

N-METHYLDERIVATE DES BENZOLESELENONSÄUREAMIDS

K. DOSTÁL, Z. ŽÁK und A. HÁBA

*Institut für anorganische Chemie,
Purkyně Universität, 611 37 Brno*

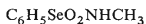
Eingegangen am 27. Juli 1976

Mittels Aminolyse von Benzolselenonsäuremethylester wurden die mit Hilfe der Infrarotspektren charakterisierten N-Methylderivate des Amids dieser Säure, $C_6H_5SeO_2NHCH_3$ und $C_6H_5SeO_2 \cdot N(CH_3)_2$, hergestellt. Auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen wurden die Geschwindigkeitskonstanten, Halbwertszeiten und Aktivierungsenergien der Hydrolyse der angeführten Derivate bestimmt und mit den entsprechenden Werten für $C_6H_5SeO_2NH_2$ verglichen.

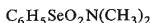
In Anknüpfung an unsere vorhergegangene Untersuchung¹ der Herstellung und Konstitution des Benzolselenonsäureamids, $C_6H_5SeO_2NH_2$, war die Herstellung und Charakterisierung seiner bisher nichtbeschriebenen N-Methylderivate Gegenstand dieser Arbeit. In Analogie zur Herstellungsmethode von $C_6H_5SeO_2NH_2$ wurde von uns für die Synthese dieser Derivate die Aminolyse des Benzolselenonsäuremethylesters gewählt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien: Benzolselenonsäuremethylester wurde auf Grund der in der früheren Arbeit¹ beschriebenen Methode durch Reaktion von Silberbenzolselenonat mit Methyljodid gewonnen. Methyl- und Dimethylamin wurden vor der Reaktion mit $C_6H_5SeO_2OCH_3$ zweimal destilliert und mit Kaliumhydroxid und drahtförmigem Natrium getrocknet.



5 ml flüssiges CH_3NH_2 wurden tropfenweise mit 3,4 g $C_6H_5SeO_2OCH_3$ versetzt, und das Reaktionsgemisch 3 Stunden im zugeschmolzenen Probeglas bei Raumtemperatur belassen, bis sich nach zeitweisem Umschütteln der gesamte Ester gelöst hatte. Nach Öffnen des Probeglasses und Abdestillieren des Methylaminüberschusses erstarrte die viskose Flüssigkeit nach zweimaligem Schütteln mit Äther und Abkühlen zu einer weißen kristallinen Substanz (2,5 g). Beim Abkühlen des ätherischen Extraktes scheidet sich ein weiterer Anteil an kristallinem $C_6H_5SeO_2NHCH_3$, (0,6 g) aus. Die Gesamtausbeute beträgt 3,1 g $C_6H_5SeO_2NHCH_3$, d. i. 91,6%. Für $C_6H_5SeO_2 \cdot N(CH_3)_2$ (218,1) berechnet: 38,55% C, 4,15% H, 6,42% N, 36,2% Se; gefunden: 38,67% C, 4,19% H, 6,57% N, 36,15% Se.



4,5 g $C_6H_5SeO_2OCH_3$ wurden in 10 ml flüssiges Dimethylamin eingebracht, und das Reaktionsgemisch in einem zugeschmolzenen Reaktionsglas durch ca. einstündiges Schütteln bei

Raumtemperatur homogenisiert. Nach Öffnen des Reagensglases und Verdampfen des Dimethylaminüberschusses wurde das gelbliche feste Reaktionsprodukt nach Umkristallisieren aus Äther in Form von weißen Kristallen gewonnen. Ausbeute 4,1 g $C_6H_5SeO_2N(CH_3)_2$, d.h. 86%. Für $C_6H_5SeO_2N(CH_3)_2$ (232,1) berechnet: 41·31% C, 4·87% H, 6·03% N, 34, 01% Se; gefunden: 40,47% C, 4·54% H, 6·26% N, 34,18% Se.

Isolierung von Methylammoniumbenzolselenonat $C_6H_5SeO_3NH_3CH_3$ nach Hydrolyse von $C_6H_5SeO_2NHCH_3$

$C_6H_5SeO_2NHCH_3$ wurde durch zweistündiges Kochen seiner wäßrigen Lösung hydrolysiert, die Lösung wurde eingedickt und im Exsikkator über P_4O_{10} belassen. Die ausgeschiedene kristalline Substanz wurde in einer kleinen Methanolmenge gelöst, und aus dieser Lösung mit Äther $C_6H_5SeO_3NH_3CH_3$ gefällt. Für $C_6H_5SeO_3NH_3CH_3$ (236·1) berechnet: 35·6% C, 4·69% H, 5,93% N, 33,44% Se; gefunden: 34·8% C, 4·77% H, 6·09% N, 33·32% Se.

