

farblose krist. Zwischenschicht ab, die abgesaugt, mit Wasser und Äther gewaschen und getrocknet wurde; es waren 2.82 g (65% d.Th.) vom Schmp. 193–194° (Sintern ab 185°). Aus Essigester Blättchen vom Schmp. 203°.

$C_{26}H_{28}O_4N_2$ (432.5) Ber. C 72.20 H 6.53 N 6.48

Gef. C 72.17 H 6.63 N 6.71 Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 455

Die Substanz ist in 2*n*NaOH unlöslich. Nach dem Abdampfen des Äthers verblieb ein gelbroter, teilweise kristalliner Rückstand (1.20 g), der, mit 5 ccm Äthanol angerieben, 0.52 g (12% d.Th.) gelblicher Kristalle vom Schmp. 179–180° ergab, die sich als verunreinigte Substanz vom Schmp. 203° erwiesen.

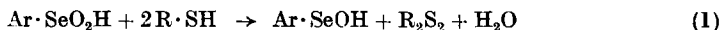
145. Heinrich Rheinboldt und Ernesto Giesbrecht: Über Selenensäuren, II. Mittel.¹⁾: Bildung von Selenensäuren durch Reduktion von Seleninsäuren mittels Mercaptanen oder Selenmercaptanen

[Aus dem Departamento de Química der Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras der Universität São Paulo, Brasilien]

(Eingegangen am 21. März 1955)

o-Nitro-benzolseleninsäuren und Anthrachinon-seleninsäure-(1) lassen sich durch Einwirkung von 2 Moll. von Mercaptanen oder Selenmercaptanen quantitativ zu den entsprechenden Selenensäuren reduzieren. Bei Überschuß des Reduktionsmittels geht, im Gegensatz zu der Wirkung von Hydrazinsalzen¹⁾, die Reduktion dieser Seleninsäuren weiter bis zu den Diseleniden, deren Bildung bei der Einwirkung von 3 Moll. Mercaptan vollständig wird. Die Umwandlung von Seleninsäuren in Diselenide, die über die Zwischenbildung von Selenensäuren und Selenophenolen verläuft, die sich gegenseitig zum Diselenid umsetzen, wird aufgeklärt. Benzolseleninsäure und verschiedene andere Abkömmlinge derselben werden jedoch von 2 Moll. Mercaptan nicht zu Selenensäuren, sondern unvollständig zu Diseleniden reduziert.

Im weiteren Verfolg unserer Untersuchungen über die Darstellungsmöglichkeiten von Selenensäuren durch Reduktion von Seleninsäuren zeigte es sich, daß 2-Nitro-benzol-seleninsäuren-(1) und Anthrachinon-seleninsäure-(1), d.h. diejenigen Seleninsäuren, die sich nach den bisherigen Erfahrungen durch Hydrazinsalze zu Selenensäuren reduzieren lassen¹⁾, auch durch Mercaptane bzw. Thiophenole nach Gleichung (1) quantitativ in Selenensäuren verwandelt werden:



Die Reaktion erfolgt beim Verreiben der Komponenten (Verss. 2,3a), durch Einwirkung der Mercaptane auf eine Suspension der Seleninsäure in einem inerten Lösungsmittel ersterer (Verss. 1, 3b), in saurem Medium (Vers. 3c), aber nicht in alkalischem, in dem Seleninate und Mercaptide nebeneinander beständig sind (Vers. 3d).

Die Ergebnisse der Bildung von Selenensäuren mittels Äthylmercaptans sind vergleichend in Tafel 1 zusammengestellt, die den quantitativen Verlauf der Reaktionen erkennen läßt (vergl. Vers. 1).

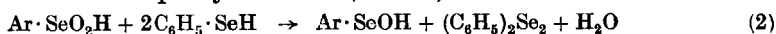
¹⁾ I. Mittel.: H. Rheinboldt u. E. Giesbrecht, Chem. Ber. 88, 666 [1955].

