

## Über Diselenoxanthogenate und Diselenocarbamate<sup>1)</sup>

VON A. ROSENBAUM, H. KIRCHBERG und E. LEIBNITZ

Mit 1 Abbildung

### Inhaltsübersicht

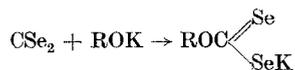
Es wird die Darstellung von Alkyldiselenoxanthogenaten und N,N-Dialkyldiselenocarbamaten beschrieben. Durch Oxydation von Alkyldiselenoxanthogenaten entstehen Bis[alkoxyselenoformyl]diselenide. Bei den N,N-Dialkyldiselenocarbamaten führt die Oxydation zu einem Gemenge äquimolekularer Teile Bis[N,N-dialkylselenocarbamyl]-triselenid und -monoselenid. Durch Einwirkung von Bromcyan auf Äthylselenoxanthogenat wird Bis[äthoxyselenoformyl]monoselenid erhalten. Mit Phosphortrichlorid und Arsenichlorid reagieren Diselenoxanthogenate zu Alkyldiselenoxanthogen-phosphorig- und arsenigsäureanhydriden.

Alkalixanthogenate und -dithiocarbamate werden großtechnisch als Flotationsmittel zur Erzaufbereitung in Schaumswimmanlagen eingesetzt<sup>2)</sup>. Auf Grund der Verwandtschaft des Schwefels zum Selen liegt nahe, daß entsprechende Selenanaloge ähnliche Eigenschaften besitzen.

Ziel unserer Untersuchungen ist es, die noch nicht beschriebenen Diselenocarbamate darzustellen, die Reihe der Alkyldiselenoxanthogenate zu erweitern, das chemische Verhalten dieser Verbindungen zu untersuchen und ihre flotativen Eigenschaften zu prüfen.

### 1. Kaliumalkyldiselenoxanthogenate

Kaliumalkyldiselenoxanthogenate entstehen beim Einwirken von Kohlenstoffdiselenid auf Alkoholat in einem inerten Lösungsmittel.



Dieser Vorgang ist exotherm und muß daher unter Kühlung ablaufen. Auch ist es vorteilhaft, wasserfrei und mit nur geringem Alkoholüberschuß zu arbeiten. Auf diese Weise ist es möglich, die Ausbeute von Kalium-

<sup>1)</sup> Mitteilung Nr. 67 aus dem Forschungsinstitut für Aufbereitung, Freiberg (Sachs.), Direktor: Prof. Dr.-Ing. habil. H. KIRCHBERG.

<sup>2)</sup> A. F. TAGGART, Handbook of Mineral Dressing, 5. Auflage, New York (1953).

äthyldiselenoxanthogenat, die von H. G. GRIMM und H. METZGER<sup>3)</sup> beim Einsatz des Alkoholats in Form von alkoholischer Kalilauge mit 56% angegeben wird, auf 70% zu erhöhen.

Nach diesem Verfahren werden Äthyldiselenoxanthogenat, was schon mehrmals Gegenstand von Untersuchungen war<sup>4) 5) 6)</sup>, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, s-Butyl-, Isoamyl-, n-Hexyl, n-Heptyl-, n-Octyl-, n-Decyl und n-Dodecyldiselenoxanthogenat hergestellt. Die Ausbeuten liegen zwischen 45 bis 73%. Benzylalkohol, t-Butylalkohol und Allylalkohol lassen sich ebenfalls diselenoxanthogenieren. Diese Verbindungen sind aber sehr unbeständig und nur schwierig rein zu gewinnen.

Kaliumalkyldiselenoxanthogenate kristallisieren aus Aceton in Form von gelben prismatischen oder rhombenförmigen Kristallen. Ihre Beständigkeit an der Luft und im Tageslicht ist gering. Schon nach 1 bis 2 Tagen können Zersetzungserscheinungen, die sich in einer Verfärbung zeigen, beobachtet werden. Als Zersetzungsprodukte bilden sich neben schwarzem Selen und Kaliumcarbonat sehr unangenehm riechende organische Selenverbindungen. Durch lichtgeschütztes Aufbewahren bei Kältegraden unter Stickstoff kann die Zersetzungsgeschwindigkeit dieser Verbindungen stark verringert werden.

Diselenoxanthogenate sind gut löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Benzol. Beim Erhitzen zersetzen sie sich ohne zu schmelzen zwischen 140 bis 165 °C.

Fällungsreaktionen  
mit Kaliumdodecyldiselenoxanthogenat

Metallion	Niederschlag	Lösung
Co <sup>++</sup>	graugrün	gelbbraun
Ni <sup>++</sup>	rotviolett	blutrot
Zn <sup>++</sup>	hellgelb	gelb
Fe <sup>++</sup>	braun	braun
Cu <sup>++</sup>	gelb	gelb

Mit Schwermetallsalzlösungen bilden Diselenoxanthogenate gefärbte Niederschläge. Diese sind in Benzol löslich. In einer Aufstellung sind die Farben einiger Metall-diselenoxanthogenatniederschläge und ihre benzolischen Lösungen zusammengestellt.

