

141. Julius Meyer und Walter Wagner:
Organische Abkömmlinge der Selensäure.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Institut. d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 13. März 1922.)

Durch Vergleich eines umfangreichen Versuchsmaterials über anorganische Selensäure-Verbindungen¹⁾, das wir kürzlich durch Darstellung der Nitrosyl-selensäure²⁾ noch vervollständigt haben, konnten wir die überaus große Ähnlichkeit der Selen- und Schwefelsäure in ihren chemischen Verbindungen nachweisen. Wir haben es nun unternommen, diese beiden Säuren auch in einigen organischen Abkömmlingen miteinander zu vergleichen, und haben dazu entsprechende Selensäure-Derivate darzustellen versucht. Die Selensäure wurde nach dem Verfahren von Jul. Meyer und H. Moldenhauer³⁾ gewonnen. Es ergab sich, daß sich die einfachen aliphatischen Ester beider Säuren ebenso ähnlich verhalten wie die freien Säuren selbst. Ein bemerkenswerter Unterschied tritt nur darin zutage, daß die Selensäure-ester sehr leicht einer inneren, häufig explosionsartigen Oxydation unterliegen, weil die Selensäure sehr viel leichter Sauerstoff abgibt als die Schwefelsäure. Die stark oxydierende Wirkung der H_2SeO_4 gegen organische Verbindungen macht sich auch in ihrem Verhalten gegen Anilin störend bemerkbar. Bei der Einwirkung auf Phenol jedoch zeigt sich noch eine andere, und wie es scheint, ganz spezifische Wirkung der H_2SeO_4 . Während nämlich Schwefelsäure auf Phenol sulfurierend einwirkt, haben wir bei der Selensäure daneben noch eine kondensierende Wirkung feststellen können, die zu amorphen, und wie es scheint, hochmolekularen Produkten unbekannter Konstitution führt. Phenol-selenonsäuren konnten nicht erhalten werden, wie ja auch schon die Einführung der Selensäure in die aromatischen Kohlenwasserstoffe inerwürdige Schwierigkeiten macht. Wohl aber gelang uns die Darstellung des Kaliumsalzes der Phenyl-selensäure, der Isomeren der Phenol-selenonsäure und des Analogons zur Phenyl-schwefelsäure.

Selensäure-methylester, $SeO_2(OCH_3)_2$.

Es wurden 50 g Silberselenat und 130 g destilliertes Jod-methyl in einer CO_2 -Atmosphäre 3 Stdn. am Rückflußkühler auf

¹⁾ Jul. Meyer, Z. a. Ch. 118, 1 [1921].

²⁾ Jul. Meyer u. W. Wagner, B. 55, 690 [1922].

³⁾ Jul. Meyer u. H. Moldenhauer, Z. a. Ch. 116, 193 [1921].

dem Wasserbade erhitzt. Das AgJ und das unveränderte Ag_2SeO_4 wurde abgenutscht, der Rückstand mit wasserfreiem Methylalkohol ausgewaschen und das Filtrat durch Vakuum-Destillation bei tiefen Temperaturen vom CH_3OH und CH_3J befreit. Der zurückbleibende Ester war durch Jod dunkelbraun gefärbt und wurde durch Schütteln mit Quecksilber davon befreit. Nach dem Abnutzen des Hg und des HgJ_2 blieb ein schweres, gelbliches Öl zurück, das sich unter Abscheidung von rotem Selen äußerst leicht zersetzte und einen nicht angenehmen, wohl von Verunreinigungen herrührenden Geruch besaß. Ausbeute 25 g.

Eine Reinigung durch Destillation war selbst im Vakuum nicht möglich, da sich der Ester bei höherer Temperatur explosionsartig zersetzt. Er gerät plötzlich ins Sieden, es treten grünliche Dämpfe auf, die aus gasförmigem SeO_2 , aus Formaldehyd, Ameisensäure usw. bestehen, und die ein solches Volumen einnehmen, daß der Destillierkolben auseinander getrieben wird. Wir mußten daher den Ester, der sich auch nicht durch Ausfrieren reinigen ließ, in diesem Zustand untersuchen. Seine Dichte bei 25° betrug 1.652, während Methylsulfat die Dichte 1.324 besitzt. Der Brechungskoeffizient ist wegen der immer wieder auftretenden Se-Trübung nur schwer zu ermitteln. Wir fanden ihn zu 1.4316, was aber nur ein unterer Wert sein dürfte.

