

Ehrenfried Bulka, Klaus-Dieter Ahlers und Eberhard Tuček

Synthese und IR-Spektren von Aryl-isoselenocyanaten¹⁾

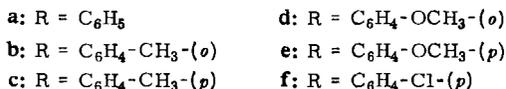
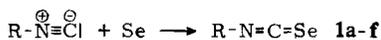
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 2. November 1966)

Aryl-isoselenocyanate (**1a**–**f**) lassen sich in guter Ausbeute durch Anlagerung von elementarem Selen an Aryl-isocyanide herstellen. Sie weisen im IR-Spektrum eine charakteristische Bande auf, die zu ihrer Identifizierung dienen kann.

Im Zusammenhang mit Arbeiten auf dem Gebiet selenhaltiger Heterocyclen suchten wir ein rasches und wirtschaftliches Verfahren zur Darstellung von substituierten Selenosemicarbaziden und Selenoharnstoffen. Am aussichtsreichsten dazu erschien in Analogie zur Synthese der entsprechenden Thioverbindungen der Weg über die Isoselenocyanate (Selenosenföle). Diese Stoffklasse ist bislang wenig bearbeitet²⁾: als wir die Untersuchungen begannen, war praktisch als einziger Vertreter das Phenylselenosenfö³⁾ bekannt. Inzwischen sind von verschiedenen Autoren weitere Verbindungen dieses Typs beschrieben und einige in Substanz isoliert worden^{4–7)}.

Die bisher dargestellten Isoselenocyanate wurden fast ausschließlich nach dem erstmalig von *Jensen* und *Frederiksen*³⁾ angewandten Verfahren gewonnen. Es besteht in der Addition von elementarem Selen an Isocyanide durch Erhitzen unter Rückfluß in einem organischen Lösungsmittel. Unter geringer Variation der Ver-



suchsbedingungen stellten wir so außer dem bereits bekannten Phenyl-isoselenocyanat (**1a**) das *o*-Tolyl- (**1b**), *p*-Tolyl- (**1c**), *o*-Methoxy-phenyl- (**1d**), *p*-Methoxy-phenyl- (**1e**) und *p*-Chlor-phenyl-isoselenocyanat (**1f**) her.

1) Vgl. auch *E. Bulka* und *K.-D. Ahlers*, *Z. Chem.* **3**, 348 (1963).

2) Vgl. *H. Rheinboldt* in *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IX, S. 951 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

3) *K. A. Jensen* und *E. Frederiksen*, *Z. anorg. allg. Chem.* **230**, 31 (1936).

4) 4a) *R. Huls* und *M. Renson*, *Bull. Soc. chim. belges* **65**, 684 (1956); 4b) *C. Collard-Charon* und *M. Renson*, ebenda **71**, 531 (1962); 4c) *C. Collard-Charon* und *M. Renson*, ebenda **72**, 304 (1963).

5) 5a) *T. Tarantelli* und *C. Pecile*, *Ann. Chimica* **52**, 75 (1962); 5b) *T. Tarantelli* und *D. Leonesi*, ebenda **53**, 1114 (1963).

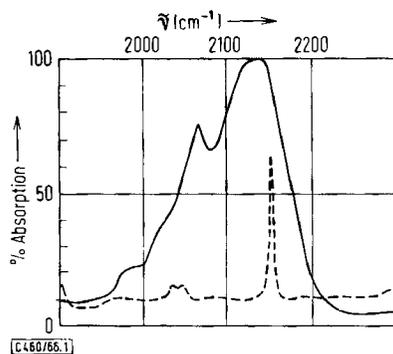
6) *C. Th. Pedersen*, *Acta chem. scand.* **17**, 1459 (1963).

7) *M. Lipp*, *F. Dallacker* und *J. Meier zu Köcker*, *Mh. Chem.* **90**, 41 (1959); *W. I. Franklin* und *R. L. Werner*, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 3003.

