

steigender Temperatur wachsende Mengen von Diäthylenglykol-mononitrat, wie sich an Hand der Absorptionsbande bei 1132 cm^{-1} leicht feststellen ließ. Die letzten Anteile destillierten bei $136\text{--}140^\circ$ unter Anzeichen leichter Zersetzung.

Glykol-dinitrat wurde durch Nitrierung von 6 g Glykol mit einem Gemisch von 14 g rauchender Salpetersäure und 28 g konz. Schwefelsäure dargestellt. Die Reinigung erfolgte durch mehrfaches Waschen mit Wasser und K_2CO_3 -Lösung und Umfällen aus einer ammoniakalischen Methanollösung. Für die Aufnahme des Spektrums verwandten wir eine Probe, die bei $99^\circ/18$ Torr destillierte.

Die Infrarotspektren wurden mit Hilfe eines Perkin-Elmer-Spektrographen, Modell 21, mit NaCl-Prisma gewonnen.

285. Heinrich Rheinboldt und Ernesto Giesbrecht: Über Selenensäuren, III. Mitteil.¹⁾: Bildung von Selenensäuren durch Reduktion von Seleninsäuren mittels Unterphosphoriger und Phosphoriger Säure

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

(Eingegangen am 15. September 1955)

Die Bedingungen werden ermittelt, unter denen *o*-Nitro-benzolseleninsäuren und Anthrachinon-seleninsäure-(1) durch Unterphosphorige Säure zu den entsprechenden Selenensäuren reduziert werden. Überschüssige Unterphosphorige Säure bewirkt wie Hydrazin²⁾ und im Gegensatz zu Mercaptanen und Selenmercaptanen¹⁾ keine weitergehende Reduktion zu Diseleniden. Benzolseleninsäure und deren Abkömmlinge ohne *o*-Nitrogruppen werden jedoch auch durch Unterphosphorige Säure zu Diseleniden reduziert. Phosphorige Säure reduziert, in stärker saurem Medium, erstere Seleninsäuren ebenfalls zu Selenensäuren und letztere zu Diseleniden, jedoch in beiden Fällen sehr unvollkommen.

In den beiden vorangegangenen Mitteilungen haben wir berichtet, daß *o*-Nitro-benzolseleninsäuren und Anthrachinon-seleninsäure-(1) durch Hydrazinsalze²⁾ sowie mittels Mercaptanen oder Selenmercaptanen¹⁾ bei Raumtemperatur rasch quantitativ zu Selenensäuren reduziert werden. Im Gegensatz hierzu erfolgt die Reduktion dieser Seleninsäuren zu den entsprechenden Selenensäuren durch Unterphosphorige oder Phosphorige Säure langsam und ist stark vom Säuregrad der Lösung und der Temperatur abhängig.

Eine wäßrige Lösung von Natriumhypophosphit-monohydrat vom p_H 8.47 wirkt auf Seleninsäuren weder bei Raumtemperatur noch bei vielstündigem Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad ein. Das Reduktionsvermögen des Hypophosphits beginnt erst in saurem Medium. In Tafel I ist eine Reihe von Ergebnissen der Reduktionswirkung von Unterphosphoriger Säure auf 2-Nitro-4-methyl-benzol-seleninsäure-(1) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zusammengestellt. Mit Ausnahme der Versuche Nr. A, 4, die in schwefelsaurem Medium ausgeführt wurden, beziehen sich alle auf salzsaure Lösungen.

¹⁾ II. Mitteil.: H. Rheinboldt u. E. Giesbrecht, Chem. Ber. 88, 1037 [1955].

²⁾ H. Rheinboldt u. E. Giesbrecht, Chem. Ber. 88, 666 [1955].

Die Gesamtheit der Ergebnisse zeigt die direkte Abhängigkeit des Reduktionsvermögens der Unterphosphorigen Säure vom Mineralsäuregehalt des Mediums. Die Versuche Nr. A, die mit den der Umsetzungsgleichung



entsprechenden stöchiometrischen Mengen der Reaktionsteilnehmer (10-proz. Überschuß des Reduktionsmittels) ausgeführt wurden, lassen erkennen, daß Unterphosphorige Säure durch die Seleninsäure nur schwer bis zur Stufe der Phosphorsäure oxydiert wird, so daß die Ausbeute an Selenensäure, auch bei sehr langer Reaktionsdauer, bei Raumtemperatur 50 % kaum überschreitet; erst in der Hitze nimmt die Ausbeute zu und erreicht bei langdauerndem Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad maximal 70 %. Dagegen überschreitet bei der Umsetzung äquimolarer Mengen von Seleninsäure und Unterphosphoriger Säure nach



die Ausbeute an gebildeter Selenensäure bereits bei Raumtemperatur diejenigen der Reihe A erheblich und erreicht in stark saurer Lösung bei längerem Erhitzen etwa 93 % der theoretischen (s. Tafel 1, Nr. B). Wie bei der