Durch Säuren und Alkalien in wässriger Lösung wird das Methylselenat leicht verseift: Für Alkylierungszwecke ist $\text{SeO}_2(\text{OCH}_3)_2$ ebensogut brauchbar als das Dimethylsulfat. Mit seiner Hilfe konnte sowohl der Essigsäure-, als auch der Benzoësäure-methylester dargestellt werden.

Da das Dimethylselenat dauernd elementares Selen abscheidet, so wurde bei der Analyse der berechnete Wert von 45.7% Se niemals ganz erreicht. Zur Analyse wurde eine abgewogene Menge des Esters im geschlossenen Rohr mit Natronlauge verseift, die abgespaltene Selensäure durch Erhitzen mit konz. Salzsäure zu seleniger Säure reduziert, die dann mittels Hydrazinhydrats in der üblichen Weise¹⁾ in elementares Selen übergeführt wurde.

Selensäure-äthylester, $\text{SeO}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Da die Einwirkung von Selensäure auf Äthylalkohol mit nachfolgender Konzentrierung wegen der stürmischen Zersetzung der Reaktionsprodukte nicht zum Ziel führte, wurde der Ester durch 4-stündiges Erhitzen von 50 g Ag_2SeO_4 mit 100 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ am Rück-

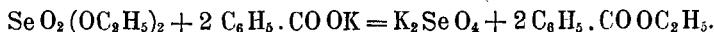
¹⁾ Jul. Meyer, Fr. 53, 145 [1914].

flußkühler dargestellt. Zur Verminderung der Jod-Ausscheidung wurde im CO_2 -Strom gearbeitet. Nach Abdestillieren des überschüssigen Jodäthyls wurde abgenutscht, mit etwas Alkohol ausgewaschen und nach dem Abdestillieren des Alkohols im Vakuum bei tiefer Temperatur zur Entfernung des freien Jods mit Quecksilber geschüttelt, worauf ein farbloses, schweres Öl erhalten wurde, das sich aber durch Zersetzung allmählich gelb färbte und rotes Selen abschied. Ausbeute 25 g.

Bei der Selen-Bestimmung wurden statt 39.4% Se nur 36.2 und 36.3% Se erhalten.

Der Beweis, daß wir es mit dem Diäthylselenat zu tun haben, wurde durch Verseifungs- und Alkylierungsversuche erbracht: Beim Aufkochen mit Wasser zeigt sich deutlich der Geruch nach Äthylalkohol, während sich in der Lösung durch Fällung mit BaCl_2 Selensäure nachweisen läßt. Schneller erfolgt die Verseifung durch verd. Salzsäure und noch besser mit verd. Natronlauge.

Beim Erwärmen von wasserfreiem Na-Acetat mit Diäthylselenat und etwas Alkohol trat der Geruch nach Essigsäure-äthylester auf. In entsprechender Weise konnte aus Diäthylselenat und K-Benzoat Benzoesäure-äthylester dargestellt werden:



Die Ähnlichkeit des Diäthylsulfats und -selenats im chemischen Verhalten ist also sehr groß. Die Dichte des etwas zersetzenen Selenats bei 25° war 1.501, der Brechungsquotient 1.4445. Diäthylselenat ist also erheblich schwerer als das Sulfat mit 1.1839 bei 19°, dessen Brechungsquotient 1.4021 ist.

Das Dipropylselenat haben wir aus Propyljodid und Ag_2SeO_4 nicht erhalten können.

Methylselensäure, $\text{SeO}_2(\text{OH})(\text{OCH}_3)$.

Die Estersäuren der Selensäure sind äußerst unbeständig, wie schon Fabian¹⁾ bei der Darstellung der Äthylselensäure feststellen konnte. Sie zersetzen sich noch viel leichter als die entsprechenden Schwefelsäure-Verbindungen. Die Methylselensäure wurde durch 3-stündiges Erhitzen von 30 g H_2SeO_4 mit 90 g abs. Alkohol am Rückflußkühler gewonnen, wobei sich etwas Selen abschied. Die Umsetzung verläuft ebensowenig wie bei der H_2SO_4 vollständig, sondern führt zu einem Gleichgewichtszustande, in dem noch erhebliche Mengen H_2SeO_4 frei vorhanden sind. Zur Trennung der Estersäure von der freien Selensäure wurde die Lösung unter guter Kühlung mit PbCO_3 neutralisiert und vom

¹⁾ Fabian, Ann. Suppl. 1, 244 [1861].