Die Reaktion der Kupfer-II-salze mit Diselenoxanthogenat verläuft komplizierter als die mit den anderen Metallionen. Es bildet sich nicht das Diselenoxanthogenat des zweiwertigen, sondern das des einwertigen

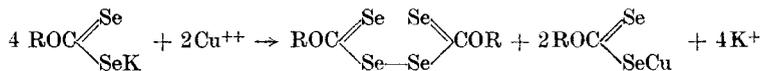
<sup>3)</sup> H. G. GRIMM u. H. METZGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1356 (1936).

<sup>4)</sup> A. RATHKE, Liebigs Ann. Chem. **152**, 199 (1869); Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 600 (1903).

<sup>5)</sup> A. VON BARTAL, Chem.-Ztg. **30**, 1044 (1906).

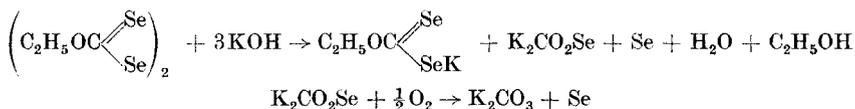
<sup>6)</sup> C. E. TREIBER u. J. REHNSTRÖM, Das Papier **12**, 172—177 (1958).

Kupfers. Gleichzeitig wird ein Teil des Diselenoxanthogenats zum Bis[alkoxy-selenoformyl]diselenid oxydiert.



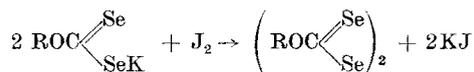
### 1.1. Bis[alkoxyselenoformyl]diselenide

Bis[alkoxyselenoformyl]diselenide sind kristalline Substanzen oder Flüssigkeiten. Sie sind leicht löslich in apolaren Lösungsmitteln und Aceton, etwas weniger in Alkohol und unlöslich in Wasser. Gegenüber verdünnten nichtoxydierenden Mineralsäuren und Alkalien sind sie beständig. Mit alkoholischer Kalilauge tritt augenblicklich Aufspaltung ein, wobei sich Diselenoxanthogenat zurückbildet. Gleichzeitig entstehen rotes Selen und Kaliumcarbonat. Dieser Vorgang läßt sich wie folgt formulieren:



Es wird angenommen, daß bei dieser Reaktion intermediär Kaliumselenocarbonat entsteht. Unter Aufnahme von Sauerstoff setzt sich dieses Zwischenprodukt zu Kaliumcarbonat und rotem Selen um.

Bis[alkoxyselenoformyl]diselenide entstehen aus Diselenoxanthogenaten durch Oxydation mit Jod.



Es ist dabei gleichgültig, ob diese Reaktion in wäßriger Lösung oder in einer organischen Phase durchgeführt wird. Die Ausbeuten betragen bis zu 70%. Durch Destillation lassen sie sich infolge Zersetzung nicht reinigen.

Die untersuchten Vertreter sind hier zusammengestellt:

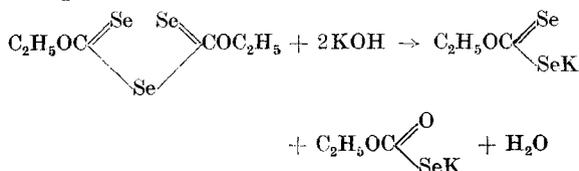
Alkyldiselenid	Zustand	
Äthyl-	gelbe rhombische Kristalle	Schmp. 62–63 °C (aus Äther)
i-Propyl-	gelbe rhombische Kristalle	Schmp. 94–95 °C (aus Äther)
n-Butyl-	orangefarbiges Öl	$n_D^{20}$ 1,6730

### 1.2. Bis[alkoxyselenoformyl]monoselenide

Als Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das Äthylmonoselenid hergestellt worden. Es ähnelt in vielen seiner Eigenschaften dem entspre-

chenden Diselenid, z. B. Löslichkeit und Beständigkeit gegenüber verdünnten Alkalien und Säuren. Von alkoholischer Kalilauge wird das Äthylmonoselenid ebenfalls unter Selenabscheidung und Diselenoxanthogenatbildung gespalten. Diese Reaktion unterscheidet sich aber von der mit Diselenid in einer verzögerten Selenabscheidung. Während mit Diselenid die Selenabscheidung spontan erfolgt, geschieht dies hier erst nach Oxydation mit Luftsauerstoff. Dieser Vorgang verläuft wahrscheinlich über folgende Stufen:

### I. Aufspaltung

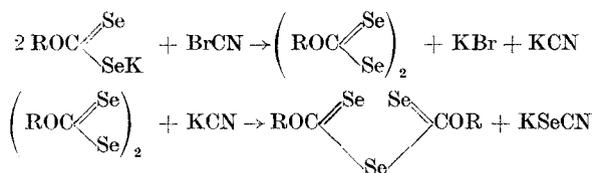


### II. Selenabscheidung

In der 2. Stufe wird das Kaliumsalz des Selenokohlensäure-O-äthylesters unter Einwirkung von Luftsauerstoff oxydativ gespalten.



