

Karel Dostál, Zdirad Žák und Miloš Černík

Die Selenionierung von Benzol und einiger seiner Derivate mit Selentrioxid¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der J. E. Purkyně-Universität, Brno (ČSSR)
(Eingegangen am 2. Februar 1971)

Durch Umsetzung von Benzol und einiger seiner Derivate mit Selentrioxid in flüssigem Schwefeldioxid entstehen neben Selensäure und kleineren Mengen von Diarylselenonen R_2SeO_2 überwiegend die Arylselenonsäuren $RSeO_3H$ ($R = C_6H_5$, $p\text{-Cl}-C_6H_4$, $p\text{-Br}-C_6H_4$, $H_3C-C_6H_4$), die man über ihre Bariumsalze in guter Ausbeute isolieren kann. — Die dargestellten Selenionierungsprodukte werden auf Grund ihrer Debye-Scherrer-Aufnahmen, Schmelzpunkte, Löslichkeiten und IR-Spektren charakterisiert. Die IR-Spektren der Diarylselenone werden zugeordnet und diskutiert.

The Selenation of Benzene and some of its Derivatives with Selenium Trioxide

The reaction of benzene and some of its derivatives with selenium trioxide in liquid sulfur dioxide produces mainly arylselenonic acids of the general formula $RSeO_3H$ ($R = C_6H_5$, $p\text{-Cl}-C_6H_4$, $p\text{-Br}-C_6H_4$, $H_3C-C_6H_4$) together with small amounts of selenic acid and diarylselenones R_2SeO_2 . The arylselenonic acids can be isolated in good yields *via* their barium salts. — The prepared products of selenation were characterised by Debye-Scherrer diagrams, melting points, solubilities and i.r. spectra. The i.r. spectra of the diarylselenones are discussed.

Die Anzahl der bisher bekannten aromatischen Selenonsäuren $RSeO_3H$ und deren Salze^{2,3)} ist im Vergleich mit der umfangreichen Chemie der aromatischen Sulfonsäuren und ihrer Derivate⁴⁾ sehr klein. Dies ist nicht nur durch die große praktische Bedeutung vieler Schwefelverbindungen dieser Art, sondern u. a. auch durch die schwierigere Handhabung und geringere Beständigkeit der Selenonsäuren bedingt. Die aromatischen Selenonsäuren wurden bisher durch Oxydation von Diaryldiseleniden oder Seleninsäuren und durch ziemlich umständliche Selenionierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit H_2SeO_4 dargestellt³⁾.

Schmidt und *Wilhelm*⁵⁾ haben versucht, Benzol mit einer Lösung von Selentrioxid in flüssigem Schwefeldioxid zu selenionieren. Nach Angaben dieser Autoren scheidet sich aus dem nach Abziehen des SO_2 verbleibenden stark viskosen Reaktionsgemisch nach Zugabe von wenig Wasser die Benzolselenonsäure in guter Ausbeute (etwa 78%)

¹⁾ Vorläufige Mitteil.: K. Dostál, P. Mošna und Z. Žák, Z. Chem. 6, 153 (1966).

²⁾ T. W. Campbell, H. G. Walker und G. H. Coppinger Chem. Reviews 50, 292 (1952).

³⁾ Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IX, S. 1125, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

⁴⁾ L. c.³⁾, S. 435.

⁵⁾ M. Schmidt und J. Wilhelm, Chem. Ber. 97, 872 (1964).

als eine kristalline Verbindung aus, deren Schmp. (140°) mit dem der von *Doughty*⁶⁾ auf anderem Weg erhaltenen und als Benzolselenonsäure bezeichneten Verbindung gut übereinstimmt.

Den von *Paetzold* und *Lienig*⁷⁾ neuerdings durchgeführten Untersuchungen zufolge ist aber die von *Doughty*⁶⁾ für Benzolselenonsäure gehaltene Substanz das Acidiumsalz von Benzolselenin- und Benzolselenonsäure, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2\text{H}_2]^+[\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_3]^-$. Die letztgenannten Autoren konnten die Benzolselenonsäure aus wäßriger Kaliumbenzolselenonat-Lösung mittels Ionenaustauscher als eine stark hygroskopische Substanz vom Schmp. 64° gewinnen.

Im Hinblick auf die widersprüchlichen Literaturangaben über die Eigenschaften der Benzolselenonsäure haben wir im Rahmen des systematischen Studiums der chemischen Eigenschaften des Selentrioxids die Umsetzung von Benzol mit SeO_3 erneut untersucht und dabei die Selenonierungseigenschaften dieses Oxids auch gegenüber einigen anderen organischen Substanzen verfolgt.

