

Cycloadditionsreaktionen von Heterocumulenen, XXIV¹⁾**Selenazol-Derivate aus Carbondiselenid und 3-(Dimethylamino)-2H-azirinen**

Ernst Schaumann ^{*a}, Hildegard Nimmegern ^{2)a}, Gunadi Adiwidjaja ^b
und Lars Carlsen ^c

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

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg ^b,
Grindelallee 48, D-2000 Hamburg 13, und

Chemistry Department, Risø National Laboratory ^c,
DK-4000 Roskilde, Dänemark

Eingegangen am 23. November 1981

Aus Carbondiselenid (**1**) und den 2-Phenyl-substituierten Azirinen **2a, b** entstehen unter 1,2-Bindungsspaltung die 3-Selenazoline **5**. Beim 2,2-Dimethylazirine **2c** bewirkt **1** 1,3-Ringöffnung zum zwitterionischen Selenazolium **8A**, das in Lösung ausschließlich als Isoselenocyanat **8B** vorliegt. Reaktionen von **8** sind sowohl aus der Form **A** wie aus **B** möglich. Das 2-monosubstituierte Azirine **2d** gibt mit **1** das 2,2'-Biselenazol **23** und das 1-Selenomesoxalsäure-diamid **24**. Die Konstitution **23** ergibt sich aus einer Röntgenstrukturanalyse.

Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, XXIV¹⁾**Selenazole Derivatives from Carbon Diselenide and 3-(Dimethylamino)-2H-azirines**

3-Selenazolines **5** result from the reaction of carbon diselenide (**1**) with 2-phenyl-substituted azirines **2a, b** via 1,2-cleavage. In the 2,2-dimethylazirine **2c** **1** induces 1,3-ring-opening to give the zwitterionic selenazolium **8A** which in solution exists exclusively as isoselenocyanate **8B**. Reactions of **8** are possible from form **A** as well as from **B**. The 2-monosubstituted azirine **2d** reacts with **1** to give the 2,2'-biselenazole **23** and the 1-selenomesoxaldiamide **24**. The constitution **23** was derived from an X-ray structural analysis.

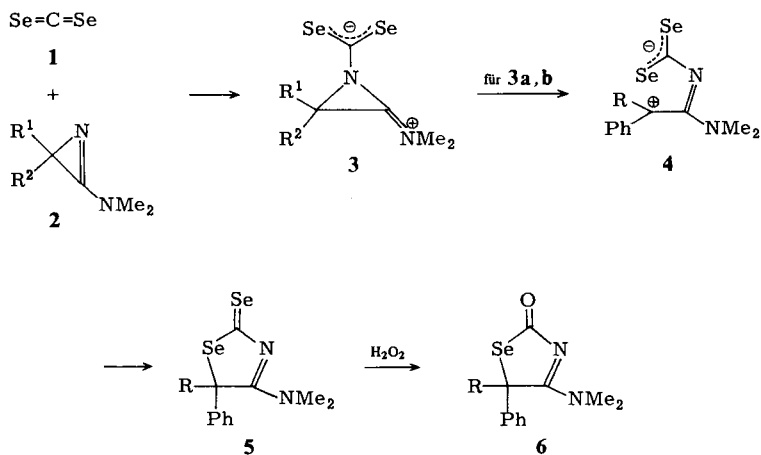
Organoselen-Verbindungen beanspruchen als Reagenzien³⁾ sowie wegen ihrer Rolle in der Biochemie⁴⁾ zunehmendes Interesse. Die Umsetzung von Carbondiselenid (**1**) mit Aminoazirinen **2** sollte einen einfachen Zugang zu auf anderem Wege nur schwer zugänglichen Selen-Stickstoff-Verbindungen eröffnen, wenn sie analog oder ähnlich der gut untersuchten⁵⁻⁸⁾ Reaktion von Carbondisulfid mit **2** abläuft. Unterschiedliche Produkte sind danach für 2-Phenyl-, 2,2-Dimethyl- oder 2-Carbamoyl-Substitution von **2** zu erwarten.

Umsetzungen mit den 2-Phenylazirinen 2a, b

Carbondiselenid (**1**) reagiert mit den Azirinen **2a, b** in hoher Ausbeute zu den 3-Selenazolinen **5a, b**, einem noch wenig bekannten Typ von Selen-Heterocyclen^{9,10)}.

Offenbar tritt im Primärdipol **3** Öffnung der ursprünglichen 1,2-Bindung des Azirins ein und ergibt über den 1,5-Dipol **4** die Produkte **5**.

Damit reagiert **1** sehr viel selektiver als Carbondisulfid, das bei **2a,b** auch 1,3-Bindungsspaltung bewirkt⁷⁾. Zudem findet im Schwefel-Analogon von **4** auch Protonenübertragung aus R auf den Anionenteil statt, die schließlich zu 1,3-Thiazin-2-thionen führt⁷⁾. Dieser Reaktionsweg wird bei **4** wahrscheinlich dadurch verhindert, daß das Selenolat- weniger basisch als das Thiolat-Anion ist³⁾.



