

Untersuchungen an Selen-Sauerstoff-Verbindungen. XLIII¹⁾

Seleninsäureanhydride (RSeO₂)O mit R = CH₃, CF₃, C₂H₅ und C₆H₅

Von R. PAETZOLD, S. BOREK und E. WOLFRAM

Inhaltsübersicht

Die Darstellung der Seleninsäureanhydride (RSeO)₂O mit R = CH₃, CF₃, C₂H₅ und C₆H₅ gelingt sowohl durch Oxydation der entsprechenden Diselenide RSeSeR mit O₃ als auch mit NO₂. Es werden einige Eigenschaften mitgeteilt und die Schwingungsspektren diskutiert. Aus dem Solvolyseverhalten und den Schwingungsspektren folgt im Gegensatz zu den analogen Schwefelverbindungen, die SS-Bindungen enthalten, echte Anhydridstruktur mit gewinkelter SeOSe-Brücke.

Summary

The seleninic acid anhydrides (RSeO)₂O with R = CH₃, CF₃, C₂H₅ and C₆H₅ have been prepared by oxidation of the diselenides RSeSeR by means of O₃ as well as NO₂. Some properties and the vibration spectra are given and discussed. Contrary to the analogous sulphur compounds which contain SS bonds, bent SeOSe bridging groups are deduced from the solvolytic behaviour and the vibration spectra.

1. Einleitung

Während die sogenannten „Sulfinsäureanhydride“ nach UV-spektroskopischen Untersuchungen von BREDERECK und Mitarbeitern²⁾ als Sulfi-

nylsulfone mit SS-Bindungen
$$\text{R} - \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} - \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \end{array} - \text{R}$$
 zu formulieren sind, hat man in

den Seleninsäureanhydriden auf Grund des Hydrolyseverhaltens SeOSe-

Brücken
$$\text{R} - \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Se} - \text{O} - \text{Se} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \end{array}$$
 anzunehmen³⁾. Bisher sind die Seleninsäurean-

¹⁾ XLII. Mitt. R. PAETZOLD, U. LINDNER, G. BOCHMANN u. P. REICH, Z. anorg. allg. Chem. **352**, 295 (1967).

²⁾ H. BREDERECK, A. WAGNER, H. BECK u. R. J. KLEIN, Chem. Ber. **93**, 2736 (1960).

³⁾ R. PAETZOLD, Z. Chem. **4**, 321 (1964).

hydride ($(\text{RSeO})_2\text{O}$ mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ⁴⁾, $2\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ⁶⁾, $2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ⁵⁾, $2,6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ ⁵⁾, $1\text{-C}_4\text{H}_9$ ⁵⁾, $1\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ ⁵⁾ sowie das cyclische 1,2-Äthandiseleninsäureanhydrid $(\text{CH}_2\text{SeO})_2\text{O}$ ⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾ bekannt geworden. Spektroskopische Untersuchungen fehlen. Da die SeOSe-Gruppierung nach Untersuchungen an Diseleniten¹¹⁾, Diselenaten¹²⁾ und Diselen säuremethylester¹³⁾ charakteristische Valenzschwingungen besitzt, sind aus RAMAN- und IR-Spektren sichere Strukturaussagen zu erwarten. Aus spektroskopischen Gründen haben wir die bisher noch unbekanntesten Anhydride mit den einfachen Resten $\text{R} = \text{CH}_3$, CF_3 und C_2H_5 ausgewählt. In dieser Arbeit werden Darstellungsverfahren, einige Eigenschaften sowie die Schwingungsspektren dieser Verbindungen einschließlich des bereits bekannten Benzolseleninsäureanhydrids beschrieben.

2. Darstellungsverfahren

Aromatische Seleninsäureanhydride lassen sich aus den zugehörigen Seleninsäuren durch thermische Dehydration im Vakuum darstellen⁴⁾¹⁴⁾.