Beim Zutropfen von Benzol zu einer etwa 3proz. Lösung von SeO_3 in flüssigem Schwefeldioxid (Molverhältnis $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{SeO}_3 = 1 : 1$) bei etwa -10° erfolgt die Selenonierung von Benzol verhältnismäßig glatt. Das Hauptprodukt dieser Umsetzung ist Benzolselenonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_3\text{H}$, in kleineren Mengen werden Diphenylselenon, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeO}_2$, und Selensäure gebildet. Das Diphenylselenon scheidet sich aus dem von SO_2 sorgfältig befreiten Reaktionsgemisch bei Zugabe von Wasser in etwa 1–5proz. Ausbeute kristallin aus. Seine Identifizierung erfolgte analytisch und auf Grund der Übereinstimmung des IR-Spektrums und der Debye-Scherrer-Aufnahme mit den entsprechenden Aufnahmen des authentischen Produkts⁸⁾.

Die Benzolselenonsäure wird anschließend aus wäßriger Lösung als Bariumsalz, $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, mit etwa 80% Ausb. erhalten.

In Übereinstimmung mit *Paetzold* und *Lienig*⁷⁾ stellten wir fest, daß die freie Benzolselenonsäure, die wir aus dem Bariumbenzolselenonat mittels Ionenaustauscher gewonnen haben, eine kristalline, sehr hygroskopische, in Wasser äußerst leicht lösliche Substanz ist, die bei $63-64^\circ$ schmilzt.

Die Umsetzung von SeO_3 mit Benzol in flüssigem SO_2 haben wir mehrmals auch genau nach den Angaben von *Schmidt* und *Wilhelm*⁵⁾ durchgeführt, nie aber haben wir die Aussagen dieser Autoren über die Eigenschaften der Benzolselenonsäure (angeblicher Schmp. 140°) bestätigen können.

Weiter haben wir Chlor-, Brom- und Jodbenzol sowie Toluol in flüssigem SO_2 mit SO_3 selenoniert und die Selenonierungsprodukte wie beim Benzol isoliert. Mit Ausnahme des Jodbenzols, das unter Reduktion des sechswertigen Selens reagiert, erfolgt bei allen anderen Benzolderivaten eine glatte Selenonierung unter Bildung der bisher unbekanntenen Arylselenonsäuren (Ausbeuten etwa 80–85%), Diarylselenone (1–10%) und Selensäure. Es stellten sich dabei Gleichgewichte ein, die stark zu Gunsten der entsprechenden Selenonsäuren verschoben sind. Die wie oben gewonnenen Selenonsäuren werden nach Trocknen unter vermindertem Druck über P_4O_{10} bei etwa 100° in wasserfreiem Zustand isoliert. Sie sind im Unterschied zu den entsprechenden Diaryl-

⁶⁾ *H. W. Doughty*, Amer. chem. J. **41**, 326 (1909).

⁷⁾ *R. Paetzold* und *D. Lienig*, Z. Chem. **4**, 186 (1964).

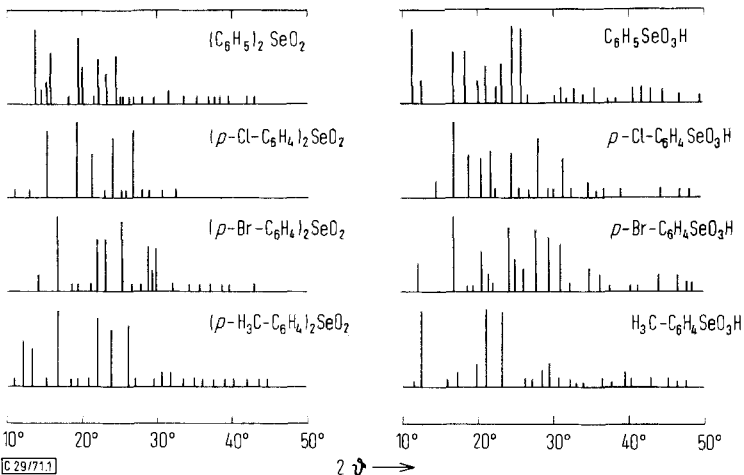
⁸⁾ *F. Kraft* und *R. E. Lyons*, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 427 (1896).

selenonen hygroskopisch und in Wasser sehr gut löslich; gegen Hydrolyse sind sie ziemlich beständig. Die Löslichkeiten ihrer Bariumsalze, die alle ihr Kristallwasser bei etwa 120° vollständig abspalten, sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1. Löslichkeiten der Bariumarylselenonate in Wasser bei 20°

Feste Phase	g wasserfreie Substanz in 100 g H ₂ O
Ba(C ₆ H ₅ SeO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	29.13
Ba(<i>p</i> -Cl—C ₆ H ₄ SeO ₃) ₂ · 2 H ₂ O	2.59
Ba(<i>p</i> -Br—C ₆ H ₄ SeO ₃) ₂ · 2 H ₂ O	2.20
Ba(H ₃ C—C ₆ H ₄ SeO ₃) ₂ · 2 H ₂ O	21.75

Alle untersuchten Selenonierungsprodukte wurden in kristallinem Zustand erhalten und auf Grund ihrer Debye-Scherrer-Aufnahmen charakterisiert. Abbild. 1 zeigt die Hauptlinien der Pulverdiagramme der dargestellten Diarylselenone und Arylselenonsäuren.



