

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>

SHORT COMMUNICATION ZUR REINDARSTELLUNG VON 2.4.6-TRIPHENYL-1.3.5-TRISELENAN. (TRISELENOBENZALDEHYD)

Eckhard Weissflog^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg Am Hubland, Würzburg, Deutschland

To cite this Article Weissflog, Eckhard(1983) 'SHORT COMMUNICATION ZUR REINDARSTELLUNG VON 2.4.6-TRIPHENYL-1.3.5-TRISELENAN. (TRISELENOBENZALDEHYD)', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 14: 2, 241 – 243

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308075947

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308075947>

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.

SHORT COMMUNICATION ZUR REINDARSTELLUNG VON 2.4.6-TRIPHENYL-1.3.5-TRISELENAN. (TRISELENOBENZALDEHYD)

ECKHARD WEISSFLOG

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

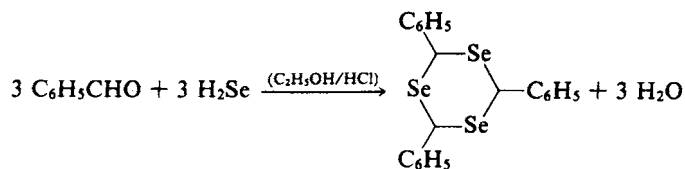
(Received August 16, 1982; in final form September 7, 1982)

The reaction of benzaldehyde with hydrogen selenide in a saturated solution of hydrogen chloride in ethanol leads to the formation of trimeric selenobenzaldehyde. Extraction by trichloro methane leads to an 1:1-adduct, which is converted to the pure title compound by sublimation in vacuo.

Im Rahmen unserer Untersuchungen an cyclischen Selenverbindungen beschäftigen wir uns mit der Umsetzung von Aldehyden mit Selenwasserstoff, bei der—analog zu den Umsetzungen von Schwefelwasserstoff^{1,2}—nur trimere Selenoaldehyde zugänglich sind. Durch Optimierung dieses Verfahrens konnten wir inzwischen spektralreinen trimeren Selenoformaldehyd und Selenoacetaldehyd darstellen.^{3,4} Diese Verbindungen wurden von H. Bock und S. Aygen photoelektronenspektroskopisch untersucht und zur Erzeugung der entsprechenden Monomeren (Pyrolyse im Hochvakuum) verwendet.⁵ Da im Verlauf dieser Untersuchungen auch ein Vertreter mit Arylsubstituenten benötigt wurde, wendeten wir nun das oben erwähnte Verfahren^{3,4} auf die Umsetzung von Benzaldehyd mit Selenwasserstoff an. Hierüber liegen in der Literatur nur widersprüchliche Angaben vor.^{6,7}

DARSTELLUNG VON TRISELENOBENZALDEHYD

Die zur Darstellung von s-Triselenan oder Triselenoacetaldehyd verwendete Apparatur^{3,4} eignet sich auch für die Umsetzung von Benzaldehyd mit Selenwasserstoff. Letzterer wird dazu frisch aus Aluminiumselenid⁷ und Wasser generiert.



Bei Vermeidung von Luftzutritt und vorsichtiger Reaktionsführung erhält man ein schwach gelb gefärbtes Rohprodukt in über 80 Prozent Ausbeute, welches in allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Bei der Extraktion mit Chloroform in der Soxhlet-Apparatur bildet sich in nahezu quantitativer Ausbeute das 1:1-Addukt mit Chloroform, das in Form von wohlausgebildeten nadelförmigen Kristallen anfällt. Bei der Sublimation im Hochvakuum erhält man reinen Triseleno-

benzaldehyd, der wesentlich lichtempfindlicher ist als s-Triselenan oder Triselenoacetaldehyd (Zersetzung unter Abscheidung von rotem Selen). Von diesem Produkt wurde ebenfalls ein PE-Spektrum aufgenommen, wobei die Reinheit bestätigt wurde.⁵ Ein Pyrolyseversuch soll zu monomerem Selenobenzaldehyd führen, womit die Reihe von trimeren und monomeren Selenoaldehyden, $(RCHSe)_n$ mit $R = H, CH_3, C_6H_5$ und $n = 1, 3$ komplett photoelektronenspektroskopisch untersucht wäre. Unsere Untersuchungen konzentrieren sich auf die Ermittlung der Zusammensetzung von Nebenprodukten bei dieser Reaktion und den Umsetzungen von Formaldehyd und Acetaldehyd mit Schwefel- bzw. Selenwasserstoff. Diese Arbeiten, die durch HPLC-Untersuchungen der Arbeitsgruppe von R. STEUDEL unterstützt werden, sind noch nicht abgeschlossen.

