

Selenoimidsäureester

Claus O. Meese, Wolfgang Walter*, Herbert Mrotzek und Hedayat Mirzai

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
D-2000 Hamburg 13, Martin-Luther-King-Platz 6

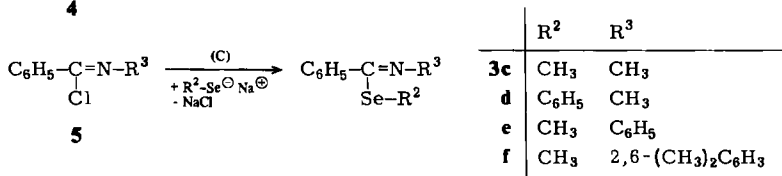
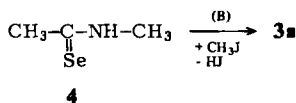
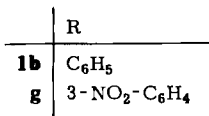
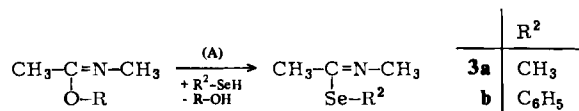
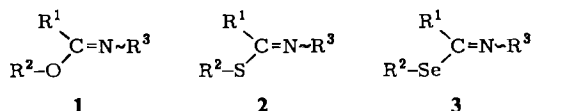
Eingegangen am 4. Juli 1975

Die neuen Selenoimidsäureester **3a–f** wurden dargestellt und hinsichtlich ihrer *E/Z*-Isomerie und Isomerisierungsbarrieren mit Imidsäure- und Thioimidsäureestern verglichen.

Selenoimidates

The new selenoimidates **3a–f** were prepared and compared with imidates and thioimidates concerning their *E/Z* isomerism and barriers to isomerization.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Konfiguration und intramolekulare Beweglichkeit bei Imidsäureestern **1**¹⁾ und Thioimidsäureestern **2**²⁾ schien es interessant, Selenoimidsäureester **3** zu synthetisieren und ihre Eigenschaften mit **1** und **2** zu vergleichen (Reste R¹, R² und R³ bei **1** und **2** s. **3a–f**).



¹⁾ C. O. Meese, W. Walter und M. Berger, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 2259 (1974).

²⁾ W. Walter und C. O. Meese, Chem. Ber. **109**, 922 (1976).

In Analogie zu den Verbindungen **1** und **2** wurden die bislang noch nicht beschriebenen freien Selenoimidsäureester **3** nach den Methoden A–C synthetisiert. Einige Selenoimidiumsäureester-jodide sind bereits beschrieben worden³⁾.

A: Umsetzung von Imidsäure-arylestern mit Selenolen

B: Methylierung von *N*-Methylselenoacetamid (**4**) mit Methyljodid

C: Umsetzung von Imidchloriden **5** mit Natriumselenolaten

Die Selenoimidsäureester **3a**–**e** stellen farblose bis hellgelbe destillierbare Flüssigkeiten dar; **3f** ist kristallin.