Bis[äthoxyselenoformyl]monoselenid wird gewonnen durch Einwirken von Bromcyan auf wäßrige Kaliumäthylidiselenoxanthogenatlösung. Diese Reaktion verläuft über die Stufe des Bis[äthoxyselenoformyl]diselenids.



Kaliumselenocyanat zersetzt sich unter diesen Bedingungen unter Selenabscheidung.

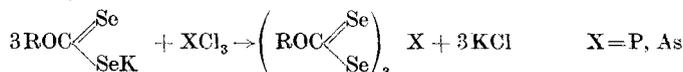
Die Behauptung, daß Bis[äthoxy-selenoformyl]monoselenid über das Diselenid entsteht, fußt auf folgenden Beobachtungen:

I. Parallele Versuche zur Herstellung von Bis[isopropoxyselenoformyl]monoselenid führen nur bis zur Stufe des entsprechenden Diselenids.

II. Wird Kaliumäthylselenoxanthogenat statt in wäßriger Lösung in ätherischer Aufschwämmung mit Bromcyan umgesetzt, entstehen etwa zu gleichen Teilen Monoselenid und Diselenid.

### 1.3. Alkyldiselenoxanthogenphosphorig- und -arsenigsäureanhydride

Diese gemischten Anhydride entstehen durch Reaktion von Phosphor- trichlorid bzw. Arsen trichlorid mit Kaliumdiselenoxanthogenat in einem inerten Lösungsmittel.



Untersucht werden folgende Verbindungen:

Äthyldiselenoxanthogenphosphorigsäureanhydrid	Schmp. 84–85 °C (u. Zers.)
Isopropyldiselenoxanthogenphosphorigsäureanhydrid	Schmp. 93–94 °C (u. Zers.)
s-Butyldiselenoxanthogenphosphorigsäureanhydrid	Schmp. 72–73 °C (u. Zers.)
Isopropyldiselenoxanthogenarsenigsäureanhydrid	Zersetzung bei 120–130 °C

Die gemischten Anhydride der Diselenoxanthogensäure mit phosphoriger bzw. arseniger Säure kristallisieren aus Äther in gelben Rhomboedern. Sie sind leicht löslich in Benzol, weniger in Äther, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Wasser. Von verdünnten nichtoxydierenden Mineralsäuren und Alkalien werden sie erst bei längerer Einwirkung angegriffen. Mit Kupfersalzen werden sie gespalten, wobei sich Kupfer-I-diselenoxanthogenat bildet. Eine Aufspaltung wird auch mit Blei- und Silbersalzen beobachtet.

## 2. Diselenocarbamate

Die Darstellung von diselenocarbaminsäurem Ammonium wurde von H. G. GRIMM und METZGER<sup>3)</sup> versucht.

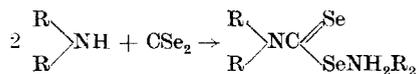
Stattdessen erhielten sie aus alkoholischem Ammoniak und Kohlenstoffdiselenid ein amorphes bräunlichgelbes hochpolymeres Produkt der Zusammensetzung  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{Se}_2)_x$ . Mit Anilin bildete sich neben ähnlichen amorphen Produkten N,N-Diphenylselenoharnstoff.

Unsere Versuche mit primären und sekundären Aminen verliefen nur teilweise erfolgreich. Während mit sekundären Aminen Diselenocarbamate mit befriedigenden Ausbeuten entstanden, verlief diese Reaktion mit primären Aminen unkontrollierbar. Bei den Versuchen mit den primären Aminen Isopropyl-, n-Butyl- und n-Hexylamin konnte kein Diselenocarbamat isoliert werden, selbst wenn diese Reaktionen bei  $-50^\circ\text{C}$  durchgeführt wurden. Mit Isopropylamin z. B. färbt sich das Reaktionsgemisch beim Eintragen der verdünnten Kohlenstoffdiselenidlösung in die Lösung des Amins in Petroläther augenblicklich dunkelbraun. Nach einiger Zeit scheiden sich neben farblosen Kristallen eine größere Menge dunkles Öl ab, das im Verlauf mehrerer Stunden zu einer in Benzol und Wasser unlöslichen plastischen Masse erstarrt. Die farblosen langprismatischen Kristalle wurden als N,N'-Diisopropylselenoharnstoff (Schmp.  $173,5^\circ\text{C}$ , aus Benzol) identifiziert.

### 2.1. N,N-Dialkyldiselenocarbamate

N,N-Dialkyldiselenocarbaminsäure Amine entstehen durch Einwirken von Kohlenstoffdiselenid auf sekundäre aliphatische Amine in einem inerten Lösungsmittel, wobei ein Teil desamins zur Salzbildung verwendet wird.