Wir haben versucht, auf diese Weise auch die einfachen aliphatischen Seleninsäureanhydride mit $\text{R} = \text{CH}_3$, CF_3 und C_2H_5 zu gewinnen. Dabei ergab sich, daß die Trifluoromethanseleninsäure CF_3SeOOH unverändert sublimiert, während die Säuren CH_3SeOOH und $\text{C}_2\text{H}_5\text{SeOOH}$ selbst bei einem Druck von 10^{-2} Torr erst ab 90°C Wasser abspalten, sich dabei aber gleichzeitig unter Verfärbung nach gelb bis braun und teilweisem Schmelzen infolge intramolekularer Redoxprozesse zersetzen, wobei u. a. Wasser und Dialkyldiselenide R_2Se_2 entstehen.

Man erhält die Anhydride jedoch in glatter Reaktion bei der Ozonisierung der entsprechenden, in CCl_4 , CHCl_3 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, THF oder Petroläther gelösten Diselenide bei -10°C als farblose, voluminöse Niederschläge, wobei Feuchtigkeit sorgfältig ausgeschlossen werden muß. Auf diese Weise haben AYREY, BARNARD und WOODBRIDGE die in der Einleitung erwähnten Anhydride dargestellt⁵⁾: $\text{R}_2\text{Se}_2 + 3 \text{O}_3 \rightarrow (\text{RSeO})_2\text{O} + 3 \text{O}_2$.

4) N. W. DOUGHTY, J. Amer. chem. Soc. **41**, 326 (1909).

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

6) R. LESSER u. R. WEISS, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 2644 (1913).

7) C. A. BUEHLER, J. O. HARRIS u. W. F. ARENDALE, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4955 (1950).

8) S. GOULD u. Wm. BURLANT, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5825 (1956).

9) S. GOULD u. B. POST, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5161 (1956).

10) R. PAETZOLD u. D. LIENIG, Z. anorg. allg. Chem. **335**, 289 (1965).

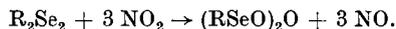
11) A. SIMON u. R. PAETZOLD, Z. anorg. allg. Chem. **303**, 39 (1960).

12) R. PAETZOLD, H. AMOULONG u. A. RŮŽIČKA, Z. anorg. allg. Chem. **336**, 278 (1965).

13) R. PAETZOLD u. H. AMOULONG, Z. Chem. **6**, 29 (1966).

14) H. RHEINBOLDT in HOUBEN-WEYL, Methoden der organ. Chem. **9**, 1146 (1955).

Auf der Suche nach weiteren, einfacher zugänglichen Oxydationsmitteln haben wir gefunden, daß Diselenide auch durch NO₂ zu Seleninsäureanhydriden oxydiert werden:



Eine solche Reaktion war zu erwarten, da man bekanntlich bei der Umsetzung von Diseleniden mit Salpetersäure Seleninsäuren erhält¹⁴), S. 1138, die sich sehr wahrscheinlich durch Hydrolyse primär entstandener Seleninsäureanhydride bilden. Man erhält die Anhydride am besten beim Durchleiten eines trockenen Ar/NO₂-Stromes durch eine R₂Se₂/CCl₄-Lösung. Auf diese Weise können auch aromatische Diselenide oxydiert werden, wie wir am Beispiel des Diphenyldiselenids fanden. Das (CF₃SeO)₂O gewinnt man am besten durch direktes Aufkondensieren von trockenem NO₂ auf (CF₃Se)₂. Überschüssiges NO₂ wirkt als Lösungsmittel und kann durch Abpumpen quantitativ entfernt werden. Das NO₂-Verfahren ist im Hinblick auf Einfachheit und Schnelligkeit dem O₃-Verfahren überlegen. Es scheint auch reinere Produkte zu liefern. So fiel das (CH₃SeO)₂O im ersten Fall mit einem Schmelzpunkt von 143 °C an, während im zweiten Fall nur 138 °C gefunden wurden. Erst beim Digerieren mit Dioxan erhält man höhere Schmelzpunkte. Dasselbe Verhalten zeigt die Äthylverbindung.

