

LUDWIK SZPERL i WŁADYSŁAW WIOROGÓRSKI.

O działaniu selenowodoru na chlorobezwodniki kwasów I.

Selenowodór i chlorek benzoylu.

Sur l'action de l'hydrogène sélénié sur les chloroanhydrides d'acides I.

(Otrzymano 12.XI.31).

Wykonywane przez jednego z nas wraz z współpracownikami badania nad wpływem siarkowodoru na chlorobezwodniki kwasów ¹⁾, świadcząc o istnieniu współdziałania pomiędzy temi związkami i możliwości otrzymywania tą drogą odpowiednich jednosiarczków i dwusiarczków, skłoniły nas do podjęcia prób podobnych z zastosowaniem selenowodoru.

Z wykonanych dotychczas doświadczeń podajemy rezultaty osiągnięte przez współdziałanie selenowodoru z chlorkiem benzoylu.

Chcąc jak najlepiej wykorzystać selenowodór, przepuszczaliśmy go, po starannem osuszeniu, przez wrzący roztwór ksilenowy chlorku benzoylu (próba I), a uchodzące z tego roztworu gazy, więc głównie selenowodór oraz pewne ilości chlorowodoru, przechodziły przez chlorek benzoylu bez rozpuszczalnika o temperaturze pokojowej, zawierający nieco chlorku glinowego, jako katalizatora (próba II).

Z próby I, trwającej około 30 godzin, oprócz chlorowodoru, selenu i kwasu benzoowego, otrzymaliśmy jedynie żółtą ciecz oleistą, wywołującą podrażnienie skóry. Produkt ten, silnie oziębiany, zestalał się na białą masę krystaliczną, dobrze rozpuszczalną w pospolicie używanych rozpuszczalnikach z wyjątkiem oziębionego do 0° eteru naftowego. Oczysz-

¹⁾ L. Szperl, Roczniki Chem. 10, 510, 652 (1930); 11, 753, 884 (1931), L. Szperl i H. Morawski, ibid. 10, 657.

czony w niskiej temperaturze, w temperaturze pokojowej tworzy ciecz bezbarwną. Opierając się na wynikach analizy i pomiaru ciężaru cząsteczkowego, uważamy tę substancję za selenobenzoesan benzylu, $C_6H_5 \cdot CO \cdot Se \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Z próby II, uzyskaliśmy związki organiczne następujące: nieznaczną ilość kwasu benzoesowego, jednoselenek dwubenzoylu, dwuselenek dwubenzoylu oraz dwuselenobenzoesan benzylidenu.

Jednoselenek dwubenzoylu, $C_6H_5CO \cdot Se \cdot CO \cdot C_6H_5$, krystalizuje w prawie bezbarwne igły, topniejące w temp. 61—62°. Jest dosyć trudno rozpuszczalny w eterze naftowym; w wielu innych zwykle używanych rozczynnikach, rozpuszcza się łatwo.

Dwuselenek dwubenzoylu, $C_6H_5 \cdot CO \cdot Se \cdot Se \cdot CO \cdot C_6H_5$, krystalizuje z alkoholu w postaci żółtych blaszek o temp. topn. 129—130°. Jego rozpuszczalność, w porównaniu z rozpuszczalnością jednoselenku w tych samych rozczynnikach, jest nieco gorsza, zwłaszcza w eterze, w alkoholu i w eterze naftowym.

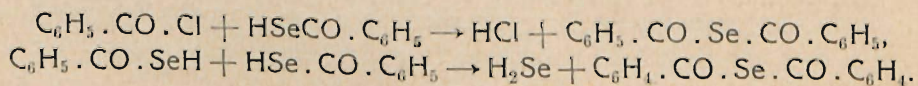
Dwuselenobenzoesan benzylidenu, $C_6H_5CH(SeCOC_6H_5)_2$, ma wygląd bezbarwnych igiełek. Topnieje w temp. 149—150°. Ogrzewany z odrobiną sody zabarwia się w temp. 158° na zielono; w temp. 178° barwa ta zmienia się na żółtą. Produkt ten, jak i substancje opisane poprzednio, jest łatwo rozpuszczalny w zwykłych odczynnikach, z wyjątkiem eteru naftowego i ligroiny, w których jest trudno rozpuszczalny.

