

MAX SCHMIDT und IRMGARD WILHELM

Chloroselensäure

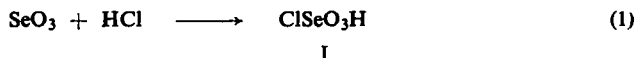
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 24. Oktober 1963)

Die bis -10° beständige feste Chloroselensäure ist durch Umsetzen von SeO_3 mit überschüssigem Chlorwasserstoff lösungsmittelfrei oder in flüssigem SO_2 erhältlich. Der beständigere Trimethylsilylester ist aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und SeO_3 bzw. ClSeO_3H darstellbar. Mit $\text{NaOSi}(\text{CH}_3)_3$ liefert er den bereits bekannten Selensäure-bis-trimethylsilylester, mit Pyridin das Addukt $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{SeO}_3$. $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ reagiert mit SeO_3 nicht zum Stannylester, sondern zu dem wohl salzartigen Addukt $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}\cdot\text{SeO}_3$.

Im Gegensatz zu Fluoro-, Chloro- und Bromoschwefelsäure waren Halogenoselensäuren bis 1962 unbekannt. Fluoroselensäure, FSeO_3H , wurde dann gleichzeitig und unabhängig sowohl von H. BARTELS und E. CLASS¹⁾ als auch von uns²⁾ aus Selen-trioxid und Fluorwasserstoff als verhältnismäßig beständige Verbindung synthetisiert. Dies ist insofern nicht verwunderlich, als Fluor in der Oxydationsstufe -1 selbst mit dem starken Oxydationsmittel SeO_3 keine Redoxreaktion eingehen kann. Das gilt nicht mehr für Chlorid. So haben frühere Versuche zur Umsetzung von SeO_3 mit Chlorwasserstoff selbst bei -30° zur Entwicklung von Chlor geführt³⁾. Chloroselensäure (I) war dabei nicht erhältlich.

Wir konnten diese Ergebnisse bestätigen. Kondensiert man jedoch auf frisch sublimiertes, lockeres SeO_3 ⁴⁾ bei -185° Chlorwasserstoff, zieht überschüssigen Chlorwasserstoff nach allmählichem Erwärmen auf -80° in schwachem Vakuum ab und wiederholt diese Operation 4–5 mal, dann wandelt sich das vorgelegte SeO_3 nach



quantitativ in I um. I ist eine farblose, bis etwa -10° beständige Kristallmasse. Bei höheren Temperaturen bläht sie sich unter Cl_2 -Entwicklung (Redoxreaktion) auf, wird plastisch und zerfällt vollständig. Bei -78° ist sie (selbstverständlich unter peinlichstem Feuchtigkeitsausschluß, der bei allen Umsetzungen von I zu beachten ist) unbeschränkt haltbar. Mit Wasser reagiert I erwartungsgemäß heftig und quantitativ (wenn durch Überschuß an H_2O Redoxreaktionen verhindert werden) unter Bildung von Selensäure und Salzsäure nach



Bequemer und rascher als nach obigem Verfahren ist I durch Einleiten von überschüssigem Chlorwasserstoff in eine Lösung von SeO_3 in flüssigem Schwefeldioxid⁴⁾

1) *Helv. chim. Acta* **45**, 179 [1962].

2) Dissertat. I. WILHELM, Univ. München, 1962.

3) K. DOSTÁL und J. KREJČI, *Z. anorg. allg. Chem.* **296**, 29 [1958].

4) M. SCHMIDT, und I. WILHELM, *Chem. Ber.* **97**, 872 [1964], vorstehend.

nur zum Addukt IV. Dieses ist unlöslich in Äther und zersetzt sich bei 185°. Es ist wohl als Salz von I aufzufassen, $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]^{\oplus}[\text{ClSeO}_3]^\ominus$.

Dem „FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE“ und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für finanzielle Unterstützung der Untersuchungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Chloroselenensäure (I)

a) *Aus SeO₃ und Chlorwasserstoff (lösungsmittelfrei)*: Auf 195 mg SeO₃ (absolut trocken und locker) werden bei -185° etwa 10 ccm flüssiger Chlorwasserstoff kondensiert. Das Gefäß wird langsam bis zum Sieden des Chlorwasserstoffs (-84.9°) erwärmt und dieser bei ganz schwachem Unterdruck abgezogen. In der Folge beobachtet man neben unverändertem SeO₃ ein schwach gelbstichiges Pulver, in das sich das gesamte SeO₃ bei 3-4maligem Wiederholen dieses Verfahrens umwandelt. Anschließend wird restlicher Chlorwasserstoff bei -30°/0.1 Torr abgezogen. Ausb. 251 mg (100% d. Th.) I, die in Wasser 46.4 ccm 0.1 n NaOH verbrauchen (ber. 46.1 ccm).