Tafel 1. Reduktion von Seleninsäuren zu Selenensäuren durch Äthylmercaptan

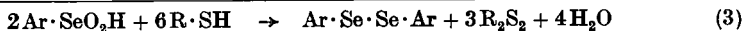
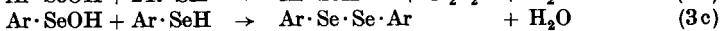
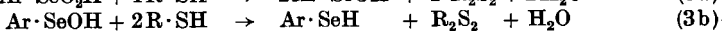
Seleninsäuren-(1) 3 mMol	g	Selenensäuren-(1)		
		g	% d.Th.	Schmp.
2-Nitro-benzol-	0.70	0.64	98.1	164–165° (Zers.)
2-Nitro-4-chlor-benzol-	0.81	0.74	98.0	184–185°
2-Nitro-4-brom-benzol-	0.94	0.88	98.7	170–172°
2-Nitro-4-methyl-benzol-	0.74	0.69	99.7	176–178° (Zers.)
2-Nitro-4-methoxy-benzol-	0.79	0.73	98.4	167–169° (Zers.)
2,4-Dinitro-benzol-	0.84	0.77	97.2	ca. 260° (Zers.)
Anthrachinon-	0.96	0.90	98.7 ¹	Erw. 240–250°

6 mMol Äthylmercaptan in 12 ccm Benzol; vergl. Vers. 1

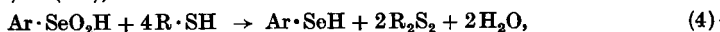
Auch andere Mercaptane und Thiophenole reagieren mit diesen Seleninsäuren in entsprechender Weise, worüber im Versuchsteil einige Beispiele gegeben werden (Verss. 2, 3). Das sehr schwer oxydierbare Triphenylmethylmercaptan²⁾ tritt jedoch, auch in der Wärme, nicht in Reaktion. Selenophenol reduziert diese Seleninsäuren in analoger Weise zu Selenensäuren unter Oxydation zu Diphenyldiselenid (Vers. 4):



Im Gegensatz zu der Reduktion dieser Seleninsäuren durch Hydrazinsalze¹⁾ erfolgt die quantitative Bildung der Selenensäuren aber nur bei der Einwirkung von 2 Moll. des Mercaptans bzw. Selenophenols auf 1 Mol. der Seleninsäure, entspr. den Gl. (1) und (2). Mit überschüssigem Mercaptan bzw. Selenophenol geht in diesem Falle die Reduktion weiter bis zur Bildung von Diseleniden. Am Beispiel der Einwirkung von 6 Moll. *p*-Thiokresol auf 2 Moll. 2-Nitro-benzol-seleninsäure-(1) in Benzol haben wir gezeigt, daß nach Gl. (3) auf 1 Mol. gebildetes Diselenid 3 Moll. Disulfid entfallen (Vers. 5). Die Entstehung der Diselenide erklärt sich so, daß die Reduktion der Seleninsäuren über die Stufe von Selenensäuren bis zu der von Selenophenolen fortschreitet, und bei Vorliegen äquimolarer Mengen von Selenensäure und Selenophenol diese sich zum Diselenid umsetzen:



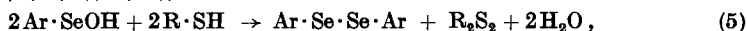
Von diesen Teilreaktionen haben wir am Beispiel der Anthrachinon-seleninsäure-(1) die Bildung des relativ weniger autoxydablen Anthrachinonyl-(1)-selenmercaptans bei der Reduktion durch 4 Moll. Äthylmercaptan, entspr. Gl. (4) (= $\frac{1}{2}$ (3a) + (3b)):



bewiesen (Vers. 6). Daß äquimolare Mengen eines Selenmercaptans und der entsprechenden Selenensäure sich nach (3c) quantitativ zum Diselenid um-

²⁾ D. Vorländer u. E. Mittag, Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 3459 [1913].

setzen, haben wir bereits früher sichergestellt¹⁾. Ferner haben wir am Beispiel der Umsetzung äquimolarer Mengen von 4-Chlor-2-nitro-benzol-selenensäure-(1) und *p*-Thiokresol die Bildung äquimolarer Mengen von Diselenid und Disulfid, entspr. Gl. (5) $(= (3b) + (3c))$:



ermittelt (Vers. 7).