Pb CO_3 und Pb Se O_4 abgenutscht. Die Lösung des $[\text{Se O}_2(\text{OCH}_3)_2\text{Pb}]$ ist äußerst unbeständig und scheidet bei gelindem Erwärmen sofort, bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit weißes Bleiselenat aus.

Daß in der Lösung methylselensaures Blei enthalten war, wurde durch folgende Reaktionen sichergestellt. Mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ bildet sich schwarzes Pb S , mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gelbes Pb Cr O_4 , und durch Kochen mit konz. Salzsäure und darauf folgende Behandlung mit Hydrazinhydrat konnte das Selen als solches nachgewiesen werden.

Das K-Salz der Methylselensäure wurde im festen Zustande erhalten, indem die Lösung des Bleisalzes unter Eiskühlung bis zur alkalischen Reaktion mit Pottasche-Lösung versetzt und nach dem Abfiltrieren vom Pb CO_3 über konz. H_2SO_4 zur Krystallisation eingedunstet wurde. Das $\text{Se O}_2(\text{OK})(\text{OCH}_3)$ krystallisiert in kleinen, sich fettig anführenden Schuppen, die ursprünglich wohl farblos sind, sich aber infolge von Se-Abscheidung gelblich und rötlich färben. Das Salz ist ebenfalls sehr wenig beständig und hatte sich während der Krystallisation bereits zur Hälfte zersetzt. Die wäßrige Lösung des Salzes gab mit Ba Cl_2 eine ziemlich starke Fällung von Ba Se O_4 . Die methylschwefelsauren Salze sind nach Kane¹⁾ erheblich beständiger und können sogar auf dem Wasserbade eingedampft werden.

Äthylselensäure, $\text{Se O}_2(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$.

Diese Verbindung und einige ihrer Salze sind bereits von Fabian²⁾ dargestellt und untersucht worden. Wir stellten das Pb-, Sr- und K-Salz her, die wir aber in Übereinstimmung mit Fabian wegen ihrer großen Zersetzungswertigkeit nicht analysieren konnten. Ihre Eigenschaften entsprechen denen der Methylselensäure und ihrer Salze.

n-Propylselensäure, $\text{Se O}_2(\text{OH})(\text{OC}_3\text{H}_7)$.

Diese Verbindung wurde durch 3-stündiges Kochen von 20 g $\text{H}_2\text{Se O}_4$ mit 50 g wasserfreiem Propylalkohol am Rückflußkühler dargestellt. Nach dem bei der Methylselensäure angegebenen Verfahren haben wir aus dem Reaktionsprodukt das Pb-, Sr- und Ca-Salz gewonnen. Da auch diese Stoffe äußerst unbeständig sind, haben wir keine Analysen ausgeführt, sondern ihre Existenz in der bei den methylselensauren Salzen durchgeführten Weise nachgewiesen. Das K-Salz, das sich durch Behandeln der wäßrigen Lösungen dieser Salze mit Pottasche bis zur alkalischen Reaktion bildet, tritt beim Eindunsten im Vakuum-Exsiccator in feinen Nadeln auf.

¹⁾ A. 20, 190 [1837].

²⁾ Fabian, Ann. Suppl. 1, 244 [1861].

Phenylselensäure, $\text{SeO}_2(\text{OH})(\text{OC}_6\text{H}_5)$.

Ebensowenig wie die Phenylschwefelsäure läßt sich auch die Phenylselensäure im freien Zustande gewinnen. Es wurde daher das K-Salz dargestellt, und zwar in Anlehnung an das Baumannsche Verfahren¹⁾ der Darstellung von phenylschwefelsaurem Kalium.

Das für den Versuch notwendige Kaliumpyroselenat $\text{K}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ wurde nach V. Stateczny²⁾ gewonnen, indem 20 g verd. Selensäure mit Pottasche neutralisiert und nach Zusatz der doppelten Menge Selensäure auf dem Wasserbade auskristallisiert wurden. Es scheiden sich kleine, farblose Krystalle von KHSeO_4 ab, die durch Schmelzen über möglichst kleiner Flamme in $\text{K}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ übergeführt wurden.