Tafel 1. Reduktion von 2-Nitro-4-methyl-benzol-seleninsäure-(1) zu 2-Nitro-4-methyl-benzol-selenensäure-(1) mittels Unterphosphoriger Säure

Nr.	p_{H} (25°)	Selenensäure Ausb. % d. Th.	Reaktionsbedingungen
A 5 mMol Seleninsäure und 2.75 mMol $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 25 ccm Mineralsäure			
1	1.14	13.8 24.1	48 Std. bei Raumtemp. 6 Std. bei etwa 97°
2	0.91	32.7 44.8	48 Std. bei Raumtemp. 6 Std. bei etwa 97°
3	0.74	40.0–48.2 54.3–64.6	48 bzw. 96 Std. bei Raumtemp. 6 bzw. 10 Std. bei etwa 97°
4	0.62	45.7–51.9 62.0	48 bzw. 144 Std. bei Raumtemp. 6 Std. bei etwa 97°
5	0.61	66.4–69.6 44.8–52	10 bzw. 18 Std. bei etwa 97° 48 bzw. 144 Std. bei Raumtemp.
6	0.59	62.0 67.2–69.1 50.0–53.5 65.5–70.3	6 Std. bei etwa 97° 10 bzw. 18 Std. bei etwa 97° 48 bzw. 144 Std. bei Raumtemp. 6 bzw. 18 Std. bei etwa 97°
B 5 mMol Seleninsäure und 5 mMol $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 25 ccm Salzsäure			
1	1.20	15.5 31.7	48 Std. bei Raumtemp. 6 Std. bei etwa 97°
2	0.82	46.5 62.0	48 Std. bei Raumtemp. 6 Std. bei 97°
3	0.62	60.0–80.0 93.0–93.2	48 bzw. 144 Std. bei Raumtemp. 6 bzw. 12 Std. bei etwa 97°
C 5 mMol Seleninsäure und 8.5 mMol $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 25 ccm Salzsäure			
1	0.67	93.1	6 Std. bei etwa 97°

Tafel 2. Selenensäuren aus Seleninsäuren mittels Unterphosphoriger Säure

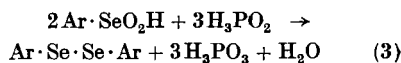
Selenensäure-(1)	Ausb. % d. Th.	Schmp. bzw. Zerap. roh	rein	Aussehen und Reinigung
2-Nitro-benzol-	93.6	Zers. 157–161°	Zersp. 163–165°	ziegelrote Nadelchen (2mal aus Benzol)
2-Nitro-4-chlor-benzol- ...	91.3	179–182°	184–185°	orangefarbene Nadelchen (2mal aus Chloroform)
2-Nitro-4-brom-benzol- ...	90.6	164–166°	171–172°	orangefarbene Nadelchen (2mal aus Chloroform)
2-Nitro-4-methoxy-benzol-	94.3	161–165° (Zers.)	168–169° (Zers.)	tiefrote Nadelchen (2mal aus Benzol-Kohlentstofftetrachlorid)
2,4-Dinitro-benzol-	93.2	Zers. 250–255°	Zersp. 258–260°	goldgelbe Nadelchen (1mal aus Benzol)
Anthrachinon-	93.4	Erw. 240–250°	Erw. etwa 250°	violetrote Nadelchen (2mal aus Dioxan)

5 mMol Seleninsäure und 10 mMol $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 55 ccm Salzsäure ($p_{\text{H}} = 0.62$) 6 Stdn. bei etwa 97°

Reduktion mittels Hydrazins²⁾ und im Gegensatz zu der mittels Mercaptanen oder Selenmercaptanen¹⁾ bleibt die Reduktion auch mit überschüssiger Unterphosphoriger Säure (1.7/1 Moll.) und bei langem Erhitzen bei der Stufe der Selenensäure stehen, und es wird keine Spur des Diselenids gebildet (s. Tafel 1, Nr. C).

Auf Grund dieser Erfahrungen wurden die in Tafel 2 aufgeführten Selenensäuren durch 6stdg. Erhitzen von 1 Mol. der entsprechenden Seleninsäuren mit 2 Moll. Unterphosphoriger Säure in salzsaurem Medium ($p_{\text{H}} 0.62$) mit Rohausbeuten von jeweils mehr als 90 % erhalten.