Abbild. 1. Strichdiagramme der Selenonierungsprodukte des Benzols und einiger seiner Derivate (nach Debye-Scherrer-Aufnahmen)

Nach der Theorie der elektrophilen Substitution am Benzolring ist anzunehmen, daß die dargestellten Dihalogendiphenselenone und die Halogenbenzolselenonsäuren *p*-Derivate sind. Dies wurde im Falle der Dihalogendiphenselenone auf Grund ihrer IR-Spektren, die unten diskutiert werden, bestätigt. Aus der Schmelzpunktsbestimmung der Toluolselenonsäure geht hervor, daß es sich offensichtlich um ein Gemisch von zwei Isomeren handelt (ein Teil des Präparates schmilzt bei 66°, der Rest weist einen scharfen Schmp. bei 73° auf). *Doughty und Elder*⁹⁾ haben angeblich ein Gemenge von *o*- und *m*-Toluolselenonsäure durch Reaktion von Toluol mit konzentrierter Selensäure erhalten, dieses aber nicht näher untersucht.

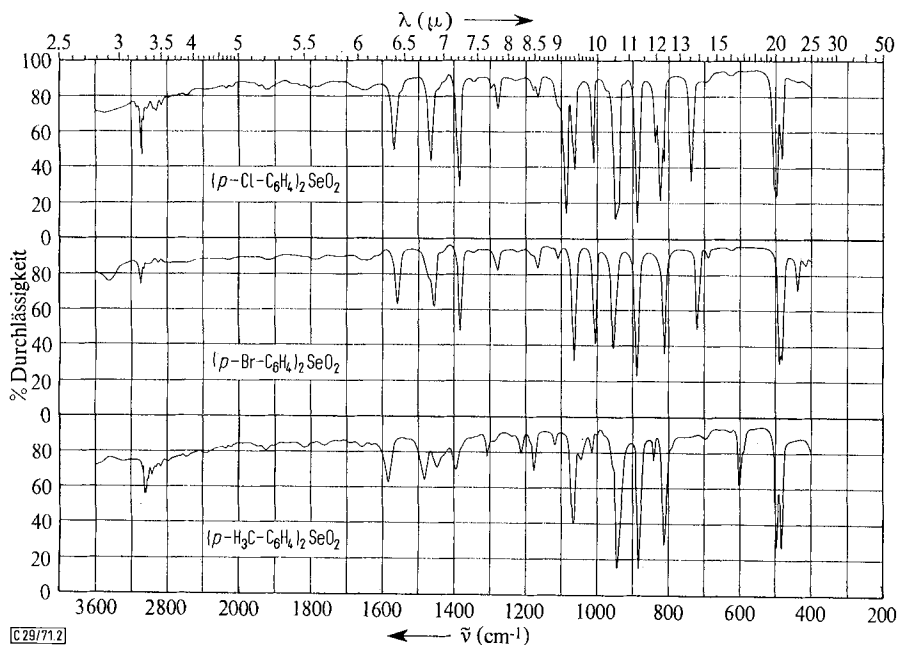
⁹⁾ *H. W. Doughty und F. R. Elder*, *Chemiker-Ztg.* **36**, 1304 (1912).

Unsere weiteren Versuche haben gezeigt, daß es möglich ist, Benzol, Chlor- und Brombenzol auch mit einer etwa 20proz. Lösung von SeO_3 in wasserfreier Selenensäure zu selenonieren. Es ist aber notwendig, den Kohlenwasserstoff zu dieser Lösung tropfenweise und sehr langsam unter guter Kühlung zuzugeben. Die Ausbeute an den entsprechenden Arylselenonsäuren beträgt etwa 60% (bezogen auf eingesetztes SeO_3). Die Menge der dabei gebildeten Diarylselenone ist aber viel größer (etwa 15–25%) als bei Selenonierung entsprechender Kohlenwasserstoffe in flüssigem Schwefeldioxid.

Außerdem wurden Orientierungsversuche zur Umsetzung einiger weiterer Substanzen (Phenyllessigsäure, Benzoesäure, Phenol, Naphthalin und β -Naphthol) mit SeO_3 in flüssigem SO_2 durchgeführt. Von diesen Verbindungen wurde die Phenyllessigsäure schon bei etwa -10° selenoniert; die Selenonierung der Benzoesäure erfolgte erst im Bombenrohr bei Raumtemperatur. Die entsprechenden Selenonsäuren konnten aber nur in unreinem Zustand erhalten werden. Phenol, Naphthalin und β -Naphthol wurden durch die Lösung des SeO_3 in flüssigem SO_2 auch bei tiefen Temperaturen unter Reduktion von SeO_3 zersetzt. Versuche, diese Verbindungen mit dem Addukt Pyridin- SeO_3 ¹⁰⁾ schonend zu selenonieren, blieben ebenfalls erfolglos.