Zur Darstellung von phenylselensaurem Kalium wurden in einem kleinen Rundkolben 32 g Phenol geschmolzen und mit 16 g KOH versetzt. Unter Erwärmung auf dem Wasserbade und Schütteln wurde dann soviel Wasser hinzugegeben, daß gerade eine Lösung entstand. Zu der 60—70° warmen Lösung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$ setzten wir 80 g Kaliumpyroselenat in kleinen Anteilen, wobei Temperatur-Erhöhung eintrat. Zur Vollendung der Umsetzung wurde das Gemisch 6 Stdn. auf 70° gehalten:



Es hatte sich eine Krystallmasse abgeschieden, von der die braune Mutterlauge abgegossen wurde. Dann wurde der Rückstand 3-mal mit siedendem Alkohol ausgezogen, aus dem ein weißes Salz auskristallisierte, das abgenutscht, mit kaltem Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet wurde.

Der so erhaltene Stoff riecht etwas nach Phenol, und seine wäßrige Lösung gibt mit BaCl_2 rasch einen weißen Niederschlag von BaSeO_4 . Nach dem Erwärmen mit konz. Salzsäure gibt die wäßrige Lösung mit Hydrazinhydrat einen Niederschlag von rotem Selen.

0.2459 g Sbst.: 0.0742 g Se = 30.2% Se; 0.2183 g Sbst.: 0.0662 g Se = 30.3% Se, ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{SeO}_3\text{K}$ 30.5% Se.

Eine besondere Bestimmung zeigte uns, daß die atomaren K- und Se-Mengen im Verhältnis 1:1 stehen.

Das phenylselensaure Kalium krystallisiert ebenso wie das Kaliumphenylsulfat in Blättchen und ist schon in kaltem Wasser leicht löslich. Durch Salzsäure wird es in Phenol und Selensäure gespalten, die sich leicht durch BaCl_2 nachweisen läßt. An der Luft scheint das Salz ziemlich beständig zu sein. Es ähnelt also durchaus dem phenylschwefelsauren Kalium. Die freie Phenylselensäure konnte nicht daraus erhalten werden.

¹⁾ Baumann, B. 9, 1715 [1876].

²⁾ V. Stateczny, Dissert., Breslau 1922.

Phenol und Selensäure.

Die der Phenylschwefelsäure, $C_6H_5O \cdot SO_2$ II isomere Phenolsulfonsäure, $C_6H_4(OH)(SO_3H)$, wurde von Kopp¹⁾ durch 36-stündige Einwirkung gleicher Teile konz. Schwefelsäure und Phenol bei $80-100^\circ$ in Form der *p*-Verbindung erhalten. Bei dem Versuche, die Phenol-selenonsäure, $C_6H_4(OH)(SeO_3H)$, als Isomere der soeben beschriebenen Phenylselenäure, $C_6H_5O \cdot SeO_3H$, nach einem analogen Verfahren darzustellen, fanden wir zu unserer Überraschung, daß sich die Selensäure dabei ganz anders als die Schwefelsäure verhält. Schon die äußersten Erscheinungen, die man beim Vermischen von Phenol mit konz. Schwefelsäure beobachtet, sind deutlich verschieden von denen, die sich beim Vermischen von Selensäure und Phenol zeigen. Während nämlich im letzten Falle keine Erwärmung auftritt, ist im ersten Falle eine bedeutende Temperatur-Erhöhung zu beobachten. Gießt man auf 1—2 ccm Phenol einige Kubikzentimeter H_2SeO_4 , so erfolgt unter Aufsieden des Gemisches eine äußerst heftige, explosionsartige Einwirkung. Daher mußte die Selensäure in kleinen Anteilen in das gut gekühlte Phenol eingetragen werden. Noch besser ist es, wenn man in 50 g eisgekühlte 80-proz. Selensäure nach und nach 10 g Phenol einträgt und dauernd schüttelt, bis sich das Phenol gelöst hat. Nachdem diese Lösung dann 1—2 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hat, wird das dunkelbraune Produkt tropfenweise in 400—500 ccm schnell durchgerührtes Wasser gegeben. Die einzelnen Tropfen erstarren bald und bilden einen hellbraunen, flockigen Niederschlag. Von diesem Niederschlage wurde dekantiert und dann bis zur Entfernung der Selensäure mit kaltem Wasser nachgewaschen. Dann wurde mit Alkohol und Äther gewaschen und bei $70-80^\circ$ getrocknet. Man erhält so ungefähr 20 g eines hellbraunen, amorphen Pulvers, das in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, so daß es nicht möglich war, das Produkt umzukristallisieren. Beim Erhitzen geht ein übelriechender, Sehaltiger Dampf fort.