2,3	a	b	c	d
R ¹	Me	Et	Me	CONMe ₂
R ²	Ph	Ph	Me	H

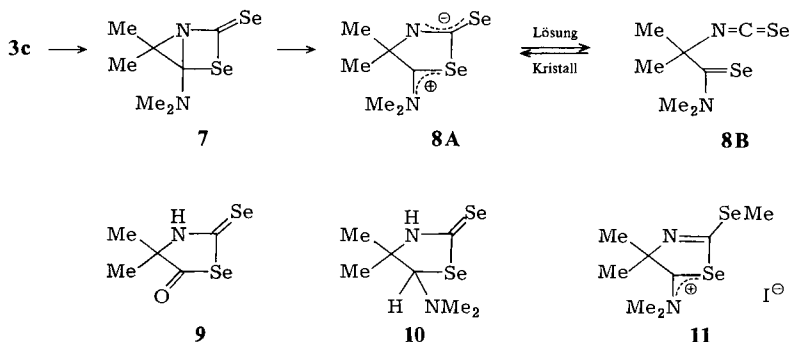
4-6a: R = Me

4-6b: R = Et

Oxidative Entselenierung von **5** führt in glatter Reaktion zu den Selenazolinonen **6**.

Umsetzungen mit dem 2,2-Dimethylazirin **2c**

Aus der Reaktion von **1** mit **2c** resultiert als Hauptprodukt ein 1:1-Addukt. Die Verbindung weist im Kristall und in Lösung offensichtlich eine verschiedene Konstitution auf. So zeigt das am KBr-Preßling vermessene IR-Spektrum Banden bei 1595 und 1545 cm⁻¹, die sich den partiellen CN-Doppelbindungen im Kation- und im Anionenteil von **8A** zuordnen lassen. Im IR-Spektrum einer Chloroform- oder Dichlormethan-Lösung sticht dagegen eine neue starke Bande bei 2080 cm⁻¹ hervor, während die Absorptionen bei 1595 und 1545 cm⁻¹ fehlen. Da für Isoselenocyanate Bandenlagen von 2000–2200 cm⁻¹ angegeben werden¹¹⁾, liegt gelöstes **8** offenbar in der Form **B** vor. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt nur einen Satz von Signalen, der aufgrund der IR-Befunde **8B** zugeordnet werden muß. Eindampfen einer Lösung von **8B** führt zu **8A**; die Umwandlung ist also reversibel. Ein analoges Gleichgewicht zwischen einer zwitterionischen und einer ungeladenen, acyclischen Form zeigt das 1:1-Addukt aus Carbondisulfid und **2c**^{5,6)}.



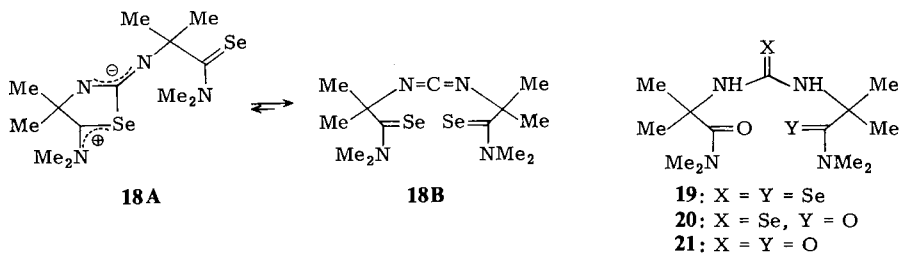
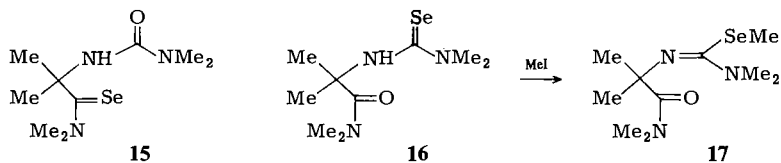
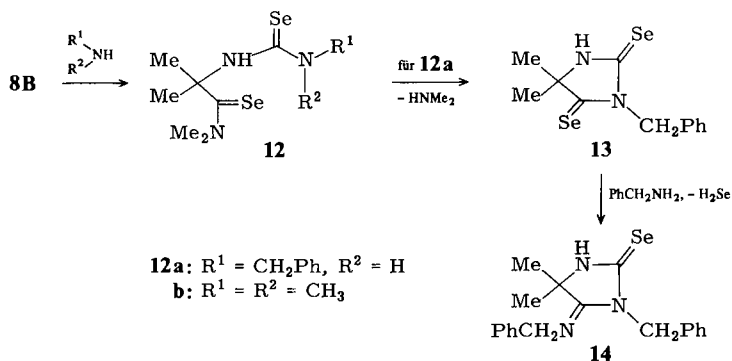
Gelöstes **8** kann sowohl aus der Form **A** wie aus **B** reagieren. Als für die Dipol-Form **8A** typische Reaktionen lassen sich die leicht eintretende Hydrolyse, die Reduktion mit Natrium-tetrahydroborat und die Methylierung zu **9**, **10** bzw. **11** ansehen.

Amine sollten die Heteroallen-Form **8B** angreifen. Die als Primäraddukte zu erwartenden Selenocarbamoyl-substituierten Selenoharnstoffe **12** ließen sich jedoch in keinem Fall isolieren. In der Reaktion von **8** mit Benzylamin wird in situ Dimethylamin zum Diselenohydantoin **13** eliminiert. Partiiell reagiert **13** weiter zur Imino-Verbindung **14**; Angriff des zweiten Benzylamin-Moleküls am Selenoamid-Kohlenstoff C-4 und nicht am C-2 der Selenoharnstoff-Gruppierung wird dabei durch Vergleich der spektroskopischen Daten (Tab. 3) mit denen der analogen Schwefel-Verbindung nahegelegt⁸⁾.