IR-Spektren von *p,p'*-disubstituierten Diphenylselenonen

Die Abbild. 2 zeigt die IR-Spektren der untersuchten disubstituierten Diphenylselenone ($p\text{-X-C}_6\text{H}_4$)₂ SeO_2 .



Abbild. 2. IR-Spektren von disubstituierten Diphenylselenonen:

Oben ($p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$)₂ SeO_2 , Mitte ($p\text{-Br-C}_6\text{H}_4$)₂ SeO_2 und unten ($p\text{-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4$)₂ SeO_2

¹⁰⁾ B. Blanka und J. Toužin, Collect. czechoslov. chem. Commun. **32**, 3284 (1967).

Die Banden kann man einerseits den Schwingungen des Grundskeletts C_2SeO_2 und andererseits den Schwingungen des disubstituierten Benzolrings zuordnen.

Mit Rücksicht auf die große Masse von Z in Z_2SeO_2 sind die Deformationsschwingungen δSeZ_2 und $2 \delta OSeZ$ nicht oberhalb $400/cm$ zu erwarten; δSeO_2 liegt bei allen analogen Verbindungen im Bereich $360-390/cm$. Die Valenzschwingungen ν_s und $\nu_{as}SeC_2$ wurden im Falle des Dimethylselenons bei $582 + 622/cm$ gefunden, beim Diäthylselenon liegen sie noch um $30/cm$ niedriger und im Falle des Dipropyl- und Dibutylselenons wurde ihr Auftreten nicht beobachtet, was offensichtlich durch den sehr niedrigen Wert von $\delta\mu/\delta r$ verursacht ist¹¹⁾. Die Torsionsschwingungen τ und $\tau'/Ph-Se$ liegen zweifellos auch unterhalb $400/cm$, so daß in dem von uns untersuchten Spektral-Bereich nur die Banden der Valenzschwingungen $\nu_s + \nu_{as}SeO_2$ und ein Teil der Schwingungen von XC_6H_4Se zu erwarten sind. Die Zuordnung dieser Banden ist in der Tab. 2 wiedergegeben.

Tab. 2. Zuordnung der IR-Banden von einigen disubstituierten Diphenylselenonen

$(p-H_3C-C_6H_4)_2SeO_2$		$(p-Cl-C_6H_4)_2SeO_2$		$(p-Br-C_6H_4)_2SeO_2$	
486 (sst)		485 (st)	} $\gamma Ph-Se$	414 (ssch)	
498 (sst)	$\gamma Ph-Se$	498 (sst)		436 (m)	$\gamma Ph-Br$
593 (Sch)		503 (Sch)	} $\gamma Ph-Cl$	481 (sst)	$\gamma Ph-Se$
600 (m)	$\gamma Ph-CH_3$	622 (ssch)		$\delta C-CSe-C$	486 (sst)
630 (ssch)	$\delta C-CSe-C$	693 (ssch)	$\gamma C-CX-C$	622 (ssch)	$\delta C-CSe-C$
695 (ssch)	$\gamma C-CX-C$	730 (Sch)	} Ringpulsation	688 (ssch)	$\gamma C-CX-C$
794 (Sch)	} γCH	735 (st)		$C-CCl-C$	716 (st)
807 (Sch)		} Ringpulsation	813 (m)	} γCH	812 (sst)
811 (st)	$C-CCH_3-C$		819 (st)		887 (sst)
844 (sch)	γCH	822 (Sch)	} $\nu_s SeO_2$	952 (st)	$\nu_{as} SeO_2$
884 (sst)	$\nu_s SeO_2$	833 (Sch)		1004 (st)	δCH
940 (sst)	$\nu_{as} SeO_2$	887 (sst)	} $\nu_{as} SeO_2$	1063 (st)	$\nu Ph-Se + \nu Ph-Br$
956 (sch)	γCH	942 (sst)		1105 (sch)	δCH
1015 (sch)	δCH	947 (sst)	} γCH	1163 (sch)	δCH
1049 (m)		972 (ssch)		1175 (ssch)	δCH
1068 (st)	$\nu Ph-Se$	1011 (m)	δCH	1277 (sch)	δCH
1117 (sch)	δCH	1064 (st)	$\nu Ph-Se$	1383 (st)	$\nu C-C$
1175 (m)	$\nu Ph-CH_3$	1087 (sst)	$\nu Ph-Cl$	1440 (Sch)	$\nu C-C$
1210 (sch)	?	1109 (sch)	δCH	1461 (m)	$\nu C-C-C$
1290 (ssch)	δCH	1164 (sch)	δCH	1555 (Sch)	} $\nu C-C$
1306 (sch)		1176 (ssch)	δCH	1563 (m)	
1396 (m)	$\nu C-C$	1279 (sch)	δCH	3060 (sch)	$\nu CH(Ph)$
1450 (m,b)	$\nu C-C$	1294 (ssch)		3088 (sch)	$\nu CH(Ph)$
1486 (m)	$\nu C-C-C$	1388 (st)	$\nu C-C$		
1586 (m)	$\nu C-C$	1452 (Sch)	$\nu C-C$		
2870 (sch)	$\nu_s CH_3$	1469 (m)	$\nu C-C-C$		
2926 (sch,b)	$\nu_{as} CH_3$	1555 (Sch)	$\nu C-C$		
3040 (sch,b)	$\nu CH(Ph)$	1572 (m)			
3054 (sch)	$\nu CH(Ph)$	3060 (sch)	$\nu CH(Ph)$		
		3088 (sch)	$\nu CH(Ph)$		