Zur Analyse wurde der Stoff mit rauchender HNO_3 nach Carius durch 3-stündiges Erhitzen auf 300° im geschlossenen Rohr verbrannt. Aus der klaren Lösung wurde dann das Selen wie vorher beschrieben ausgefällt. Es ergaben 0.2268 g Sbst.: 0.0586 g Se = 25.8% Se, und 0.2591 g Sbst.: 0.0672 g Se = 26.0% Se, während die Phenol-selenonsäure 35.8% Se verlangt.

Ungefähr denselben Se-Gehalt von 26% wiesen die verschiedenen Reaktionsprodukte auf, die nach andern Mischungsverhältnissen aus $C_6H_5 \cdot OH$ und H_2SeO_4 gewonnen waren. Es liegt also wahrscheinlich ein einheitlicher Stoff vor, der aber nicht die gesuchte Phenol-selenonsäure, $C_6H_4(OH)(SeO_3H)$, ist.

¹ Kopp, B. 4, 977 [1871].

In konz. Salpetersäure löst der Stoff sich auf, und diese gelbe Lösung läßt beim Verdünnen mit viel Wasser einen gelben, flockigen Niederschlag von stark färbender Kraft fallen. Nur aus 50-proz. Essigsäure läßt sich dieser Stoff mit großen Verlusten umkristallisieren und bildet dann kugelig gruppierte, kleine Nadeln. Bis 200° bleibt er unverändert, um bei etwa 250° zu verpuffen. Selen konnte darin nicht nachgewiesen werden und ist daher bei der Behandlung mit HNO_3 als SeO_2 oder als H_2SeO_4 in Lösung gegangen. Eine Stickstoff-Bestimmung ergab in mehreren Analysen durchschnittlich 12.8% N, während z. B. Pikrinsäure 16.8% N₂ verlangt.

Aus dem Verhalten dieses Stoffes geht hervor, daß wir es mit einem Nitroprodukte zu tun haben. Nitro-phenol, an das man zuerst denken könnte, ist es aber nicht, da dieses 10.1% N₂ verlangt, während im Dinitro-phenol 15.2% N₂ enthalten sind. Die Reduktionsversuche dieses Nitroproduktes in der Kälte mit Zinn und Salzsäure führten ebenfalls nicht zur Aufklärung dieser merkwürdigen Reaktion zwischen Phenol und Selensäure. Wahrscheinlich handelt es sich um Kondensationsvorgänge zwischen Phenol-Molekülen unter dem Einflusse der Selensäure. So würde ein Kondensationsprodukt aus 2 Phenol- und 1 Selensäure-Molekül 26.5% Se enthalten, während wir 25.8 und 26.0% Se gefunden haben.

Schließlich haben wir noch versucht, die Selenanilinsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{SeO}_3\text{H})$, darzustellen. Aber auch hier trat die überaus große Oxydationswirkung der H_2SeO_4 hindernd in den Weg. Die Einwirkung von konz. Selensäure auf reines Anilin verläuft explosionsartig unter Entwicklung von roten Selenwolken. Gibt man die H_2SeO_4 zu einer ätherischen Lösung von Anilin, so fällt bei guter Kühlung Anilin-Selenat, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{SeO}_4$, als weißes Salz aus, daß sich an der Luft rasch blau färbt und nach kurzer Zeit schwarz wird. Im reinen Zustande läßt sich das Anilin-Selenat nicht zur Analyse bringen. Es wurden durchweg 2—3% Se zu wenig gefunden. Durch Natronlauge wird wieder $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$ abgeschieden. Bemerkenswert ist, daß das Anilin-Selenat sich ebenso wie das Anilin-Sulfat als empfindliches Reagens auf Salpetersäure verwenden läßt und damit eine sehr empfindliche Blaufärbung ergibt.

Versuche, das Anilin-Selenat durch Behandeln mit konz. Selensäure unter verschiedenen Bedingungen in Selenanilsäure zu verwandeln, verliefen erfolglos.