Im Gegensatz zu den *o*-Nitro-benzolseleninsäuren werden Benzolseleninsäure und gewisse andere Seleninsäuren der Benzolreihe durch 2 Moll. Äthylmercaptan, in derselben Weise wie durch Hydrazinsalze¹⁾, nicht zu Selenensäuren, sondern, entspr. Gl. (3), teilweise zu Diseleniden reduziert unter Zurücklassung des nicht reduzierbaren Anteils der Seleninsäuren (Vers. 8).

Wir danken der Rockefeller Foundation in New York für die Unterstützung dieser Untersuchung durch eine Sachbeihilfe.

Beschreibung der Versuche

Über die Darstellung der verwendeten Seleninsäuren, über die gebildeten Selenensäuren und Diselenide vergl. die I. Mittel.¹⁾

1. Reduktion von Seleninsäuren zu Selenensäuren mittels Äthylmercaptan: Die in Tafel I zusammengestellten Versuche wurden so ausgeführt, daß eine Suspension von 3 mMol der fein gepulverten Seleninsäuren in 10 ccm reinem, trockenem Benzol bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 0.38 g (6 mMol) Äthylmercaptan in 2 ccm Benzol versetzt wurde. Die Reaktion machte sich stets nach wenigen Minuten an der Farbänderung des Gemisches deutlich bemerkbar. Die Gemische wurden alle halbe Stde. kräftig durchgeschüttelt und blieben insgesamt 5 Stdn. verschlossen bei Raumtemperatur stehen. Dann wurde die ausgefallene Selenensäure durch einen gewogenen Glasfrittentiegel abfiltriert und der Rest durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnen; beide Anteile wurden vereint bis zur Gewichtskonstanz im Vak.-Exsiccator getrocknet. Die in der Tafel angegebenen Schmelzpunkte dienen zur Charakterisierung der so erhaltenen Reaktionsprodukte, die nach dem Umkristallisieren die früher angegebenen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte besaßen und mit authent. Präparaten identifiziert wurden.

2. Reduktion von 4-Chlor-2-nitro-benzol-seleninsäure-(1) zu 4-Chlor-2-nitro-benzol-selenensäure-(1) durch *tert*-Butylmercaptan: Beim innigen Verreiben von 1.34 g (5 mMol) 4-Chlor-2-nitro-benzol-seleninsäure-(1) mit 0.90 g (10 mMol) *tert*-Butylmercaptan bildete sich in wenigen Minuten eine rötliche Masse. Man ließ diese unter gelegentlichem Umreiben 4 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und erhielt durch Ausziehen des zähen Reaktionsproduktes mit wenig kaltem Methanol als Rückstand 1.26 g (100% d.Th.) 4-Chlor-2-nitro-benzol-selenensäure-(1) vom Schmelzintervall 182–185°, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Chloroform orangefarbene Nadelchen vom Schmp. und Misch-Schmp. 185–186° lieferte.

3. Reduktion von 2-Nitro-benzol-seleninsäure-(1) zu 2-Nitro-benzol-selenensäure-(1) durch *p*-Thiokresol bzw. Äthylmercaptan unter verschiedenen Bedingungen

a) Durch Verreiben der Komponenten: Beim Verreiben von 2.34 g (0.01 Mol) 2-Nitro-benzol-seleninsäure-(1) mit 2.48 g (0.02 Mol) *p*-Thiokresol entstand eine sich bald rötende Paste. Nach kräftigem Durchreiben während etwa 5 Min. ließ man die nunmehr tiefrote Paste unter gelegentlichem Umreiben 4 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, verbrachte sie dann restlos in 25 ccm Methanol von 40°, filtrierte die ungelöste Selenensäure ab und wusch sie mit warmem Methanol aus. Es wurden 2.15 g (98.6% d.Th.) 2-Nitro-benzol-selenensäure-(1) erhalten, die sich bei 157–159° zersetzte und nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol rote Nadelchen vom Zersp. 163–165°

lieferte. Nach Verdampfen des mit dem Wasch-Methanol vereinigten Filtrats hinterblieb ein gelbliches, beim Abkühlen auf 0° rasch erstarrendes Öl; Ausb. 2.46 g (100% d. Th.) rohes *p,p*-Ditölyldisulfid vom Schmelzintervall 38–44°, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol farblose Nadelchen vom Schmp. 45–46° gab und durch den Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat identifiziert wurde. Die Reaktion verlief demnach quantitativ nach Gl. (1).