ν = Valenzschwingung

δ = in plane-Deformationsschwingung

γ = out of plane-Deformationsschwingung

ssch = sehr schwach, sch = schwach, m = mittelstark, st = stark, sst = sehr stark, b = breit, Sch = Schulter

Die SeO -Valenzschwingungen sind infolge der großen Masse des Se -Atoms weitgehend charakteristisch und ihre Frequenz in Z_2SeO_2 ist der Elektronegativitätensumme der beiden Gruppen Z ^{11, 12)} direkt proportional. In Übereinstimmung damit nehmen die Diphenylselenone mit ihrem Durchschnittswert $\tilde{\nu}_{s+as} = 920/cm$ die entsprechende Stelle zwischen $[(CH_3)_2N]_2SeO_2$ ($\tilde{\nu}_{s+as} = 930/cm$) und $(CH_3)_2SeO_2$ ($\tilde{\nu}_{s+as} = 899/cm$) ein.

¹¹⁾ R. Paetzold und G. Bochmann, Spectrochim. Acta 26A, 391 (1970).

¹²⁾ R. Paetzold, Z. Chem. 4, 321 (1964).

Die der $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Se}$ -Gruppe zugehörigen Schwingungen wurden auf Grund des Vergleiches mit einer Reihe von *p*-disubstituierten Benzolverbindungen wie *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$ ¹³⁾, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3$ ¹⁴⁾, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ ¹⁵⁾, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2$ ¹⁶⁾, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{FCI}$ ^{17,18)} und *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{FBr}$ ^{17,19)} zugeordnet. Der Vergleich der Spektren dieser Substanzen mit Substituenten unterschiedlicher Masse ermöglichte es, den Gang der Frequenzen der von Substituentenmassen abhängigen Schwingungen mit ausreichender Zuverlässigkeit abzuschätzen.

Daß bei der elektrophilen Substitution am Benzolring die Substanzen $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2\text{SeO}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2\text{SeO}_2$ *p*-Isomere sein sollten, wurde durch die Zuordnung ihrer IR-Spektren eindeutig bestätigt. Im Falle von *o*- oder *m*-Isomeren müßten die niedrigsten $\gamma\text{C}-\text{H}$ -Schwingungen bei etwa 750, eventuell ca. 775/cm, liegen. Die $\nu\text{Ph}-\text{Se}$ -Schwingungen wären im Falle der *o*-Isomeren bei etwa 1030/cm, bei den *m*-Isomeren noch niedriger (etwa bei 880/cm), zu erwarten. Ähnlich müßten auch die Schwingungen $\nu\text{Ph}-\text{X}$ verschoben sein.

Insgesamt ist es auf Grund des Vergleiches der IR-Spektren einiger *p*-disubstituierter Benzole mit den Spektren der von uns untersuchten disubstituierten Diphenylselenone möglich, alle in den Spektren dieser Selenone auftretenden Banden, mit Ausnahme derjenigen bei 716/cm im Falle von $(\text{BrC}_6\text{H}_4)_2\text{SeO}_2$ und der Banden bei 730 und 735/cm bei $(\text{ClC}_6\text{H}_4)_2\text{SeO}_2$, zuzuordnen.

Auffallend ist auch die Aufspaltung der Schwingung bei 810/cm im Falle von $(\text{ClC}_6\text{H}_4)_2\text{SeO}_2$ und $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SeO}_2$. Das IR-Spektrum von $(\text{BrC}_6\text{H}_4)_2\text{SeO}_2$ ist im Ganzen relativ einfacher, was offensichtlich durch die fast gleiche Masse der Se- und Br-Atome bedingt ist. Die Gruppe $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Se}$, welche allgemein die Symmetrie C_{2v} besitzt, hat dann die „effektive“ Symmetrie V_h .