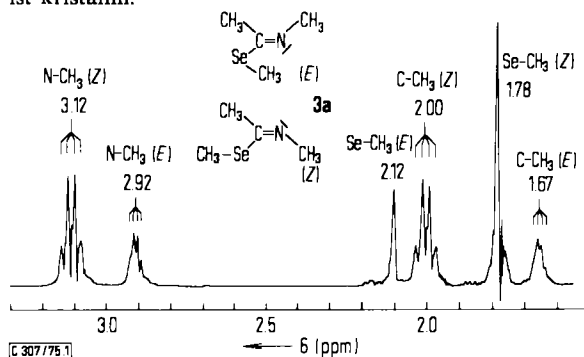


Abb. 1. NMR-Spektrum (gedehnt) von **3a** bei +37°C; Lösungsmittel C₆D₆

Wegen der sp²-Hybridisierung am Iminostickstoffatom muß bei Selenoimidsäureestern mit dem Auftreten von *E/Z*-Isomeren⁴⁾ gerechnet werden⁵⁾ (Abb. 1). Im Falle der *N*-Methylselenoacetimid Säureester **3a** und **b** gelingt die Zuordnung der NMR-Resonanzen zu den *E*- oder *Z*-Konfigurationen aufgrund der Tatsache, daß die Homoallylkopplungskonstante in der *Z*-Form (⁵*J*_{trans}), wie bei Iminen⁶⁾, Imidsäureestern^{1, 7)} und Thioimidsäureestern²⁾ gefunden, größer ist als in der *E*-Form (⁵*J*_{cis}). Die gemessenen Fernkopplungskonstanten, die sich als unabhängig vom Lösungsmittel erweisen, sind im Vergleich mit **1** und **2** in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1. Homoallylkopplungskonstanten bei **1**, **2** und **3**; bei +37°C

Nr.	⁵ <i>J</i> _{trans} (Hz)	⁵ <i>J</i> _{cis} (Hz)	Lösungsmittel
1a ¹⁾	1.2	0.4	CD ₃ OD
1b ^{1, 7)}	1.3	0.5	CCl ₄
2a ²⁾	1.3	0.6	CDCl ₃
2b ²⁾	1.4	0.6	CCl ₄
3a	1.3	0.6	C ₆ D ₆
3b	1.3	—	C ₆ D ₆

³⁾ K. A. Jensen und P. H. Nielsen, Acta Chem. Scand. **20**, 597 (1966).

⁴⁾ J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. L. Loening, A. E. Petrarca und J. E. Rush, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 509 (1968).

⁵⁾ C. G. McCarty, in The Chemistry of the Carbon Nitrogen Double Bond, S. Patai, Ed., S. 369, Interscience, London 1969.

⁶⁾ D. A. Nelson und R. L. Atkins, Tetrahedron Lett. **1967**, 5197.

⁷⁾ M. Kandel und E. H. Kordes, J. Org. Chem. **32**, 3061 (1967).

Bei den Selenoimidsäureestern **3c–f** ist man auf andere Methoden der Konfigurationsbestimmung angewiesen. Die Resonanzen der Reste R^2 und R^3 sollten nach der Methode der Benzolverdünnung⁸⁾ charakteristische Verschiebungen erfahren. In Übereinstimmung mit den Effekten bei vergleichbaren Thioimidsäureestern²⁾ beobachtet man besonders starke Hochfeldverschiebungen bei den SeCH_3 -Resonanzen der *Z*-Konfiguration und den NCH_3 -Signalen der *E*-Form bei der Verwendung von Benzol gegenüber Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel (Tab. 2). Verschiebungseffekte dieser Art werden bei den Resonanzen derjenigen Protonen beobachtet, die sich in den dem freien Elektronenpaar des Iminostickstoffatoms abgewandten Bereichen des Moleküls befinden⁹⁾.

Tab. 2. Chemische Verschiebungen in den NMR-Spektren der Selenoimidsäureester **3a–f**^{a)}

Nr.	Lösungsmittel	R^1	R^2	R^3
3a	CCl_4	2.02 (<i>E</i>) 2.18 (<i>Z</i>)	2.05 (<i>E</i>) 2.25 (<i>Z</i>)	3.12 (<i>E</i>) 3.02 (<i>Z</i>)
	C_6D_6	1.67 (<i>E</i>) 2.00 (<i>Z</i>)	2.12 (<i>E</i>) 1.78 (<i>Z</i>)	2.92 (<i>E</i>) 3.12 (<i>Z</i>)
b	CCl_4	1.87 (<i>Z</i>)	7.25–7.55 (m)	3.10 (<i>Z</i>)
	C_6D_6	1.90 (<i>Z</i>)	6.90–7.37 (m)	3.15 (<i>Z</i>)
c	CCl_4	7.12–7.50 (m)	2.20 (<i>E</i>) 1.86 (<i>Z</i>)	3.12 (<i>E</i>) 3.36 (<i>Z</i>)
	C_6D_6	6.96–7.55 (m)	2.21 (<i>E</i>) 1.60 (<i>Z</i>)	3.08 (<i>E</i>) 3.40 (<i>Z</i>)
d	CCl_4	7.00–7.45 (m)	7.00–7.45 (m)	3.40 (<i>Z</i>)
	C_6D_6	6.83–7.63 (m)	6.83–7.63 (m)	3.40 (<i>Z</i>)
e	CDCl_3 ^{b)}	6.87–7.80 (m)	2.38 (<i>E</i>) 1.80 (<i>Z</i>)	6.87–7.80 (m)
	CDCl_3 + 20 Vol% C_6D_6 ^{c)}	6.83–7.68 (m)	2.30 (<i>E</i>) 1.65 (<i>Z</i>)	6.83–7.68 (m)
f	CDCl_3 ^{d)}	7.30–7.66 (m)	1.90 (<i>Z</i>)	CH_3 2.16 (<i>Z</i>) C_6H_3 6.96 (s, breit)

