

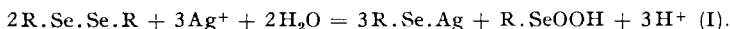
46. Arne Fredga:

Das Verhalten von Diselen-dicarbonensäuren zu Quecksilbersalzen.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Universität Uppsala.]

(Eingegangen am 23. Dezember 1937.)

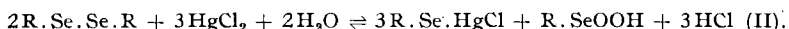
Preisler¹⁾ und andere haben gezeigt, daß Disulfid-dicarbonensäuren beim Erwärmen in wäßriger Lösung mit Salzen gewisser Metalle Dismutation erleiden, wobei Mercaptidverbindung und Sulfonsäure gebildet werden. Vor einigen Jahren habe ich eine ähnliche Reaktion bei der Behandlung von Diselen-dicarbonensäuren mit Silbersalzen gefunden²⁾. Dabei wird nicht Selenensäure, sondern Seleninsäure gebildet, und der Vorgang kann schematisch durch die Formel ausgedrückt werden:



Die Reaktion verläuft in diesem Falle rasch und spontan bei Raumtemperatur. Eine alkalische Lösung von Diselen-dicarbonensäure löst sogar Silberoxyd oder Silberchlorid (aber nicht Silberjodid): da das Radikal R eine Carboxylgruppe enthält, geht die Verbindung R.Se.Ag als Alkalisalz in Lösung. In stark schwefelsaurer Lösung scheint die Reaktion nicht vollständig zu verlaufen und man konnte daher ein Gleichgewicht erwarten; wie die Formel erkennen läßt, muß ein derartiges Gleichgewicht u. a. von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig sein.

Da Selenverbindungen im Vergleich zu den entsprechenden Schwefelverbindungen rasch und glatt reagieren und ihre Reaktionen daher bei vorsichtiger Beurteilung in gewissen Fällen als Modellversuche für diejenigen der Schwefelverbindungen von Wert sein können, schien es von Interesse, diese Frage näher zu untersuchen und die Arbeit auch auf die Quecksilbersalze auszudehnen. Die Reaktion wird zwar durch die Zweiwertigkeit des Quecksilbers kompliziert; wenn man aber beispielsweise $HgCl_2$ im Überschuß anwendet, sind die Selenanalogen der aus der Schwefelchemie bekannten Verbindungen vom Typus R.S.HgCl zu erwarten.

Die Versuche zeigten, daß auch Quecksilbersalze Dismutation verursachen; infolge der Gegenwart der Carboxyle ist die vollständige Reaktionsformel ziemlich verwickelt; der Vorgang läßt sich jedoch schematisch durch die Formel wiedergeben:



Wie unten gezeigt wird, ist die Reaktion vollständig umkehrbar und das Gleichgewicht von der Wasserstoff- und Halogenionenkonzentration abhängig (letzteres infolge der Komplexbildung der Halogenionen mit Quecksilber).

Selenmercaptane können in saurer Lösung mit Jod zu Diseleniden oxydiert und so titriert werden; die Methode ist auch bei ihren Quecksilberverbindungen brauchbar, wenn Jodion im Überschuß zugegen ist und Quecksilber bindet³⁾:

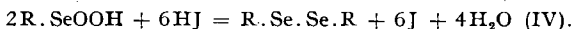


¹⁾ P. W. Preisler u. D. B. Preisler, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2984 [1932], wo auch weitere Literaturangaben einzusehen sind.

²⁾ Fredga, Ark. Kemi, Mineral., Geol. (B) **11**, Nr. 46 [1934].

³⁾ Fredga, Uppsala Universitets Årsskrift 1935, 5.

Andererseits oxydieren Seleninsäuren saure Jodkaliumlösung zu Jod, das mit Thio-sulfat titriert werden kann³⁾:



Beim Versetzen einer wäßrigen Lösung von Diselen-dilactylsäure mit $HgCl_2$ -Lösung erhält man unmittelbar nach (II) eine weiße Fällung von $R \cdot Se \cdot HgCl$; bei Zusatz von Salzsäure löst sich die Fällung, und Diselen-dilactylsäure wird zurückgebildet. Die Tatsache, daß partielle Dismutation stattgefunden hat, läßt sich am besten dadurch vor Augen führen, daß man die Fällung von der Lösung trennt; erstere verbraucht Jod nach (III), letztere setzt Jod in Freiheit nach (IV). In Übereinstimmung mit (II) ist die von der Fällung verbrauchte Jodmenge gleich der von der Lösung in Freiheit gesetzten.