Aus der Umsetzung von **8** mit Dimethylamin ließ sich auch bei vorsichtigem Arbeiten nur ein partiell entseleniertes Derivat von **12b** isolieren, für das die Konstitutionen eines Selenoamids **15** und eines Selenoharnstoffs **16** zu diskutieren sind. Einen ersten Hinweis, daß **16** bevorzugt werden muß, liefert das UV-Spektrum mit einer Bande bei 273 nm, also mit der gegenüber Selenoharnstoff¹²⁾ aufgrund der Substituenten zu erwartenden bathochromen Verschiebung des $n-\pi^*$ -Überganges. Aufschlußreich sind die temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren, aus denen sich freie Aktivierungsenthalpien der behinderten Rotation von 57.7 kJ/mol für die Hochfeld- und von 45.1 kJ/mol für die Tieffeld-Dimethylamino-Gruppe ermitteln lassen. In Einklang mit der Konstitution **16** liegt der erstgenannte Wert in der Größenordnung der für Dimethylmalonsäure-dimethylamide bestimmten Rotationsbehinderung¹³⁾, und der der Dimethylamino-Gruppe des Selenoharnstoffteils zuzuordnende letztgenannte Wert entspricht dem des 1,1-Dimethyl-3-phenyl-2-thioharnstoffs¹⁴⁾. Einen chemischen Beleg für die Konstitution **16** gibt die Methylierung. Denn hier entsteht der Isoselenoharnstoff **17**, wie aus dem ¹H-NMR-Signal bei $\delta = 2.10$ folgt. Ausgehend von **15** würde eine *O*- oder *N*-Methyl-Verbindung mit einer Resonanz bei merklich tieferem Feld resultieren.

Als Nebenprodukt der Umsetzung von **1** mit **2c** wird das Carbodiimid **18B** isoliert. Es entsteht offenbar durch Cycloaddition von unumgesetztem Azirin **2c** an das Isosele-nocyanat **8B** und eine zu **7** \rightarrow **8** analoge Cycloreversion. Entsprechend läßt sich **18B** auch gezielt aus **2c** und **8** synthetisieren.

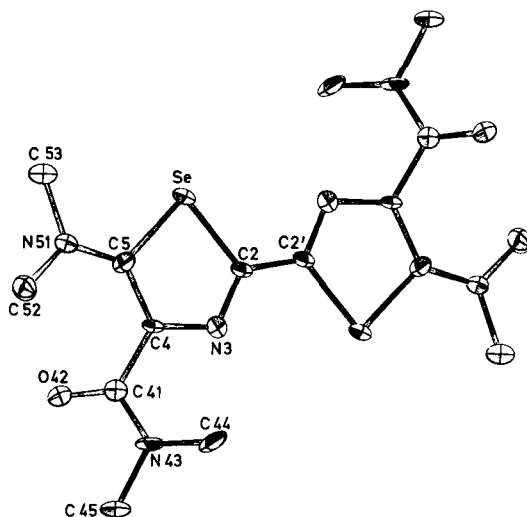
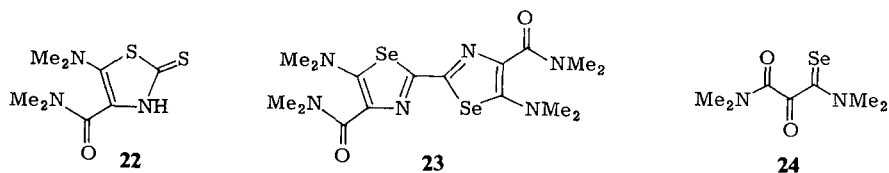
Aus der Hydrolyse von **18B** resultiert eine symmetrische Monoselen-Verbindung, die als Selenoharnstoff **20** formuliert werden muß. Danach ist **19** Primärprodukt der Hy-



drolyse, an die sich wie bei $\mathbf{12b} \rightarrow \mathbf{16}$ Entselenierung des Selenoamidteils anschließt. Die Bildung von $\mathbf{19}$ ist verständlich, wenn $\mathbf{18B}$ analog zu $\mathbf{8}$ im Gleichgewicht mit der – besonders hydrolyseempfindlichen – zwitterionischen Form $\mathbf{18A}$ vorliegt. Hier liegt eine Parallele zum Verhalten von α -Thiocarbamoylcarbodiimiden, die zu Thioharnstoffen hydrolysieren¹⁵⁾. Säurekatalysierte Hydrolyse von $\mathbf{20}$ gibt den Harnstoff $\mathbf{21}$.

Umsetzungen mit dem 2-monosubstituierten Azirin $\mathbf{2d}$

Carbondisulfid setzt sich mit $\mathbf{2d}$ zu einem 1:1-Addukt um, für das die Konstitution $\mathbf{22}$ wahrscheinlich ist¹⁶⁾. Das Heteroallen $\mathbf{1}$ gibt mit $\mathbf{2d}$ ein komplexes Gemisch, in dem das Selen-Analogon von $\mathbf{22}$ nicht nachweisbar ist. Mit der relativ größten Ausbeute entsteht eine Verbindung, für die die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) die Konstitution eines 2,2'-Biselenazols $\mathbf{23}$ belegt.

