

LUIZ R. M. PITOMBO

Notiz über das Naphthalin-selenenylchlorid-(2)

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

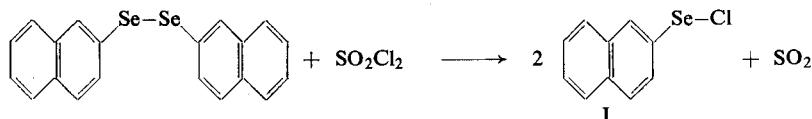
(Eingegangen am 10. November 1958)

Naphthalin-selenenylchlorid-(2) wurde aus Dinaphthyl-(2.2')-diselenid in Chloroform, Benzol- oder Tetrachlorkohlenstofflösung hergestellt. Es werden Reaktionen beschrieben, die seine große Reaktionsfähigkeit zeigen.

Nur wenige vom Naphthalin sich ableitende Sulfenylchloride sind bisher beschrieben worden.

T. ZINCKE und F. SCHÜTZ¹⁾ isolierten das 4-Acetamino-naphthalin-sulfenylchlorid-(1) und das entsprechende Bromid. A. WARREN und S. SMILES²⁾ erhielten das 2-Methoxy-naphthalin-sulfenylbromid-(1) als Zwischenprodukt bei der Synthese einer Reihe von Hydroxysulfiden. T. ZINCKE und K. EISMAYER³⁾ stellten 1-Chlor-naphthalin-sulfenylchlorid-(2) dar und untersuchten seine Reaktivität. Außerdem ist das 1-Brom-naphthalin-sulfenylchlorid-(2) hergestellt und beschrieben worden⁴⁾.

Naphthalin-selenenylhalogenide scheinen nach Durchsicht der Literatur noch nicht bekannt zu sein. Daher wurde das Naphthalin-selenenylbromid-(2)⁵⁾ durch Behandlung der Lösung des Dinaphthyl-(2.2')-diselenids in Chloroform, Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff mit Brom dargestellt⁵⁾. Das entsprechende Chlorid wird erhalten, wenn man an Stelle des Broms Sulfurylchlorid verwendet.



Alle Versuche, das Naphthalin-selenenylchlorid-(2) in Substanz zu isolieren, scheiterten an seiner außerordentlichen Unbeständigkeit. Es ist in diesem Zusammenhang nicht uninteressant, daß auch Naphthalin-sulfenylchlorid-(2) sehr unbeständig ist³⁾.

Daß sich jedoch tatsächlich die beiden Selenenylhalogenide gebildet haben, geht eindeutig aus den Umsetzungen mit Aceton, Acetophenon, Phenol, Resorcin, β-Naphthol, *N,N*-Dimethylanilin, *N,N*-Diäthylanilin, β-Naphthylamin und Bleirhodanid hervor, bei denen stets die normalen Kondensationsprodukte erhalten wurden. Die Kondensationen erfolgten augenblicklich bei Raumtemperatur und lieferten, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, die zu erwartenden Kondensationsprodukte in ausgezeichneten Ausbeuten.

Bei den mit Phenol, Resorcin und β-Naphthol ausgeführten Reaktionen waren die Hydroxylgruppen nicht in Reaktion getreten, wie ihre Acetylierung erwies. Die Konstitution des

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 471 [1912].

²⁾ J. chem. Soc. [London] **1931**, 914.

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 751 [1918].

⁴⁾ L. R. M. PITOMBO, Univ. São Paulo, Faculdade Filosof. Ciênc. e Letras, Química nº 4 (im Druck).

⁵⁾ G. VICENTINI, E. GIESBRECHT und L. R. M. PITOMBO, Chem. Ber. **92**, 40 [1959].

Naphthalin-selenensäure-(2)-[naphthyl-(2)-amids] wurde durch Spaltung mit Chlorwasserstoff bewiesen.

Übersicht
über die mit Naphthalin-selenenylhalogeniden-(2) gewonnenen Kondensationsprodukte

Ausgangsverbindung	Kondensationsprodukt	Schmp. °C	Ausb. in % d. Th.
<chem>H3C-CO-CH3</chem>	<chem>Ar-Se-CH2-CO-CH3</chem>	56.5 – 57.5	86
<chem>H3C-CO-C6H5</chem>	<chem>Ar-Se-CH2-CO-C6H5</chem>	81 – 82.5	74
	<chem>Ar-Se-phenyl-OH</chem>	126.5 – 127.5	93
	<chem>Ar-Se-4-hydroxyphenyl-OH</chem>	108 – 109.5	99
		115 – 116	100
	<chem>Ar-Se-phenyl-N(CH3)2</chem>	92 – 93.5	87
	<chem>Ar-Se-phenyl-N(C2H5)2</chem>	63 – 63.5	76
		101.5 – 102.5	63
<chem>Pb(SCN)2</chem>	<chem>Ar-Se-SCN</chem>	55 – 60 (Zers.)	75