3. Eigenschaften

Alle Anhydride sind farblose, hygroskopische Pulver, die sich in unpolaren organischen Lösungsmitteln nicht und in polaren nur wenig lösen.

Das Methan- und Äthanseleninsäureanhydrid sind bei Raumtemperatur in Inertgasatmosphäre tagelang haltbar. Im Verlaufe von Wochen erfolgt jedoch unter Gelbfärbung und Bildung der unangenehm riechenden Diselenide Zersetzung. Dagegen ist das Trifluoromethanseleninsäureanhydrid sehr stabil. Es schmilzt reversibel bei 140 °C. Das gleiche gilt für die Phenylverbindung, Fp. 164 °C.

Das Äthanseleninsäureanhydrid zerfließt an ungetrockneter Luft binnen weniger Sekunden und nimmt, da die Äthanseleninsäure sehr hygroskopisch ist, mehr Wasser auf als der berechneten Menge entspricht. Dagegen zeigen die Anhydride (RSeO)₂O mit R = CH₃, CF₃ und C₆H₅ an ungetrockneter Luft genau die nach der Reaktion



zu erwartende Massenzunahme und Schmelzpunktsabnahme. Zum Vergleich sind in der folgenden Tabelle die Schmelzpunkte der Seleninsäureanhydride und der zugehörigen Seleninsäuren zusammengestellt.

Beim Lösen in Alkoholen erfolgt vollständige Alkohololyse nach der Gleichung



Wir haben die Reaktion mit Methanol studiert. Bei den Anhydriden mit R = CH₃ und C₂H₅ erfolgt keine Weiterreaktion der gebildeten Seleninsäuren zu den Estern, was aus den RAMAN-Spektren alkoholischer Seleninsäurelösungen entnommen werden kann¹⁷).

Man kann die Säuren nach destillativer Abtrennung des Methanols durch Zugabe von Äther und Kühlung durch Kristallisation isolieren. Die Ester verbleiben im ätherischen

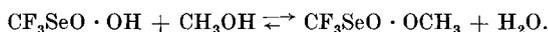
Tabelle 1
Schmelzpunkte von Selenin-
säureanhydriden und den zuge-
hörigen Seleninsäuren

R =	(RSeO) ₂ O	RSeOOH
CH ₃	143 °C Zs.	132 °C ¹⁵⁾
CF ₃	140 °C	119 °C ¹⁶⁾
C ₂ H ₅	128 °C Zs.	57 °C ¹⁵⁾ ¹⁷⁾
C ₆ H ₅	164 °C ¹⁸⁾	122–124 °C ¹⁸⁾

Zs. = Zersetzung während des Schmelzens

Filtrat und können unter vermindertem Druck destilliert werden. Die Ester und ihre Eigenschaften sind bereits beschrieben worden ¹⁸⁾.

Dagegen erfolgt bei der Alkohololyse des Trifluoromethanseleninsäureanhydrids eine Weiterreaktion der Säure zum Ester. Man erkennt das aus dem RAMAN-Spektrum einer methanolischen Lösung der Trifluoromethanseleninsäure, in dem vorwiegend Banden des Esters (ν SeO: 901 cm⁻¹; ν Se—OCH₃: 573 cm⁻¹), daneben aber auch die Hauptbanden der gelösten Säure (ν SeO: 880 cm⁻¹; ν Se—OH: 680 cm⁻¹) gerade noch erkennbar sind. Daraus folgt das Gleichgewicht



Bei den aliphatischen Seleninsäuren liegt dieses weitgehend auf der Seite der Säure. Dieser Unterschied im Veresterungsverhalten ergibt sich aus den verschiedenen Säurestärken. Die Trifluoromethanseleninsäure ist im Gegensatz zu den aliphatischen Seleninsäuren eine starke Säure ¹⁶⁾. Die Dissoziationskonstante der Methanseleninsäure beträgt dagegen nur $K_{\text{CH}_3\text{SeO}_2\text{H}} = 6 \cdot 10^{-6}$ Mol/l ¹⁵⁾.