Isolierung von Dimethylammoniumbenzolselenonat $C_6H_5SeO_3NH_2(CH_3)_2$

Dieses Salz wurde durch Hydrolyse von $C_6H_5SeO_2N(CH_3)_2$ in analoger Weise wie das Salz $C_6H_5SeO_3NH_3CH_3$ gewonnen und gleichfalls durch Fällen seiner methanolischen Lösung mittels Äthers gereinigt. Für $C_6H_5SeO_3NH_2(CH_3)_2$ (250·2) berechnet: 38·41% C, 5,24% H, 5,60% N, 31,56% Se; gefunden: 5,47% N, 31,74% Se.

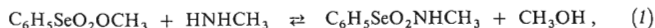
Analytische und Meßmethoden

Die Bestimmung von Se, C, H und N wurde auf die in der Arbeit¹ beschriebene Weise durchgeführt. Stickstoff wurde nach der Hydrolyse auch maßanalytisch als NH_2CH_3 , ggf. als $NH(CH)_2$ nach Parnas² bestimmt.

Die Infrarotspektren wurden im Zeiss-Spektrometer UR-20 in Nujolsuspension in KBr-Küvetten gemessen. Die Hydrolysenkinetik der N-Methylamidoderivate der Benzolselenonsäure wurde durch Leitfähigkeitsmessung ihrer $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ wäßrigen Lösungen im verschlossenen Leitfähigkeitsgefäß mit Platinelektroden unter Verwendung eines Konduktometers (Radelkis) untersucht. Wegen der verhältnismäßig schnellen Hydrolyse der angeführten Verbindungen während des Temperierens der wäßrigen Lösungen konnte durch direkte Messung die Leitfähigkeit völlig unhydrolysierter Proben nicht exakt bestimmt werden. Für die gegebene Temperatur wurde daher stets die Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Proben von der Reaktionszeit bestimmt und aus dem konstruierten Diagramm durch Extrapolation auf $t = 0$ die Anfangsleitfähigkeit abgelesen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wie aus den beschriebenen Versuchen hervorgeht, reagiert der Benzolselenonsäuremethylester mit Methyl- und Dimethylamin ähnlich wie mit Ammoniak¹, nämlich unter Spaltung der ziemlich polaren Se—O-Bindung und unter Entstehen der N-Methylderivate des Benzolselenonsäureamids im Sinn der Gleichungen



In dieser Richtung unterscheidet sich der Benzolselenonsäuremethylester wesentlich von den Alkylestern der aromatischen Sulfonsäuren, die sich gegenüber den Aminen wie Alkylierungsmitteln verhalten und mit ihnen Alkylamine, ggf. Alkylammoniumsalze der Arylsulfonsäuren geben²; die S—O-Bindung, die im Vergleich mit der Se—O-Bindung weniger polar ist, bleibt bei diesen Reaktionen erhalten.

Wird die Aminolyse des Benzolselenonsäuremethylesters bei Raumtemperatur bei Überschuß an wasserfreiem Amin durchgeführt, verschieben sich die durch die Gleichungen (1) und (2) ausgedrückten Gleichgewichte stark nach rechts, wodurch die Verwendung dieser Reaktionen zur Gewinnung des N-Methylamids, bzw. des N-Dimethylamids der Benzolselenonsäure in sehr guten Ausbeuten ermöglicht wird. Zum Unterschied von der Ammonolyse des Esters $C_6H_5SeO_2OCH_3$, bei der sich neben $C_6H_5SeO_2NH_2$ gleichzeitig im erheblichen Maß auch das Ammoniumsalz der Imido-bis(benzolselenon)säure, $H_4N.N(C_6H_5SeO_2)_2$ bildet, wurde bei der Aminolyse die Bildung einer analogen Verbindung nicht beobachtet. Bei den N-Methylamido-derivaten der Benzolselenonsäure $C_6H_5SeO_2NHCH_3$ und $C_6H_5SeO_2N(CH_3)_2$ handelt es sich um weiße, merklich hygroskopische, nur bei niedrigeren Temperaturen stabile Verbindungen. In trockener Atmosphäre können sie nur bei unter $-10^\circ C$ liegenden Temperaturen längere Zeit ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Bereits bei Raumtemperatur zersetzen sie sich, ähnlich wie die N-Methyl-derivate des Selenonsäurediamids^{3,4} und die N-Methylamidosenonationen⁵ zufolge intermolekularer Redoxreaktionen langsam; dies wird nach einigen Tagen durch Übergang der ursprünglich weißen Kristalle in gelbe Reaktionsprodukte sichtbar. Auf Grund qualitativer Vergleiche kann gesagt werden, daß $C_6H_5SeO_2N(CH_3)_2$ einer solchen Zersetzung schneller unterliegt als $C_6H_5SeO_2NHCH_3$.