In allen Fällen wurden in Chloroform als Lösungsmittel die besten Ergebnisse erzielt, zumal dann die Reaktionszeiten für 0.1 molare Ansätze maximal 2 Stdn. betragen. In Petroläther, Methanol oder Äthanol beispielsweise sind dagegen Reaktionszeiten bis zu 20 Stdn. erforderlich. Während des Erhitzens in Chloroform nimmt das Reaktionsgemisch nach ca. 1 Stde. eine tief dunkelrote Färbung an, und das Selen löst sich allmählich auf. Das Ende der Umsetzung kann recht gut am Nachlassen bzw. völligen Verschwinden des Isonitrilgeruches erkannt werden. Nach Abfiltrieren des überschüssigen Selen lassen sich die Lösungen zu den meisten weiteren Umsetzungen direkt ohne vorherige Reinigung verwenden. Der Gehalt an Isoselenocyanat kann dazu hinreichend genau durch Rückwägung des Selen bestimmt werden. Zur Isolierung der Isoselenocyanate destilliert man das Chloroform unter vermindertem Druck ab, wobei sie als rötliche, viskose Öle in Ausbeuten von 70–90% zurückbleiben. Die weitere Reinigung erfolgt entweder durch Destillation i. Vak. oder durch Wasserdampfdestillation bzw. durch Digerieren mit kaltem Methanol und anschließendes Umkristallisieren. Diese Operationen sind aber mit hohen Ausbeuteverlusten verbunden, da die thermische Stabilität der Isoselenocyanate recht gering ist.

Mit Ausnahme des flüssigen Phenyl-selenosenföls (**1a**) und des festen *o*-Tolyl-selenosenföls (**1b**), die sich an der Luft relativ leicht zersetzen, sind **1c–f** gut kristallisierende Verbindungen, die selbst nach mehrjährigem Aufbewahren noch keinerlei Veränderungen zeigen. Damit trifft die in der Literatur vertretene Auffassung^{2,4b,6,7}, es handle sich bei den Selenosenfölen um wenig stabile Verbindungen, auf die Aryl-isoselenocyanate nicht generell zu. **1a–f** besitzen einen charakteristischen, im Gegensatz zu den isomeren Selenocyanaten jedoch keinen unangenehmen Geruch. Im Dampfzustand üben sie allerdings eine starke Reizwirkung auf die Augen und auf die Nasenschleimhäute aus. Darüber hinaus riefen die Lösungen bei einem von uns stark juckende Ekzeme auf der Haut hervor. In ihrem chemischen Verhalten⁸⁾ stehen die Selenosenföle den isologen Schwefelderivaten sehr nahe.

Isoselenocyanate weisen im IR-Spektrum bei 2100/cm eine starke Bande auf^{4c,5a,6}. Wir konnten dies an den Aryl-isoselenocyanaten **1a–f** bestätigen. Dabei zeigte sich, daß die Bande außer einem Hauptmaximum mindestens noch eine ausgeprägte Spitze oder Schulter besitzt. In Abbild. 1 ist als Beispiel das IR-Spektrum des *p*-Methoxy-



Abbild. 1. IR-Spektren-Ausschnitte von *p*-Methoxy-phenyl-isoselenocyanat (**1e**) ——— und *p*-Methoxy-phenyl-selenocyanat — — — —

⁸⁾ Vgl. E. Bulka, K.-D. Ahlers und E. Tuček, Chem. Ber. 100, 1373 (1967), nachstehend.

phenyl-isoselenocyanats (**1e**) im Bereich von 1900–2300/cm wiedergegeben, gleichzeitig ist das Absorptionsspektrum des isomeren *p*-Methoxy-phenyl-selenocyanats⁹⁾ eingezeichnet. Wie ersichtlich, weisen die Aryl-selenocyanate im Gegensatz zu den Isoselenocyanaten nur eine sehr scharfe Bande zwischen 2150 und 2160/cm auf. Bei stärkerer Auflösung erscheint diese beim *p*-Tolyl- und *p*-Chlor-phenyl-selenocyanat als Dublett (s. Tab.). Die gemessenen Bandenpositionen von **1a–f** sowie die der entsprechenden Aryl-selenocyanate sind in der Tab. zusammengestellt.

IR-Banden von Isoselenocyanaten und Selenocyanaten (in cm^{-1})

	Aryl-	-isoselenocyanat ($-\text{N}=\text{C}=\text{Se}$)	-selenocyanat ($-\text{Se}-\text{C}\equiv\text{N}$)
1a	Phenyl	2048, 2127 ss	2157 ss
1b	<i>o</i> -Tolyl	2058, 2122 ss	2157 s
1c	<i>p</i> -Tolyl	2072, 2154 ss	2152, 2155 ss
1d	<i>o</i> -Methoxy-phenyl	2066, 2138 ss	2159 ss
1e	<i>p</i> -Methoxy-phenyl	2068, 2135 ss	2154 s
1f	<i>p</i> -Chlor-phenyl	2064, 2152 ss	2155, 2160 s