Bei qualitativen Versuchen mit anderen Mercurisalzen, z. B. Sulfat, wurden analoge Ergebnisse erhalten, die aber durch die Bildung basischer Salze kompliziert waren. Eine alkalische Lösung von Diselenidsäure löst beträchtliche Mengen HgO zu einer klaren Lösung; bei vorsichtigem Ansäuern erhält man eine Fällung, die Jod verbraucht, während die überstehende Lösung Seleninsäure enthält. Diese Reaktion dürfte zur Genüge zeigen, daß der mit der Oxydation zu Seleninsäure gleichlaufende Reduktionsprozeß nicht zu einer Mercuroverbindung führen kann; eine solche würde in der alkalischen Lösung kaum bestehen können.

Beim Zusatz von $HgCl_2$ zu einer Lösung von Diselen-dicarbonensäure mit einem Überschuß von Chlor- oder Bromion tritt keine oder nur eine geringe Fällung auf. Aber auch in diesem Falle stellt sich ein Gleichgewicht nach (II) ein; wenn die Lösung genau neutralisiert war, wird sie bei Zusatz von $HgCl_2$ deutlich sauer. Setzt man jetzt mehr Lauge zu, so verläuft die Reaktion vollständig nach rechts und man erhält deutlichen Umschlag gegen Phenolphthalein, wenn je 2 Mol. (4 Äquivalente) Diselen-dicarbonensäure weitere 4 Äquivalente Lauge ($3HCl + R \cdot SeOOH$) verbraucht sind. Gleichzeitig verschwindet die gelbe Farbe der Diselenidsäure und die Lösung wird farblos. Der Umstand, daß keine oder nur eine geringe Fällung auftritt, ist dadurch zu erklären, daß das Dismutationsprodukt $R \cdot Se \cdot HgCl$ erst in der Nähe des Neutralpunkts in größerer Menge auftritt und dann infolge der Dissoziation im Carboxyl der R-Gruppe löslich ist. Auch die nicht dissoziierte Verbindung dürfte bei Gegenwart von Halogenionen leichter löslich sein als in reinem Wasser; ein derartiger Effekt ist bei analogen Schwefelverbindungen von Bernton⁴⁾ nachgewiesen worden.

Beim Ansäuern mit Salzsäure nach der Titration wird die Dismutation rückläufig; wenn eine schwerlösliche Diselenidsäure angewandt worden war, kristallisiert diese aus der Lösung. Um zu zeigen, daß die Rückbildung quantitativ erfolgt, habe ich optisch aktive Diselen-dilactylsäure bei Gegenwart von Bromion teils mit und teils ohne $HgCl_2$ polarimetrisch mit Lauge titriert. In beiden Fällen wurde mit Salzsäure zurücktitriert (Fig. 1). Die beiden Kurven decken sich, bis die Carboxyle nahezu neutralisiert sind; bei Gegenwart von Hg -Salz beginnt dann die Dismutation in Erscheinung zu treten, die beiden Kurven entfernen sich voneinander, um sich dann

⁴⁾ Dissertat. Uppsala 1932.

beim Zurücktitrieren wieder zu vereinigen und, sich deckend, denselben Endwert der Aktivität zu erreichen. Bei den Drehungsmessungen wurde beobachtet, daß sich das Dismutationsgleichgewicht praktisch momentan einstellt.

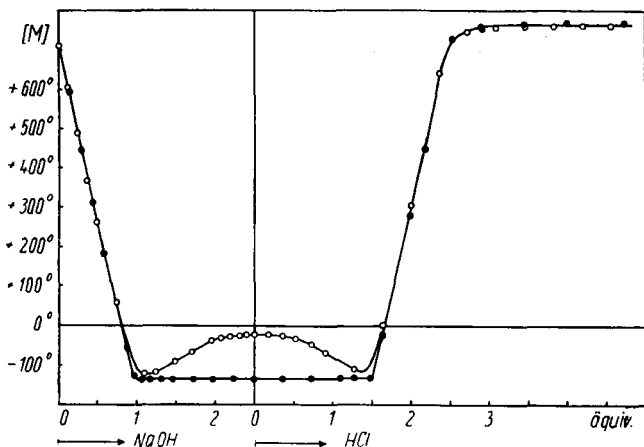


Fig. 1. Polarimetrische Titration und Rücktitration von (+)-Diselen-dilactylsäure mit (○) und ohne (●) HgCl_2 -Zusatz.

Bei Gegenwart von Jodion im Überschuß ist das Quecksilber derart fest komplex gebunden, daß nicht einmal in ziemlich stark alkalischer Lösung vollständige Dismutation eintritt.

Beschreibung der Versuche.

1) 0.76 g Diselen-dilactylsäure wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit 0.815 g HgCl_2 in 55 ccm Wasser versetzt. Lösung und Fällung wurden getrennt: letztere verbrauchte 9.99 ccm 0.1015-n. Jod = 0.001013 Gramm-Äquivalente Jod. Das von der Lösung aus saurer KJ-Lösung in Freiheit gesetzte Jod verbrauchte 7.48 ccm 0.1354-n. Thiosulfat = 0.001014 Gramm-Äquivalente Jod.