Abb. 1. Räumliche Anordnung der Schwingungsellipsoide von **23** mit Numerierung der AtomeTab. 1. Bindungslängen und -winkel (mit Standardabweichungen) für die Nicht-Wasserstoffatome von **23** (die Numerierung der Atome entspricht der in Abb. 1)

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [Grad]	
Se – C2	187 (1)	C2 – Se – C5	84 (1)
Se – C5	188 (1)	C2 – N3 – C4	114 (1)
O42 – C41	124 (1)	C41 – N43 – C44	126 (1)
N3 – C2	128 (1)	C41 – N43 – C45	118 (1)
N3 – C4	139 (1)	C44 – N43 – C45	116 (1)
N43 – C41	134 (1)	C5 – N51 – C52	123 (1)
N43 – C44	147 (2)	C5 – N51 – C53	121 (1)
N43 – C45	147 (1)	C52 – N51 – C53	116 (1)
N51 – C5	137 (1)	Se – C2 – C2'	121 (1)
N51 – C52	144 (2)	Se – C2 – N3	116 (1)
N51 – C53	142 (2)	C2' – C2 – N3	123 (1)
C2 – C2'	144 (2)	C5 – C4 – C41	126 (1)
C4 – C5	137 (1)	C5 – C4 – N3	116 (1)
C4 – C41	149 (1)	C41 – C4 – N3	117 (1)
		Se – C5 – C4	111 (1)
		Se – C5 – N51	118 (1)
		C4 – C5 – N51	131 (1)
		C4 – C41 – O42	120 (1)
		C4 – C41 – N43	118 (1)
		O42 – C41 – N43	121 (1)

Das Molekül **23** besteht aus zwei identischen Hälften, die über ein Inversionszentrum verbunden sind. Der Selenazol-Ring ist völlig planar; die 5-Dimethylamino-Gruppe ist mit 15° geringfügig, der 4-Carbamoyl-Rest mit 45° deutlich aus dieser Ebene abgewinkelt. Die Bindungslängen im C2 – Se – C5 – C4-Teil stimmen weitgehend mit denen des entsprechenden Fragments in der Selenophen-2-carbonsäure überein¹⁷⁾ (Tab. 1). Andererseits weichen die Abstände zwischen C2, N3, C4 und C5 nicht signifikant von denen in Thiazolen ab¹⁸⁾.

Als weiteres Produkt der Umsetzung von **1** mit **2d** ließ sich das Mesoxalsäurederivat **24** identifizieren. Das gegenüber **2a – c** ganz andere Verhalten von **2d** gegenüber **1** dürfte grundsätzlich auf das mobile 2-H zurückzuführen sein; im Gegensatz zur Reaktion mit Carbondisulfid sind die selenhaltigen Primärprodukte aber offenbar labil, so daß in mechanistisch nicht geklärten Folgereaktionen Verbindungen wie **23** und **24** entstehen.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Leitz-Heizmikroskop, nicht korrigiert. – IR-Spektren: Spektrophotometer 257 und 297 der Firma Perkin-Elmer. – UV-Spektren: Gerät 200 der Firmen Perkin-Elmer/Hitachi. – ¹H-NMR-Spektren: Geräte T 60, EM 360 und NV 14 der Firma Varian (TMS innerer Standard). – ¹³C-NMR-Spektren: Gerät WP 60 und WH 270 der Firma Bruker (TMS innerer Standard). – Massenspektren: Varian MAT CH 7. – Schichtchromatographie (PSC) an Kieselgel 60 PF₂₅₄ (Merck).

Carbondiselenid (**1**) wurde nach einer Vorschrift von *Henriksen* und *Kristiansen* erhalten¹⁹⁾. Die Azirine **2a – c** wurden nach Lit.²⁰⁾, **2d** nach Lit.²¹⁾ hergestellt.

Umsetzung von 1 mit 2a, b: Zu 4.0 mmol **2a** oder **b** in 10 ml absol. Ether wurden bei 0°C unter Rühren 0.20 ml (3.2 mmol) **1** getropft. Das Reaktionsgemisch wurde bis zum Erreichen der Raumtemp. gerührt und dann 1 Woche stehengelassen. Die Produkte **5a** bzw. **b** fielen als orangefarbene Nadeln aus, die aus Aceton/Petrolether umkristallisiert wurden (Tab. 2, 3).

Oxidative Entselenieung von 5a, b: 0.5 mmol **5a** bzw. **b** wurden in 3 ml Eisessig suspendiert und unter Rühren bei Raumtemp. 3 ml einer gesättigten Natriumacetatlösung sowie 0.1 ml (ca. 1 mmol) Perhydrol zugetropft. Die Reaktion war nach DC-Kontrolle innerhalb von 5 min beendet. Zur Aufarbeitung wurde verdünnt und mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Anschließend wurde mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Aus dem erhaltenen Öl schied sich nach einigen Tagen schwach rosa gefärbte Kristalle ab, die aus Chloroform/Petrolether umkristallisiert wurden (Tab. 2, 3).

Umsetzung von 1 mit 2c: Zu 890 mg (8.0 mmol) **2c** in 10 ml absol. Ether wurden unter Rühren bei 0°C 0.45 ml (7.0 mmol) **1** getropft. Nach 3 h bei 0°C wurde noch 24 h bei Raumtemp. gerührt. Der Dipol **8A** schied sich als ockerfarbendes Kristallpulver ab und war nach Waschen mit Ether analysenrein (Tab. 2, 3). Aus der eingeengten Mutterlauge kristallisierten nach 14 d bei –20°C klare gelbe Kristalle von **18B**. Ausb. 3%.