4. Schwingungsspektren

Die durch das Hydrolyse- und Alkohololyseverhalten nahegelegte SeOSe-Brückenstruktur findet durch die Schwingungsspektren ihre Bestätigung. In der Tab. 2 sind diese für die Anhydride (CX₃SeO)₂O mit X = H und F,

¹⁵⁾ H. J. BACKER u. W. VAN DAM, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **49**, 479 (1930).

¹⁶⁾ W. DALE, H. J. EMELEUS u. R. N. HASZELDINE, J. chem. Soc. [London] **1958**, 2939.

¹⁷⁾ R. PAETZOLD, H.-D. SCHUMANN u. A. SIMON, Z. anorg. allg. Chem. **305**, 88 (1960).

Der früher mit 46–47 °C angegebene Schmelzpunkt wurde an einer aus Wasser umkristallisierten Säure gefunden. Wegen der großen Hygroskopizität lassen sich letzte Wasserspuren nur schwer entfernen, was den niedrigen Schmelzpunkt erklärt. Aus Methanol umkristallisierte Säure besitzt den oben angegebenen Schmelzpunkt.

¹⁸⁾ R. PAETZOLD u. E. RÖNSCH, Z. anorg. allg. Chem. **338**, 195 (1965).

in der Tab. 3 für die Anhydride (C₂H₅SeO)₂O und (C₆H₅SeO)₂O angegeben und zugeordnet.

Die der SeOSe-Brücke entsprechenden Valenzschwingungen ν_s SeOSe und ν_{as} SeOSe sind nur für die Anhydride (CF₃SeO)₂O und (C₆H₅SeO)₂O als charakteristische Schwingungen angebar, während eine derartige Zuordnung bei den Methyl- und Äthylverbindungen wegen Schwingungskopplungen mit den im selben Wellenzahlbereich auftretenden SeC-Valenzschwingungen nicht möglich ist. Vom (CF₃SeO)₂O kennen wir das RAMAN- und IR-Spektrum, so daß ein Intensitätsvergleich möglich ist. Erwartungsgemäß kommt die ν_s SeOSe-Bande im RAMAN-Spektrum intensiver als die ν_{as} SeOSe-Bande, während in IR-Absorption das umgekehrte Intensitätsverhältnis zu beobachten ist.

Tabelle 2
Schwingungsspektren von (CX₃SeO)₂O mit X = H und F

(CH ₃ SeO) ₂ O IR (in Nujol und Triphen)	Zuordnung	[CF ₃ SeO] ₂ O	
		IR (in Nujol)	Ra ¹⁹⁾
	($\delta_s + \delta_{as}$) CF ₃	1282 (ss)	
3030 (m)	ν_{as} CX ₃	{ 1205 (sst) 1190 (sst) }	1205 (0, sb)
2935 (m)	ν_s CX ₃	{ 1135 (sst) 1105 (st, Sch) }	1135 (1) 1091 (1)
1420 (m, b)	δ_{as} CX ₃	556 (s)	563 (2)
1258 (s)	δ_s CX ₃	748 (m)	750 (2)
910 (m)	ρ CX ₃	*	315 (1)
855 (m)	ν SeO	{ 901 (sst) 881 (sst) }	— 882 (10)
577 (sst) +	ν_{as} SeOSe	670 (sst, b)	673 (0b)
610 (st) }	ν_s SeOSe	519 (m)	522 (2)
*	($\nu + \nu'$) SeC	*	350 (1)
	δ SeOSe	*	170 (2)
		{ *	368 (0)
		{ *	275 (1)
*	δ Gerüst	{ *	257 (0)
		{ *	245 (1)

Erläuterung

*) = nicht gemessen, ss = sehr schwach, s = schwach,

m = mittelstark, st = stark, sst = sehr stark.

b = breit, sb = sehr breit, Sch = Schulter.