Wszystkie te trzy wyżej wymienione związki wykazują znaczną, a spodziewaną, analogję do odpowiadających im połączeń z siarką, są też od nich znacznie mniej trwałe. Zwłaszcza łatwo ulegają rozkładowi pod wpływem światła i wilgoci. Kwasy i alkale, a także alkohol i aceton powodują ich rozpad. Względnie trwalszym w stosunku do kwasów i alkaliów jest selenobenzoesan benzylidenu.

Tłumaczenie powstawania wyżej zaznaczonych związków selenowych, oparte na rozumowaniu, wyjaśniającem tworzenie się w podobnych warunkach analogicznych połączeń, zawierających siarkę¹⁾, może być następujące: Przez współdziałanie chlorku benzoylu z selenowodorem wytwarza się początkowo kwas selenobenzoesowy:

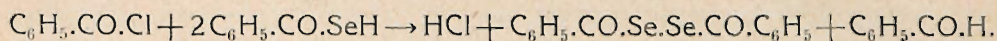


z niego, bądź dzięki działaniu chlorku benzoylu, bądź wskutek odszczerpienia się od dwóch jego cząsteczek cząsteczki selenowodoru, powstaje jednoselenek:

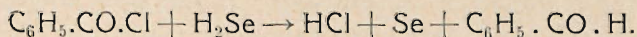


¹⁾ L. Szperl, Roczniki Chem. 10, 511 (1930).

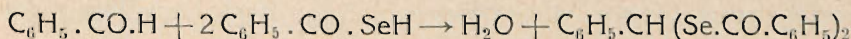
Z reakcji pomiędzy cząsteczką chlorku benzoylu i dwiema cząsteczkami kwasu selenobenzooesowego wytwarza się dwuselenek dwubenzoylu i aldehyd benzoesowy:



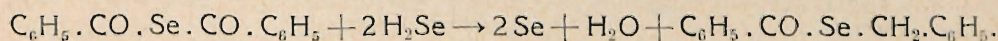
Ten może powstawać również drogą redukcji selenowodorem chlorku benzoylu:



Aldehyd benzoesowy z kwasem selenobenzoesowym daje wodę i dwuselenobenzoesan benzylidenu:



Otrzymany, jako rezultat współdziałania chlorku benzoylu z selenowodorem we wrzącym ksylenie, a więc w temperaturze wyższej, selenobenzoesan benzylu jest prawdopodobnie produktem redukcji, powstałego początkowo jednoselenku:



CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Do doświadczeń był używany świeżo destylowany chlorek benzoylu o temp. wrz. 197—198 (ciśn. norm.). Selenowódor, otrzymywany z Al_2Se_3 i kwasu solnego w przyrządzie Kippa, przepuszczano przez płótkę z wodą, wieżę z wyprażonym CaCl_2 i nad warstwą P_2O_5 . Osuszony w ten sposób selenowódor płynął rurką, dochodzącą do dna szerokiej probówki, wypełnionej, w celu zwiększenia powierzchni reagujących substancyj, pociętą na niewielkie kawałki rurką szklaną. Probówka zawierała 30 g chlorku benzoylu, rozpuszczonego w 45 g suchego ksyleny; była ona zaopatrzona w chłodnicę odwróconą z dołączoną do niej rurką, służącą zarazem do odlotu gazów, które, jak to będzie opisane niżej, były użytkowane do prób nad działaniem selenowodoru na chlorek benzoylu bez rozpuszczalnika. Reakcję prowadzono w temp. wrzenia roztworu (około 145°) w łaźni olejowej. Z cieczy, początkowo bezbarwnej, wydzielał się dosyć obficie chlorowódor; po 5 godzinach ogrzewania zabarwiła się ona na kolor żółtawy i zaczął osadzać się szary nalot seleny. Reakcja po 31 godzinach ogrzewania dobiegła do końca, na co wskazywało zaprzestanie wydzielania się chlorowodoru.