^{a)} Bei +37°C, sofern nicht anders vermerkt.

^{b)} Bei –24°C.

^{c)} Bei –27°C.

^{d)} Keine Signalaufspaltungen bei –66°C.

Auch die durch Lanthanidenkomplexe induzierten Pseudokontaktverschiebungen^{10,11)} lassen sich zur Konfigurationsermittlung heranziehen. Der Zusatz von $\text{Pr}(\text{DPM})_3$ und $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ zu Lösungen von **3** in Tetrachlorkohlenstoff führt zu starken Signalver-

⁸⁾ P. Laszlo, Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectr. **3**, 231 (1967).

⁹⁾ T. Saegusa, S. Kobayashi, K. Hirota, Y. Okumura und Y. Ito, Bull. Chem. Soc. Japan **41**, 1638 (1968).

¹⁰⁾ J. P. Bégué, Bull. Soc. Chim. France **5**, 2073 (1972).

¹¹⁾ R. v. Ammon und R. D. Fischer, Angew. Chem. **84**, 737 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 675 (1972).

schiebungen (besonders in der *Z*-Form), die der zugesetzten Menge an Verschiebungsreagenz proportional sind (Tab. 3).

Tab. 3. Signalverschiebungen (in ppm) bei **3c** und **d** nach Zusatz von 10 Mol-% Pr(DPM)₃ und Eu(DPM)₃ bei +37°C, Lösungsmittel CCl₄^{a)}

Nr.	Pr(DPM) ₃	Eu(DPM) ₃
3c	NCH ₃ 2.15 (<i>Z</i>); 0.07 (<i>E</i>)	NCH ₃ 0.96 (<i>Z</i>); 0.05 (<i>E</i>)
	SeCH ₃ 0.75 (<i>Z</i>); 0.04 (<i>E</i>)	SeCH ₃ 0.52 (<i>Z</i>); 0.03 (<i>E</i>)
	H _o (R ¹) 2.10 (<i>Z</i>)	H _o (R ¹) 1.18 (<i>Z</i>)
d	NCH ₃ 2.28 (<i>Z</i>)	NCH ₃ 0.59 (<i>Z</i>)
	H _o (R ¹) 2.34 (<i>Z</i>)	H _o (R ¹) 0.80 (<i>Z</i>)

^{a)} Unter Annahme eines raschen Ligandenaustausches auf dieses unterschiedliche Isomerenverhältnis umgerechnete LIS-Effekte.

Unter der Annahme, daß die Komplexierung wie bei **1**¹⁾, **2**²⁾ und Iminen¹²⁾ am Iminostickstoffatom erfolgt, lassen sich die NMR-Signale der Selenoimidsäureester den *E*- bzw. *Z*-Isomeren zuordnen. Auch die Zunahme des *Z*-Anteils bei der 2,6-Substitution im *N*-Phenylring bei **3f** gegenüber **3e** (Tab. 4) als Folge sterischer Wechselwirkungen der Reste R¹ und R³ in der *E*-Form stützt – ebenso wie der Vergleich der SeCH₃-Resonanzlagen (Tab. 2) – die getroffene Zuordnung. Die so ermittelten *E/Z*-Verhältnisse sind im Vergleich mit den Imidsäureestern und Thioimidsäureestern in Tab. 4 aufgeführt.