ν = Valenzschwingung, δ = Deformationschwingung,

ρ = Rockingschwingung.

Vom (C₆H₅SeO)₂O zum (CF₃SeO)₂O erhöht sich der Mittelwert der beiden SeOSe-Valenzschwingungsbanden um etwa 20 cm⁻¹. Wir führen das auf eine durch die größere Elektronegativität der CF₃-Gruppe verursachte Verstär-

¹⁹⁾ Wir danken Herrn Dr. P. REICH vom Arbeitsbereich Physikalische Methoden der Analytischen Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin für die Aufnahmen der RAMAN-Spektren des (CF₃SeO)₂O und (C₂H₅SeO)₂O mit dem Cary-RAMAN-Spektralphotometer Modell 81.

Tabelle 3
Schwingungsspektren von $(C_2H_5SeO)_2O$ und $(C_6H_5SeO)_2O$

Zuordnung	$(C_2H_5SeO)_2O$ krist.		$(C_6H_5SeO)_2O$ krist.	Zuordnung
	Ra ¹⁹⁾	IR (in Nujol und Tripen)	IR (in Nujol und Tripen)	
$\nu_{as} CH_3$	2990 (4)	2975	3062 (m)	νCH
$\nu_s CH_3$	2935 (8)	2935	3052 (s, Sch)	νCH
$\nu_{as} CH_2$	2920 (1)	—	2996 (ss)	νCH
$\nu_s CH_2$	2865 (10)	2870	2930 (s)	K C_6H_5
$\delta_{as} CH_3$	{ 1460 (0, Sch)	1465 (m)	1580 ? (ss)	$\omega_s + \omega_e$
	{ 1452 (1)	1455 (m)	1488 (m)	ω_4
δCH_2	1410 (1)	1420 (m)	1454 (m)	ω_3
$\delta_s CH_3$	1375 (00)	1380 (s)	1311 (ss)	K C_6H_5
ωCH_2	1242 (1)	1243 (s)	1285 (s)	δ_5
ρCH_3	1040 (0)	1040 (m)	1180 (s)	δ_4
?	1008 (0)	—	1160 ? (s, Sch)	δ_3
νCC	965 (0)	970 (s)	1071 (m)	PhSe
νSeO	{ 865 (6)	871 (sst)	1061 (m)	δ_2
	{ 832 (8)	850 (sst)	1027 (s)	δ_1
ρCH_2	752 (00)	750 (s)	1005 (ss)	ω_1
$\nu_{as} SeOSe$	647 (1)	625 (sst, b)	975 (ss)	γ_4
$\nu_s SeOSe +$ $(\nu + \nu') SeC$	{ 555 (5)	556 (m)	925 (s)	γ_3
	{ 537 (7)	—	859 (sst)	$\nu SeO (+ \gamma_2)$
	{ 530 (10)	530 (st)	746 (sst)	γ_1
	388 (1)	*	687 (sst)	PhSe
	365 (1)	*	673 (s, Sch)	Δ_3
δ Gerüst	{ 322 (2)	*	620 (m)	Δ_2
	{ 290 (1)	*	590 (sst)	$\nu_{as} SeOSe$
	{ 262 (2)	*	557 (m)	$\nu_s SeOSe$
$\delta SeOSe$	190 (3)	*	479 (s)	?
			458 (m)	PhSe

Erläuterung (s. auch Tab. 2):

Die 30 C_6H_5Se -Normalschwingungen sind wie folgt bezeichnet:

- ν_{1-5} = CH-Valenzschwingungen ($\sim 3000-3100 \text{ cm}^{-1}$)
 ω_{1-6} = Ringvalenzschwingungen ($\omega_1 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$; $\omega_{2-6} \sim 1320$ bis 1600 cm^{-1})
 δ_{1-5} = CH — in plane-Schwingungen ($\sim 1020-1290 \text{ cm}^{-1}$)
 γ_{1-5} = CH — out of plane-Schwingungen ($\sim 730-1000 \text{ cm}^{-1}$)
 Δ_{1-3} = Ringdeformationsschwingungen ($\sim 400, \sim 620, \sim 680 \text{ cm}^{-1}$)
 PhSe = 6 substituentenabhängige Schwingungen²⁹⁾
 K = Kombinationsschwingungen

kung der SeOSe-Bindungen zurück. Wenn diese vorwiegend durch $p_\pi \rightarrow d_\pi$ -Bindungsanteile (vom O-Atom zu den Se-Atomen) erreicht wird, dann ist eine Winkelaufweitung zu erwarten, die sich in einer Vergrößerung der Wellenzahldifferenz $\Delta\omega$ der $\nu_{as} SeOSe$ und der $\nu_s SeOSe$ bemerkbar machen muß. Tatsächlich findet man in $(C_6H_5SeO)_2O$ -Spektrum $\Delta\omega = 33 \text{ cm}^{-1}$, im $(CF_3SeO)_2O$ -Spektrum dagegen $\Delta\omega = 151 \text{ cm}^{-1}$.

Der Elektronegativitätseinfluß zeigt sich auch an der SeO-Valenzschwingungsbande, die im Mittel in der Reihe $R = C_2H_5 \rightarrow CH_3 \rightarrow C_6H_5 \rightarrow CF_3$ steigt.

Im RAMAN- und IR-Spektrum des $(C_2H_5SeO)_2O$ erscheinen zwei ν SeO-Banden, desgleichen im IR-Spektrum des $(CF_3SeO)_2O$. Es kann sich dabei nicht um die Takt- und Gegentaktschwingung der beiden SeO-Gruppen handeln, da man in den Spektren der Methyl- und Phenylverbindung nur eine ν SeO-Bande findet, was bei diesen nicht nur auf zufällige Entartung, sondern auch auf äquivalente Anordnung der beiden SeO-Gruppen in der Molekel hinweist. Dagegen kann die Existenz zweier ν SeO-Banden mit Konformationen erklärt werden, in denen nichtäquivalente SeO-Gruppen enthalten sind. Welche der möglichen Konformationen vorliegt, kann aus den Schwingungsspektren nicht entnommen werden.

Die SeOSe-Deformationsschwingung folgt aus den RAMAN-Spektren. Sie kommt mit mittlerer Intensität und liegt im $(CF_3SeO)_2O$ bei 170 cm^{-1} ; im $(C_2H_5SeO)_2O$ bei 190 cm^{-1} . Im Diselensäuremethylester $(CH_3O)_2Se_2O_5$ ²⁰⁾ findet man sie vergleichsweise erwartungsgemäß etwas höher bei 229 cm^{-1} .

Während die beiden CSe-Valenzschwingungen in den Anhydriden mit $R = CH_3$ und C_2H_5 wegen Kopplungen mit den SeOSe-Valenzschwingungen nicht das Verhalten charakteristischer Schwingungen zeigen, können sie im $(CF_3SeO)_2O$ eindeutig zugeordnet werden. Die große Masse der CF_3 -Gruppe erniedrigt die CSe-Valenzschwingungen so weit, daß stärkere Kopplungen mit den SeOSe-Valenzschwingungen ausgeschlossen werden können. Beide Schwingungen (Takt- und Gegentaktschwingung) fallen im RAMAN-Kristallspektrum zufällig entartet bei 350 cm^{-1} zusammen. Die zufällige Entartung erklärt sich aus der großen Masse der Se-Atome und der gewinkelten SeOSe-Brücke. Für die Zuordnung spricht auch das RAMAN-Kristallspektrum der Trifluoromethanseleninsäure, in dem die ν CSe bei 340 cm^{-1} gefunden wird²¹⁾.