Tab. 2. Ausbeuten, physikalische Daten und Elementaranalysen der neu dargestellten Verbindungen

Nr.	Name	Ausb. (%)	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
					C	H	N
5a	4-(Dimethylamino)-5-methyl-5-phenyl-3-selenazolin-2-selon	94	176 (Zers.)	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ Se ₂ (344.2)	Ber. 41.88 Gef. 41.89	4.10 4.06	8.14 8.06
5b	4-(Dimethylamino)-5-ethyl-5-phenyl-3-selenazolin-2-selon	94	165 (Zers.)	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ Se ₂ (358.2)	Ber. 43.59 Gef. 43.66	4.50 4.43	7.83 7.79
6a	4-(Dimethylamino)-5-methyl-5-phenyl-3-selenazolin-2-on	93	111	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ OSe (281.2)	Ber. 51.25 Gef. 51.35	5.02 5.04	9.96 9.84
6b	4-(Dimethylamino)-5-ethyl-5-phenyl-3-selenazolin-2-on	81	155	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ OSe (295.3)	Ber. 52.89 Gef. 52.46	5.46 5.44	9.49 9.45
8A	5-(Dimethylimino)-4,4-dimethyl-2-selenazolin-2-selenolat	67	126 (Zers.)	C ₇ H ₁₂ N ₂ Se ₂ (282.1)	Ber. 29.80 Gef. 29.47	4.29 4.38	9.93 9.73
9	4,4-Dimethyl-2-selenoxo-5-selenazolidinon	70	128	C ₅ H ₇ NOSe ₂ (255.0)	Ber. 23.55 Gef. 23.77	2.77 2.76	5.49 5.58
10	5-(Dimethylamino)-4,4-dimethyl-2-selenazolidinselon	87	118	C ₇ H ₁₄ N ₂ Se ₂ (284.1)	Ber. 29.59 Gef. 29.52	4.97 4.75	9.86 9.37
11	5-Dimethylimino-4,4-dimethyl-2-(methylseleno)-2-selenazolin-iodid	50	175 (Zers.)	C ₅ H ₁₄ IN ₂ Se ₂ (424.1)	Ber. ^{a)} 22.66 Gef. 22.66	3.57 3.53	6.61 6.51
13	3-Benzyl-5,5-dimethyl-diselenohydantoin	46	133	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ Se ₂ (344.2)	Ber. 41.88 Gef. 41.88	4.10 4.03	8.14 8.01
14	1-Benzyl-5-(benzylimino)-4,4-dimethyl-2-imidazolidinselon	7	127	C ₁₉ H ₂₁ N ₃ Se (370.4)	Ber. 61.62 Gef. 61.72	5.71 5.73	11.35 11.14
16	N,N,2,2,5,5-Hexamethyl-4-selenohydantoinsäureamid	38	161	C ₉ H ₁₉ N ₃ OSe (264.2)	Ber. ^{b)} 40.91 Gef. 40.99	7.25 7.59	15.90 15.88
17	3-[1-(Dimethylcarbamoyl)-1-methyl-ethyl]-1,1,2-trimethylisosenoharnstoff	50	Öl	C ₁₀ H ₂₁ N ₃ OSe (278.2)	Ber. 43.13 Gef. 42.96	7.55 7.47	15.10 15.01
18B	Bis[1-(dimethylselenocarbamoyl)-1-methyl-ethyl]carbodiimid	38	126 (Zers.)	C ₁₃ H ₂₄ N ₄ Se ₂ (394.3)	Ber. 39.60 Gef. 39.79	6.14 6.21	14.21 14.10
20	1,3-Bis[1-(dimethylcarbamoyl)-1-methyl-ethyl]selenoharnstoff	80	160 (Zers.)	C ₁₃ H ₂₆ N ₄ OSe (349.3)	Ber. 44.69 Gef. 44.17	7.50 7.66	16.04 15.75
21	1,3-Bis[1-(dimethylcarbamoyl)-1-methyl-ethyl]harnstoff	40	234	C ₁₃ H ₂₆ N ₄ O ₃ (286.4)	Ber. 54.52 Gef. 54.54	9.15 9.03	19.56 19.76
23	5,5'-Bis(dimethylamino)-N,N,N',N'-tetramethyl-[2,2'-biselenazol]-4,4'-dicarboxamid	15	264 (Zers.)	C ₁₆ H ₂₄ N ₆ O ₂ Se ₂ (490.3) Molmasse 488 (dampfdruckosmetr. in CHCl ₃)	Ber. ^{c)} 39.19 Gef. 39.26	4.93 5.05	17.14 17.29
24	N,N,N',N'-Tetramethyl-1-selenomesoxal-diamid	1	93	C ₇ H ₁₂ N ₂ O ₂ Se (235.2)	Ber. 35.76 Gef. 35.90	5.14 5.03	11.91 11.39

^{a)} Ber. I 29.93, gef. I 29.81. — ^{b)} Ber. Se 29.88, gef. Se 29.72. — ^{c)} Ber. Se 32.21, gef. Se 32.55.