Die Ausbeuten betragen bis zu 80%.



Das schwächer basische N-Methylphenylamin reagiert mit Kohlenstoffdiselenid erst beim Einleiten von Ammoniak, wobei das Ammoniumsalz der N,N-Methylphenyldiselenocarbaminsäure entsteht. Die Ammoniumsalze der rein aliphatischen Diselenocarbaminsäuren können auf diese Art nicht hergestellt werden. Das Ammoniak ist nicht basisch genug, um mit aliphatischen Aminen bei der Carbamatbildung konkurrieren zu können. Mit konzentrierten wäßrigen Alkalilaugen entstehen die entsprechenden Alkali-N,N-dialkyldiselenocarbamate. Untersucht werden die Aminsalze der N,N-Diäthyl-, N,N-Di-n-propyl-, N,N-Diisobutyl- und N,N-Pentamethyldiselenocarbaminsäure, das Ammoniumsalz der N,N-Methylphenyldiselenocarbaminsäure und die Natriumsalze der N,N-Diäthyl- und N,N-Dipropyldiselenocarbaminsäure.

N,N-Dialkyldiselenocarbamate kristallisieren in gelben rhombischen Blättchen oder rhombenförmigen Nadeln. Sie sind sämtlich löslich in polaren Lösungsmitteln. Ihre Löslichkeit in apolaren Lösungsmitteln ist unterschiedlich. N,N-Dipropyl- und N,N-Diisobutyldiselenocarbamat sind leicht löslich in warmem Äther, weniger in kaltem. N,N-Diäthyl- und N,N-Pentamethyldiselenocarbamat sind im Äther schwer löslich. Ammonium-N,N-methylphenyldiselenocarbamat ist in Äther unlöslich.

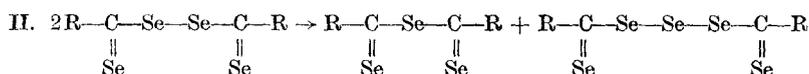
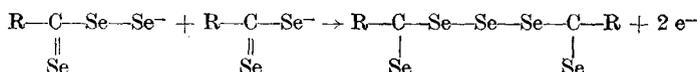
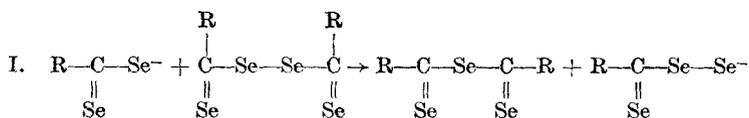
Mit Schwermetallsalzlösungen bilden Diselenocarbamate gefärbte Niederschläge. Diese sind in Benzol löslich. Im folgenden sind die Farben einiger Metallsalzniederschläge mit N,N-Diäthyldiselenocarbamat zusammengestellt.

Reagierendes Ion	Niederschlag
Ag <sup>+</sup>	gelb
Pb <sup>++</sup>	gelb
Ni <sup>++</sup>	gelbgrün
Co <sup>++</sup>	braun
Sn <sup>++</sup>	gelb
Mn <sup>++</sup>	graugrün
Zn <sup>++</sup>	weiß

Unabhängig davon gelang, wie erst jetzt bekannt wurde, D. BARNARD und D. T. WOODBRIDGE<sup>7)</sup> die Darstellung von Zink- und Kupfer-dimethyl- und -diäthylselenocarbamat über die entsprechenden Natriumsalze. Die Natriumsalze wurden jedoch nicht isoliert.

## 2.2. Bis[N,N-dialkylselenocarbamyl]selenide

Durch Oxydation von N,N-Dialkylselenocarbamaten entstehen nicht wie bei den N,N-Dialkyldithiocarbamaten<sup>8)</sup> die analogen Bis(N,N-dialkylselenocarbamyl]diselenide, sondern ein Gemenge von Bis[N,N-dialkylselenocarbamyl]monoselenid und -triselenid. Darauf weisen auch D. BARNARD und D. T. WOODBRIDGE hin, die für den Reaktionsverlauf zwei Möglichkeiten in Betracht ziehen<sup>7)</sup>.



Unsere bisherigen Untersuchungen lassen noch keine Bestätigung einer der angeführten Reaktionswege zu.

Folgende Triselenide wurden durch Oxydation von N,N-Dialkyldiselenocarbamaten mit  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  erhalten:

Bis[N,N-diäthylselenocarbamyl]triselenid Schmp.: 137–138 °C

Bis[N,N-di-n-propylselenocarbamyl]triselenid Schmp.: 104–106 °C

Bis[N,N-diisobutylselenocarbamyl]triselenid Schmp.: 107–108 °C

Bis[N,N-dialkylselenocarbamyl]triselenide sind leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger in Äther und Alkohol und unlöslich in Wasser. Die neben den Triseleniden entstehenden Monoselenide können durch fraktionierte Kristallisation nur schwierig rein erhalten werden, da ihre Löslichkeit in den genannten Lösungsmitteln sich nur unwesentlich von der der Triselenide unterscheidet.