L. Vanino und A. Schinner, die obige Reaktion zum ersten Mal 1915 durchführten, berichteten von drei verschiedenen Formen des Triselenobenzaldehyds (α , β , γ).⁶ Es ist jedoch zweifelhaft, daß es sich bei der sogenannten α -Form (Fp: 83–4°C) tatsächlich um monomeren Selenobenzaldehyd handelte. Logischer erscheint uns die Entstehung eines Konformationsisomeren—wir konnten aber bei $R = CH_3$ nur sehr geringe Mengen des entsprechenden axial, equatorial, equatorial-Isomeren (α -Form) nachweisen⁴—oder eines cyclischen Etherselenoethers. Die " β -Form" wurde von diesen Autoren als 1:1-Addukt mit Benzol isoliert (Fp: 205°C), das beim Erhitzen Benzol abspaltete und dann bei 218°C schmolz. Die " γ -Form" (Fp: 166°C) konnte von anderen Autoren⁷ beim Nacharbeiten der Vorschrift ebenso wenig wie die " α -Form" erhalten werden. Diese isolierten dagegen ein Dimeres (?), $(C_6H_5CHSe)_2$ (Fp: 92–3°C) und ein 1:1-Addukt des Trimeren mit Benzol (Fp: 189–193°C; Zers.).

EIGENSCHAFTEN

Die Zusammensetzung der Titelverbindung konnte elementaranalytisch und spektroskopisch gesichert werden.

Analysen: 1. $CHCl_3$ -Addukt: C Gef. 42,2 (42,2); H 3,2 (3,1); Se 37,2 (37,8) % für $C_{22}H_{19}Cl_3Se_3$. 2. Reine Verbindung: C Gef. 49,4 (Ber. 49,7); H 4,3 (3,6); Se 45,9 (46,7) %; Molekulargewicht (massenspektroskopisch) 508 (507,3) für $C_{21}H_{18}Se_3$.

¹H-NMR-Spektrum (gesättigte Lösung in $CDCl_3$; TMS intern): C-H (s) $\delta = 5,58$ ppm; C_6H_5 (m) $\delta = 7,42$ ppm; Intensitätsverhältnis 1:5.

Infrarotspektrum (KBr-Preßling, Durchlässigkeit 60–90%): 3098 vw, 3072 m, 3055 m, 3018 m, 2995 w (Aryl-CH-stretch); 2922 w, 2905 m (CH-stretch); 1970 vw, 1960 w, 1939 m, 1914 vw, 1890 w, 1855 w, 1794 m, 1788 m, 1739 m (Oberschw. monosubst. Aromat); 1447 s (CH-def.); 1132 s (ring-def.); 1068 m und 1027 (ringtyp. Banden, vergl. $(CH_3CHSe)_3$); 773 s und 757 s (Aromat); 688 vs und 667 s (typ. Gerüstschw., ring-stretch und ring-breath) (cm^{-1}). Bei dem $CHCl_3$ -Addukt zusätzlich: 1472 m; 1288 w; 1215 s; 757 vs (C-Cl-Valenz) und 698 vs (C-Cl?) (cm^{-1}).⁹

EXPERIMENTELLER TEIL

16,92 g (0,1 mol) Benzaldehyd werden analog⁴ in gesättigter ethanolischer HCl mit überschüssigem Selenwasserstoff umgesetzt (29,1 g = 0,1 mol Al_2Se_3 ergeben mit Wasser ca. 0,3 mol H_2Se). Das Rohprodukt fällt in Form von leicht gelblichen feinen Nadeln. Rohausbeute: 13,72 g (81%).

Beim Einengen des Filtrates verbleibt ein orange-gelbes Öl (2,38 g = 14,8%).

Reinigung: Die Extraktion mit $CHCl_3$ in der Soxhlet-Apparatur liefert ein farbloses, kristallines Produkt ($CHCl_3$ -Addukt), Fp: 218–20°C, ab 100°C werden die anfänglich durchscheinenden Nadeln trüb,

ab 212°C langsame Braunfärbung, Analysenreiner Triselenobenzaldehyd fällt bei der Sublimation im Vakuum (Badtemperatur bis 160°C; Druck < 0,1 Torr) in Form von feinen, farblosen Nadeln an, Fp: 195–208°C, ab 186°C werden die Kristalle langsam orange-rot.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Freistaat Bayern danken wir für die finanzielle Unterstützung. Der Firma DEGUSSA danke ich für die Überlassung von Selen. Herrn Professor Dr. M. Schmidt danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeiten. Herrn L. Richter danke ich für die Unterstützung bei den präparativen Arbeiten.

LITERATUR

1. A. W. von Hofmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 584 (1870).
2. E. Baumann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **23**, (1), 60 (1890).
3. E. Weißflog, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **488**, 60 (1982).
4. E. Weißflog, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **488**, 99 (1982).
5. H. Bock und S. Aygen, persönliche Mitteilungen, sowie S. Aygen, Dissertation, in Vorbereitung.
6. L. Vanino und A. Schinner, *J. prakt. Chem.*, **91**, 116 (1915).
7. L. Szperl und W. Wiorogórski, *Roczniki Chem.*, **12**, 270 (1932).
8. G. R. Waitkins und R. Shutt, *Inorg. Synth.*, **2**, 184 (1932).
9. B. Schrader und W. Meier, *Raman/IR-Atlas organischer Verbindungen*, **1**, A2-04, Verlag Chemie, Weinheim (1975).