Po ostygnięciu wylano zawartość probówki do parownicy; gdy ksylen wyparował, pozostała ciecz oleista barwy żółtej, z której wykrystalizował kwas benzoesowy (około 6 g). Po odessaniu od niego ciecz oleistą rozpuszczono na zimno w eterze, wyklócono z $2\text{nNa}_2\text{CO}_3$, przemyto wodą i, po rozdzieleniu, roztwór eterowy osuszono stopionym K_2SO_4 , poczem eter odparowano w eksykatorze pod ciśnieniem zmniej-

szonem. Otrzymany materiał (około 10 g) o wyglądzie żółtego oleju, działa drażniąco na skórę, wywołując swędzenie i silne zaczerwienienie, po pewnym czasie ustępujące. Materiał ten oziębiono zapomocą mieszaniny lodu z solą kuchenną, sprowadzając go do całkowitego pozornie zestalenia się; odessano przez oziębiony lejek Schotta i przemyto zimnym eterem naftowym. Płyn, który przeszedł do przesączu, po wyparowaniu eteru naftowego, zestalał się, gdy go oziębiano mieszaniną lodu z chlorkiem wapniowym. Pozostała na sączku w ilości około 2 g substancja biała krystaliczna topniała w temp. pokojowej na ciecz prawie bezbarwną. Dokonane próby wykazały, że jest ona dobrze rozpuszczalna w benzenie, eterze, chloroformie, czterochlorku węgla, ksylenie, acetonie, tylko w eterze naftowym, oziębionym do temp. 0° rozpuszcza się słabo.

Analiza jakościowa tej substancji wykazała obecność selenu, analiza ilościowa, w której selen oznaczano metodą Cariusa według Beckera i Meyera ¹⁾ jako Ag_2SeO_3 dała wyniki następujące:

I	Z 0,2519 g produktu otrzymano:	0,5630 g CO_2	i 0,1002 g H_2O
II	" 0,2646 g	"	0,5905 g " 0,1063 g "
III	" 0,2490 g	"	" 0,3064 g Ag_2SeO_3
IV	" 0,2125 g	"	" 0,2625 g "

Dla $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OSe}$ wyliczono: C — 61,02, H — 4,39, Se — 28,77.

znaleziono:	I	"	60,95,	"	4,45,
	II	"	60,86,	"	4,49,
	III			"	28,40.
	IV			"	28,52.

Cieężar cząsteczkowy wyznaczono w kamforze metodą Rasta:

Rozczynnik	Związek	Obniżenie	Cieęż. cząst.
0,1295	0,0147	16	283

Cieężar cząsteczkowy obliczony dla $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OSe} = 275,3$.

Dane powyższe odpowiadają wzorowi $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}.\text{Se}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$ a więc należy mniemać, że wyżej opisana substancja jest to selenobenzoesan benzylu.

Równocześnie z doświadczeniem poprzednim, chcąc wykorzystać uchodzący selenowodór, wykonano próbę następującą: gazy odlotowe, a więc głównie selenowodór wraz z wytwarzającym się wskutek współdziałania tej substancji z chlorkiem benzoylu w roztworze ksylenowym, chlorowodorem przepuszczano w temp. pokojowej przez, zawarty w probówce, chlorek benzoylu (40 gr) z dodatkiem AlCl_3 (około 0,5 g) jako katalizatora. Po 10 minutach ciecz żółkła i zmętniała. Po upływie 1,5 godziny męt zbił się, opadając na dno probówki, ciecz zaś stała się klarowna; po 4 godzinach całość zakrzepła, wówczas reakcję przerwano.

Otrzymany materiał ogrzano na łaźni wodnej do stopienia i na gorąco odessano od AlCl_3 . Przesącz, ponownie zakrzepły, uwolniono od

¹⁾ Becker i Meyer, Ber. 37, 2550 (1904).

obecnego w nim chlorku benzoylu przez wyciśnięcie na porowatej płytce, poczem masę stałą kłócono z $2\text{Na}_2\text{CO}_3$ w ciągu 3 godzin, przemyto wodą i po odessaniu wysuszono w eksykatorze nad CaCl_2 . Z roztworu sody otrzymano nieznaczne ilości kwasu benzoesowego oraz ślady jakiejś substancji łatwo rozkładającej się z wydzielaniem czerwonej odmiany selenu.