Die inneren Schwingungen der CH_3 -, CF_3 -, C_2H_5 - und C_6H_5 -Schwingungen lassen sich weitgehend zuordnen. Es wurden unter Beachtung der Elektronegativitätseinflüsse vor allem die Spektren folgender Verbindungen zum Vergleich herangezogen: CH_3Hal ²²⁾, $CH_3SeO \cdot OH$ ¹⁷⁾, CH_3SeO_2Na ²³⁾, CF_3Hal ²⁴⁾, $(CF_3)_2S_2$ ²⁵⁾, $CF_3SeO \cdot OH$ ²¹⁾, CF_3SeO_2Na ²¹⁾, C_2H_5Hal ²⁶⁾, C_2H_5CN ²⁷⁾, $HalCH_2Hal$ ²⁸⁾, $C_2H_5SeO \cdot OH$ ¹⁷⁾, $C_2H_5SeO_2Na$ ²³⁾, C_6H_5Hal ²⁹⁾ und

²⁰⁾ R. PAETZOLD u. H. AMOULONG, Z. Chem. **6**, 29 (1966).

²¹⁾ R. PAETZOLD u. E. WOLFRAM, unveröffentlicht.

²²⁾ G. HERZBERG, Infrared and RAMAN Spectra of Polyatomic Molecules, Princeton 1957.

²³⁾ R. PAETZOLD, H.-D. SCHUMANN u. A. SIMON, Z. anorg. allg. Chem. **305**, 78 (1960).

²⁴⁾ W. F. EDGELL u. Ch. E. MAY, J. chem. Physics **22**, 1808 (1954).

²⁵⁾ S. N. NABI u. N. SHEPPARD, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3439.

²⁶⁾ L. W. DAASCH, J. chem. Physics **22**, 1293 (1954).

²⁷⁾ N. E. DUNCAN u. G. J. JANZ, J. chem. Physics **23**, 435 (1955).

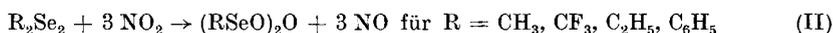
²⁸⁾ R. G. JONES, J. A. LADD u. W. J. ORVILLE-THOMAS, Spectrochim. Acta [London] **20**, 1697 (1964).

²⁹⁾ D. H. WHIFFEN, J. chem. Soc. [London] **1956**, 1350.

$C_6H_5SeO_3K$ ³⁰). Die 30 inneren C_6H_5X -Schwingungen verteilen sich wie folgt auf die irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe C_{2v} : $11a_1$, $3a_2$, $10b_1$ und $6b_2$. 24 dieser Schwingungen sind substituentenunabhängig²⁹). Ihre Wellenzahlen sind in allen C_6H_5X -Molekeln gleich. Sie finden sich auch im IR-Spektrum des Benzolseleninsäureanhydrids. Von den sechs substituentenabhängigen Schwingungen liegen drei unter 400 cm^{-1} und konnten von uns nicht registriert werden. Die verbleibenden drei Schwingungen kommen bei 1071, 687 und wahrscheinlich bei 458 cm^{-1} . In der Spalte „Zuordnung“ der Tab. 3 sind die ungefähren Schwingungsformen angegeben. Zum Teil bestehen starke Kopplungen.

5. Experimenteller Teil

Die Darstellung der Seleninsäureanhydride $(RSeO)_2O$ erfolgte nach den Reaktionen



Zu (I): Durch eine Lösung des Diselenids in Äther, Tetrahydrofuran, $CHCl_3$, CCl_4 oder Petroläther wird bei $-10^\circ C$ ein mit Ozon beladener trockener Sauerstoffstrom geleitet. Die Anhydride fallen als farblose, feinteilige Pulver aus. Die Schmelzpunkte der Rohprodukte der Methyl- und Äthylverbindung sind unscharf und können durch Digerieren mit $60-70^\circ C$ warmem Dioxan erhöht werden. Bei der Methylverbindung kommt man so bis auf $147^\circ C$, bei der Äthylverbindung auf $122^\circ C$. Reinere Produkte erhält man nach Verfahren (II).