<sup>7)</sup> D. BARNARD u. D. T. WOODBRIDGE, J. Chem. Soc. London **1961**, 2922–2926.

<sup>8)</sup> R. ROTHSTEIN u. K. BINOVIC, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **73**, 561 (1954).

### 3. Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Heiztisch nach BOETIUS bestimmt.

#### 3.1. Darstellung von Kohlenstoffdiselenid

Zur Darstellung von Kohlenstoffdiselenid sind in der Literatur zwei Methoden beschrieben. H. G. GRIMM und H. METZGER<sup>8)</sup> gewinnen Kohlenstoffdiselenid aus Selenwasserstoff und Kohlenstofftetrachlorid bei 500 °C mit 37,9proz. Ausbeute, bezogen auf den eingesetzten Selenwasserstoff. D. J. G. IVES, R. W. PITTMANN und W. WARDLAW<sup>9)</sup> erhalten dieses durch Einwirkung von Methylenchlorid auf geschmolzenes Selen bei 550–600 °C zu 51%. Der hier eingeschlagene Weg ist letzterer. Er verspricht einmal die höhere Ausbeute und zum anderen einen geringeren apparativen Aufwand. Die erzielte Ausbeute beträgt 43%. Die Reaktion wird bei 595–605 °C Metallbadtemperatur durchgeführt.

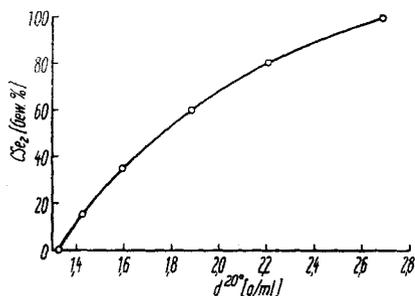


Abb. 1. Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses  $CSe_2-CH_2Cl_2$  in Gew.-% von der Dichte

Methylenchlorid stets 1,5 Gew.-% Kohlenstoffdiselenid destillieren. Der Gehalt von Kohlenstoffdiselenid im Rohdestillat ergibt sich aus einer Dichtekurve, die an Hand von Mischungen von Kohlenstoffdiselenid mit Methylenchlorid aufgestellt wird (Abb. 1).

Dichten der Mischungskomponenten

$CSe_2$	$d^{20}$	2,6861
$CH_2Cl_2$	$d^{20}$	1,3229

Der Gehalt an Kohlenstoffdiselenid im Rohdestillat ist abhängig von der Reaktionsdauer. Im allgemeinen werden Destillate mit 20–35 Gew.-% Kohlenstoffdiselenid gewonnen.

#### 3.2. Darstellung von Kaliumalkyldiselenoxanthogenaten

Unter Rühren werden 2g Kalium (0,05 Mole) in siedendem Toluol suspendiert und etwas mehr als die äquivalente Menge Alkohol zugetropft. Sobald sämtliches Metall verbraucht ist, wird unter Stickstoff, Rühren und Kühlen mit Eis die berechnete Menge Kohlenstoffdiselenid portionsweise eingetragen. Die Reaktion setzt sofort unter Erwärmen ein und ist nach wenigen Minuten beendet. Das Diselenoxanthogenat wird vom Lösungsmittel abgesaugt, der Rückstand mit Äther gewaschen und zwecks Reinigung zweimal umkristallisiert. Dies geschieht durch Lösen in warmem Aceton und stufenweises Ausfällen mit Äther.

<sup>9)</sup> D. J. G. IVES, R. W. PITTMANN u. W. WARDLAW, J. chem. Soc. London **1947**, 1080–1083.

## Kaliumalkyldiselenoxanthogenate

Alkyl	Summenformel	Ausbeute		C	H	Se	K
Äthyl-	$C_2H_5OSe_2K$ (254,09)	70%	ber.:	14,18	1,98	62,15	15,39
			gef.:	14,00	2,03	61,93	15,31
n-Propyl-	$C_3H_7OSe_2K$ (268,12)	65%	ber.:	17,92	2,63	58,90	
			gef.:	17,75	2,69	58,82	
i-Propyl-	$C_3H_7OSe_2K$ (268,12)	73%	ber.:	17,92	2,63	58,90	14,58
			gef.:	17,93	2,51	58,76	14,42
n-Butyl-	$C_4H_9OSe_2K$ (282,15)	72%	ber.:	21,29	3,22	55,97	13,86
			gef.:	21,43	3,40	55,83	13,83
s-Butyl-	$C_4H_9OSe_2K$ (282,15)	56%	ber.:	21,29	3,22	55,97	
			gef.:	21,50	3,31	55,78	
i-Amyl-	$C_5H_{11}OSe_2K$ (296,17)	45%	ber.:	24,33	3,74	53,32	13,20
			gef.:	24,36	3,95	53,09	13,10
n-Hexyl-	$C_6H_{13}OSe_2K$ (310,20)	60%	ber.:	27,10	4,22	50,91	
			gef.:	27,06	4,31	50,45	310,20
n-Heptyl-	$C_7H_{15}OSe_2K$ (324,23)	63%	ber.:	29,64	4,66	48,71	
			gef.:	29,77	4,82	48,61	
n-Oktyl-	$C_8H_{17}OSe_2K$ (338,26)	65%	ber.:	31,96	5,07	46,69	11,56
			gef.:	31,91	5,17	46,38	11,48
n-Nonyl-	$C_{10}H_{19}OSe_2K$ (352,28)	49%	ber.:	34,09	5,44	44,83	
			gef.:	34,23	5,60	44,50	
n-Decyl-	$C_{11}H_{21}OSe_2K$ (366,31)	45%	ber.:	36,07	5,78	43,11	
			gef.:	36,28	5,93	42,68	
n-Dodecyl-	$C_{13}H_{25}OSe_2K$ (394,36)	45%	ber.:	39,59	6,39	40,04	9,92
			gef.:	39,53	6,51	40,00	9,90