Po wysuszeniu produkt stały rozpuszczono na gorąco w mieszaninie eteru i benzenu, na ciepło odsączono od nieznacznych ilości $\text{Al}(\text{OH})_3$ i poddano częściowym odparowaniom w eksykatorze próżniowym nad CaCl_2 . Po odparowaniu części rozpuszcznika i wytworzeniu się pewnej ilości produktu krystalicznego, odessano od niego ciecz, zawartość sączka przemyto eterem, dołączając go do pozostałej cieczy. Uzyskana porcja kryształów topniała w temp. $106-115^\circ$. Po ponownem częściowym odparowaniu i zastosowaniu tych samych, co poprzednio operacji, druga porcja kryształów topniała w temp. $60-100^\circ$. Odparowanie następne doprowadzono do całkowitego usunięcia rozpuszcznika; pozostały materiał topniał w temp. $52-66^\circ$.

Każdą z tych trzech porcyj krystalicznych starannie przemyto eterem, przesącze złączono razem i odparowano z nich eter. Pozostałość, przekrystalizowana kilkakrotnie z eteru naftowego, była z wyglądu podobna do jednosiarczku dwubenzoylu; miała postać lśniących, prawie bezbarwnych igieł, topn. w temp. $61-62^\circ$. Produkt ten pod działaniem alkoholu, acetonu, kwasów, a głównie wilgoci i światła ulega dosyć łatwo rozkładowi z wydzielaniem selenu. Rozkłada się również powyżej swej temp. topn. Rozpuszcza się dobrze w benzenie, eterze, chloroformie, czterochlorku węgla, gorzej w eterze naftowym.

Jego analiza dała wyniki następujące:

I	Z 0,2143 g produktu otrzymano:	0,4545 g CO_2	i 0,0681 g H_2O	
II	„ 0,2302 g „ „	0,4885 g „	0,0732 g „	
III	„ 0,2180 g „ „			0,2603 g Ag_2SeO_3
IV	„ 0,2288 g „ „			0,2678 g „
Dla $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Se}$ wyliczono: C — 58,07, H — 3,48, Se — 27,40.				
	znaleziono: I „	57,84,	„ 3,53,	
	II „	57,80,	„ 3,53,	
	III „		„ 27,57.	
	IV „		„ 27,75.	

Ciężar cząsteczkowy tej substancji został oznaczony w kamforze metodą Rasta:

Rozpuszcznik	Związek	Obniżenie	Cięż. cząst.
0,1070	0,0104	13	299,0
Ciężar cząsteczkowy obliczony dla $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Se} = 269,3$.			

Wyniki powyższe pozwalają nadać temu związkowi wzór $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSeCOC}_6\text{H}_5$ i uznać go za jednoselenek dwubenzoylu.

Pierwsze dwie, wyżej zaznaczone, porcje krystaliczne po ostatniem przemyciu eterem wykazały temperatury topn. $115-116^\circ$ i $115-125^\circ$.

Próbowano krystalizować je oddzielnie z suchego acetonu i z kwasu octowego lodowatego. Ogrzewane w tych cieczach po pewnym czasie ulegały raptownemu rozkładowi z wydzieleniem znacznych ilości selenu. Próbowano również krystalizacji z chloroformu i z czterochlorku węgla. Porcja pierwsza, krystalizowana z tych rozczynników stale wykazywała temp. topn. 115—116°. Wyniki wykonanej analizy nie wskazywały jednak na substancję jednorodną. Wobec tego zmieszano obie te porcje razem i spróbowano krystalizować przez wytrącanie z roztworu w chloroformie eterem naftowym, w którym mieszanina rozpuszczała się trudno. Rezultatów dodatnich na tej drodze nie osiągnięto, gdyż stale wypadał produkt żółtawy, topniejący w szerokich granicach, podobnie do porcji drugiej. Dopiero przez powolną krystalizację z chloroformu a także z czterochlorku węgla udało się otrzymać dwa rodzaje kryształów: jedne — żółte rombówce blaszki, drugie — białe kuleczki, utworzone z promienistych skupień igiełek, przyczem najpierw krystalizowały żółte blaszki, a następnie narastały na nie białe kulki. Można więc było przez odsączenie w chwili odpowiedniej blaszek, zanim utworzyły się kulki, oddzielić je i doprowadzić, oczyszczając dalej do wąskiej temp. topnienia.

