960 g H₂O. — 0.1042 g Sbst.: 0.06816 g Se⁵⁾. — 0.2300, 0.5065 g Sbst. in 43.79 g Benzol: Δ = 0.11°, 0.24°.

[C₃H₆Se]₂. Ber. C 29.69, H 4.99, Se 65.32, M.-G. 242.5.
Gef. „ 30.01, 30.28, „ 5.20, 5.21, ; 65.41, „ 243.0, 245.8.

Das Di-seleno-aceton ist ein durchsichtiges, bewegliches, rotes Öl von unangenehmem, knoblauch-artigem Geruch. Mit Wasser ist es nicht mischbar, in Eisessig löst es sich nur wenig, besser in Benzol und Chloroform, ohne sich dabei zu zersetzen. Die Lösung in 95-proz. Alkohol scheidet beim Stehen rotes Selen ab. Mit Wasserdampf von 100° ist es flüchtig, doch erleidet es hierbei eine geringe Zersetzung. Bei der Destillation selbst unter vermindertem Druck tritt ebenfalls Zersetzung ein, deren Produkt eine Verbindung von niedrigerem Siedepunkt ist. Eine Substanzprobe, die unter 6—10 mm Druck bei 120° übergegangen war, siedete bei nochmaligem Destillieren bereits bei 94—97°. Unter 741 mm Druck zeigt das Di-seleno-aceton bei der ersten Destillation den Sdp. 220—230°. Unterwirft man das in Benzol oder Chloroform gelöste Seleno-keton der Einwirkung von Chlor, so tritt Zersetzung ein unter Bildung und Abscheidung von Selentetrachlorid.

Di-seleno-methyl-äthyl-keton, [CH₃.CSe.CH₂.CH₃]₂.

Wird Methyl-äthyl-keton mit dem gleichen Vol. konz. Salzsäure vermischt und dann der Einwirkung von Selenwasserstoff ausgesetzt, so scheidet sich ein schweres, rotes Öl ab. Dieses Öl wurde ausgewaschen, unter Atmosphärendruck mit Dampf überdestilliert und schließlich durch Erwärmung im Vakuum getrocknet. Wie beim Di-seleno-aceton ließen sich auch hier kleine Mengen einer sehr flüchtigen, beim Destillieren zuerst übergehenden Substanz absondern.

Kryoskopische Bestimmung des Mol.-Gew. in Benzol: 0.3757 g Sbst. in 21.4432 g Benzol: Δ = 0.337°. — [C₄H₈Se]₂. Ber. M.-G. 270.52. Gef. M.-G. 266.20.

Das Di-seleno-methyl-äthyl-keton ist ein klares, rotes, bewegliches Öl, das in seinem Äußeren dem Di-seleno-aceton gleicht. Es ist mit Wasserdampf bei gewöhnlichem Druck unzersetzt flüchtig und wird, ebenso wie das Aceton-Derivat, von Chlor unter Bildung von Selentetrachlorid zersetzt.

Di-seleno-acetophenon, [CH₃.CSe.C₆H₅]₂.

Eine abgekühlte Mischung von konz. Salzsäure und Acetophenon wurde längerer Einwirkung von Selenwasserstoff unterworfen. Auch hierbei schied sich ein rotes Öl ab. Da dieses Öl sich als nicht flüchtig mit Wasserdampf erwies, so konnten unverändert gebliebenes Acetophenon und andere flüchtige Verunreinigungen durch Behandeln des Rohproduktes mit Wasserdampf entfernt werden. Die nicht flüchtigen Anteile wurden dann so lange auf 110° erhitzt, bis alles Wasser entfernt war.

Molekulargewicht, kryoskopisch in Benzol bestimmt: 0.2735, 0.3731 g Sbst. in 21.4432 g Benzol: Δ = 0.118°, 0.245°.

[C₈H₈Se]₂. Ber. M.-G. 366.5. Gef. M.-G. 363.0, 363.8.

⁵⁾ Das Selen wurde nach dem Verfahren von Lyons und Bradt, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2642 [1926], bestimmt.

Das Di-seleno-acetophenon ist ein rotes, viscoses Öl, das mit Wasserdampf nicht flüchtig ist und hinsichtlich seines Geruches dem Di-seleno-aceton und -methyl-äthyl-keton ähnlich ist. Ebenso wie die genannten beiden Seleno-ketone zersetzt es sich beim Behandeln mit Chlor unter Bildung von Selentetrachlorid.

Die Eigenschaften und physikalischen Konstanten der Seleno-ketone sollen noch eingehender untersucht werden; ferner soll ermittelt werden, ob sich die im Voranstehenden beschriebene Reaktion auch für die Gewinnung von Telluro-ketonen verwerten lässt.

Bloomington (Ind., U. S. A.), 8. Dezember 1926.
