

Untersuchungen an Selen-Sauerstoff-Verbindungen. XXXI¹⁾**Alkanseleninsäurealkylester**

Von R. PAETZOLD und E. RÖNSCH

Inhaltsübersicht

Durch Umsetzung von $RSeO_2Ag$ mit RJ erhält man Seleninsäureester, wenn unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur gearbeitet wird. Auf diese Weise wurden die Verbindungen $CH_3SeO \cdot OCH_3$, $CH_3SeO \cdot OC_2H_5$, $C_2H_5SeO \cdot OCH_3$ und $C_2H_5SeO \cdot OC_2H_5$ dargestellt. Ihre Siedepunkte, Dichten, Brechungsindizes und Molrefraktionen werden mitgeteilt. Die Ester sind sehr hydrolyseempfindlich. Sie lassen sich bei Raumtemperatur leicht umestern.

Summary

Esters of seleninic acids result by reaction of $RSeO_2Ag$ with RJ if moisture is carefully excluded and the temperature of the reaction mixture is not allowed to raise above room temperature. In this manner the compounds $CH_3SeO \cdot OCH_3$, $CH_3SeO \cdot OC_2H_5$, $C_2H_5SeO \cdot OCH_3$ and $C_2H_5SeO \cdot OC_2H_5$ have been prepared. Their boiling points, densities, refraction indices and mole refractions are given. The compounds are very sensitive against water.

Bisher sind in der Literatur nur aromatische Seleninsäureester beschrieben worden. Es handelt sich dabei um den Methyl- bzw. Äthylester der 2-Naphthalinseleninsäure²⁾, den Methylester der p-Biphenylseleninsäure³⁾ und den Äthylester der Benzolseleninsäure⁴⁾.

Letzterer wurde durch Ozonisierung von Diphenyldiselenid und anschließender Äthanololyse des entstandenen Diphenylseleninsäureanhydrids dargestellt. Die anderen drei konnten durch Umsetzung der Natriumsalze mit dem Chlorkohlensäuremethyl- bzw. -äthylester erhalten werden. Alle Ester sind sehr hydrolyseempfindlich. Diesen Umstand haben BIRD und CHALLENGER⁵⁾ nicht beachtet, als sie vergeblich versuchten, den Methanseleninsäuremethylester durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf das Na-Salz sowie von Methyljodid auf das Na- bzw. Ag-Salz der Methanseleninsäure darzustellen.

¹⁾ XXX. Mitt., R. PAETZOLD u. E. RÖNSCH, Z. anorg. allg. Chem. **338**, 22 (1965).

²⁾ J. LOEVENICH, H. FREMDLING u. M. FÖHR, Chem. Ber. **62**, 2856 (1929).

³⁾ E. S. GOULD u. J. D. McCULLOUGH, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1111 (1951).

⁴⁾ G. AYREY, D. BARNARD u. D. T. WOODBRIDGE, J. chem. Soc. [London] **1962**, 2089.

⁵⁾ M. L. BIRD u. F. CHALLENGER, J. chem. Soc. [London] **1942**, 570.

Tatsächlich sind die Seleninsäureester in guten Ausbeuten zugänglich, wenn man die Umsetzung der Silbersalze mit Alkyljodiden bei sorgfältigstem Feuchtigkeitsausschluß durchführt. Es ist weiterhin darauf zu achten, daß die Reaktionstemperatur nicht oberhalb der Raumtemperatur liegt, da die thermisch nicht sehr stabilen Ester Alkyljodide bei höheren Temperaturen zu Jod oxydieren. Aus diesem Grunde muß die destillative Entfernung überschüssigen Alkyljodids bei vermindertem Druck vorgenommen werden.

Aus spektroskopischen Gründen haben wir uns auf die Darstellung der Verbindungen $\text{CH}_3\text{SeO} \cdot \text{OCH}_3$, $\text{CH}_3\text{SeO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SeO} \cdot \text{OCH}_3$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{SeO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ beschränkt. Die dazu erforderlichen Silbersalze $\text{CH}_3\text{SeO}_2\text{Ag}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{SeO}_2\text{Ag}$ lassen sich am besten durch Vereinigung wäßriger Lösungen von AgNO_3 und $\text{CH}_3\text{SeO}_2\text{NH}_4$ bzw. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SeO}_2\text{NH}_4$ gewinnen. Im Gegensatz dazu haben WÖHLER und DEAN⁶⁾ sowie BIRD und CHALLENGER⁵⁾ das $\text{CH}_3\text{SeO}_2\text{Ag}$ aus einer wäßrigen $\text{CH}_3\text{SeO}_2\text{H}$ -Lösung mit Ag_2CO_3 bzw. Ag_2O dargestellt. Die Silbersalze lassen sich aus viel heißem Wasser umkristallisieren, wobei sie in farblosen, seidenglänzenden Nadeln anfallen. Sie lösen sich infolge der sehr niedrigen Dissoziationskonstanten der aliphatischen Seleninsäuren ($K_{\text{CH}_3\text{SeO}_2\text{H}} = 6 \cdot 10^{-77}$) bereits in verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure.