b) Umsetzung in Benzol: Versetzte man eine Suspension von 2.34 g (0.01 Mol) 2-Nitro-benzol-seleninsäure-(1) in 20 ccm Benzol mit einer Lösung von 2.48 g (0.02 Mol) *p*-Thiokresol in 10 ccm Benzol, so begann sich das Gemisch nach einigen Minuten zu röten. Nach 6stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur unter öfterem Umschütteln wurde die ausgeschiedene Selenensäure abfiltriert und durch Zusatz von wenig Methanol zu dem nahezu vollkommen eingeeengten Filtrat ein restlicher Anteil erhalten (vergl. bei a)). Ausb. an roher 2-Nitro-benzol-selenensäure-(1) (Zers.-Temp. 157 bis 160°) 2.15 g (98.6% d. Th.); nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol rote Nadeln vom Zersp. 162–164°. Aus dem Filtrat wurden 2.44 g (99.2% d. Th.) *p,p*-Ditölyldisulfid (Schmp. 40–44°) isoliert, das, aus Methanol umkristallisiert, farblose Nadelchen vom Schmp. und Misch-Schmp. 45.5–46.5° lieferte.

c) In saurem Medium: 2-Nitro-benzol-seleninsäure-(1) (2.34 g; 0.01 Mol), in einem Porzellanmörser mit 1 ccm konz. Salzsäure und dann mit 2.48 g (0.02 Mol) *p*-Thiokresol innigst verrieben, gab fast augenblicklich eine rötliche Paste, aus der sich nach weiterer Behandlung wie bei a) 2-Nitro-benzol-selenensäure-(1) und *p,p*-Ditölyldisulfid in praktisch quantitativer Ausbeute isolieren ließen. Auch beim Verreiben der Seleninsäure (0.70 g, 3 mMol) mit Äthylmercaptan (0.38 g, 6 mMol) in alkohol. Salzsäure bzw. bei Gegenwart von verd. Schwefelsäure entsteht die Selenensäure (Ausb. 0.62 g; 95.1% d. Th.; Zersp. 162–164° bzw. 0.63 g, 96.6% d. Th.; Zersp. 163–165°). In Eisessig erfolgt durch Äthylmercaptan (0.38 g) schnelle Reduktion der Seleninsäure (0.70 g) zur Selenensäure (0.63 g, 96.6% d. Th.; Zersp. 163–165°).

d) In alkalischem Medium findet keine Umsetzung zwischen 2-Nitro-benzol-seleninsäure und Mercaptanen statt. In überschüssigem wäßr. bzw. alkohol. Ammoniak oder in wäßr. bzw. alkohol. Natronlauge gelöst, wird die Seleninsäure durch Äthylmercaptan auch nicht spurenweise reduziert und läßt sich nach mehrstdg. Aufbewahren des Gemisches bei Raumtemperatur durch Ansäuern unverändert zurückgewinnen. Dasselbe ist der Fall bei der Einwirkung von *p*-Thiokresol auf eine Lösung der Seleninsäure in überschüssiger wäßr. oder alkohol. Kalilauge, selbst beim Erhitzen auf dem Wasserbad.

Bei Zugabe von Äthylmercaptan (2 Moll.) zu einer Lösung der Seleninsäure (1 Mol.) in reinem Pyridin erfolgt jedoch sofortige exotherme Reaktion unter Rotfärbung der Lösung und, nach mehrstdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur wird durch Eingießen des Gemisches in Eiswasser in nahezu quantitativer Ausbeute die Selenensäure (Zers. 160–164°) erhalten, die sich nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 163–165° zersetzt.