Tab. 3. Charakteristische IR-Banden (cm^{-1} ; in KBr, wenn nicht anders angegeben) sowie UV- $[\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon)]$, $^1\text{H-NMR}$ - (in CDCl_3 ; δ -Werte; Kopplungskonstanten in Hz; nicht näher bezeichnete Signale sind Singulett), $^{13}\text{C-NMR}$ - (in CDCl_3 ; δ -Werte; Angaben für protonenentkoppelte Spektren) und massenspektrometrische Daten (70 eV)

5a:	IR: 1580 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$: 2.50 (3H, 5- CH_3), 2.75, 3.17 (je 3H, NCH_3), 7.4 (5H, Ar-H).
5b:	IR: 1580 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$: 1.20 (t, $J = 7$; 3H, Et- CH_3), 2.55 (q, $J = 7$; 2H, Et- CH_2), 2.70, 3.45 (je 3H, NCH_3), 7.33 (5H, Ar-H).
6a:	IR: 1690 (C=O), 1560 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$: 2.43 (3H, 5- CH_3), 2.77, 3.33 (je 3H, NCH_3), 7.30 (5H, Ar-H).
6b:	IR: 1675 (C=O), 1555 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$: 1.23 (t, $J = 7$; 3H, Et- CH_3), 2.61 (q, $J = 7$; 2H, Et- CH_2), 2.73, 3.33 (je 3H, NCH_3), 7.33 (5H, Ar-H). – MS: 296 (56%, M^+).
8:	IR: 1595 (C=N $^+$), 1545 (C=N), keine Bande im Heterocumulenen-Bereich. – IR (CHCl_3 oder CH_2Cl_2): 2080 (N=C=Se), keine Bande bei 1595 oder 1545. – $^1\text{H-NMR}$: 1.95 (6H, CCH_3), 3.55 (6H, NCH_3).
9:	IR: 3080 (NH), 1740 (C=O), 1505 (Selenoamid-B 22). – $^1\text{H-NMR}$: 1.57 (6H, 4- CH_3).
10:	IR: 3030 (NH), 1050 (C=Se). – $^1\text{H-NMR}$: 1.57 (6H, 4- CH_3), 2.27 (6H, NCH_3), 5.07 (1H, 5-H).
11:	IR: 1640 (C=N $^+$), 1600 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): 1.70 (6H, 4- CH_3), 2.50 (3H, SeCH_3), 3.53, 3.70 (je 3H, NCH_3).
13:	IR: 3150 (NH), 1515 (Selenoamid-B 22), 1160 (C=Se). – $^1\text{H-NMR}$: 1.57 (6H, 5- CH_3), 5.73 (2H, CH_2), 7.30–7.66 (m; 5H, Ar-H), 9.36 (b; 1H, NH).
14:	IR: 3195 (NH), 1715 (C=N), 1500 (Selenoamid-B 22). – $^1\text{H-NMR}$: 1.60 (6H, 4- CH_3), 4.80 (2H, CH_2), 5.23 (2H, CH_2), 7.1–7.6 (m; 10H, Ar-H). – MS: 371 (2%, M^+), 291 (18%, M – Se), 200 (15%, M – Se – CH_2Ph), 91 (100%, C_7H_7).
16:	IR: 3300 (NH), 1620 (C=O), 1545 (Selenoamid-B 22), 1120 (C=Se). – UV (Ethanol): 273 (3.66), ca. 213 (4.06, Endabsorption). – $^1\text{H-NMR}$: 1.83 (6H, CCH_3), 3.03 (6H, CONMe_2 , $T_c = -10.5^\circ\text{C}$, $\Delta\nu = 8.5$ Hz, $\Delta G^\ddagger = 57.7$ kJ/mol), 3.33 (6H, CSeNMe_2 , $T_c = -59^\circ\text{C}$, $\Delta\nu = 20.5$ Hz, $\Delta G^\ddagger = 45.1$ kJ/mol), 7.1 (b; 1H, NH). – $^{13}\text{C-NMR}$: 177.2, 173.5 (C=O, C=Se), 60.5 (CCH_3), 41.7, 37.9 (NCH_3), 25.6 (CCH_3). – MS: 265 (16%, M^+), 220 (8%, M – HNMe_2), 192 (45%, 220 – CO), 136 (47%, CSeNMe_2), 72 (76%, CONMe_2), 44 (100%, NMe_2).
17:	IR (Film): 1635 (C=O), 1600 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$: 1.43 (6H, CCH_3), 2.10 (3H, SeCH_3), 2.93 (6H, NCH_3).
18B:	IR: 2100 (N=C=N), 1510 (Selenoamid-B 22), 1160 (C=Se). – IR (CHCl_3): 2130 (N=C=N), 1135 (C=Se). – $^{13}\text{C-NMR}$: 209.0 (C=Se), 137.2 (N=C=N).
20:	IR: 3290 (NH), 1645 (C=O), 1610, 1580, 1540 (Selenoamid-B 22), 1115 (C=Se). – UV (CH_3OH): 280 (3.6), 218 (4.2). – $^1\text{H-NMR}$: 1.66 (12H, 2 CMe_2), 3.07 (12H, 2 NMe_2), 7.5–7.7 (b; 2H, NH).
21:	IR: 3350, 3270 (NH), 1660, 1640, 1620, 1550, 1390, 1360. – $^1\text{H-NMR}$: 1.50 (12H, 2 CMe_2), 3.03 (12H, 2 NMe_2), 7.4–7.7 (b; 2H, NH). – MS: kein M^+ , 242 (2%, M – NMe_2), 214 (4%, M – CONMe_2), 72 (52%, CONMe_2), 58 (100%), 44 (34%, NMe_2).
23:	IR: 1620 (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: 2.90 (12H, 5- NMe_2), 3.10 (12H, CONMe_2). – $^{13}\text{C-NMR}$: 166.3 (C-2), 163.4 (C=O), 151.7 (C-4), 128.7 (C-5), 46.6 (5- NMe_2), 38.9, 35.3 (Amid- NMe_2). – MS: 490 (51%, M^+), 136 (14%), 72 (97%, CONMe_2), 58 (100%), 44 (25%, NMe_2).
24:	IR: 1675, 1650 (C=O), 1565 (Selenoamid-B 22), 1080 (C=Se). – $^1\text{H-NMR}$: 3.00, 3.26, 3.40, 3.50 (je 3H, NCH_3). – MS: 236 (51%, M^+), 136 (87%, CSeNMe_2), 121 (30%).