Die Ester lassen sich nur bei niedrigen Drücken unzersetzt destillieren. Sie sind in reinem Zustand farblose Flüssigkeiten, die sich bei längerem Stehen auch an lichtgeschützten Orten unter Zersetzung gelb färben. In allen indifferenten, wasserfreien organischen Lösungsmitteln sind sie sehr gut löslich. Ihr unangenehmer Geruch ähnelt dem der Dialkyldiselenide. Die Siedepunkte, Brechungsindizes (n_D^{20}), Dichten (d_4^{20}) und Molrefraktionen (M_R) der vier Ester sind in der Tab. 1 zusammengestellt:

Tabelle 1
Physikalische Daten von Alkanseleninsäurealkylestern

Ester	Siedepunkt	n_D^{20}	d_4^{20}	M_R
$\text{CH}_3\text{SeOOCH}_3$	57 °C/0,1 mm	1,5287	1,796	24,21
$\text{CH}_3\text{SeOOC}_2\text{H}_5$	64 °C/0,4 mm	1,5056	1,585	29,04
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SeOOCH}_3$	66 °C/0,4 mm	1,5148	1,611	29,01
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SeOOC}_2\text{H}_5$	67–69 °C/0,2 mm	1,4969	1,468	33,70

Gegenüber Wasser sind die Ester sehr empfindlich. Sie werden bereits durch Feuchtigkeitsspuren hydrolysiert, was sich an der Ausscheidung der kristallinen Alkanseleninsäuren bemerkbar macht. Beim Lösen in Alkoholen,

⁶⁾ F. WÖHLER u. J. DEAN, Liebigs Ann. Chem. **97**, 7 (1856).

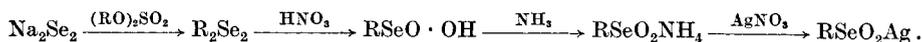
⁷⁾ H. J. BACKER u. W. VAN DAM, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54**, 531 (1935).

deren Alkylreste sich von denen der Estergruppierungen unterscheiden, erfolgt bereits bei Raumtemperatur Umesterung. Der Alkoholüberschuß wird bei vermindertem Druck abdestilliert. Wir haben auf diese Weise die Methyl- in die Äthylester überführt und umgekehrt. Dasselbe Verhalten zeigen die Dialkylselenite⁸⁾.

Experimenteller Teil

1. Darstellung der Silberalkanseleninate

Zu den Silbersalzen gelangt man am besten auf folgendem Wege:



Die Darstellung der Dialkyldiselenide erfolgte nach der Vorschrift von BIRD und CHALLENGER⁵⁾. Wir fanden die Siedepunkte $Kp_{13} = 41-42^\circ\text{C}$ für das $(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$ und $Kp_{13} = 72$ bis 74°C für das $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}_2$.

Die Umsetzung der Dialkyldiselenide mit konzentrierter HNO_3 ist von BACKER und VAN DAM beschrieben worden⁷⁾⁹⁾. Die Isolierung der Alkanseleninsäuren haben wir nicht über die Pb-Salze vorgenommen, sondern einfach durch Konzentrieren der Reaktionslösung bei 50°C unter vermindertem Druck bis zur sirupösen Konsistenz¹⁰⁾. Beim Abkühlen scheiden sich die Säuren unter beträchtlicher Kristallisationswärme aus. Sie lassen sich, wie wir jetzt fanden, aus reinem Dioxan gut umkristallisieren. Anhaftendes Dioxan wird mit absolutem Äther entfernt. Man erhält so sehr reine Säuren. Die Zersetzungspunkte liegen bei 132°C für die Methanseleninsäure und bei 47°C für die Äthanseleninsäure.

Zur Neutralisation der Alkanseleninsäuren löst man diese in Wasser und gibt so viel einer konz. wäßrigen NH_3 -Lösung zu, bis Phenolphthalein umschlägt. Zu der erwärmten RSeO_2NH_4 -Lösung (beim $\text{C}_2\text{H}_5\text{SeO}_2\text{NH}_4$ nicht über 40°C) tropft man die AgNO_3 -Lösung unter Rühren zu. Die ausgefallenen Silbersalze werden abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Man kann die Salze bei 90°C im Trockenschrank trocknen. Besser ist es jedoch, die Trocknung bei niedrigeren Temperaturen unter vermindertem Druck vorzunehmen, da sich die Silbersalze über 100°C bereits zu zersetzen beginnen.