Tab. 4. *E/Z*-Verhältnisse der Selenoimidsäureester **3** im Vergleich zu **1** und **2**

Nr. 1, 2, 3	1 <i>E:Z</i> (%)	2 ²⁾ <i>E:Z</i> (%)	3 <i>E:Z</i> (%)
a ^{a)}	100:0 ¹⁾	75:25	28:72
b ^{a)}	69:31 ^{1,7)}	7:93	0:100
c ^{a)}	100:0 ¹⁵⁾	64:36	21:79
d ^{a)}	4:96 ¹⁴⁾	5:95	0:100
e ^{b)}	100:0 ¹⁴⁾	76:24	12:88
f ^{b)}	100:0 ¹⁴⁾	42:58	0:100

^{a)} Lösungsmittel CCl₄ bei +37°C.

^{b)} Lösungsmittel CDCl₃ bei –55°C (**1e**), –30°C (**2e**), –24°C (**3e**), –65°C (**1f**), –38°C (**2f**) und –66°C (**3f**).

Der Vergleich der Homologen **1** und **2** mit den Selenoimidsäureestern **3** liefert den erstaunlichen Befund, daß der *Z*-Anteil in dieser Reihe trotz zunehmender van-der-Waals-Radien von X (O 1.40; S 1.85; Se 2.00 Å) ansteigt. Bei Einführung eines aromatischen Restes R¹ wird die *E*-Konfiguration weiter destabilisiert. Als Ursache hierfür ist anzusehen, daß der *C*-Arylrest nur dann zur Mesomerie mit der C=N-Doppelbindung befähigt ist, wenn er in die Iminebene gedreht ist. In dieser Lage werden abstoßende Wechselwirkungen mit dem Rest R³ in der *E*-Form wirksam¹³⁾. Kürzlich konnte dieser Mesomeriebeitrag durch Messungen der freien Aktivierungsenthalpie der Inversion am Iminostickstoffatom bei *ortho*-substituierten Thioimidsäureestern direkt nachgewiesen

¹²⁾ A. de Saignac, A. Lattes und M. Bon, Org. Magn. Reson. **6**, 528 (1974).

¹³⁾ E. P. Kyba, Tetrahedron Lett. **1973**, 5117.

werden^{*)}. Während bei Imidsäure-methylestern die Kompensation der elektrischen Momente an der CN-Doppelbindung unter Einbeziehung des CH₃O-Substituenten als konfigurationsbestimmender Faktor angesehen wurde^{**},¹⁵⁾ und Wechselwirkungen dieser Art auch bei Thioimidsäureestern²⁾ eine Rolle spielen, sollte bei Selenoimidsäureestern wegen der größeren Bindungslänge der C-Se-Bindung der R²Se-Rest keine so dominierende Rolle mehr spielen. Daß polare, durch das Reaktionsfeld von Lösungsmitteln beeinflussbare Effekte auch bei **3** auftreten, zeigt der annähernd lineare Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten und den E_T -Werten¹⁶⁾ der verwendeten Lösungsmittel (Abb. 2). Als weitere Einflußgröße müssen darüber hinaus abstoßende Wechselwirkungen des freien Elektronenpaares am Iminostickstoffatom mit der Elektronenhülle des Selenatoms in Betracht gezogen werden. Interorbitaleffekte dieser Art sollten auch bei Imidsäureestern ausschlaggebend für die Lage des E/Z-Gleichgewichts und die Isomerisierungsbarrieren sein¹⁷⁾. Allerdings beruht dieses Konzept bei **1** auf einer fehlerhaften Konfigurationszuordnung¹⁾.

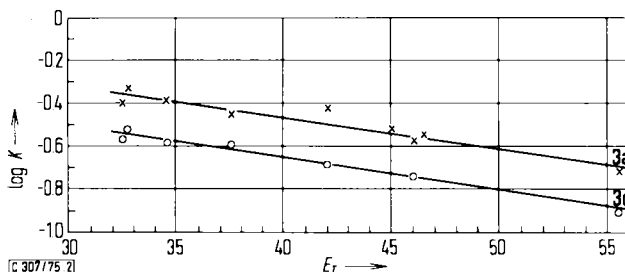


Abb. 2. Abhängigkeit des Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten von den E_T -Werten verschiedener Lösungsmittel (CCl₄, CS₂, C₆D₆, C₆H₅Cl, C₆H₅Br, C₆H₅NO₂, C₆H₅CN, [D₆]DMSO, CD₃CN, CD₃NO₂, CD₃OD) bei +37°C