Der Vergleich der IR-Spektren der Aryl-isoselenocyanate **1a–f** mit denen der isologen Isothiocyanate, die von *Ham* und *Willis*¹⁰⁾ sehr eingehend untersucht und interpretiert wurden, ergibt recht gute Übereinstimmung. Die Hauptmaxima sind beim Übergang von der $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ - zur $-\text{N}=\text{C}=\text{Se}$ -Gruppierung nur geringfügig nach höheren Wellenzahlen verschoben (Isothiocyanate: 2080–2100/ cm^{-1}); Isoselenocyanate: 2120–2155/ cm^{-1}). Erwähnenswert erscheint uns, daß die Nebenmaxima (Spitzen oder Schultern) bei den Aryl-isoselenocyanaten **1a–f** vor den Hauptmaxima liegen, während bei den Aryl-isothiocyanaten das Umgekehrte der Fall ist. In Abbild. 2 wird dies am Beispiel von **1e** und dem isologen *p*-Methoxy-phenyl-isothiocyanat¹¹⁾ demonstriert.

Mit Hilfe des IR-Spektrums gelang es nunmehr auch, die von *Douglass*¹²⁾ ausgesprochene Vermutung, daß sich bei der Umsetzung von Kaliumselenocyanat mit Benzoylchlorid in Aceton das Benzoyl-isoselenocyanat bildet, zu bestätigen. Hierzu wurde die aus äquivalenten Mengen der Komponenten gewonnene acetonische Lösung filtriert und als Kapillarfilm aufgenommen. Das IR-Spektrum zeigt eine starke und breite Bande in dem für Isoselenocyanate typischen Bereich. Allerdings ist das Maximum der Bande (1966/ cm^{-1}) gegenüber dem der Aryl-isoselenocyanate (2120–2155/ cm^{-1}) nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Dies steht jedoch in guter Übereinstimmung mit den von *Ham* und *Willis*¹³⁾ am isologen Benzoyl-isothiocyanat erhaltenen Befunden.

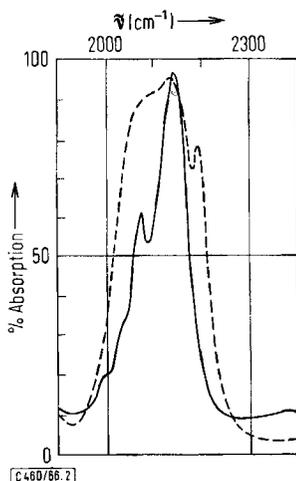
⁹⁾ Vgl. *H. Rheinboldt*, I. c.²⁾, S. 942.

¹⁰⁾ *N. S. Ham* und *I. B. Willis*, *Spectrochim. Acta* [London] **16**, 279 (1960).

¹¹⁾ *R. D. Coghill* und *T. B. Johnson*, *J. Amer. chem. Soc.* **47**, 184 (1925).

¹²⁾ *I. B. Douglass*, *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 741 (1937).

¹³⁾ I. c.¹⁰⁾, S. 393.



Abbild. 2
Hauptbanden im IR-Spektrum von
p-Methoxy-phenyl-isoselenocyanat (**1e**) ———
und *p*-Methoxy-phenyl-isothiocyanat - - -

Versuche, das Benzoyl-isoselenocyanat in Substanz zu isolieren, hatten dagegen keinen Erfolg. Zwar resultierte dabei eine gelbe Verbindung vom Schmp. 156°, für deren Elementaranalyse und Molekulargewicht auf das Benzoyl-isoselenocyanat stimmende Werte erhalten wurden, jedoch weist sie im IR-Spektrum im Bereich von 1900–2300/cm keinerlei Absorption auf. In Analogie zu kürzlich vom Phenyl-isothiocyanat beschriebenen Polymeren¹⁴⁾ neigen wir daher zu der Annahme, daß es sich bei dieser Verbindung gleichfalls um ein Polymeres des Benzoyl-isoselenocyanats handelt. Diese Auffassung wird vor allem durch das chemische Verhalten der Substanz gestützt. Sie ist nämlich zu den gleichen Reaktionen fähig wie die acetonische Lösung des Benzoyl-isoselenocyanats, sie erfordert lediglich etwas schärfere Bedingungen. Auch der bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Rast gefundene Wert für das Monomere deutet darauf hin, daß leicht thermische Depolymerisierung eintritt.