Analysenergebnisse:

$\text{CH}_3\text{SeO}_2\text{Ag}$ ber.: Ag 46,13%; gef.: 46,17%; 46,25%.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{SeO}_2\text{Ag}$ ber.: Ag 43,52%; gef.: 43,58%; 43,41%.

2. Darstellung der Alkanseleninsäureester

2.1. $\text{CH}_3\text{SeO} \cdot \text{OCH}_3$. 46,8 g (2/10 Mol) absolut trockenes, feingepulvertes $\text{CH}_3\text{SeO}_2\text{Ag}$ gibt man mit fünf Stahlkugeln in einen 250-ml-Rundkolben. Darauf werden 200 ml trockenes CH_3J aufdestilliert. Mit Hilfe eines Rührmotors wird der in einer Halterung befindliche Kolben in drehende Bewegungen versetzt. Die Mahlwirkung verhindert, daß sich die $\text{CH}_3\text{SeO}_2\text{Ag}$ -Kristalle mit AgJ bedecken und dadurch der Reaktion entzogen werden. Nach sechsständiger Mahldauer ist die Umsetzung praktisch beendet. Man läßt noch über Nacht an einem lichtgeschützten Ort stehen. Meistens scheidet sich etwas Jod ab. Dieses kann durch Zugabe von Ag-Pulver und Schütteln leicht entfernt werden. Das AgJ und die Stahlkugeln werden unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum

⁸⁾ A. SIMON u. R. PAETZOLD, Z. anorg. allg. Chem. **303**, 53 (1960).

⁹⁾ H. J. BACKER u. W. VAN DAM, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **49**, 479 (1930).

¹⁰⁾ R. PAETZOLD, H.-D. SCHUMANN u. A. SIMON, Z. anorg. allg. Chem. **305**, 88 (1960).

von überschüssigem CH_3J befreit. Das CH_3J darf nicht bei Normaldruck entfernt werden, da es dann zur Abscheidung größerer Jodmengen kommt. Der Ester wird über etwas Ag-Pulver, das letzte Jodreste bindet, bei 0,1 Torr und 57°C destilliert. Ausbeute: 14,5 g entsprechend 51,5% der Theorie.

Analysenergebnisse:

Einwaage	Verbrauch n/10 NaOH	gefunden
218,5 mg	15,42 ml	217,5 mg
190,8 mg	13,42 ml	189,2 mg

2.2. $\text{CH}_3\text{SeO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Aus 46,8 g $\text{CH}_3\text{SeO}_2\text{Ag}$ (2/10 Mol) und 200 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ werden 10,6 g Ester erhalten, entsprechend 34,2% der Theorie. $\text{Kp}_{0,4} = 64^\circ\text{C}$.

Analysenergebnisse:

Einwaage	Verbrauch n/10 NaOH	gefunden
225,4 mg	14,47 ml	219,2 mg
190,8 mg	12,25 ml	185,6 mg

2.3. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SeO} \cdot \text{OCH}_3$. Aus 49,6 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{SeO}_2\text{Ag}$ (2/10 Mol) und 200 ml CH_3J lassen sich 10,1 g Ester isolieren entsprechend 32,6% der Theorie. $\text{Kp}_{0,4} = 66^\circ\text{C}$.

Analysenergebnisse:

Einwaage	Verbrauch n/10 NaOH	gefunden
244,7 mg	15,76 ml	244,4 mg
233,9 mg	15,03 ml	233,0 mg

2.4. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SeO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Aus 49,6 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{SeO}_2\text{Ag}$ (2/10 Mol) und 200 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ werden 15,1 g Ester gewonnen entsprechend 44,6% der Theorie. $\text{Kp}_{0,2} = 67-69^\circ\text{C}$.

Analysenergebnisse:

Einwaage	Verbrauch n/10 NaOH	gefunden
252,7 mg	14,92 ml	252,3 mg
211,9 mg	12,48 ml	211,0 mg

Analysen

Der Ag-Gehalt der Silberalkanseleninate wurde in salpetersaurem Medium rhodanometrisch nach VOLHARD mit $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ als Indikator ermittelt.

Zur Bestimmung der Ester lösten wir die unter Feuchtigkeitsausschluß erhaltenen Einwaagen in Wasser. Die durch Hydrolyse freigesetzten Alkanseleninsäuren wurden mit n/10 NaOH gegen Phenolphthalein titriert.

Die Bestimmung der Brechungsindizes erfolgte mit Hilfe eines ABBÉ-Refraktometers Modell G des VEB Carl Zeiss Jena bei $20,0^\circ\text{C}$. Die Dichten wurden pyknometrisch unter Verwendung von Einmilliliterpyknometern bei $20,0^\circ\text{C}$ ermittelt.

Jena, Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität und

Dresden, Institut für Anorganische und Anorganisch-Technische Chemie der Technischen Universität.