Beide hergestellten N-Methylamidoderivate der Benzolselenonsäure wurden auf Grund der Infrarotspektren im Bereich von $400-1500\text{ cm}^{-1}$ charakterisiert. In Tabelle I sind die Absorptionsbanden und ihre Zuordnung angeführt.

Mit Rücksicht darauf, daß die Moleküle $C_6H_5SeO_2NHCH_3$ und $C_6H_5SeO_2N(CH_3)_2$ im optimalen Fall die C_s -Symmetrie aufweisen können, sind sämtliche Grundschwingungen in den Infrarotspektren dieser Substanzen aktiv. Sie können in die charakteristischen Schwingungen der C_6H_5Se - und $NHCH_3$ -Gruppe, ggf. in die der $N(CH_3)_2$ -Gruppe und in die Schwingungen des $CSeO_2N$ -Skeletts geteilt werden. Die Zuordnung der der C_6H_5Se -Gruppe entsprechenden Absorptionsbanden wurde nach Horn und Paetzhold⁶ durchgeführt, zur Zuordnung der verbleibenden Banden wurden von uns hauptsächlich die zu Vergleichszwecken gleichfalls in Tabelle I angeführten, auf $C_6H_5SeO_2NH_2$ (siehe¹) und auf N-Methylamidosenonationen⁷ bezogenen Spektraldaten verwendet.

Wie aus Tabelle I ersichtlich ist, verschieben sich die Valenzschwingungen γ_{SeN} bei der sukzessiven Substitution der Wasserstoffatome im $C_6H_5SeO_2NH_2$ -Molekül durch die Methylgruppen nach den niedrigeren Wellenzahlen hin, d. i. zu den Werten

TABELLE I
Infrarotspektren des Benzolselenonsäureamids und seiner N-Methylderivate

$C_6H_5SeO_2NH_2$ cm^{-1}	$C_6H_5SeO_2NHCH_3$ cm^{-1}	$C_6H_5SeO_2N(CH_3)_2$ cm^{-1}	Zuordnung
422 ss	422 Sch	420 ss	$\delta CC, a_2$
467 m	467 m	470 m	PhSe, b_2 (sens)
525 m			τO_2SeNH_2
	555 Sch		ρNHC
		560 m	νSeN
609 ss		612 ss	$\alpha CCC, b_1$
657 m	602 sst		νSeN
	673 m	675 Sch	$\delta CC, b_2$
682 st	684 m	685 m	PhSe, a_1 (sens)
		725 Sch	τCH_3 (?)
747 sst	745 sst	750 sst	$\gamma CH, b_2$
	828 s		δNHC
	852 s		$\gamma CH, a_2$
		854 s	$\gamma CH, a_2 + \nu_s NC_2$
858 s			$\gamma CH, a_2 + \omega NH_2$
	902 sst		$\nu_s SeO_2 + \nu NC$
912 sst		902 m	$\nu_s SeO_2$
928 sst	955 sst	948 sst	$\nu_{as} SeO_2$
939 sst			
999 s	1 001 s	1 000 ss	$\alpha CCC, a_1$
1 026 ss		1 024 ss	$\beta CH, a_1$
	1 029 s		$\beta CH, a_1 + \rho_s CH_3$
		1 042 m	$\rho_s CH_3$
1 063 m	1 065 m	1 068 m	PhSe, a_1 (sens)
	1 070 Sch		$\beta CH, b_1$
1 081 m			ρNH_2
	1 092 ss	1 096 ss	Σ
	1 121 m	1 155 m	$\rho_{as} CH_3$
1 169 ss	1 168 ss		$\beta CH, b_1$
1 179 s	1 178 ss		$\beta CH, a_1$
	1 198 ss	1 198 ss	Σ
1 283 ss	1 286 ss	1 286 ss	$\beta CH, b_1$
1 311 ss	1 311 ss	1 297 ss	Σ
1 339 ss	1 340 ss	1 340 ss	$\nu CC, b_1$
	1 365 s	1 365 m	$\delta_s CH_3$
1 410 s	1 437 st		$\delta_{as} CH_3$
1 441 st	1 449 sst	1 452 sst	$\nu CC, b_1$
1 490 Sch			δNH_2

ss Sehr schwach, s schwach, m mittel, st stark, sst sehr stark, Sch Schulter, Σ harmonisch, ggf Kombinationsbande. Die Bezeichnung des Typs der Schwingungssymmetrie der Gruppe C_2H_5Se bezieht sich auf die lokale Symmetrie dieser Gruppe.