## 3.3. Darstellung von Bis[alkoxyseleformyl]diseleniden

0,1 Mol Kaliumdiselenoxanthogenat wird in Äther unter Rühren aufgeschwämmt und eine gesättigte Lösung von 0,09 Mole Jod in Äther unter Wasserkühlung in Portionen von 10 ml eingetragen. Die Jodlösung wird augenblicklich entfärbt und die ätherische Phase färbt sich intensiv gelb.

Es ist darauf zu achten, daß bei dieser Reaktion sämtliches Jod verbraucht wird. Ist dies nicht der Fall, wie mit unreinen Diselenoxanthogenaten, muß nachträglich etwas Xanthogenat hinzugefügt werden.

Die ätherische Lösung wird vom Rückstand filtriert und dieser mit Äther extrahiert. Nach dem Einengen der vereinigten Ätherauszüge scheiden sich gelbe rhombische Kristalle ab, die aus Äther umkristallisiert werden.

Vom flüssig anfallenden Bis[butoxyseleformyl]diselenid wird der gesamte Äther im Vakuum abgezogen. Zur Reinigung wird das Diselenid mit wenig Alkohol gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet.

## Bis[äthoxyseleformyl]diselenid

Ausbeute: 70%

Schmp. 62–63 °C

 $C_6H_{10}O_2Se_4$  (429,98)

ber.: C 16,76 H 2,34 Se 73,45

gef.: C 16,63 H 2,45 Se 73,31

**Bis[isopropoxyselenoformyl]diselenid**

Ausbeute: 68%	Schmp. 94—95 °C
$C_8H_{14}O_2Se_4$ (458,03)	ber.: C 20,98 H 3,08 Se 68,95
	gef.: C 20,90 H 3,12 Se 68,70

**Bis[n-butoxyselenoformyl]diselenid**

Ausbeute: 55%	$n_D^{20}$ 1,6730
$C_{10}H_{18}O_2Se_4$ (486,09)	ber.: C 24,71 H 3,73 Se 64,98
	gef.: C 25,74 H 4,03 Se 63,90

Die Oxydation der Kaliumdiselenoxanthogenate mit Jod gelingt bei gleicher Ausbeute auch in wäßriger Lösung. Mit Phosgen sind die Ausbeuten unterschiedlich. Während Bis[äthoxyselenoformyl]diselenid zu 70% erhalten wird, sind es beim Isopropylderivat nur 40%. Bei der Oxydation von Kaliumäthylidisenoxanthogenat mit Kupfer-II-sulfat beträgt die Ausbeute 25%.

**Kupfer-I-äthylidisenoxanthogenat**

orangerote Kristalle (aus Benzol) Zersetzung ab 100 °C unter Braunfärben

$C_3H_5OSe_2Cu$ (278,53)	ber.: C 12,94 H 1,81 Cu 22,81
	gef.: C 12,60 H 1,86 Cu 22,71

**3.4. Darstellung von Bis[äthoxyselenoformyl]monoselenid**

13 g Äthylidisenoxanthogenat werden in Wasser gelöst und eine wäßrige Lösung von 2,5 g Bromcyan in Portionen unter Rühren und Eiskühlung zugesetzt. Die Lösung färbt sich sofort gelb. Bereits nach wenigen Minuten ist die Reaktion beendet und das ausgefallene Monoselenid wird abfiltriert.

Das Filtrat ist gelb gefärbt und trübt sich immer mehr unter Abscheiden von rotem Selen. Das Monoselenid wird in Äther gelöst, die gelbe Lösung mit Calciumchlorid getrocknet und ein großer Teil des Äthers destilliert. Aus dem Rückstand kristallisieren gelbe langprismatische Nadeln. Nach nochmaligem Kristallisieren aus Äther schmilzt das Monoselenid bei 80 bis 81 °C. Die Ausbeute beträgt 75%.