Hydrolyse von 8: 100 mg (0.35 mmol) **8** wurden bei Raumtemp. mit 2 ml 2 N HCl versetzt. Die Reaktion erfolgte spontan unter Gelbfärbung der Lösung und Abscheidung von elementarem Selen. Der Ansatz wurde mit Dichlormethan extrahiert und durch PSC (Essigester/Petrolether/Dichlormethan 3:1:1) aufgetrennt und so **9** in Form orangefarbener, analysenreiner Kristalle isoliert (Tab. 2, 3).

Reduktion von 8 mit Natrium-tetrahydroborat: 260 mg (0.93 mmol) **8** wurden bei Raumtemp. zu einer Suspension von 40 mg (1.0 mmol) NaBH_4 in 10 ml 2-Propanol gegeben. Nach 1 h wurde die Lösung mit 10 ml Wasser versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Durch PSC (Essigester/Petrolether/Dichlormethan 3 : 1 : 1) des Extrakts ließen sich gelbe Kristalle von **10** isolieren, die aus Ether/Petrolether umkristallisiert wurden (Tab. 2, 3).

Methylierung von 8 zu 11: 564 mg (2.0 mmol) **8** wurden in 10 ml absol. Acetonitril suspendiert und bei -40°C unter Rühren mit 685 mg (5.0 mmol) Methyljodid versetzt. Nach 24 h ließ man auf Raumtemp. erwärmen. Aus dem trüben Reaktionsgemisch schied sich ein Niederschlag ab, der nach Umkristallisieren aus Acetonitril zu orangefarbenen Kristallen von **11** führte (Tab. 2, 3).

Umsetzung von 8 mit Benzylamin: 564 mg (2.0 mmol) **8** wurden in 20 ml absol. Dichlormethan suspendiert und unter Rühren bei Raumtemp. 260 mg (2.4 mmol) Benzylamin zugetropft. Nach 1 h war eine klare Lösung entstanden, die über PSC (Essigester/Petrolether 1 : 3) zu **13** und **14** führte. Umkristallisation aus Ether/Petrolether (Tab. 2, 3).

Umsetzung von 8 mit Dimethylamin: Bei -50°C wurden unter Schutzgas zu 4 ml über KOH getrocknetem Dimethylamin unter Rühren eine Suspension von 846 mg (3.0 mmol) **8** in 20 ml absol. Toluol gegeben. Beim Erwärmen auf Raumtemp. färbte sich die Lösung durch ausfallendes Selen dunkel. Nach 24 h bei Raumtemp. wurde filtriert, das Lösungsmittel abgedampft und ein gelbes Öl erhalten, das nach 2 d bei -20°C kristallisierte. Umkristallisation von **16** aus Dichlormethan/Hexan (Tab. 2, 3).

Methylierung von 16: 158 mg (0.6 mmol) **16** wurden mit 700 mg Kaliumcarbonat in 5 ml Aceton suspendiert und bei Raumtemp. 0.5 g (3.5 mmol) Methyljodid zugetropft. Nach 24 h wurden 2 ml Wasser zugegeben und mit Dichlormethan extrahiert. **17** fiel als gelbliches Öl an (Tab. 2, 3).

Gezielte Synthese von 18B aus 2c und 8: 282 mg (1.0 mmol) **8** wurden in 10 ml absol. Aceton suspendiert und bei Raumtemp. mit 225 mg (2.0 mmol) **2c** versetzt. Nach 2 d wurde filtriert, das Lösungsmittel abgedampft und der feste Rückstand aus Ether/Petrolether umkristallisiert. Die klaren gelben Kristalle von **18B** hydrolysieren an der Luft sehr leicht (Tab. 2, 3).

Hydrolyse von 18B zu 20: 100 mg (0.25 mmol) **18B** wurden mit 10 ml Wasser 3 h intensiv gerührt. Durch Extraktion mit Dichlormethan konnte **20** erhalten werden. Umkristallisation erfolgte aus Dichlormethan/Hexan (Tab. 2, 3).

Saure Hydrolyse von 20 zu 21: 70 mg (0.2 mmol) **20** wurden mit 1 ml verd. Salzsäure 2 h stehen gelassen. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit einer konz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung alkalisch gemacht und mit Dichlormethan extrahiert. Einengen der organischen Phase führte zu farblosen Kristallen von **21**, die aus Ethanol/Wasser umkristallisiert wurden (Tab. 2, 3).