Die Banden bei 716 und $730 + 735/\text{cm}$ können auf Grund näherer Untersuchung der Natur und Eigenschaften der Ringpulsationsschwingungen in den *p*-disubstituierten Benzolen zugeordnet werden. Nach *Varsányi* et al.¹⁹⁾ ist die Frequenz der Ringpulsationsschwingung, die sich von der Schwingung 1 des Benzols ableitet, im Falle der gemischten Disubstitution durch die Masse des leichteren Substituenten bedingt, während die Frequenz der Schwingung, die von Grundschiwingung 12 des Benzols abgeleitet wird, durch die Masse des schwereren Substituenten bestimmt wird.

Die Vorstellung einer Wechselwirkung zwischen ν_s und $\nu_{as}\text{SeC}_2$ des Grundskeletts und den Schwingungen 1 und 12 des Benzolringes in den Gruppen $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Se}$ hat sich als günstig erwiesen. Die Schwingungsbilder von ν_s und $\nu_{as}\text{SeC}_2$ in C_2SeO_2 und die annähernden Bewegungsformen der schweren Atome bei den Schwingungen 1 und 12 in $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Se}$ zeigt die Abbild. 3.

Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, daß die Superposition ν_s bzw. $\nu_{as}\text{SeC}_2$ mit der Schwingung 12 den Charakter ν_s bzw. $\nu_{as}\text{SeC}_2$ besitzt. Unter Berücksichtigung der

¹³⁾ E. E. Ferguson, R. L. Hudson und J. R. Nielsen, J. chem. Physics **21**, 1457 (1953).

¹⁴⁾ E. E. Ferguson, R. L. Hudson und J. R. Nielsen, J. chem. Physics **21**, 1736 (1953).

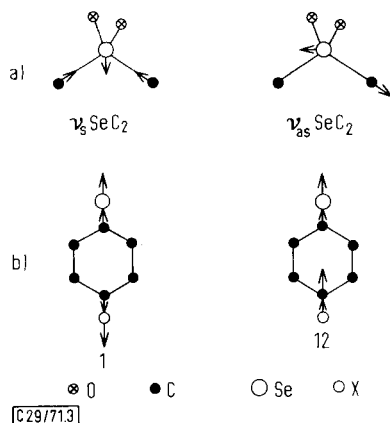
¹⁵⁾ K. S. Pitzer und D. W. Scott, J. Amer. chem. Soc. **65**, 803 (1943).

¹⁶⁾ E. E. Ferguson, L. Mikkelsen und J. R. Nielsen, J. chem. Physics **21**, 1731 (1953).

¹⁷⁾ N. A. Narasimham und J. R. Nielsen, J. chem. Physics **24**, 433 (1956).

¹⁸⁾ N. A. Narasimham, J. R. Nielsen und M. Z. El-Sabhan, J. chem. Physics **24**, 420 (1956).

¹⁹⁾ G. Varsányi, S. Holly und T. Furagó, Spectrochim. Acta [London] **19**, 669 (1963).



Abbild. 3. a) Schwingungsbilder von ν_s und $\nu_{as}SeC_2$ in C_2SeO_2 ;

b) annähernde Bewegungsformen der schweren Atome bei den Grundschwingungen 1 und 12 in XC_6H_4Se

Schwingungen des *p*-disubstituierten Benzolringes handelt es sich um $\delta C-CSe-C$, wobei die Masse von CSe für den Frequenzwert dieser Schwingung bestimmend ist. Wenn man bedenkt, daß $\delta C-CBr-C$ in *p*- $Br-C_6H_4F$ ^{17,19)} bei 596/cm liegt, ist der Wert 622/cm für $\delta C-CSe-C$ noch annehmbar. Die Superposition ν_s und $\nu_{as}SeC_2$ mit der Schwingung 1 behält ihren Charakter einer Ringpulsationsschwingung bei, und ihr Frequenzwert wird also durch die Masse des leichteren Substituenten bestimmt. Wenn in der Reihe *p*- $C_6H_4F_2$, *p*- C_6H_4FCl und *p*- C_6H_4FBr $\delta C-CF-C$ bei 859, 815 und 810/cm liegt, dann kann man mit Rücksicht darauf, daß $M_{Se} \cdot M_{Br}$ und $M_F \cdot M_{CH_3}$, $\delta C-CH_3-C$ ungefähr bei 800/cm erwarten. Im Hinblick auf das beträchtliche Massenwachstum der CX -Gruppe bei Chlor- und Brom-Derivaten sind die Werte 730 + 735/cm für $\delta C-CCl-C$ bzw. 716/cm für $\delta C-CBr-C$ sehr wahrscheinlich.

Beschreibung der Versuche

Analytische Methoden: Das Gesamt-Selen wurde nach etwa 6stdg. Kochen mit 30proz. H_2O_2 -Lösung und konz. Schwefelsäure titrimetrisch²⁰⁾ bestimmt. Zur Bestimmung des sechswertigen Selen wurde die Probe mit 5*n* HCl gekocht, das freiwerdende Chlor in einer KJ-Lösung aufgenommen und das ausgeschiedene Jod titriert²¹⁾.