4. Reduktion von Seleninsäuren zu Selenensäuren durch Selenophenol: Durch inniges Verreiben von 1.34 g (5 mMol) 4-Chlor-2-nitro-benzol-seleninsäure-(1) mit 1.57 g (10 mMol) Selenophenol, wobei sich fast augenblicklich eine Reaktion bemerkbar machte, wurden nach 4stdg. Verweilen der gebildeten roten Paste bei Raumtemperatur unter gelegentlichem Durchreiben durch Aufarbeiten wie bei Vers. 3a) 1.24 g (98.4% d. Th.) 4-Chlor-2-nitro-benzol-selenensäure-(1) (Schmp. 181 bis 184°), orangefarbene Nadelchen (aus Chloroform) vom Schmp. 185–186°, und 1.56 g Diphenyldiselenid (ber. 1.56 g; Schmp. 58–60°), gelbliche Nadeln (aus Methanol) vom Schmp. und Misch-Schmp. 59–60.5°, isoliert.

Beim Versetzen einer Suspension von 1.32 g (5 mMol) 2-Nitro-4-methoxy-benzol-seleninsäure-(1) in 10 ccm Benzol mit einer Lösung von 1.57 g (10 mMol) Selenophenol in 5 ccm Benzol färbte sich das Gemisch fast augenblicklich rötlich. Nach 5stdg. Verweilen des verschlossenen Gemisches bei Raumtemperatur unter häufigem Umschütteln und Aufarbeiten wie bei Vers. 3b) wurden 1.21 g (97.6% d. Th.) 2-Nitro-4-meth-

oxy-benzol-selenensäure-(1) (Zers.-Temp. 165–168°), die nach dem Umkristallisieren aus Benzol + Kohlenstofftetrachlorid rote Nadelchen vom Schmp. 167–168° (Zers.) lieferte, und die theoret. Menge (1.56 g) Diphenyldiselenid (Schmp. 59–60°) erhalten.

5. Quantitative Untersuchung der Reduktion von 2-Nitro-benzol-seleninsäure-(1) zu 2,2'-Dinitro-diphenyldiselenid durch *p*-Thiokresol: Eine Suspension von 2.34 g (0.01 Mol) 2-Nitro-benzol-seleninsäure-(1) in 10 ccm Benzol wurde mit einer Lösung von 3.75 g (0.03 Mol) *p*-Thiokresol in 10 ccm Benzol versetzt, wobei sofort unter orangegelber Färbung der Lösung und allmählicher Ausscheidung eines orangefarbenen Niederschlages eine ausgesprochen exotherme Reaktion einsetzte. Unter gelegentlichem Umschütteln ließ man das Gemisch 24 Stdn. unter Kohlendioxyd verschlossen bei Raumtemperatur stehen, erwärmte es darauf 30 Min. auf ca. 60° und filtrierte dann, nach dem Abkühlen auf 10°, den orangegelben Bodenkörper ab, wusch ihn mit wenig gekühltem Benzol aus und trocknete ihn im Vak.-Exsiccator (1.45 g; Schmp. 208–211°). Aus der mit dem Waschbenzol vereinigten Mutterlauge wurde, nach Einengen auf etwa $\frac{1}{3}$ des Volumens, durch Zusatz von wenig Methanol (4 ccm) und Abkühlen auf 5° ein weiterer Anteil derselben Substanz (0.44 g; Schmp. 207–211°) erhalten. Ausb. 1.89 g bzw. 94% d.Th. an 2,2'-Dinitro-diphenyldiselenid, das nach dem Umkristallisieren aus Eisessig den Schmp. und Misch-Schmp. 212–214° aufwies. Das vollständig eingedampfte Benzol-Methanol-Filtrat hinterließ ein gelbliches, allmählich restlos erstarrendes Öl; Ausb. 3.45 g bzw. 93.5% d.Th. an *p,p*-Ditolyl-disulfid (Schmp. 38–44°), das nach dem Umkristallisieren aus Methanol farblose Nadelchen vom Schmp. und Misch-Schmp. 45–46° bildete. – Die Reaktion verläuft demnach nahezu quantitativ nach Gl. (3).

