

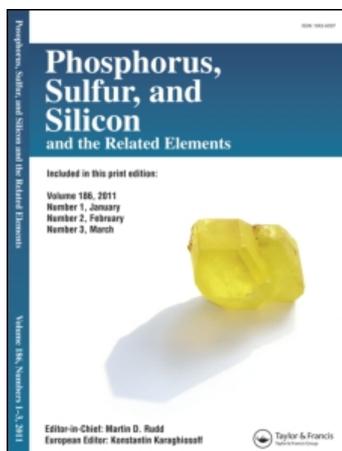
This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### SYNTHESE VON BIS-BROMMETHYLSELENID

Eckhard Weissflog<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg Am Hubland, Würzburg

**To cite this Article** Weissflog, Eckhard(1980) 'SYNTHESE VON BIS-BROMMETHYLSELENID', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 8: 1, 87 – 88

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648008078166

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648008078166>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## SYNTHESE VON BIS-BROMMETHYLSELENID

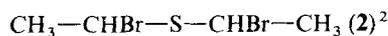
ECKHARD WEISSFLOG

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg Am Hubland, D-8700 Würzburg

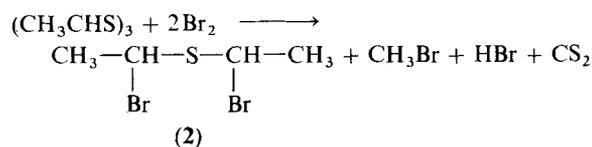
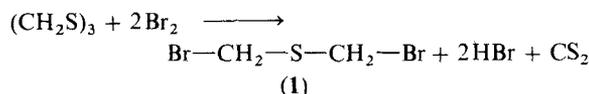
(Received June 1, 1979; in final form July 2, 1979)

The reaction of bromine with oligomeric or polymeric selenoformaldehydes leads to the formation of *bis*-bromomethyl selenide. Addition of more bromine to this compound leads to a crystalline adduct and furthermore to the formation of selenium, dibromomethane and selenium tetrabromide.

Schon früher konnten auf sehr einfache Weise die präparativ interessanten Verbindungen *Bis*-bromomethylsulfid,  $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Br}$  (1)<sup>1</sup> und *Bis*-(1-bromomethyl)-sulfid,



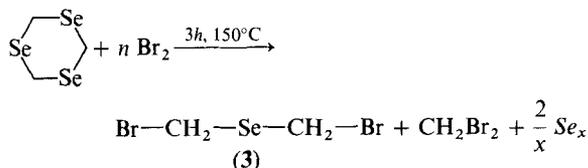
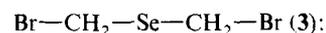
durch direkte Reaktion von *s*-Trithian bzw. Trithioacetaldehyd mit Brom—ohne Lösungsmittel—dargestellt werden. Beide Reaktionen verlaufen im Prinzip gleich ab, es fallen aber naturgemäß unterschiedliche Nebenprodukte an:



(1) ist so stabil, daß es sich bei Normaldruck unzersetzt destillieren läßt ( $K_{p760} = 205^\circ\text{C}$ ). (2) dagegen verharzt schon bei Raumtemperatur langsam unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Beide Verbindungen wurden inzwischen bei der Synthese von cyclischen und offenkettigen Thioethern als Ausgangsverbindungen eingesetzt.<sup>3</sup>

### SYNTHESE VON *BIS*-BROMMETHYLSELENID

Die ganz ähnlich verlaufenden Reaktionen der analogen Selenoether liefern bei entsprechender Reaktionsführung in guten Ausbeuten das recht stabile *Bis*-bromomethylselenid,

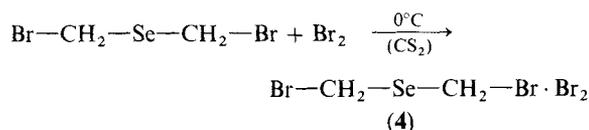


Die Stöchiometrie dieser Reaktion kann nur ungefähr angegeben werden. Es ist aber interessant, daß bei der Zugabe von Brom zu dem vorgelegten *s*-Triselenan—verwendet werden kann auch die entsprechende Menge einen Rohgemisches, das bei der Umsetzung von Methylenechlorid mit Natriumselenid anfällt<sup>4</sup> und das im wesentlichen aus *s*-Triselenan,  $(\text{CH}_2\text{Se})_3$  und Polymethylselenid,  $(\text{CH}_2\text{Se})_\infty$  besteht<sup>5</sup>—keine nennenswerte Bromwasserstoffentwicklung zu beobachten ist. Auch Kohlenstoffdiselenid konnte dabei nicht nachgewiesen werden. Bei der zur Reinigung nötigen Vakuumdestillation geht als leichtflüchtige Fraktion Methylenebromid über, als Rückstand verbleibt schwarzes Selen (3), ein hellgelbes, zuweilen orangefarbenes schweres Öl,  $K_{p0,5} = 48^\circ\text{C}$ ,  $d = 2,577$ ,  $n_D^{20} = 1,6567$ , fällt nur dann in reiner Form an, wenn *s*-Triselenan und Brom im Verhältnis 1:1 umgesetzt werden ( $n = 1$ ). Die Ausbeute ist dann maximal und beträgt etwa 65 Prozent, bezogen auf eingesetzte Ringverbindung.