Analysenergebnisse:

		$(CH_3SeO)_2O$	$(C_2H_5SeO)_2O$
% Se (jodometrisch):	theor.:	67,0%	59,8%
	gef.:	67,0%	59,3%
alkalimetr. Titration:	Einwaage:	50,8 mg; 102,3 mg; 74,9 mg	
	gef.:	50,0 mg; 101,0 mg; 73,5 mg.	

Die Phenylverbindung ist bereits von AYREY, BARNARD und WOODBRIDGE durch Ozonisierung des Diselenids⁵) sowie von DOUGHTY durch Entwässerung der Benzolseleninsäure⁴) erhalten worden.

Zu (II): a) $(RSeO)_2O$ mit $R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$. Durch eine Lösung von etwa 0,01 Mol R_2Se_2 in 50 ml CCl_4 wird bei Raumtemperatur ein mit trockenem NO_2 beladener Argonstrom unter mehrmaligem Schütteln der Reaktionsmischung durchgeleitet. Der ausgefallene farblose, feinpulvrige Niederschlag wird einige Male mit CCl_4 und anschließend mit Äther gewaschen. Die nach Vakuumtrocknung erhaltenen Verbindungen zeigten die in der Tab. 1 angegebenen Schmelzpunkte. Es stimmten außerdem die IR-Spektren mit denen nach Verfahren (I) dargestellten Produkten überein, so daß auf erneute Analysen verzichtet wurde.

b) $(CF_3SeO)_2O$. Auf 0,01 Mol $(CF_3Se)_2$ wird unter Kühlung und Feuchtigkeitsausschluß trockenes NO_2 aufkondensiert. Man erwärmt unter vorsichtigem Schütteln auf Raumtemperatur. Das Anhydrid fällt aus der gelbgrünen Reaktionslösung aus. Das NO/NO_2 -Gemisch wird durch gelindes Erwärmen vertrieben. Letzte Reste müssen durch mehrstündiges Pumpen mit der Ölpumpe entfernt werden. Man erhält das Anhydrid als farbloses Pulver, das bei $140^\circ C$ reversibel schmilzt.

³⁰) R. PAETZOLD u. D. LIENIG, Z. anorg. allg. Chem., in Vorbereitung.

Analysenergebnisse:

Se (jodometrisch) theor.: 45,9%; gef.: 46,1%; 46,2%.

alkalimetrische Titration: Einwaage: 199,3 mg, 293,1 mg,

gef.: 202,1 mg, 292 mg.

Die Darstellung der Diselenide R₂Se₂ erfolgte nach Literaturvorschriften¹⁶⁾³¹⁾³²⁾.

Analysenverfahren: Selen wurde jodometrisch bestimmt. Bei den aliphatischen Seleninsäureanhydriden (R = CH₃, C₂H₅) erhält man jedoch nur dann zuverlässige Werte, wenn man die Probe zunächst in verdünnter Natronlauge löst, diese Lösung mit Schwefelsäure ansäuert und jetzt erst mit KJ umsetzt. Proben, die im sauren oder neutralen Medium gelöst wurden, ergaben zu niedrige Selengehalte. Die Ursachen sind nicht klar. Möglicherweise werden bei der sauren Hydrolyse intramolekulare Redoxprozesse gefördert.

Aufnahmetechnik: Die IR-Spektren wurden mit dem UR 10 des VEB Carl Zeiss Jena³³⁾, die RAMAN-Spektren mit dem Cary, Modell 81, registriert¹⁹⁾.

³¹⁾ M. L. BIRD u. F. CHALLENGER, J. chem. Soc. [London] **1942**, 570.

³²⁾ L. BRANDSMA u. H. E. WIJERS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **82**, 68 (1963).

³³⁾ Wir danken Herrn Dipl.-Chem. G. MARX für die bei der Präparation der sehr hydrolyseempfindlichen Substanzen gewährte Unterstützung.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Dezember 1966.