602 cm^{-1} für $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2\text{NHCH}_3$ und 560 cm^{-1} für $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ hin; im Infrarotspektrum des Amids $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2\text{NH}_2$ befindet sich die νSeN -Schwingung bei 657 cm^{-1} .

Die N-Methylderivate des Benzolselenensäureamids lösen sich sehr gut in wasserfreiem Methanol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2\text{N}(\text{CH}_3)$ weist gegenüber $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2\text{NHCH}_3$ eine wesentlich größere Löslichkeit in Äther auf, während beim Wasser als Lösungsmittel das Gegenteil der Fall ist.

Mit Hilfe der Chromatographie wurde festgestellt und präparativ bestätigt, daß sich beide untersuchten Methylderivate in neutraler wäßriger Lösung ähnlich hydrolysieren, wie das Amid $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2\text{NH}_2$ als solches, nämlich unter Spaltung der SeN-Bindung und Bildung der Benzolselenensäure und des entsprechendenamins:

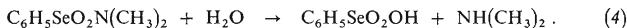
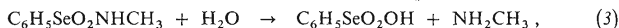


TABELLE II

Geschwindigkeitskonstanten k (s^{-1}) und Hydrolysehalbwertzeiten $T_{1/2}$ (s) des Benzolselenensäureamids und seiner N-Methylderivate

Temperatur °C	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2\text{NH}_2$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2\text{NHCH}_3$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	
	k	$T_{1/2}$	k	$T_{1/2}$	k	$T_{1/2}$
20	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$38,8 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$19,5 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$50,6 \cdot 10^2$
30			$5,5 \cdot 10^{-5}$	$12,7 \cdot 10^3$		
40	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$11,0 \cdot 10^3$	$12,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^3$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$12,9 \cdot 10^2$
60	$27,8 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^3$	$35,2 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^3$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^2$

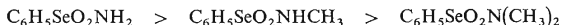
TABELLE III

Aktivierungsenergie der Hydrolyse des Benzolselenensäureamids und seiner N-Methylderivate

Substanzen	Aktivierungsenergie $E_A, \text{KJ mol}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2\text{NH}_2$	56,9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SeONHCH}_3$	46,9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	39,8

Aus der Lösung wurden nach der Hydrolyse Methyl- und Dimethylammoniumbenzolselenonate als außerordentlich hygroskopische, kristalline, in wasserfreiem Methanol sehr gut lösliche Substanzen isoliert.

Aus den durch Leitfähigkeitsmessung in 0,01M neutralen wäßrigen Lösungen beider untersuchter N-Methylderivate gewonnenen Daten wurden die Geschwindigkeitskonstanten und Hydrolysehalbwertszeiten dieser Verbindungen berechnet. In Tabelle II sind sie mit den entsprechenden Angaben¹ für das Amid $C_6H_5SeO_2NH_2$ als solches verglichen. Aus den in Tabelle II angeführten kinetischen Daten und aus den unter Verwendung der Arrheniusgleichung berechneten Aktivierungsenergiewerten der Hydrolyse (Tab. III) geht hervor, daß bei der Substitution des Wasserstoffatoms in der Amidogruppe des Moleküls $C_6H_5SeO_2NH_2$ durch Methylgruppen die Widerstandsfähigkeit der Verbindungen dieses Typs gegenüber der Hydrolyse in der Reihenfolge



sinkt. In dieser Reihenfolge sinkt auch die thermische Stabilität der angeführten Substanzen. Das Benzolselenonsäureamid und seine N-Methylderivate hydrolysieren leichter als das Amidoselenonatanion $SeO_3NH_2^-$. Die für $NH_4SeO_3NH_2$ ermittelte Aktivierungsenergie beträgt $70,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

LITERATUR

1. Dostál K., Černík M., Sochorová M.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **417**, 143 (1975).
2. Parnas J. K.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* **114**, 261 (1838).
3. *Methoden der Anorganischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl. Bd. IX, S. 676. G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.
4. Dostál K., Zbořilová L.: diese Zeitschrift **32**, 2809 (1967).
5. Krejčí J., Horsák I., Dostál K.: *Chem. Zvesti* **25**, 169 (1971).
6. Horn V., Paetzold R.: *Spectrochim. Acta*, **30A**, 1489 (1974).
7. Toužín J.: diese Zeitschrift **38**, 2384 (1973).

Übersetzt von K. Grundfest.