Im Gegensatz zu den NMR-Spektren zeigen die IR-Spektren der Imidsäurederivate **1**, **2** und **3** im Bereich der CN-Valenzschwingung keinen systematischen Gang. Die Absorption der CN-Bande liegt bei Selenoimidsäureestern im Vergleich zu Imidsäureestern bei niedrigeren, gegenüber Thioimidsäureestern aber bei höheren Wellenzahlen (Tab. 5). Ähnliche Verhältnisse sind bei Thio- und Selenoestern beobachtet worden¹⁸⁾. Eine befriedigende Erklärung für die Größe der Kraftkonstanten dieser Schwingung kann bislang nicht gegeben werden.

^{*)} Die Einführung von *ortho*-Substituenten bei *N*-Isopropylthiobenzimid säure-methylestern verursacht eine Zunahme des *E*-Anteils und eine Erhöhung der Barriere der planaren Stickstoffinversion um ca. 7 kJ/mol¹⁴⁾.

^{**)} Weitere Literatur in l. c.¹⁾

¹⁴⁾ C. O. Meese, unveröffentl. Ergebnisse.

¹⁵⁾ O. Exner und O. Schindler, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1921 (1972).

¹⁶⁾ C. Reichardt, *Angew. Chem.* **77**, 30 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 29 (1965).

¹⁷⁾ R. M. Moriarty, C. L. Yeh, K. C. Ramey und P. W. Whitehurst, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 6360 (1970).

¹⁸⁾ M. Renson und C. Druquet, *Bull. Soc. Chim. Belges* **71**, 260 (1962).

Tab. 5. Lage der CN-Valenzschwingungen in den IR-Spektren der Verbindungen 1, 2 und 3 (cm^{-1})^{a)}

Nr. 1, 2, 3	1 ¹⁴⁾	2 ²⁾	3
a	1690	1632	1644
b	1699	1637	1661, 1656
c	1684	1626 ¹⁹⁾	1629
d	1669	1611	1622
e	1665 ²⁰⁾	1613 ¹⁹⁾	1628
f	1674	1621	1635

^{a)} Die Verbindungen 2e, 2f und 3f wurden als KBr-Preßlinge gemessen, alle anderen als Film.

Da die Verbindungen 3a, c und e in einem *E/Z*-Gleichgewicht vorliegen, waren durch d-NMR-Messungen Informationen über die freie Aktivierungsenthalpie der Isomerisierung zu erwarten. In der Tat verschmelzen die beobachteten Methylresonanzen beim Heizen reversibel. Nach den Kenntnissen des Isomerisierungsverhaltens von Thioimidsäureestern²⁾ und anderen Verbindungen mit einer CN-Doppelbindung^{21, 22)} dürfte diesen Koaleszenzerscheinungen der Mechanismus der planaren Stickstoffinversion zugrunde liegen. Die nach der Näherungsmethode von Gutowsky und Holm²³⁾ berechneten ΔG_c^\ddagger -Werte (Tab. 6) sind gegenüber den vergleichbaren Thioimidsäureestern²⁾ etwas erniedrigt. In Methanol als Lösungsmittel tritt wegen der Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrücken des Lösungsmittels zum Iminostickstoffatom eine geringfügige Erhöhung der Aktivierungsbarriere der Isomerisierung ein, die auch sonst bei Stickstoffinversionsprozessen gefunden wird^{2, 22)}.

Tab. 6. d-NMR-Messungen bei den Selenoimidsäureestern 3a, c und e^{a)}

Nr.	Lösungsmittel	beobachtetes Signal	$\Delta\nu$ (Hz)	T_c (°C)	ΔG_c^\ddagger (kJ/mol) ^{b)}
3a	1,2-Cl ₂ C ₆ H ₄	CCH ₃	13.5	+132	88.7
c	1,2-Cl ₂ C ₆ H ₄	SeCH ₃	27.5	+102	79.5
		NCH ₃	17.0	+97	79.9
	C ₆ H ₅ NO ₂	SeCH ₃	23.5	+99	79.5
		NCH ₃	15.5	+94	79.5
e	CDCl ₃	SeCH ₃	34.0	+6	58.2
	CD ₃ OD	SeCH ₃	35.0	+10	59.0

^{a)} Die Inversionsbarrieren (in kJ/mol) weisen bei den Thioimidsäureestern folgende Beträge auf: 2a: 90.4 (1,2-Dichlorbenzol); 2c: 81.1–84.5 (1,2-Dichlorbenzol); 2e: 59.4 (CDCl₃) und 62.8 (CD₃OD)²⁾.