$C_6H_{10}O_2Se_3$ (351,03)	ber.: C 20,53 H 2,87 Se 67,48
	gef.: C 20,75 H 2,93 Se 67,36

**3.5. Darstellung von Alkyldisenoxanthogenphosphorig- und -arsenigsäureanhydriden**

0,03 Mole Kaliumalkyldisenoxanthogenat werden in der 7fachen Gewichtsmenge Petroläther aufgeschwämmt und unter Rühren und Eiskühlung 0,01 Mol Phosphor- oder Arsenrichlorid in der 5fachen Gewichtsmenge Petroläther gelöst, langsam hinzugegossen. Der Petroläther färbt sich dabei orange-gelb. Nach etwa 30 Minuten Rühren wird filtriert und der Rückstand mit Äther extrahiert. Beide Filtrate werden vereinigt und ein großer Teil des Lösungsmittels im Vakuum abgezogen. Nach mehrstündigem Stehen bei -10 °C scheiden sich gelbe Kristalle aus, die aus Äther umkristallisiert werden.

**Äthylxanthogenphosphorigsäureanhydrid**

Ausbeute: 55%	Schmp.: 84—85 °C (u. Zers.)
$C_9H_{15}O_3Se_2P$ (675,98)	ber.: C 15,99 H 2,24 Se 70,09 P 4,58
	gef.: C 16,30 H 2,18 Se 69,80 P 4,50

## Isopropylxanthogenphosphorigsäureanhydrid

Ausbeute: 62% Schmp.: 93–94°C (u. Zers.)

$C_{12}H_{21}O_3Se_6P$ (718,04)	ber.:	C 20,07	H 2,95	Se 65,98	P 4,31
	gef.:	C 20,20	H 3,02	Se 66,20	P 4,24

## s-Butylxanthogenphosphorigsäureanhydrid

Ausbeute: 45% Schmp.: 72–73°C (u. Zers.)

$C_{15}H_{27}O_3Se_6P$ (760,12)	ber.:	C 23,70	H 3,58	Se 62,33	P 4,08
	gef.:	C 23,60	H 3,59	Se 62,21	P 4,00

## Isopropylxanthogenarsenigsäureanhydrid

Ausbeute: 61% zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 120–130°C

$C_{12}H_{21}O_3Se_6As$ (761,97)	ber.:	C 18,92	H 2,78	Se 62,18	As 9,83
	gef.:	C 18,76	H 2,99	Se 62,03	As 9,58

## 3.6. Darstellung von N,N-Dialkyldiselenocarbamaten

## 3.6.1. N,N-Dialkyldiselenocarbaminsäure Amine

0,2 Mole sekundäres Amin werden in der 10fachen Menge Petroläther gelöst und unter Stickstoff, Rühren und Kühlen mit Eis 0,1 Mol Kohlenstoffdiselenid, verdünnt mit Methylchlorid, hinzuge tropft. Nach anfänglicher Gelbfärbung der Reaktionslösung fällt plötzlich das gelbe Carbamat kristallin aus.

Zwecks Reinigung wird N,N-Diäthyldiselenocarbamat in Aceton gelöst und mit Äther ausgefällt. Das N,N-Dipropyldiselenocarbamat wird aus Äther umkristallisiert. N,N-Diisobutyldiselenocarbamat ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich und fällt daher bei dieser Reaktion nicht aus. Es kristallisiert erst nach Entfernen des Lösungsmittels beim Reiben mit dem Glasstab. Es wird umkristallisiert aus wenig Äther. N,N-Pentamethyldiselenocarbamat wird in Dimethylformamid gelöst und mit Äther ausgefällt.

## N,N-Diäthyldiselenocarbaminsäures Diäthylamin

blaßgelbe rhombenförmige Nadeln

Ausbeute: 85% Schmp.: 87–88°C

$C_9H_{22}N_2Se_2$ (316,21)	ber.:	C 34,19	H 7,01	N 8,68	Se 49,94
	gef.:	C 34,26	H 7,03	N 8,62	Se 49,90

## N,N-Di-n-propyldiselenocarbaminsäures Di-n-propylamin

blaßgelbe rhombenförmige Nadeln

Ausbeute: 77% Schmp.: 99–100°C

$C_{13}H_{30}N_2Se_2$ (372,32)	ber.:	C 41,94	H 8,12	N 7,53	Se 42,42
	gef.:	C 41,90	H 7,94	N 7,71	Se 42,50

## N,N-Diisobutyldiselenocarbaminsäures Diisobutylamin

blaßgelbe rhombenförmige Kristalle

Ausbeute: 45% Schmp.: 90–92°C

$C_{17}H_{38}N_2Se_2$ (428,43)	ber.:	C 47,66	H 8,94	N 6,53	Se 36,86
	gef.:	C 47,74	H 8,92	N 6,31	Se 36,66

**N,N-Pentamethyldiselenocarbaminsaures Piperidin**

blaßgelbe rhombische Blättchen

Ausbeute: 68%

Schmp.: 136–138°C (u. Zers.)