ClSeO_3H (163.5) Ber. Cl 21.7 Se 48.3 Gef. Cl 22.4 Se 47.8

b) *Aus SeO₃ und Chlorwasserstoff in flüssigem SO₂*: In 50 ccm flüssigem SO₂ werden 105.8 mg SeO₃ gelöst⁴⁾. Bei -40° wird in diese Lösung gut getrockneter Chlorwasserstoff (im Überschuß) geleitet; das Lösungsmittel und überschüss. Chlorwasserstoff werden i. Vak. bei -40° abgezogen. Ausb. 136.0 mg (100% d. Th.) farbloses, kristallines I. 136.0 mg I verbrauchen 25.2 ccm 0.1 n NaOH (ber. 24.9 ccm), \cong 48.0% Se.

Trimethylsilyl-chloroselenat (III)

a) *Aus SeO₃ und (CH₃)₃SiCl in Äther*: Auf 109 mg SeO₃ in 100 ccm Diäthyläther⁴⁾ werden bei -40° ca. 150 mg (Überschuß) Trimethylchlorsilan kondensiert. Anschließend wird i. Vak. alles Flüchtige bei -15 bis -10° abgezogen. Ausb. 200 mg (100% d. Th.) III. Die farblosen Kristalle vom Schmp. -7 bis -5° zersetzen sich bei Raumtemperatur sehr langsam, bei Temperaturerhöhung rasch. Mit Wasser bilden sie sofort *Hexamethyldisiloxan, Salzsäure und Selenensäure*.

200 mg III verbrauchen 25.2 ccm 0.1 n NaOH (ber. 25.5 ccm).

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSeO}_2\text{Cl}$ (235.6) Ber. Se 33.4 Gef. Se 33.1

b) *Aus SeO₃ und (CH₃)₃SiCl (lösungsmittelfrei)*: Bei -78° werden auf 134 mg SeO₃ 40 ccm (CH₃)₃SiCl kondensiert. Rühren und langsames Erwärmen auf -30° bewirkt exotherme Reaktion, nach deren Abklingen das Lösungsmittel bei gleicher Temperatur i. Vak. abgezogen wird. 248 mg (100% d. Th.) farbloses, kristallines III vom Schmp. -7°. 248 mg III verbrauchen 31.7 ccm 0.1 n NaOH (ber. 31.6 ccm), \cong 33.2% Se.

c) *Aus Chloroselenensäure und (CH₃)₃SiCl*: Bei -30° werden ca. 30 ccm (CH₃)₃SiCl auf 120 mg I kondensiert. Unter langsamem Erwärmen entsteht Chlorwasserstoff. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile bei -15° erhält man 173 mg (100% d. Th.) farbloses, kristallines III vom Schmp. -7°. Gef. Se 33.1.

Umsetzung von III mit Pyridin: Äther. Lösungen von 250.0 mg (1.0 mMol) III und 84.6 mg (1.0 mMol) Pyridin werden bei -30° unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß vereinigt. Der farblose Niederschlag wird in einer Umkehrfritte abgesaugt, gut mit Äther gewaschen und getrocknet. Schmp. 167°; das Produkt ist in allen Eigenschaften identisch mit dem auf anderem Weg⁴⁾ erhaltenen Addukt $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SeO}_3$ (Misch-Schmp.). Reinausb. 156.0 mg (75% d. Th.).

Umsetzung von III mit Natriumtrimethylsilanolat: Bei -20° werden 219 mg (0.9 mMol) III mit 108 mg (0.9 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiONa}$ in Methylenchlorid unter Rühren umgesetzt. Das Gemisch wird ohne Abfiltrieren von NaCl direkt destilliert. Nach dem Lösungsmittel geht bei $62^{\circ}/1$ Torr der *Selensäure-bis-trimethylsilylester* vom Schmp. 29° über. Das Produkt ist mit dem bereits auf anderem Weg⁶⁾ erhaltenen Ester identisch. Da diese Umsetzung als Strukturbeweis für III, jedoch nicht als Herstellungsmethode für den auf anderem Wege leichter zugänglichen Ester diente, wurde dessen Ausbeute (fraktionierte Destillation recht kleiner Mengen!) nicht ermittelt. Selensäure-bis-trimethylsilylester ist neben NaCl das einzige Reaktionsprodukt.

Umsetzung von SeO_3 mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$: Bei langsamem Zugeben einer Ätherlösung von 251 mg (1.3 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ zu 160 mg (1.3 mMol) SeO_3 in Äther bei -78° fällt kristallines, farbloses IV aus, das nach Abfiltrieren in einer Umkehrfritte mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 380 mg. IV zersetzt sich oberhalb 185° .

$(\text{CH}_3)_3\text{SnCl} \cdot \text{SeO}_3$ (326.2) Ber. C 11.04 H 2.76 Se 24.21 Sn 36.40
Gef. C 11.85 H 3.01 Se 25.18 Sn 35.51