Der ROCKEFELLER FOUNDATION danke ich für eine Sachbeihilfe, Frau M. L. WALTER für die Ausführung der Stickstoffbestimmungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Naphthalin-selenenylchlorid-(2): Zu 1.54 g (3.75 mMol) **Dinaphthyl-(2.2')-diselenid**⁵⁾ in 20ccm Chloroform fügte man 0.305 ccm (3.75 mMol) **Sulfurylchlorid** in 5 ccm Chloroform. Die orangefarbene Lösung des Diselenids wurde augenblicklich dunkelrot.

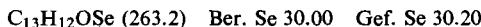
a) Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid⁵⁾ erhielt man eine rötliche feste Substanz, die auf der Heizplatte bei ungefähr 100° unter Gasentwicklung schwarzgrün wurde.

Beim Versuch, das Chlorid in gleicher Weise wie das entsprechende Bromid aus Petroläther (30 – 50°) umzukristallisieren, verwandelte sich das Produkt schnell in das Diselenid. Nach 12 stdg. Aufbewahren im Exsikkator über Calciumchlorid war das rötliche feste Produkt dunkelgrün geworden (ZINCKE und EISMEYER³⁾ beobachteten das gleiche Phänomen beim Naphthalin-sulfenylchlorid-(2)).

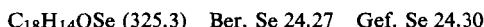
b) Versuche, das Naphthalin-selenenylchlorid-(2) mit Petroläther (30–50°) aus seiner Lösung in Benzol oder Chloroform auszufällen, blieben erfolglos.

Bei den im folgenden beschriebenen Reaktionen wurde das Diselenid mit Sulfurylchlorid gespalten und unmittelbar darauf die Kondensation durchgeführt.

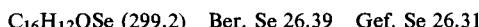
Naphthyl-(2)-acetonyl-selenid: Zu 10ccm einer Chloroformlösung, die 0.60 g (2.5 mMol) *Naphthalin-selenenylchlorid-(2)* (I) enthielt, gab man 15ccm Aceton; die Lösung entfärbte sich augenblicklich. Man verdampfte zur Trockne und wusch den Rückstand mit Wasser. Ausb. 0.56 g (86 % d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 56.5–57.5° (aus Petroläther (30–50°)). Kalt löslich in Benzol, Methanol, Äthanol, Essigester, Äther und Aceton. Heiß löslich in Petroläther (30–50°).



Naphthyl-(2)-phenacyl-selenid: Zu 10ccm einer Tetrachlorkohlenstofflösung, die 1.2 g (5 mMol) I enthielt, gab man 2ccm frisch dest. *Acetophenon* und erwärme kurz im Wasserbad, wobei sich die Lösung schnell entfärbte. Nach Verdampfen des Lösungsmittels verblieb ein Öl, das, mit Petroläther (50–70°) verrieben, kristallisierte. Aus dem Filtrat wurden in gleicher Weise weitere 0.45 g erhalten. Ausb. 1.2 g (74 % d. Th.) blaßgelbe Schuppen vom Schmp. 81–82.5° (aus Petroläther (50–70°)). Kalt löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Essigester; warm löslich in Methanol, Äthanol und Petroläther (50–70°).



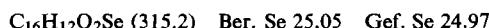
[4-Hydroxy-phenyl]-naphthyl-(2)-selenid: Der Lösung von 2.41 g (10 mMol) I in 40ccm Chloroform setzte man 4.0 g *Phenol* in 40ccm des gleichen Lösungsmittels zu. Die Reaktion trat augenblicklich ein. Man erwärme die Lösung leicht, um den entstandenen Chlorwasserstoff zu entfernen, verdampfte das Lösungsmittel und rieb das zurückbleibende dunkle Öl mit Wasser an, wobei es kristallisierte. Ausb. 2.8 g (93 % d. Th.) farblose Schuppen vom Schmp. 126.5–127.5° (aus Petroläther (50–70°)). Kalt löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, Äther und Essigester, heiß löslich in Methanol und Petroläther (50–70°).



Acetylverbindung: 1g des vorstehenden Selenids wurde in Acetanhydrid gelöst und ein Tropfen konz. Schwefelsäure zugegeben. Am nächsten Tag wurde in Wasser gegossen, wobei eine farblose Substanz anfiel. Farblose Kristalle vom Schmp. 86–87° (aus Petroläther (50 b's 70°)). Kalt löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Essigester, Äther, Methanol und Äthanol; heiß löslich in Petroläther (50–70°).