Die Struktur und Zusammensetzung von (3) wurden durch Elementaranalyse, Massenspektrum ( $M^+ = 266$ ), <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $s$ ,  $\delta = 4,78$  ppm, gemessen in  $\text{CDCl}_3$ , TMS intern) und Infrarotspektrum (3030, 2940, 1608, 1430, 1380, 1280, 1185, 1160, 1105, 1080, 808, 742, 695, 625 und  $545 \text{ cm}^{-1}$ ) belegt.

(3) wird zur Darstellung von cyclischen und offenkettigen Seleno- und Selenothioethern verwendet.<sup>3</sup>

Bei der Verwendung von mehr Brom ( $n > 1$ ) entstehen stets Gemische mit überwiegend (3), die destillativ nicht weiter aufgetrennt werden können. Beim Auswaschen dieser Reaktionsprodukte mit Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff verbleiben hellgelbe bis orangegelbe Kristalle, die eine Additionsverbindung von Brom an Bis-brommethylselenid darstellen. Das gleiche Produkt entsteht bei der Umsetzung von reinem Bis-brommethylselenid mit Brom bei 0°C im Verhältnis 1:1 in quantitativer Ausbeute:



Die gelben Kristalle von (4) sind unter Schutzgas völlig stabil und verändern sich auch an der Luft nur langsam. Die Elementaranalyse (C, H, Se) bestätigt die Zusammensetzung. Im Massenspektrum erscheint als höchster Peak der Molekülpeak von (3). Daneben ist aber deutlich auch der Molekülpeak von molekularem Brom zu sehen, ein recht guter Hinweis darauf, daß das zweite Mol Brom in dieser Verbindung in lockerer Form mit intakter Br-Br-Bindung gebunden ist—wir nehmen an, daß es am Se-Atom hängt. Der dadurch bedingte Abzug von Elektronendichte am Selen führt zu einer Verschiebung des Signals der Methylenprotonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach  $\delta = 5,20$  ppm (s). Die  $^{77}\text{Se}$ -Satelliten rücken näher an das Hauptsignal heran (3:  $J_{\text{H-Se}} = 16$  Hz; (4):  $J_{\text{H-Se}} = 11$  Hz). Infrarotspektrum: 3040, 2955, 1355,

1145, 1060, 790, 650, 620, 585, 545, 390, 350  $\text{cm}^{-1}$  (KBr-Preßling). Die Eignung von (4) als Bromierungsreagenz wird noch untersucht.

Bei Umsetzungen von *s*-Triselenan mit größeren Mengen Brom entsteht als weiteres Nebenprodukt Selentetrabromid.

Der "oxidative" Abbau der Selenoether mit Brom führt somit über die relativ stabilen und leicht isolierbaren Zwischenverbindungen (3) und (4) letztlich zu  $\text{SeBr}_4$  und  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ .

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Bis-brommethylselenid: 13.95 g (0.05 mol) *s*-Triselenan<sup>4</sup> werden unter Schutzgasatmosphäre mit 7.99 g (0.05 mol) Brom versetzt. Dann wird die flüssige Reaktionsmischung langsam auf 150°C erhitzt und für ca. 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird im Vakuum destilliert. Ausbeute: 8.67 g = 65% d.Th.

Bis-brommethylselenid-Brom-Addukt: 2.7 g (0.01 mol) Bis-brommethylselenid werden unter Stickstoffatmosphäre in 10 ml abs.  $\text{CS}_2$  gelöst und bei 0°C mit einer Lösung von 1.6 g (0.01 mol = 0.52 ml) Brom in 10 ml abs.  $\text{CS}_2$  tropfenweise versetzt. Das Lösungsmittel wird auf dem Wasserbad abdestilliert. Ausbeute: 4.3 g = quantitativ; gelbe Kristalle, Fp. = 116–118°C, mäßig löslich in Benzol, schlechter löslich in  $\text{CS}_2$  und  $\text{CCl}_4$ .

#### LITERATUR

1. E. Weissflog und M. Schmidt, *Z. Anorg. allg. Chem.*, **437**, 146 (1977).
2. E. Weissflog und M. Schmidt, *Phospor. Sulf.*, **4**, 383 (1978).
3. E. Weissflog, *Unveröffentlichte Versuche*.
4. M. Schmidt, K. Blaettner, P. Kochendoerfer, und H. Ruf, *Z. Naturforsch.*, **B21**, 622 (1966).
5. E. Weissflog, *Z. anorg. allg. Chem.*, in Vorbereitung.