Benzolseleninsäure sowie 2-Chlor-, 2-Methoxy- und 4-Nitro-benzol-seleninsäure-(1) werden, wie durch Hydrazin²⁾ oder Mercaptane bzw. Selenmercaptane¹⁾, auch durch Unterphosphorige Säure nicht zu Selenensäuren, sondern bei der Umsetzung äquimolarer Mengen nach (2) in salzsaurem Medium ($p_{\text{H}} 1.14$ bzw. 0.59), schon bei Raumtemperatur, relativ schnell teilweise zu Diseleniden reduziert unter Hinterlassung der nicht reduzierbaren Menge der Seleninsäuren. Bei der Umsetzung von 1 Mol. dieser Seleninsäuren mit 1.5 Moll. Unterphosphoriger Säure erfolgt unter denselben Bedingungen nach

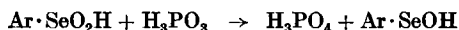


quantitative Reduktion zu den Diseleniden.

So wurden mittels einer Lösung von 3.2 g Natriumhypophosphit-monohydrat (3 mMol) in 50 ccm Salzsäure ($p_{\text{H}} 0.79$) aus je 2 mMol Benzolseleninsäure (0.38 g), 2-Methoxy-benzol-seleninsäure-(1) (0.44 g) und 4-Nitro-benzol-seleninsäure-(1) (0.47 g) nach 4stdg.

Reaktion bei Raumtemperatur 0.30 g Diphenyl-diselenid (Ausb. 95.6%, Schmp. 60 bis 62°, aus Methanol gelbliche Nadelchen vom Schmp. 61–62°), 0.35 g Bis-[2-methoxy-phenyl]-diselenid (Ausb. 93.7%, Schmp. 87–89°, aus Methanol gelbliche Nadelchen vom Schmp. 89–90°) und 0.39 g Bis-[4-nitro-phenyl]-diselenid (Ausb. 96.6%, Schmp. 180–182°, aus Benzol gelbstichige Mikrokristalle vom Schmp. 181–182°) erhalten.

Phosphorige Säure wirkt in wäßriger Lösung (p_H 1.43), auch bei mehrstündigem Erhitzen auf siedendem Wasserbad, auf *o*-Nitro-benzolseleninsäuren und Anthrachinon-seleninsäure-(1) nicht ein, selbst nicht in salzsaurem Medium vom p_H 1.20 bis 0.83, in dem Unterphosphorige Säure bereits reduzierend wirkt (s. Tafel 1). Die Reduktion setzt erst bei p_H 0.79 ein, erreicht aber auch in stärker salzsaurem Medium nach



selbst bei langem Erhitzen noch nicht 25 % der theoret. Umsetzung. Diese in Tafel 3, Nr. A, am Beispiel der 2-Nitro-4-methyl-benzol-seleninsäure-(1) belegten Verhältnisse erklären die bei deren Reduktion durch Unterphosphorige

Tafel 3. Reduktion von 2-Nitro-4-methyl-benzol-seleninsäure-(1) zu 2-Nitro-4-methyl-benzol-selenensäure-(1) mittels Phosphoriger Säure

Nr.	p_H (25°)	Selenensäure Ausb. % d. Th.	Reaktionsbedingungen
A 2.5 mMol Seleninsäure und 2.75 mMol H_3PO_3 in 15 cem Salzsäure			
1	0.79	10.3–13.8 17.2–20.7	48 bzw. 96 Stdn., Raumtemp. 6 bzw. 12 Stdn., 97°
2	0.57	12.0–13.8 17.2–22.4	48 bzw. 96 Stdn., Raumtemp. 6 bzw. 12 Stdn., 97°
B 2.5 mMol Seleninsäure und 5 mMol H_3PO_3 in 15 cem Salzsäure			
1	0.72	12.0–17.2 31.0–37.9	48 bzw. 96 Stdn., Raumtemp. 6 bzw. 12 Stdn., 97°
2	0.54	17.2–20.7 48.2–51.7	48 bzw. 96 Stdn., Raumtemp. 6 bzw. 12 Stdn., 97°

Säure beobachteten Erscheinungen. Ein 100-proz. Überschuß von Phosphoriger Säure bildet keine Spur Diselenid, aber die maximale Ausbeute an Selenensäure erreicht nur etwa 50 % (s. Tafel 3, Nr. B). Von anderen Selenensäuren wurden aus 5 mMol 2-Nitro-benzol-seleninsäure-(1) bzw. 2.4-Dinitro-benzol-seleninsäure-(1) mittels 10 mMol Phosphoriger Säure durch 12stdg. Erhitzen in salzsaurem Medium (p_H 0.54) 2-Nitro-benzol-selenensäure-(1) bzw. 2.4-Dinitro-benzol-selenensäure-(1) ebenfalls nur mit einer Ausbeute von 49.5 % bzw. 50 % erhalten.