^{b)} Fehler ≤ 0.8 kJ/mol.

¹⁹⁾ J. D. S. Goulden, J. Chem. Soc. 1953, 997.

²⁰⁾ J. Fabian, M. Legrand und P. Poirier, Bull. Soc. Chim. France 23 (5), 1499 (1956).

²¹⁾ H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 9, 219 (1970).

²²⁾ H. O. Kalinowski und H. Kessler, Topics in Stereochem. (Herausgeber N. C. Allinger und E. L. Eliel), Bd. 7, S. 295 ff., Wiley-Interscience, New York, London 1972.

²³⁾ H. S. Gutowsky und C. H. Holm, J. Chem. Phys. 25, 1228 (1956).

Die im Vergleich zu **2** etwas erniedrigten ΔG_c^\ddagger -Werte können zwei Ursachen haben:

a) Sterische Wechselwirkungen des R^2 -Se-Substituenten im Grundzustand-(Z) mit R^3 oder

b) Interorbitaleffekte der oben beschriebenen Art im Grundzustand-(E).

Eine Abstoßung der freien Elektronenpaare des Selenatoms mit dem Elektronenpaar am Iminostickstoff im Übergangszustand der Inversion sollte dagegen, falls diese Effekte überhaupt mit der Näherungsmethode dynamischer Messungen erfaßt werden können, zu einer Erhöhung der freien Aktivierungsenthalpie der Inversion am Iminostickstoff führen.

Wir danken den *Farbenfabriken Bayer AG* für die Überlassung von Rongalit C.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Leitz-Heiztischmikroskop. – NMR-Spektren: Geräte T-60 und NV-14 der Firma Varian, sofern nicht anders angegeben bei $+37^\circ\text{C}$; δ -Skala (ppm), TMS als innerer Standard. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 257.

N-Methylselenoacetimid säure-methylester (**3a**)

Methode A: In eine Lösung von 18 g (0.09 mol) *N*-Methylacetimid säure-3-nitrophenylester²⁴⁾ (**1g**) in 150 ml absol. Äther wird bei Raumtemp. im Stickstoffstrom trockenes Methanselenol (aus 23.5 g Dimethyldiselenid²⁵⁾ und 25 g (50%) H_3PO_2 bei $+80^\circ\text{C}$ ²⁶⁾ eingeleitet. Die gelbe Reaktionslösung wird eingengt und i. Vak. fraktioniert. Es werden 2 g (15%) einer farblosen, äußerst unangenehm riechenden Flüssigkeit erhalten, die sich an der Luft rasch gelb färbt; Sdp. 159°C , $n_D^{21} = 1.5431$.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{NSe}$ (150.1) Ber. C 32.01 H 6.04 N 9.33 Gef. C 31.91 H 6.03 N 8.85

Methode B: *N*-Methylselenoacetamid (**4**) (1.2 g Rohprodukt, durch Umsetzung von *N*-Methylacetamid mit P_2Se_5 in 2% Ausb. erhalten)²⁷⁾ wird in 30 ml absol. Äther gelöst und mit einem Überschuß Methyljodid versetzt. Nach 2 d werden die ausgefallenen farblosen Kristalle des *N*-Methylselenoacetimidiumsäure-methylester-jodids (1.5 g, 61%, Schmp. $114-116^\circ\text{C}$) unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, mit absol. Äther gewaschen und getrocknet. 1.2 g des Salzes werden unter Kühlung in einer gesättigten Natriumcarbonatlösung gelöst; nach dem Ausäthern und Trocknen der Ätherlösung mit Na_2SO_4 erhält man nach dem Einengen 0.6 g (93%) **3a**.