Umsetzung von 1 mit 2d: Zu 680 mg (4.4 mmol) **2d** in 2 ml absol. Dichlormethan wurden bei 0°C unter Rühren 0.25 ml (4.0 mmol) **1** getropft. Nach 24 h bei Raumtemp. war die Lösung durch ausgefallenes Selen dunkel gefärbt. Nach dem Filtrieren und Einengen des Reaktionsgemischs wurde ein braunes zähes Öl erhalten, das durch PSC (Ethanol/Essigester 1 : 1) aufgetrennt wurde. Unter den isolierten Fraktionen konnten **23** und **24** identifiziert werden (Tab. 2, 3).

Röntgenstrukturanalyse von **23***)

Auch vorsichtiges Umkristallisieren von **23** aus Dichlormethan/Hexan führte nur zu verzwilligten Kristallen, die eine eindeutige Festlegung der Struktur gestatteten, aber die Bindungsdaten

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50117, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

nur mit relativ großer Fehlergrenze bestimmen ließen (Tab. 1). Aus Schwenk-, Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen wurden vorläufige Gitterkonstanten und die Raumgruppe $P2_1/c$ ermittelt. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte mit Hilfe des Rechenprogramms von Eck²³⁾ anhand der an einem Einkristalldiffraktometer (Hilger & Watts, Mo- K_α -Strahlung) gemessenen θ -Maxima. Es ergaben sich folgende Kristalldaten:

$$\begin{array}{ll} a = 427.3 (2) \text{ pm} & V = 9.84 \cdot 10^8 \text{ pm}^3 \\ b = 2326.4 (4) \text{ pm} & Z = 2 \\ c = 1147.3 (3) \text{ pm} & d_{\text{ber.}} = 1.67 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \\ \beta = 120.41 (3)^\circ & \end{array}$$

Die Intensitätsmessungen führten zu 1528 Strukturamplituden, aus denen sich mit Hilfe des Rechenprogramms MULTAN²⁴⁾ die Kristallstruktur bestimmen ließ. Die Wasserstoffatomlagen konnten aus einer Differenz-Fourier-Synthese²⁵⁾ erhalten werden. Die abschließende Verfeinerung²⁵⁾ konvergierte bei einem R -Wert von 0.010 ($R_w = 0.080$).

- 1) XXIII. Mittel.: E. Schaumann und S. Grabley, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 290.
- 2) Aus der Diplomarbeit H. Nimmegern, Univ. Hamburg 1981.
- 3) H. J. Reich, Acc. Chem. Res. **12**, 22 (1979).
- 4) D. L. Klayman und W. H. H. Günther (Hrsg.), Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology, Wiley, New York 1973.
- 5) E. Schaumann, E. Kausch, J.-P. Imbert, K.-H. Klaska und R. Klaska, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1977**, 466.
- 6) S. Chaloupka, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, P. Schönholzer und K. Bernauer, Helv. Chim. Acta **59**, 2566 (1976).
- 7) E. Schaumann, S. Grabley, K.-D. Seidel und E. Kausch, Tetrahedron Lett. **1977**, 1351.
- 8) E. Schaumann, E. Kausch, S. Grabley und H. Behr, Chem. Ber. **111**, 1486 (1978).
- 9) E. Bulka und K.-D. Ahlers, Z. Chem. **3**, 388 (1963).
- 10) R. J. Guglielmetti, Selenazole and Derivatives, in The Chemistry of Heterocyclic Compounds (Weissberger-Taylor), Bd. 34/3, S. 217, Wiley, New York 1979.
- 11) K. A. Jensen, L. Henriksen und P. H. Nielsen, in Lit.⁴⁾, S. 836.
- 12) A. Azman, M. Drogenik, D. Hädzi und B. Lukman, J. Mol. Struct. **1**, 181 (1967/68).
- 13) E. Schaumann, S. Sieveking und W. Walter, Chem. Ber. **107**, 3589 (1974).
- 14) K.-P. Rueß, Dissertation, Univ. Hamburg 1972.
- 15) E. Schaumann, H. Behr und G. Adiwidjaja, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1322; zit. Lit.
- 16) S. Grabley, Dissertation, Univ. Hamburg 1979.
- 17) M. Nardelci, G. Fava und G. Girdali, Acta Crystallogr. **15**, 737 (1962).
- 18) J. C. J. Bart, I. W. Bassi, C. Benedicenti, M. Calcaterra und R. Inrito, Acta Crystallogr., Sect. B **34**, 3639 (1978); zit. Lit.
- 19) L. Henriksen und E. S. S. Kristiansen, Int. J. Sulfur Chem., Part A **2**, 133 (1972).
- 20) M. Rens und L. Ghosez, Tetrahedron Lett. **1970**, 3765; M. Rens, Dissertation, Univ. Louvain 1973.
- 21) G. J. de Voghel, T. L. Eggerichs, B. Clamot und H. G. Viehe, Chimia **30**, 191 (1976).
- 22) K. A. Jensen und P. H. Nielsen, Acta Chem. Scand. **20**, 597 (1966).
- 23) J. Eck, unveröffentlichte Programme, Hamburg 1970.
- 24) G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A **27**, 368 (1971).
- 25) G. Sheldrick, Programs for Crystal Structure Determination, Univ. Cambridge 1976.

[415/81]