6. Nachweis der Bildung eines Selenmercaptans bei der Reduktion einer Seleninsäure durch überschüssiges Mercaptan: Entspr. Gl. (4) wurde eine auf ca. 6° abgekühlte Suspension von 3.2 g (0.01 Mol) Anthrachinon-seleninsäure-(1) in 15 ccm Benzol unter Durchleiten eines Stickstoffstromes mit einer Lösung von 2.5 g (0.04 Mol) Äthylmercaptan in 5 ccm Benzol versetzt. Das Gemisch blieb etwa 1 Stde. bei 5–10° stehen, dann ließ man es sich langsam erwärmen und erhitze es schließlich 5 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und Zugabe von 0.25 g Äthylmercaptan (zwecks Ersatzes von verflüchtigtem Mercaptan) wurde das Gemisch nochmals 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde es auf 10° abgekühlt und der feste rötliche Bodenkörper (2.5 g bzw. 86.8% d.Th.; Schmp. 210 bis 213°) abfiltriert und mit kaltem Benzol ausgewaschen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig wurde das Anthrachinonyl-(1)-selenmercaptan¹⁾ in orangefarbenen Blättchen vom Schmp. und Misch-Schmp. 212–213.5° erhalten. Das Selenmercaptan bildet sich auch beim allmählichen Eintragen der Seleninsäure in eine Benzollösung überschüssigen Äthylmercaptans. Alle Operationen müssen in luftfreier Atmosphäre ausgeführt werden.

7. Reduktion von 4-Chlor-2-nitro-benzol-selenensäure-(1) zum Diselenid durch Thiokresol: Bei der Einwirkung von 2 Moll. *p*-Thiokresol auf 1 Mol. der Selenensäure ist die Reaktion nach Gl. (3b) deutlich bemerkbar, jedoch gelingt es infolge seiner überaus leichten Autoxydation nicht, das gebildete Selenophenol zu isolieren. Setzt man dagegen äquimolare Mengen der Selenensäure und des Thiokresols um, so erhält man nach Gl. (5) in quantitativer Reaktion äquimolare Mengen des Diselenids und Disulfids:

Beim Versetzen einer Suspension von 2.5 g (0.01 Mol) 4-Chlor-2-nitro-benzol-selenensäure-(1) in 10 ccm Benzol mit einer Lösung von 1.3 g (ca. 0.011 Mol) *p*-Thiokresol in 5 ccm Benzol unter Durchleiten eines Stickstoffstromes setzte fast unmittelbar eine ausgesprochen exotherme Reaktion ein unter anfänglicher Orangefärbung der Lösung und nachfolgender langsamer Ausscheidung eines orangefarbenen Niederschlags. Unter gelegentlichem Umschütteln ließ man das Gemisch 15 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, kühlte es dann auf 10° ab, filtrierte den orangebraunen Bodenkörper (2.0 g) ab, wusch ihn mit kaltem Benzol aus und trocknete ihn im Vak.-Exsiccator. Aus der auf

das halbe Volumen eingengt und mit etwas Methanol versetzten, mit dem Waschbenzol vereinigten Mutterlauge wurde ein weiterer Anteil (0.32 g) desselben Reaktionsproduktes erhalten. Ausb. 2.32 g (99.5% d.Th.) an 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitro-diphenyldiselenid (Schmp. 218–220°), das nach dem Umkristallisieren aus Benzol gelbe Nadelchen vom Schmp. und Misch-Schmp. 219–220° lieferte. Durch vorsichtiges Eindampfen der vereinigten Benzollösungen wurde ein gelbliches Öl erhalten, das im Eischrank nach einigen Stdn. erstarrte (1.2 g; Schmp. 40–45°) und nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol farblose Nadelchen von *p,p*-Ditolyldisulfid (Schmp. und Misch-Schmp. 45.5–46.5°) lieferte.