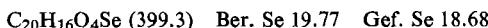


[2,4-Dihydroxy-phenyl]-naphthyl-(2)-selenid: Zu 1.2 g (5 mMol) I in Chloroform gab man 1.0 g *Resorcin* in 10ccm Äther. Die Umsetzung erfolgte sofort unter Entfärbung der Lösung. Der nach dem Eindampfen verbleibende feste Rückstand wurde mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Ausb. 1.55 g (99 % d. Th.) farblose Prismen vom Schmp. 108–109.5° (aus Petroläther (70–90°)). In der Kälte in Aceton, Benzol, Acetessigester, Chloroform, Methanol und Äthanol löslich; in der Wärme in Petroläther (50–70°).

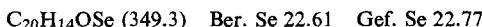


Diacetylverbindung: 1g des vorstehenden Selenids wurde in Acetanhydrid gelöst und ein Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt. Am nächsten Tag wurde das gebildete Diacetat mit Wasser ausgefällt. Ausb. 1.18 g (93 % d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 114–115.5°

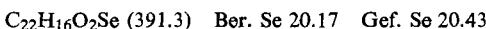
(aus Petroläther (70—50°)). Methanol, Äthanol und Petroläther (70—90°) lösen in der Wärme; Essigester, Chloroform, Benzol, Aceton und Äther lösen in der Kälte.



Naphthyl-(2)-(2-hydroxy-naphthyl-(1))-selenid: Zu 2.41 g (10 mMol) I in 40ccm Chloroform gab man 1.45 g (10 mMol) β -Naphthol in 20ccm des gleichen Lösungsmittels. Die Umsetzung erfolgte sofort. Anschließend erwärmt man auf dem Wasserbad, um den gebildeten Chlorwasserstoff zu entfernen, dampfte die Lösung ein und kristallisierte den festen, schwach rötlichen Rückstand aus Petroläther (50—70°) um. Ausb. 3.5 g (100% d. Th.) farblose Nadelchen vom Schmp. 115—116°. Aceton, Chloroform, Benzol, Äther und Essigester lösen in der Kälte; Methanol, Äthanol und Petroläther (50—70°) in der Wärme.



Acetylverbindung: 1.5 g des vorstehenden Selenids wurden in Acetanhydrid gelöst und ein Tropfen konz. Schwefelsäure zugefügt. Am nächsten Tag fällt man das feste farblose Reaktionsprodukt mit Wasser aus. Ausb. 1.56 g (92% d. Th.) farblose Prismen vom Schmp. 111 bis 113° (aus Petroläther (50—70°)). In Aceton, Chloroform, Benzol, Äther und Essigester in der Kälte, in Methanol, Äthanol und Petroläther (50—70°) in der Wärme löslich.



[4-Dimethylamino-phenyl]-naphthyl-(2)-selenid: Zu 1.2 g (5 mMol) I in 20ccm Benzol gab man 1.3 ccm (10 mMol) frisch dest. *N,N-Dimethylanilin*. Die Lösung wurde dunkel. 30 Min. später gab man 10ccm einer währ. 10-proz. Natriumcarbonatlösung zu. Nach kräftigem Schütteln wurde die Benzollösung abgetrennt und eingedampft. Das anfallende gelbe Öl lieferte beim Verreiben mit Petroläther (50—70°) 1 g einer krist. Substanz. Aus dem Filtrat wurden auf dieselbe Art noch weitere 0.4 g erhalten. Ausb. 1.4 g (87% d. Th.) blaßgelbe Prismen vom Schmp. 92—93.5° (aus Petroläther). In der Kälte in Aceton, Benzol, Chloroform, Äther und Essigester löslich, in der Wärme in Methanol, Äthanol und Petroläther (30—50°).



[4-Diäthylamino-phenyl]-naphthyl-(2)-selenid: Zu 1.2 g (5 mMol) I in 20ccm Benzol gab man 1.6 ccm frisch dest. *N,N-Diäthylanilin*. Die Lösung entfärbte sich sofort unter Bildung eines roten Öls. 30 Min. später gab man 20ccm einer währ. 10-proz. Natriumcarbonatlösung zu. Man schüttelte kräftig und destillierte das Benzol und das überschüss. Diäthylanilin mit Wasserdampf ab. Ausb. 1.3 g (76% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 63—63.5° (aus Methanol). Aceton, Chloroform, Benzol, Essigester, Äther und Petroläther (50—70°) lösen in der Kälte, Methanol und Äthanol in der Wärme.