N-Methylselenoacetimid säure-phenylester (**3b**): Zu einer Suspension von 9.3 g (0.052 mol) Natrium-selenophenolat (aus Diphenyldiselenid^{28, 29)} und Natrium in flüssigem Ammoniak dargestellt)³⁰⁾ in 80 ml absol. Acetonitril wird eine Suspension von 9.6 g (0.052 mol) *N*-Methylacetimidiumsäure-phenylester-chlorid (aus *N*-Methylacetimid säure-phenylester (**1b**) und 1 Äquiv. HCl in absol. Äther gewonnen) in 40 ml Acetonitril zugesetzt und einige Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Filtrieren wird das Lösungsmittel abgezogen, mit absol. Äther aufgenommen

²⁴⁾ A. C. Satterthwait und W. P. Jencks, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 7045 (1974).

²⁵⁾ Dimethyldiselenid wurde nach M. L. Bird und F. Challenger, J. Chem. Soc. **144**, 570 (1942), aus Selen, Rongalit C und Dimethylsulfat hergestellt.

²⁶⁾ W. H. H. Günther, J. Org. Chem. **31**, 1202 (1966).

²⁷⁾ C. Collard-Charon und M. Renson, Bull. Soc. Chim. Belges **72**, 304 (1963).

²⁸⁾ D. G. Taster, Org. Synth. Coll. Vol. III, 771 (1955).

²⁹⁾ K. B. Sharpless und R. F. Lauer, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 2697 (1973).

³⁰⁾ G. E. Coates, J. Chem. Soc. **1953**, 2839.

Tab. 7. Daten der Verbindungen 3c-f

Nr.	Ausb. (%)	Sdp. °C/Torr	n_D (bei °C) Schmp. (°C)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
3c	42	83/1.5	1.6057 (25)	$C_9H_{11}NSe$ (212.1)	Ber. 50.95 5.22 6.60 Gef. 50.73 5.26 6.56
d	67	140-141/0.6	1.6429 (20)	$C_{14}H_{13}NSe$ (274.2)	Ber. 61.32 4.78 5.11 Gef. 61.52 4.85 5.10
e	53	132/3	1.6578 (25)	$C_{14}H_{13}NSe$ (274.2)	Ber. 61.32 4.78 5.11 Gef. 61.29 4.75 5.05
f	50	162/0.7	51.5-52	$C_{16}H_{17}NSe$ (302.3)	Ber. 63.58 5.62 4.64 Gef. 63.78 5.67 4.47

und erneut filtriert. Nach dem Einengen (15g Rohprodukt) wird über eine Vigreux-Kolonnen i. Vak. fraktioniert. Sdp. 77–78°C/0.3 Torr, Ausb. 4 g (37%), $n_D^{23} = 1.5969$, blaßgelbe Flüssigkeit, die sich am Licht und an der Luft rasch gelborange verfärbt.

$C_9H_{11}NSe$ (212.1) Ber. C 50.95 H 5.22 N 6.60 Gef. C 51.14 H 5.38 N 6.58

Methode C. Allgemeine Vorschrift: Zu einer Suspension von Natrium-selenophenolat bzw. Natrium-methanselenolat³⁰⁾ in absol. Äther wird unter Rühren und Stickstoffatmosphäre bei 0°C die äther. Lösung eines Äquiv. *N*-Methylbenzimidchlorid³¹⁾, *N*-Phenylbenzimidchlorid³²⁾ bzw. *N*-(2,6-Dimethylphenyl)benzimidchlorid (aus *N*-(2,6-Dimethylphenyl)benzamid und PCl_5 dargestellt, Sdp. 144°C/1 Torr) getropft. Es wird 1–2 h unter Rückfluß erhitzt, nach dem Abkühlen filtriert, eingeengt und i. Vak. fraktioniert.

Der Ester **3d** muß zur Entfernung restlichen Diphenyldiselenids in absol. Äther mit trockenem HCl in das Hydrochlorid übergeführt werden, woraus nach der Umsetzung mit Triäthylamin die reine Base freigesetzt werden kann. Die Daten der nach Methode C dargestellten Verbindungen sind in Tab. 7 zusammengefaßt.

³¹⁾ J. v. Braun und W. Pinkernelle, Ber. Deut. Chem. Ges. 67, 1218 (1934).

³²⁾ J. v. Braun, Ber. Deut. Chem. Ges. 37, 2812 (1904).