Umgekehrt folgt aus der stetigen Abnahme der Reaktivität der acetonischen Lösung des Benzoyl-isoselenocyanats bei längerem Stehenlassen — nach ca. 2 Stdn. geht sie bei Raumtemperatur keine der typischen Reaktionen mehr ein — daß eine deutliche Umwandlungstendenz vorhanden ist. Im IR-Spektrum gibt sich das in der Weise zu erkennen, daß in Abhängigkeit von der Zeit die Extinktion der charakteristischen Bande kontinuierlich abnimmt und schließlich völlig verschwindet. Parallel dazu erfolgen dann die Umsetzungen der Suspension erst in der Hitze.

Dem Direktor des Instituts für Organische Chemie, Herrn Prof. Dr. H. Beyer, danken wir auch an dieser Stelle für die wohlwollende Förderung der Arbeit.

¹⁴⁾ T. Yamabe, A. Nagasawa, H. Kitano und K. Fuku, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. [Kogyo Kagaku Zasshi] 66, 821 (1963), C. A. 60, 8032d (1964)

Beschreibung der Versuche

Die Aryl-selenocyanate wurden nach dem Verfahren von *H. Bauer*⁹⁾ dargestellt, durch Wasserdampfdestillation vorgereinigt und durch wiederholtes Umkristallisieren oder durch Vakuumdestillation gereinigt.

Die Spektren wurden mit dem Infrarotspektrographen „UR 10“ vom VEB Carl Zeiss, Jena, aufgenommen. Die flüssigen Substanzen wurden als Kapillarfilm gemessen, während die festen Verbindungen als KBr-Preßlinge zur Aufnahme gelangten.

Zur Aufnahme der 2100/cm-Bande des Benzoyl-isoselenocyanats wurde die aus äquivalenten Mengen Kaliumselenocyanat und Benzoylchlorid gewonnene acetonische Lösung von ausgefallenem Kaliumchlorid abfiltriert und als Kapillarfilm gemessen. Die Zeitdauer vom Zusammengeben der Komponenten bis zur IR-Aufnahme betrug maximal 7 Min.

Phenyl-isoselenocyanat (Phenyl-selenosenföl) (1a): 10.5 g (100 mMol) *Phenylisocyanid* und 9.5 g (100 mMol + geringer Überschuß) feingepulvertes, schwarzes *Selen* werden in 100 ccm Chloroform unter kräftigem Rühren 2 Std. unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei färbt sich die zunächst gelbe Reaktionsmischung dunkelrot, und das Selen geht fast vollständig in Lösung. Sobald der Isonitrilgeruch nur noch schwach wahrnehmbar bzw. völlig verschwunden ist, saugt man vom überschüssigen Selen ab und destilliert das Chloroform i. Vak. bei 30–40° Badtemp. ab. Es hinterbleibt ein rotbraunes Öl. Ausb. 15.5 g (84%), nach zweimaliger Destillation i. Vak. farblose Flüssigkeit vom Sdp.₇ 82°, Sdp.₁₆₋₁₈ 136–138° (Lit.³⁾: Sdp.₂₄ 145°). Reinausb. 5.0 g (27%). Bei mehrtägigem Stehenlassen an der Luft zersetzt sich die Flüssigkeit unter Dunkelfärbung und Selenabscheidung.

C₇H₇NSe (182.1) Ber. N 7.69 Gef. N 7.88

o-Tolyl-isoselenocyanat (o-Tolyl-selenosenföl) (1b): Aus 11.7 g (100 mMol) *o-Tolylisocyanid*¹⁵⁾, wie bei **1a** beschrieben. Ausb. 17 g (87%). Das nach Entfernung des Chloroforms zurückbleibende rotbraune Öl wird mit Wasserdampf destilliert. Dabei geht zunächst ein gelbliches, zähflüssiges Öl über, das schnell nachdunkelt. Gegen Ende der Wasserdampfdestillation setzen sich im Kühler Kristalle ab, die aus Methanol in farblosen, derben Prismen vom Schmp. 32° kristallisieren. Reinausb. 3.0 g (15%). Bei mehrwöchigem Stehenlassen zersetzt sich die Verbindung unter Selenabscheidung.

C₈H₇NSe (196.1) Ber. N 7.14 Gef. N 7.29

p-Tolyl-isoselenocyanat (p-Tolyl-selenosenföl) (1c): Aus 11.7 g (100 mMol) *p-Tolylisocyanid*¹⁵⁾, wie bei **1a** beschrieben. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms i. Vak. bei Raumtemp. bleibt ein viskoses Öl zurück, das alsbald erstarrt. Ausb. 15 g (76%). Aus wenig Äthanol farblose Nadeln, Schmp. 68°.

