

Max Schmidt und Hans D. Block

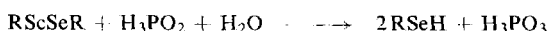
Notiz zur vereinfachten Darstellung von Alkanselenolen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 15. Juni 1970)

Alkanselenole $RSeH$ sind bisher vorwiegend durch nucleophile Substitution aus $NaSeH$ und Alkylhalogeniden bzw. -sulfaten oder durch Reduktion der entsprechenden Selenocyanate $RSeCN$ und Diselenide R_2Se_2 dargestellt worden¹⁾. Nachteile dieser Verfahren sind die häufig sehr niedrigen Ausbeuten, die starke Geruchsbelästigung und ein relativ hoher Arbeitsaufwand.

Die Reduktion der leicht zugänglichen Dialkyldiselenide²⁾ mit unterphosphoriger Säure in wäßrig-äthanolischer Lösung ergibt Methanselenol und einige schwerflüchtige Selenole in vorzüglichen Ausbeuten³⁾. Niedere Alkanselenole (außer Methanselenol) ließen sich jedoch auf diese Weise nicht in reiner Form gewinnen, da nur schwer trennbare Gemische aus Selenol, Alkohol und Wasser erhalten wurden. Dagegen erwies sich Diäthylenglykol $HO-[CH_2]_2-O-[CH_2]_2-OH$ als geeigneter Lösungsvermittler für die Reaktion:



Bei der Reaktionstemperatur wird das Selenol azeotrop mit Wasser aus der Reaktionsmischung abdestilliert.

Diese Methode liefert die niederen Alkanselenole in vergleichsweise sehr guten Ausbeuten (Tab. 1); der apparative Aufwand ist gering (s. Arbeitsvorschrift), wobei sich eine Geruchsbelästigung gänzlich vermeiden läßt.

Tab. 1. Experimentelle Daten zur Darstellung von Selenolen $RSeH$

R	Sdp.	d_{20} (g/cm ³)	Ausb. (%)
C_2H_5	53°	1.38	78
i- C_3H_7	70°	1.27	79
n- C_4H_9	113°	1.22	74

In den IR-Spektren der dargestellten Selenole sowie des Selenophenols tritt die mittelstarke $Se-H$ -Valenzschwingung zwischen 2295 und 2305/cm auf, was gut mit dem beim Methanselenol gemessenen Wert übereinstimmt⁴⁾.

Die ¹H-NMR-Spektren wurden an 5proz. Lösungen in CS_2 aufgenommen (Tab. 2).

Diese Ergebnisse bestätigen die bereits früher an Benzylselenol⁵⁾ und Diäthylselenid⁶⁾ gemessenen Daten.

¹⁾ Methoden der Organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), Bd. 9, S. 951ff, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

²⁾ L. Tschugaeff und W. Chlopin, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1274 (1914).

³⁾ W. H. H. Günther, J. org. Chemistry **31**, 1202 (1966).

⁴⁾ A. B. Harvey und M. K. Wilson, J. chem. Physics **45**, 678 (1966).

⁵⁾ W. McFarlane, Chem. Commun. **1967**, 963.

⁶⁾ V. Brenninger, H. Dreeskamp und G. Pfisterer, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **70**, 613 (1966).

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten einiger Selenole RSeH

R	C_2H_5	$\text{i-C}_3\text{H}_7$	$\text{n-C}_4\text{H}_9$	C_6H_5
$\tau \text{ SeH}$ (gegen TMS)	10.50	10.18	10.58	8.54
$J(^{77}\text{Se}-\text{H})$	43.0 Hz	42.5 Hz	42.0 Hz	54.0 Hz
$J(\text{H}-\text{C}-\text{Se}-\text{H})$	6.5 Hz	5.0 Hz	6.7 Hz	---
$J(^{77}\text{Se}-\text{C}-\text{C}-\text{H})$	10.0 Hz	10.8 Hz	---	---

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

Beispiel für die Darstellung von Alkanselenolen: Äthanselenol: In einem 250-ccm-Kolben, der einen Wasserabscheider mit Rückflußkühler trägt, gibt man 90 ccm Diäthylenglykol und 60 ccm 50proz. H_3PO_2 -Lösung zu 72.0 g (0.333 Mol) *Diäthylselenid*; evtl. muß im Verlaufe der Reaktion noch etwas Wasser zugesetzt werden. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren langsam auf etwa 80° (bei schwereren Diseleniden auf 100°) erwärmt. Man hält diese Temperatur ungefähr 1 Stde. aufrecht, wobei die gelbe Phase von Diäthylselenid langsam verschwindet und ein Gemisch von Wasser und *Äthanselenol* abdestilliert. Zwischendurch läßt man die schwerere, unter Umständen leicht gelbliche Selenol-Phase aus dem Wasserabscheider mehrmals ab. Das Selenol wird über Calciumchlorid getrocknet und über eine kurze Kolonne destilliert, Sdp. 53° , Ausb. 57 g (78%).

[215/70]