$C_{11}H_{22}N_2Se_2$ (340,23)	ber.:	C 38,83	H 6,52	N 8,23	Se 46,42
	gef.:	C 38,58	H 6,44	N 8,08	Se 46,53

**3.6.2. N,N-Methylphenyldiselenocarbaminsaures Ammonium**

Die Lösungen von N-Methylanilin in Petroläther und Kohlenstoffdiselenid in Methylenchlorid werden im Molverhältnis 1 : 1 vereinigt und unter Stickstoff und Kühlen mit Eis trockenes Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Das Carbamat fällt als gelbes kristallines Pulver aus. Dies wird filtriert, mit Petroläther aminfrei gewaschen und zur Reinigung in wenig Dimethylformamid gelöst und mit Äther ausgefällt.

gelbe rhombische Blättchen

Ausbeute: 73%

Schmp.: 125–129°C (u. Zers.)

$C_8H_{12}N_2Se_2$ (294,12)	ber.:	C 32,67	H 4,11	N 9,53	Se 53,69
	gef.:	C 32,52	H 4,08	N 9,31	Se 53,38

**3.6.3. Natrium-N,N-dialkyldiselenocarbamate**

Zu 5 g Amin, in 100 ml Petroläther gelöst, wird eine äquivalente Menge 30proz. Natronlauge gegeben und unter Stickstoff, kräftigem Rühren und Kühlen mit Eis die entsprechende Menge Kohlenstoffdiselenid in Methylenchlorid hinzugefügt. Nach etwa halbstündigem Rühren wird das ausgefallene Salz abgesaugt und im Falle des Diäthylcarbamat in Aceton gelöst und mit Äther ausgefällt.

Beide Salze kristallisieren mit 3 Molen Kristallwasser. Dies ergibt sich aus den Analysenwerten und der Kristallwasserbestimmung.

**Natrium-N,N-diäthylidisenocarbamat**

blaßgelbe rhombenförmige Blättchen

Ausbeute: 76%

Schmp.: 100–101°C

$C_5H_{10}NSe_2Na \cdot 3H_2O$ (319,10)	ber.:	C 18,82	H 5,05	Se 49,49	Na 7,20
	gef.:	C 18,65	H 4,92	Se 48,99	Na 7,10

**Natrium-N,N-di-n-propyldiselenocarbamat**

blaßgelbe rhombenförmige Nadeln

Ausbeute: 68%

Schmp.: 59–60°C

$C_7H_{14}NSe_2Na \cdot 3H_2O$ (347,16)	ber.:	C 24,22	H 5,81	N 4,04	Se 45,49	Na 6,62
	gef.:	C 24,05	H 5,73	N 3,98	Se 45,20	Na 6,41

**3.7. Darstellung von Bis[N,N-dialkylselenocarbamyl]triseleniden**

0,02 Mole N,N-Dialkyldiselenocarbamat werden in 200 ml Wasser gelöst und unter Kühlung mit Eis und Rühren 13,5 g  $K_3[Fe(CN)_6]$ , in 100 ml Wasser gelöst, hinzugefügt. Das Oxydationsprodukt wird mit Chloroform extrahiert, die Chloroformphase mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und davon ein großer Teil des Chloroforms abdestilliert. Aus der Chloroformlösung kristallisiert ein Teil des Triselenids. Nach Zugabe einer gleichen Menge Alkohol zum Filtrat kristallisiert der größere Teil des Triselenids zusammen mit Monoselenid. Aus diesem Gemenge läßt sich durch fraktionierte Kristallisation aus einem Chloroform-Alkohol-Gemisch nur schwer die reine Monoselenidkomponente gewinnen.

## Bis[N,N-diäthylselenocarbamyl]triselenid

rotbraune prismatische Kristalle

Schmp.: 137--138°C

$C_{10}H_{20}N_2Se_5$ (563,09)	ber.:	C 21,33	H 3,58	N 4,98	Se 70,11
	gef.:	C 21,55	H 3,52	N 5,12	Se 69,87

## Bis[N,N-di-n-propylselenocarbamyl]triselenid

rotbraune langprismatische Nadeln

Schmp.: 104--106°C

$C_{14}H_{28}N_2Se_5$ (619,19)	ber.:	C 27,16	H 4,56	N 4,53	Se 63,76
	gef.:	C 26,98	H 4,54	N 4,33	Se 63,54

## Bis[N,N-diisobutylselenocarbamyl]triselenid

rotbraune tetragonale Kristalle

Schmp.: 107--108°C

$C_{18}H_{36}N_2Se_5$ (675,30)	ber.:	C 32,02	H 5,37	N 4,15	Se 58,46
	gef.:	C 32,05	H 5,25	N 4,09	Se 58,17

Freiberg (Sachsen), Forschungsinstitut für Aufbereitung.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. April 1962.