

B. R. MUTH *)

Notiz über die Darstellung von Selenoxanthenen

Aus dem Zentralforschungsinstitut für Physik, Budapest

(Eingegangen am 6. August 1959)

In einer zusammenfassenden Arbeit über Selenverbindungen¹⁾ findet man einen Hinweis auf eine Mitteilung von M. F. FRANÇOIS²⁾, der Selenoxanthon mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung zu Selenoxanthydrol reduzierte, die Reduktionsmöglichkeit zu Selenoxanthen aber nicht erwähnt.

Selenoxanthon wurde etwas abweichend von dem Verfahren von R. LESSER und R. WEISS³⁾ dadurch erhalten, daß wir mit Hilfe einer Grignard-Reaktion hergestelltes Selenophenol durch Luftoxydation zu Diphenyl-diselenid umsetzten. Letzteres wurde unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Sonnenlicht in einem Reaktionsgang über Selenophenol und Kupapelung mit diazotierter Anthranilsäure und anschließendem Ringschluß in Selenoxanthon übergeführt. Die Umsetzung von in Substanz isoliertem Selenophenol mit diazotierter Anthranilsäure gelingt infolge der leichten Oxydierbarkeit des Selenophenols nur schlecht.

Selenoxanthon konnte mittels roten Phosphors und Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr in guter Ausbeute zu Selenoxanthen reduziert werden.

Während sich Thioxanthen nach A. SCHÖNBERG und A. MUSTAFA⁴⁾ in wasserfreiem Benzol durch Einwirkung von Luft und Sonnenstrahlung in Dithiodixanthyl umwandelt, oxydiert sich das Selenoxanthen unter diesen Bedingungen über ein — vermutlich photokatalytisch entstehendes — Diselenodixanthyl weiter und geht zuletzt überwiegend in Selenoxanthon über. Diese Umwandlung spricht für eine besondere Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome der Methylengruppe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2.59 g *Selenoxanthon* und 1.3 g roter Phosphor werden im geschlossenen Rohr mit 13 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure auf 160° erhitzt; im Laufe von 1½ Stdn. steigt man die

UV-Spektren

	Maximum λ mμ	log ε	Minimum λ mμ	log ε
In Äthanol:	273	3.83	262	3.73
	252	3.87	238	3.78
	228	(3.90)		
	210	(4.35)		
In Benzin (Sdp. 70 – 90°):	274	3.85	264	3.75
	255	3.90	238	3.75
	230	(3.88)		
	210	(4.44)		

Die Werte der Inflexionen sind in Klammern gesetzt.

*) Jetzt: Zentralforschungsinstitut für Elektrotechnik, Budapest 114, Pf. 32. Ungarn.

1) Chem. Reviews 50, 279 [1952]. 2) C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 190, 191 [1930].

3) Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 2510 [1914]. 4) J. chem. Soc. [London] 1944, 67.

Temperatur langsam auf 180°. Nach Abkühlung wird das Gemisch in eine alkalische Lösung eingetragen, die feste Substanz zerrieben, abgesaugt, mit Wasser alkalifrei gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol erhält man in fast quantitativer Ausbeute lange, farblose Nadeln, die sowohl nach Aussehen als nach Geruch dem Thioxanthen ähneln; nur ist der Geruch etwas süßlicher. Die Nadeln sublimieren leicht ohne Zersetzung. Schmp. 145°. Leicht löslich in Chloroform und etwas schwerer in Alkohol.

$C_{13}H_{10}Se$ (245.2) Ber. C 63.68 H 4.11 Gef. C 63.70 H 4.12

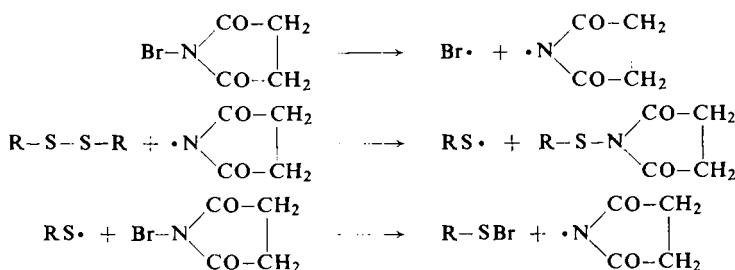
Das *Selenoxanthen* löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

WILHELM GROEBEL

Notiz über die Einwirkung von *N*-Brom-succinimid auf Disulfide

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen
(Eingegangen am 8. August 1959)

Wie vor kurzem gezeigt¹⁾, lassen sich Thioanisole in einer interessanten Reaktion durch die Einwirkung von *N*-Brom-succinimid an der Schwefel-Kohlenstoff-Bindung spalten, wobei *N*-Arylmercapto-succinimide entstehen. Man erhält diese Verbindungen, wie ich jetzt gefunden habe, auch durch die Umsetzung von *N*-Brom-succinimid mit aromatischen Disulfiden. Die Vermutung, daß die zur Bildung von *N*-Arylmercapto-succinimid führende Reaktion über radikalische Zwischenstufen verläuft, hat sich bestätigen lassen. Kocht man nämlich Diphenyl-disulfid mit einer äquimolekularen Menge *N*-Brom-succinimid in wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von etwas Benzoylperoxyd, so löst sich das *N*-Brom-succinimid nach kurzer Zeit auf; nach dem Abkühlen kristallisiert *N*-Phenylmercapto-succinimid aus. Läßt man dagegen die Reaktionspartner ohne einen Zusatz von Benzoylperoxyd aufeinander einwirken, so erfolgt die vollständige Umsetzung erst nach längerem Kochen. Die Benzoylperoxyd-Katalyse erlaubt den Schluß auf einen Radikalmechanismus, der sich über die folgenden Zwischenstufen formulieren läßt:



Wie man aus der Reaktionsgleichung entnimmt, entsteht neben dem *N*-Phenylmercapto-succinimid noch Phenylschwefelbromid, dessen quantitative Überführung in das Disulfid durch Behandeln mit wäßrigem Kaliumjodid gelingt²⁾.

¹⁾ Chem. Ber. 92, 2887 [1959].

²⁾ H. BÖHME und E. SCHNEIDER, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 483 [1943].