8. Teilweise Reduktion gewisser Benzolselenensäuren zu Diseleniden mittels der für die Reduktion zu Selenensäuren berechneten Menge Äthylmercaptans: Eine Suspension von 0.01 Mol der Selenensäure in 10 cm Benzol wurde unter Kühlung mit Eiswasser mit einer Lösung von 1.24 g (0.02 Mol) Äthylmercaptan in 10 cm Benzol versetzt, wobei sich eine langsame Reaktion bemerkbar machte. Man ließ die Gemische unter gelegentlichem Umschütteln 12 Stdn. verschlossen bei Raumtemperatur stehen. Nach dieser Zeit war das gesamte Mercaptan verbraucht, und aus der Lösung hatte sich ein mehr oder weniger gelber Niederschlag ausgeschieden, der abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck zur Trockene verdampft und der mit dem zuerst abgetrennten Niederschlag vereinigte Trockenrückstand mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung ausgezogen. Das zurückgebliebene Diselenid wurde nach gründlichem Auswaschen mit Wasser und wenig kaltem Alkohol bis zur Gewichtskonstanz im Vak.-Exsiccator getrocknet (Rohausbeute), dann umkristallisiert und durch den Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat identifiziert. Durch Ansäuern der Natriumcarbonatauszüge mit verd. Salpetersäure wurde der nicht verbrauchte Anteil der Selenensäure ausgefällt, die nach dem Auswaschen mit wenig Eiswasser im Vak.-Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz (Rohausb.) getrocknet und nach dem Umkristallisieren bzw. Umfällen durch den Misch-Schmp. mit einem authent. Muster identifiziert wurde.

Auf diese Weise wurden bei der Umsetzung von 2.47 g 2-Carbomethoxy-benzolselenensäure-(1) 1.42 g 2,2'-Dicarbomethoxy-diphenyldiselenid (Schmp. 144–145°) erhalten und 0.78 g der Selenensäure (Schmp. 153–155°) unverändert zurückgewonnen; nach dem Umsetzungsschema (3) berechnen sich, unter Berücksichtigung der für die totale Reduktion unzureichenden Menge des eingesetzten Äthylmercaptans, 1.42 g Diselenid und 0.83 g Selenensäure. Bei der Umsetzung von 2.67 g 2-Methylsulfonyl-benzolselenensäure-(1) wurden 1.55 g (ber. 1.56 g) Bis-[2-methylsulfonyl-phenyl]-diselenid (Schmp. 218–219°) isoliert (aus Chloroform + Methanol, Schmp. 219–220°) und 0.85 g (ber. 0.89 g) der Selenensäure (Schmp. 204–205°) zurückgewonnen.

Beim Verreiben von 2 mMol der Selenensäuren mit 4 mMol Äthylmercaptan, 5stdg. Stehenlassen der gebildeten Masse bei Raumtemperatur unter gelegentlichem Durchrühren und Aufarbeiten, wie oben angegeben, gaben Benzolselenensäure Diphenyldiselenid (Schmp. 59–61°) neben restierender Selenensäure (Schmp. 119–121°), 4-Nitrobenzolselenensäure-(1) 4,4'-Dinitro-diphenyldiselenid (Schmp. 180–182°) und Selenensäure (Schmp. 211–213°), 2-Chlor-benzolselenensäure-(1) 2,2'-Dichlor-diphenyldiselenid (Schmp. 72–74°) neben der Selenensäure (Schmp. 157–158.5°), 2-Methoxy-benzolselenensäure-(1) 2,2'-Dimethoxy-diphenyldiselenid (Schmp. 89–90°) und Selenensäure (Schmp. 142–143°, Zers.) sowie 2-Carboxy-benzolselenensäure-(1) 2,2'-Dicarboxy-diphenyldiselenid (Zersp. 295–297°) und unverbrauchte Selenensäure (Schmp. 228–230°, Zers.), die aus dem durch Ansäuern des Natriumcarbonatauszuges anfallenden Gemenge von Diselenid und Selenensäure von ersterem durch Ausziehen mit siedendem Wasser getrennt wurde.

Bei der Einwirkung von 3 Moll. Äthylmercaptan auf 1 Mol. dieser Selenensäuren wurden alle entspr. Gl. (3) quantitativ zu den Diseleniden reduziert.