Ostatecznie blaszki żółte, szybko wykrystalizowane z alkoholu posiadały temp. topn. 129—130°. Krystalizacja powolna z tego rozpuszczalnika powodowała częściowy rozkład produktu z wydzieleniem selenu. Skutek podobny sprowadzają alkalje i kwasy, a także działanie światła. Substancja ta łatwo rozpuszcza się w benzenie, ksylenie, czterochlorku węgla, chloroformie, trudniej w eterze. Ogrzewana w acetonie lub w kwasie octowym lodowatym ulega w krótkim czasie szybkiemu rozkładowi, wydzielając znaczne ilości selenu. Jest trudno rozpuszczalna w gorącym alkoholu, jeszcze trudniej w eterze naftowym. Z wyglądu, nie biorąc w rachubę jego barwy żółtej, przypomina dwusiarczek dwubenzoylu.

Analiza dała wyniki następujące:

I	Z 0,2091 g substancji otrzymano: 0,3480 g CO ₂ i 0,0505 g H ₂ O
II	„ 0,2242 g „ „ 0,3745 g „ 0,0575 g „
III	„ 0,2175 g „ „ 0,4055 g Ag ₂ SeO ₃
IV	„ 0,2056 g „ „ 0,3845 „ „

Dla C₇H₅OSe wyliczono: C — 45,59, H — 2,73, Se — 42,98.

znaleziono: I	„ 45,38, „ 2,70,
II	„ 45,55, „ 2,87,
III	„ 43,04
IV	„ 43,17

Cieźar cząsteczkowy oznaczono w benzenie metodą krioskopową:

Rozczynnik	Związek	Obniżenie	Cieź. cząst.
25,39	0,1484	0,085	343
25,39	0,5335	0,295	353

Cieźar cząsteczkowy wyliczony dla C₁₄H₁₀O₂Se₂ = 368,48.

Z powyższego wynika, że badana substancja jest to dwuselenek dwubenzoylu, $C_6H_5CO.Se.SeCO.C_6H_5$.

W przesączu, pozostałym po oddzieleniu dwuselenku, podczas wolnego parowania rozpuszczalnika wytworzały się kryształki w postaci bezbarwnych igiełek. Odessano je i przekrystalizowano kilkakrotnie z czterochlorku węgla, unikając dostępu światła. Czystej substancji, topn. w temp. $149-150^\circ$, otrzymano około 0,5 g. Jest ona łatwo rozpuszczalna w benzenie, eterze, ksylenie, acetonie, kwasie octowym, chloroformie, czterochlorku węgla, octanie etylowym, trudno — w eterze naftowym i w ligroinie. Na świetle pokrywa się z biegiem czasu nalotem selenu. Na działanie kwasów i alkaliów jest znacznie odporniejsza od jedno- i dwuselenku dwubenzoylu. Stopiona z odrobiną sody, w temp. 158° zabarwia się na zielono, barwa ta w 178° przechodzi w żółtą. Substancji tej wystarczyło zaledwie na oznaczenie ciężaru cząsteczkowego i zawartości w niej selenu.

Ciężar cząsteczkowy oznaczono w benzenie metodą krioskopową:

Rozpuszczalnik	Związek	Obniżenie	Cięż. cząst.
22,59	0,1978	0,101	433,4
22,59	0,3089	0,150	455

Ciężar cząsteczkowy wyliczony dla $C_{21}H_{16}O_2Se_2 = 458,5$.