Naphthalin-selenensäure-(2)-(naphthyl-(2)-amid): Zu 1.2 g (5 mMol) I in 20ccm Benzol gab man 1.43 g (10 mMol) β -Naphthylamin in 10ccm des gleichen Lösungsmittels. Die Umsetzung erfolgte sofort unter Entfärbung der Lösung und Bildung eines farblosen Niederschlages. Man filtrierte, dampfte ein und erhielt ein Öl, das beim Verreiben mit Petroläther (50—70°) kristallisierte. Ausb. 1.1 g (63% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 101.5—102.5° (aus Petroläther (50—70°)). Aceton, Benzol, Essigester und Äther lösen in der Kälte, Methanol, Äthanol und Petroläther (50—70°) in der Wärme. Die Verbindung scheidet aus einer Lösung von Kaliumjodid in Essigsäure Jod ab. Es handelt sich um ein Selenamid und nicht um ein Aminoselenid. Die Kondensation wurde auch in Chloroformlösung ausgeführt und lieferte dieselbe Verbindung. Ein Gemisch der beiden Präparate zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.



Spaltung mit Chlorwasserstoff: In eine Lösung von 1.74 g der Verbindung in Chloroform oder Benzol wurde 1 Stde. Chlorwasserstoff eingeleitet.

a) Es fielen 0.80 g *β-Naphthylamin-hydrochlorid* aus, die mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung behandelt und getrocknet wurden. Aus Petroläther (50–70°) erhielt man farblose Prismen, die bei 110–111° unter Sublimation schmolzen.

b) Zur Chloroformlösung, die das Selenenylchlorid enthielt, gab man Resorcin und erhielt nach Eindampfen eine feste, leicht gelbliche Substanz, die man mit Essigsäure in der Kälte extrahierte und mit Wasser wieder ausfällt. Prismen vom Schmp. 108–109° (aus Petroläther (50–70°)). Misch-Schmp. mit *(2,4-Dihydroxy-phenyl)-naphthyl-(2)-selenid* 108–109.5°.

Naphthalin-selenenylthiocyanat-(2): Zu 1.2 g (5 mMol) I in Chloroform gab man 1.3 g *Pb(SCN)₂* (100% Überschub) und schüttelte, wobei die Farbe von Dunkelrot nach Hellgelb umschlug. Nach Filtrieren wurde bei Raumtemperatur zur Trockne eingedunstet. Ausb. 0.99 g (75% d. Th.). Man kristallisierte aus Petroläther (30–50°) um, indem man vorsichtig auf dem Wasserbad erhitzte, und erhielt gelbe Kristalle, die bei 55–60° (Zers.) schmolzen. Im Laufe der Zeit zersetzt sich die Verbindung schon bei Raumtemperatur und nimmt eine rötliche Färbung an. Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff lösen in der Kälte; Aceton, Methanol und Äthanol setzen sich mit der Verbindung um; in Petroläther (30–50°) und Essigester löst sie sich in der Wärme.

$C_{11}H_7NSSe$ (264.2) Ber. Se 29.88 Gef. Se 29.51

Die Selenanalysen wurden nach einer Variation der von A. FREDGA⁶⁾ angegebenen Methode ausgeführt. Die Zersetzung der Verbindungen wurde mit konz. Schwefelsäure und konz. Perchlorsäure in dem von Fredga beschriebenen Apparat vorgenommen. Das Selen wurde mit Hydrazinsulfat und Schwefelkohlenstoff in stark salzsaurer Lösung ausgefällt.

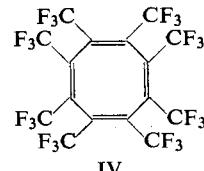
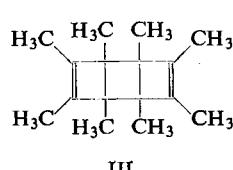
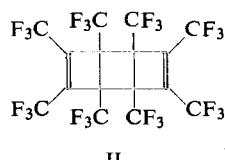
⁶⁾ J. prakt. Chem. [2] 121, 55 [1929]; These Uppsala 1936, 16.

BERTIL EKSTRÖM

Notiz über Oktakis-perfluormethyl-cyclooctatetraen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe
(Eingegangen am 14. November 1958)

Vor kurzem beschrieb H. C. BROWN¹⁾ die thermische Polymerisation von Perfluor-butin-(2) (I) zu einem Tetrameren vom Schmp. 208–209° und schrieb diesem auf Grund des IR-Spektrums die Struktur II als Derivat des Tricyclo-octadiens zu.



¹⁾ J. org. Chemistry 22, 1256 [1957].

²⁾ R. CRIEGEE und G. LOUIS, Chem. Ber. 90, 417 [1957].