Die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und der Halogene erfolgte nach den üblichen Verbrennungsmethoden.

In den dargestellten Bariumarylselenonaten wurde Barium gravimetrisch als $BaSO_4$ und die Menge des Kristallwassers thermographisch mit Hilfe des Derivatographen²²⁾ bestimmt.

Debye-Scherrer-Aufnahmen: Cu- K_α -Strahlung, Ni-Filter, 30 kV, 30 mA, Kammerdurchmesser 114.8 mm, Belichtungszeit 6 Stdn.

IR-Spektren: Ultrarotspektrophotometer UR 20 VEB Carl Zeiss Jena unter Standardbedingungen; KBr-Preßlinge.

²⁰⁾ B. Blanka, J. Hudec, Mošna und J. Toužin, Collect. czechoslov. chem. Commun. **28**, 3434 (1963).

²¹⁾ H. A. Pagel und J. C. Miers, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **10**, 334 (1938).

²²⁾ F. Paulik, J. Paulik und L. Erdey, Z. analyt. Chem. **160**, 241 (1958).

Darstellung von Ausgangssubstanzen

Selenitoxid wurde durch Dehydration von wasserfreier *Selensäure* mit P_4O_{10} dargestellt²³. Wenn man die eingesetzte Gesamtmenge von P_4O_{10} mit H_2SeO_4 gut durchtränkt und vermischt, ist das aus dem Reaktionsgemisch bei 160° unter vermindertem Druck absublimerende SeO_3 phosphorfrei. Eventuell unreines SeO_3 kann durch Umsublimeren bei $130^\circ/0.1$ Torr leicht völlig rein erhalten werden, wobei zur Kühlung des Fingers, an dem die SeO_3 -Dämpfe kondensieren, kaltes Wasser ausreicht. Die Literaturangaben²⁴, nach denen sich SeO_3 in reinem Zustand nur schwer isolieren läßt, sind also nicht zutreffend.

Die Additionsverbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{SeO}_3$ wurde nach *Blanka* und *Toužin*^{5,10}) hergestellt.

Selenionierung von Benzol: Zur Lösung von 18 g SeO_3 in 1000 ccm flüss. SO_2 wurden bei etwa -10° 12.7 ccm *Benzol* getropft (Molverhältnis 1:1). Aus der nach Abdampfen des Lösungsmittels resultierenden stark viskosen Flüssigkeit wurden die letzten Anteile von SO_2 durch mehrtägiges Aufbewahren über festem KOH unter vermindertem Druck entfernt. Nach Zugabe von Wasser zum zähflüssigen Reaktionsprodukt schieden sich etwa 1.5 g (4%, bezogen auf SeO_3) rohes *Diphenylselenon* (Schmp. $140-146^\circ$) ab, aus Methanol Schmp. 153.2°). Aus der wäßrigen Mutterlauge wurden mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 4 g BaSeO_4 (etwa 21%) und 30.4 g $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (70%) isoliert. Die aus diesem Bariumsalz mittels Ionenaustauscher *Wofatit F* erhaltene *Benzolselensäure* wurde bei 100° unter vermindertem Druck entwässert und getrocknet, Schmp. $63-64^\circ$.

Diphenylselenon:

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Se}$ (265.2) Ber. C 54.35 H 3.80 Se 29.78
Gef. C 54.42 H 3.91 Se^{VI} 29.14, Se (gesamt) 29.49

Barium-benzolselenonat:

$\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{Se})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (617.6)
Ber. Ba 22.24 C 23.34 H 2.94 Se 25.57 $4\text{H}_2\text{O}$ 11.67
Gef. Ba 21.68 C 23.81 H 2.74 Se^{VI} 24.98, Se (gesamt) 25.62 H_2O 11.88

Benzolselensäure:

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3\text{Se}$ (205.1) Ber. C 35.14 H 2.95 Se 38.50 Gef. C 34.54 H 3.20 Se (gesamt) 37.61

Für die Neutralisation von 0.4658 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_3\text{H}$:

Ber. 22.71 ccm 0.1 n NaOH Gef. 22.92 ccm 0.1 n NaOH

Selenionierung von Chlorbenzol: 9.2 g SeO_3 in 500 ccm fl. SO_2 wurden bei -30° mit 7.43 g *Chlorbenzol* versetzt und das SO_2 dann bei Raumtemp. abgedampft. Auf Zugabe von Wasser schied sich eine viskose Masse aus, aus der nach ihrer Abtrennung nur sehr langsam und schwierig das (*p*-Cl- C_6H_4) $_2\text{SeO}_2$ kristallisierte, Ausb. 1.2 g (etwa 5%), Schmp. 176.0° . Aus der zurückgebliebenen wäßrigen Lösung wurden neben 6 g BaSeO_4 (29%) 14.5 g (63%) $\text{Ba}(\text{p-Cl-C}_6\text{H}_4\text{SeO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten; Schmp. von *p-Cl-C}_6\text{H}_4\text{SeO}_3\text{H} 147° (mit *Wofatit F* wie oben erhalten).*