Analiza dała wyniki następujące:

I	Z 0,2081 g	produktu otrzymano:	0,3095 g	Ag_2SeO_3
II	„ 0,2301 g	„	0,3405 g	„
		Dla $C_{21}H_{16}O_2Se_2$	wyliczono:	Se — 34,32
			znaleziono:	I „ 34,16
				II „ 34,34

Opierając się na rezultatach pomiaru wielkości cząsteczki i dokonanych analiz, oraz mając na uwadze względną trwałość badanej substancji i podobieństwo jej postaci krystalicznej do dwutiobenzoesanu benzylidenu, można wnosić, że jest to dwuselenobenzoesan benzylidenu, $C_6H_5CH(SeCO.C_6H_5)_2$.

Streszczenie.

Praca niniejsza dotyczy działania selenowodoru na chlorek benzoylu we wrzącym roztworze ksylenowym i bez rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej z udziałem chlorku glinowego, jako katalizatora. W pierwszym przypadku został wykryty selenobenzoesan benzylu, $C_6H_5.CO.Se.CH_2C_6H_5$, powstały prawdopodobnie wskutek redukcji selenowodorem, wytworzonego początkowo jednoselenku dwubenzoylu. Jest to w zwykłych warunkach bezbarwna substancja ciekła, dobrze rozpuszczalna w wielu pospolicie używanych rozpuszczalnikach, trudniej w zimnym eterze naftowym. W drugim przypadku zostały wyodrębnione: jednoselenek dwubenzoylu, $C_6H_5.CO.Se.CO.C_6H_5$.

bezbabarne kryształy iglaste o temp. topn. $61 - 62^{\circ}$, dwuselenek dwubenzoylu, $C_6H_5.CO.Se.CO.C_6H_5$, żółte kryształy blaszkowate, topn. w temp. $129 - 130^{\circ}$, oraz dwuselenobenzoesan benzylidenu, $C_6H_5.CH(SeCOC_6H_5)_2$, bezbarwne igły, topn. w temp. $149 - 150^{\circ}$. Trzy te związki tak swym wyglądem, jak i rozpuszczalnością w zwykłe używanych rozczynnikach wykazują podobieństwo do odpowiadających im związków z siarką, wytwarzają się też przypuszczalnie wskutek procesów analogicznych. Produkty te cechuje łatwość rozpadu z wydzieleniem selenu pod wpływem światła i wilgoci, a także kwasów i alkaliów. Zarówno same te związki, jak i sposób ich otrzymywania nie są dotychczas notowane w literaturze.

Zakład Chemji Organicznej
Politechniki Warszawskiej.

R é s u m é .

On a étudié l'action du gaz sélénhydrique sur le chlorure de benzoyle en solution xylénique portée à l'ébullition et aussi à la température normale avec du chlorure d'aluminium comme catalyseur. Dans le premier cas on a obtenu le sélénobenzoate du benzyle $C_6H_5.COSeCH_2C_6H_5$ provenant très probablement d'une réduction du monosélénure de dibenzoyle (produit intermédiaire) par le gaz sélénhydrique.

C'est une substance liquide incolore, facilement soluble dans beaucoup de dissolvants, peu soluble à froid dans l'éther de pétrole.

Dans le second cas on a isolé les trois substances suivantes: le monosélénure de dibenzoyle $C_6H_5.COSeCoC_6H_5$ en cristaux incolores prismatiques fondant à $61 - 62^{\circ}$, le disélénure de dibenzoyle $C_6H_5.CO.Se.Se.CO.C_6H_5$ en cristaux (écailles) jaunes, fondant à $129 - 130^{\circ}$ et le disélénobenzoate de benzylidène $C_6H_5.CH(SeCOC_6H_5)_2$ en aiguilles incolore fondant, à $149 - 150^{\circ}$. Ces trois substances accusent une ressemblance prononcée avec les composés correspondants du soufre tant par leur aspect que par leur solubilité dans les dissolvants utilisés généralement. Elles se forment probablement par des processus analogues. Ces produits sont caractérisés par la facilité avec laquelle ils se décomposent avec une production de sélénium sous l'action de la lumière et de l'humidité, ainsi que d'acides et d'alcalis. Ces composés de même que la méthode de les obtenir n'ont pas été décrits jusqu'à présent dans la littérature.

Institut de Chimie Organique
de l'Ecole Polytechnique de Varsovie.