2) Eingewogene Mengen verschiedener Diselen-dicarbonensäuren³⁾ wurden zuerst in gewöhnlicher Weise auf Umschlag gegen Phenolphthalein titriert; sodann wurden HgCl_2 und NaCl (bei zwei Versuchen KBr statt NaCl) im Überschuß zugesetzt, und die jetzt saure Lösung wurde auf neuerlichen Umschlag gegen Phenolphthalein titriert. Insbesondere wurde darauf geachtet, daß die angewandten Mengen HgCl_2 + Alkalihalogenid nicht mehr als höchstens einen Tropfen Lauge verbrauchten.

Diselen-diglykolsäure ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Se}_2$): 0.2034 g Sbst.: 12.88 + 12.85 ccm 0.1144-n. NaOH; ber. 2×12.38 ccm. Dieselbe Säure wurde bei Gegenwart von KBr titriert: 0.1788 g Sbst.: 11.11 + 11.12 ccm 0.1167-n. NaOH; ber. 2×11.10 ccm.

(+)-Diselen-dilactylsäure ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Se}_2$): 0.2499 g Sbst.: 14.21 + 14.27 ccm 0.1156-n. NaOH; ber. 2×14.22 ccm.

Diselen- β -dipropionsäure ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Se}_2$): 0.1194 g Sbst.: 6.85 + 6.86 ccm 0.1144-n. NaOH; ber. 2×6.86 ccm.

Diselen- α -di-n-buttersäure ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Se}_2$): 0.2541 g Sbst.: 13.33 + 13.39 ccm 0.1144-n. NaOH; ber. 2×13.38 ccm.

Diselen- α -di-isobuttersäure ($C_8H_{14}O_4Se_2$): 0.2015 g Sbst.: 10.66 + 10.62 ccm 0.1144-n. NaOH; ber. 2×10.64 ccm.

Nach der Titration wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei die Diselenidsäure zurückgebildet wurde und in leicht erkenntlicher Form krystallisierte.

Cyclotetramethylen-diselenid-dicarbonensäure ($C_8H_8O_4Se_2$): 0.2011 g Sbst.: 11.63 + 11.69 ccm 0.1144-n. NaOH; ber. 2×11.64 ccm.

In diesem Falle trat reichlich weiße Fällung auf, welche die Beobachtung des Umschlags erschwerte. Nach der Titration wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei die Fällung in Lösung ging und die zurückgebildete Diselenidsäure krystallisierte.

Dieselbe Säure wurde bei Gegenwart von KBr titriert: 0.2320 g Sbst.: 13.16 + 13.21 ccm 0.1167-n. NaOH; ber. 2×13.17 ccm.

Beim Ansäuern fiel die zurückgebildete Diselenidsäure aus.

3) Die polarimetrische Titration wurde in schon früher beschriebenen¹⁾ Polarimeterrohren ausgeführt. Die Lösung war in beiden Fällen 0.05-mol. in bezug auf (+)-Diselen-dilactylsäure. Da die Gegenwart von Salzen einen Mediumeffekt auf die optische Aktivität ausübt, wurde die Elektrolytkonzentration in den beiden Versuchen annähernd gleich gewählt; in dem einen Falle 0.13-mol. $HgCl_2$ und 1.85-mol. KBr, in dem anderen 2.0-mol. KBr. Zur Titration wurde 1-n. NaOH, zum Zurücktitrieren 4-n. HCl aus Mikrobüretten zugesetzt. Während der Versuche trat keine Fällung auf, in gewissen Stadien zeigte sich aber eine schwache Trübung, die jedoch die Ablesungen nicht allzu sehr störte

47. Arne Fredga: Stereoisomere α, α' -Dimercapto-adipinsäuren.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Universität Uppsala.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1937.)

Auf polarimetrischem Wege ist früher gezeigt worden¹⁾, daß Thiomilchsäure (α -Mercapto-propionsäure) und ihr Disulfid in wäßriger Lösung sich gegenseitig kontinuierlich oxydieren und reduzieren derart, daß sich ein gewisses Molekül abwechselnd in beiden Oxydationsstadien befindet. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in alkalischer Lösung groß, in saurer hingegen sehr klein. Es wurden auch einige Beobachtungen über die Kinetik der Reaktion mitgeteilt. Zwecks näheren Studiums dieser Frage habe ich nun die stereoisomeren Formen der α, α' -Dimercapto-adipinsäure (I) dargestellt, bei der die Disulfidbildung unter intramolekularem Ringschluß erfolgt:



Auch hier finden in wäßriger Lösung polarimetrisch verfolgbare Redoxprozesse statt; ich führe derzeit eine Untersuchung über die Reaktionsordnung aus. In diesem Falle kann man vielleicht auch dem u. U. vorhandenen Einfluß sterischer Faktoren nachgehen.

¹⁾ Fredga, Ark. Kemi, Mineral., Geol. (A) 12, Nr. 13 [1937].