4,4'-Dichlor-diphenylselenon:

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Se}$ (334.1) Ber. C 43.14 H 2.41 Cl 21.23 Se 23.64
Gef. C 42.90 H 2.15 Cl 21.20 Se^{VI} 23.12, Se (gesamt) 23.21

²³) *F. Toul* und *K. Dostál*, Rozpravy II. tř. Čes. Akad. **61**, No 23, 1-18 (1951); Collect. czechoslov. chem. Commun. **16**, 531 (1951).

²⁴) *F. A. Cotton* und *G. Wilkinson*, Anorganische Chemie, 2. Aufl., S. 508, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1968.

*Barium-4-chlor-benzolselenonat:*Ba(C₆H₄ClO₃Se)₂ · 2 H₂O (650.4)Ber. Ba 21.12 C 22.16 H 1.86 Cl 10.90 Se 24.28 2 H₂O 5.54Gef. Ba 21.18 C 22.32 H 1.80 Cl 9.51 Se^{VI} 23.43, Se (gesamt) 23.84 H₂O 5.59*4-Chlor-benzolselenonsäure:*C₆H₅ClO₃Se (239.5) Ber. C 30.09 H 2.10 Se 32.96 Gef. C 31.40 H 2.16 Se (gesamt) 31.98Für die Neutralisation von 1.0717 g ClC₆H₄SeO₃H:

Ber. 44.74 ccm 0.1 n NaOH Gef. 44.80 ccm 0.1 n NaOH

Selenonierung von Brombenzol: Aus 6.9 g in 400 ccm fl. SO₂ gelöstem SeO₃ und 5.71 ccm Brombenzol wurden 0.80 g (*p-Br-C₆H₄*)₂SeO₂ (3.5%), 2.5 g BaSeO₄ (16.5%) und 15.5 g Ba(*p-Br-C₆H₄*)₂ · 2 H₂O (74%) erhalten.

*4,4'-Dibrom-diphenylselenon, Schmp. 196.5°:*C₁₂H₈Br₂O₂Se (423.0) Ber. C 34.08 H 1.90 Br 37.80 Se 18.67

Gef. C 34.40 H 2.00 Br 37.84 Se (gesamt) 18.40

*Barium-4-brom-benzolselenonat:*Ba(C₆H₄BrO₃Se)₂ · 2 H₂O (739.3)Ber. Ba 18.58 C 19.49 H 1.64 Br 21.62 Se 21.38 2 H₂O 4.87Gef. Ba 18.55 C 19.17 H 1.51 Br 21.31 Se (gesamt) 21.16 H₂O 5.12*4-Brom-benzolselenonsäure, Schmp. 161°:*C₆H₅BrO₃Se (284.0) Ber. C 25.38 H 1.77 Se 27.80Gef. C 25.79 H 1.68 Se^{VI} 26.32, Se (gesamt) 26.71Für die Neutralisation von 0.5410 g BrC₆H₄SeO₃H:

Ber. 19.05 ccm 0.1 n NaOH Gef. 19.06 ccm 0.1 n NaOH

Selenonierung von Toluol: Durch Umsetzung von 11.9 g SeO₃ mit 9.96 ccm Toluol in 650 ccm fl. SO₂ wurden 0.3 g (*p-H₃C-C₆H₄*)₂SeO₂ (etwa 1%), 28 g BaSeO₄ (11%) und 25.0 g Ba(*H₃C-C₆H₄SeO₃*)₂ · 2 H₂O (87%) erhalten.

*Di-p-tolylselenon, Schmp. 183.5°:*C₁₄H₁₄O₂Se (293.2) Ber. C 57.35 H 4.81 Se 26.44 Gef. C 56.87 H 4.37 Se (gesamt) 26.31*Barium-toluolselenonat:*Ba(C₇H₇O₃Se)₂ · 2 H₂O (609.6) Ber. Ba 22.53 C 27.58 H 2.98 Se 25.91 2 H₂O 5.81Gef. Ba 22.45 C 27.57 H 2.79 Se (gesamt) 25.80 H₂O 6.44*Toluolselenonsäure, Schmp. eines Teils 66°, des Restes 73°:*C₇H₈O₃Se (219.1) Ber. C 38.37 H 3.68 Se 36.04 Gef. C 38.55 H 3.57 Se (gesamt) 35.1Für die Neutralisation von 0.6725 g CH₃C₆H₄SeO₃H:

Ber. 30.69 ccm 0.1 n NaOH Gef. 30.70 ccm 0.1 n NaOH