Benzolseleninsäure und andere Seleninsäuren der Benzolreihe ohne orthoständige Nitrogruppen werden von Phosphoriger Säure in wäßriger Lösung ebenfalls nicht angegriffen und in stärker saurem Medium ($p_H < 0.8$) zu Di-

seleniden reduziert, jedoch auch bei der Umsetzung von 2 Moll. der Seleninsäure mit 3 Moll. Phosphoriger Säure, entsprechend



niemals quantitativ.

So wurden aus je 2 mMol Benzolseleninsäure (0.38 g) bzw. 4-Nitro-benzol-seleninsäure-(1) (0.47 g) in salzsaurem Medium (50 ccm, p_{H} 0.78) nach 2stdg. Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad 0.13 g Diphenyl-diselenid (Ausb. 41.5%, Schmp. 60–62°, aus Methanol gelbliche Nadelchen vom Schmp. 61–62°) bzw. 0.17 g Bis-[4-nitro-phenyl]-diselenid (Ausb. 42.1%, Schmp. 179–182°, aus Benzol gelbliche Mikrokristalle vom Schmp. 181–182°) neben dem unveränderten Anteil der Seleninsäuren erhalten. Auch bei Einwirkung der doppelten Menge Phosphoriger Säure (6 mMol) steigt die Ausbeute an Diseleniden unter denselben Reaktionsbedingungen nicht wesentlich.

Wir danken der Rockefeller Foundation in New York für die sachliche Unterstützung dieser Untersuchung.

Beschreibung der Versuche

Über die verwendeten Seleninsäuren sowie die gebildeten Selenensäuren vergl. die I. Mitteil. I. c.²⁾.

Bei den Reduktionsversuchen wurden die feinst gepulverten Seleninsäuren in die mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzten wäßrigen Lösungen von Natriumhypophosphit-monohydrat (p. a.) bzw. Phosphoriger Säure (p. a.) von kontrolliertem Reinheitsgrad unter kräftigem Umschütteln eingetragen. Nach Beendigung der Umsetzung, während der man häufig umschüttelte, wurden die Reaktionsprodukte abfiltriert, gründlich mit Eiswasser ausgewaschen, dann zur Entfernung der unverbrauchten Anteile der Seleninsäuren mehrmals mit einer 5-proz. Lösung von Natriumhydrogencarbonat, in der die Selenensäuren unlöslich sind, ausgezogen und nach Auswaschen mit Wasser im Vak.-Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Rohausbeute). Aus der Natriumhydrogencarbonat-Lösung wurden die Seleninsäuren durch Ansäuern mit verd. Salpetersäure unverändert zurückgewonnen. Die Selenensäuren, Seleninsäuren und Diselenide wurden nach dem Umkristallisieren jeweils durch den Misch-Schmp. mit authentischen Präparaten identifiziert.

286. Jan Thesing, Hermann Zieg und Hans Mayer: Mannich-Basen als Zwischenprodukte bei der Umsetzung von CH-aciden Verbindungen mit Formaldehyd und primären oder sekundären aromatischen Aminen zu kernsubstituierten Arylaminen

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt]

(Eingegangen am 30. September 1955)

Es wird nachgewiesen, daß bei den im sauren Medium zu *p*-substituierten Anilinen führenden Umsetzungen von Indol, Antipyrin bzw. β -Naphthol mit Formaldehyd und Anilin oder Methylanilin zunächst die entspr. Mannich-Basen entstehen, die dann unter dem Einfluß der Säure mit dem eingesetzten aromatischen Amin zu *p*-substituierten Anilinen reagieren.

Die Kondensation von Indol mit Formaldehyd und Methylanilin führt in Eisessig nicht zu der zu erwartenden Mannich-Base Methyl-phenyl-skatylamin (I), sondern zum isomeren *N*-Methyl-*p*-skatyl-anilin (IIa)¹⁾. Die Frage

¹⁾ J. Thesing, H. Mayer u. S. Klüssendorf, Chem. Ber. 87, 901 [1954].