C₈H₇NSe (196.1) Ber. N 7.14 Gef. N 7.22

o-Methoxy-phenyl-isoselenocyanat (o-Methoxy-phenyl-selenosenföl) (1d): Wie bei **1a** beschrieben, aus 13 g (100 mMol) *o-Methoxy-phenylisocyanid*¹⁶⁾. Rotbraunes, hochviskoses Öl. Ausb. 17 g (80%). Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit wenig Methanol digeriert, die methanolische Lösung von unlöslichen, roten, öligen Verunreinigungen abfiltriert und mit Wasser bis zum Beginn einer Trübung versetzt. Nach ca. 1 Stde. wird der auskristallisierte Niederschlag abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Reinausb. 9.5 g (45%). Farblose Nadeln (aus verd. Methanol) vom Schmp. 42°.

C₈H₇NOSe (212.1) Ber. N 6.60 Se 37.23 Gef. N 6.46 Se 37.09

¹⁵⁾ J. Ugi und R. Meyr, Chem. Ber. **93**, 239 (1960).

¹⁶⁾ H. Lindemann und L. Wiegrebe, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1650 (1930).

p-Methoxy-phenyl-isoselenocyanat (*p*-Methoxy-phenyl-selenosenfö) (**1e**): Analog aus 13 g (100 mMol) *p*-Methoxy-phenyl-isocyanid¹⁷⁾, wie bei **1a** beschrieben. Ausb. 15 g (70%). Die Reinigung erfolgt, wie bei **1d** beschrieben. Blaßgelbe, glänzende Blättchen (aus Methanol) vom Schmp. 61°.

C₈H₇NOSe (212.1) Ber. N 6.60 Se 37.23 Gef. N 6.69 Se 36.93

p-Chlor-phenyl-isoselenocyanat (*p*-Chlor-phenyl-selenosenfö) (**1f**): Aus 6.9 g (50 mMol) *p*-Chlor-phenyl-isocyanid¹⁷⁾ und 4 g (50 mMol) Selen in 50 ccm Chloroform, wie bei **1a** beschrieben. Ausb. 4.5 g (42%). Blaßgelbe Säulen (aus Methanol) vom Schmp. 69–70°.

C₇H₄ClNSe (216.5) Ber. N 6.47 Se 36.47 Gef. N 6.63 Se 36.66

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Lösungen der Aryl-isoselenocyanate **1a–f**: Die nach dem Verfahren von Ugi und Meyr¹⁵⁾ anfallenden petrolätherischen Isonitrillösungen lassen sich zwar direkt mit Selen umsetzen, jedoch empfiehlt es sich wegen der dann erforderlichen sehr langen Reaktionszeiten folgendermaßen weiterzuarbeiten: In einen 250-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Widmer-Spirale, absteigendem Kühler und Tropftrichter gibt man die Isonitrillösung und das fein pulverisierte Selen. Unter kräftigem Rühren destilliert man den Petroläther über die Kolonne ab, während man in gleichem Maße 100 ccm Chloroform zutropft. Ist der Petroläther vollständig abdestilliert, wird bis zum Nachlassen bzw. Verschwinden des Isonitrilgeruches (1½ bis maximal 2 Stdn.) unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten saugt man vom überschüssigen Selen ab und kann die rotbraunen Lösungen für die meisten Umsetzungen an Stelle der reinen Selenosenföle verwenden. Den Gehalt an Isoselenocyanat in den Lösungen bestimmt man durch Zurückwägen des unumgesetzten Selens. Es wird vorher mit Chloroform, Salzsäure und Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Ausbeuten entsprechen den oben angegebenen Rohausbeuten.

Polymeres des Benzoyl-isoselenocyanats: 14.4 g (100 mMol) Kaliumselenocyanat werden in 100 ccm Aceton gelöst, filtriert und mit 14 g (100 mMol) Benzoylchlorid versetzt. Nach 2 Stdn. Stehenlassen wird der gelblichbraune Niederschlag abgesaugt, mit warmem sowie mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 14.0 g (59%). Schmp. 156°.

C₈H₅NOSe (210.1) Ber. C 45.73 H 2.40 N 6.67 Se 37.58

Gef. C 45.60 H 2.72 N 6.46 Se 38.07 Mol.-Gew. 232 (nach Rast)

¹⁷⁾ C. K. Ingold, J. chem. Soc. [London] **125**, 97 (1924).