

Einige Reaktionen mit Salzen von Diselenoxanthogen- und Diselenokarbaminsäuren

Von A. ROSENBAUM¹⁾

Inhaltsübersicht

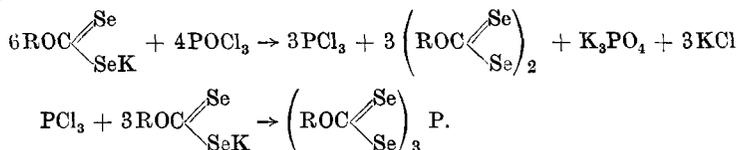
Es wird über die Darstellung und Eigenschaften von Diselenoxanthogen-, Diselenokarbaminsäureestern, einigen Selenoharnstoffen und über die Reaktion von Diselenoxanthogenat mit Phosphoroxychlorid berichtet. Auf Versuche zur Darstellung von Bis(N,N-dialkylselenokarbamyl)diseleniden wird hingewiesen.

Diselenoxanthogenate und Diselenokarbamate beanspruchen Interesse als Sammler für die Flotation von Erzen. Ihre Wirkung gleicht der analoger Schwefelverbindungen²⁾.

Der Bericht knüpft an eine Veröffentlichung in dieser Zeitschrift „Über Diselenoxanthogenate und Diselenokarbamate“ an.³⁾ Neben ergänzenden Arbeiten wird auf die Darstellung von Diselenoxanthogen- und Dialkyl-diselenokarbaminsäureestern und substituierten Selenoharnstoffen eingegangen.

1. Reaktionen mit Diselenoxanthogenaten

Die Reaktion von Phosphortrichlorid mit Diselenoxanthogenaten führt in inerten Lösungsmitteln zu Diselenoxanthogenphosphorigsäureanhydriden³⁾. Weitere Versuche ergaben, daß auch mit Phosphoroxychlorid das Anhydrid gebildet wird. In diesem Fall konnte außerdem das Oxydationsprodukt des Diselenoxanthogenats, Bis(alkoxyseleformyl)diselenid, nachgewiesen werden. Der Vorgang kann durch folgende Gleichungen beschrieben werden:

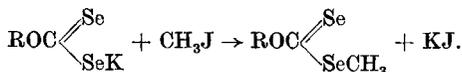


¹⁾ Mitteilung Nr. 158 aus dem Forschungsinstitut für Aufbereitung, Freiberg. Direktor: Prof. Dr.-Ing. habil. H. KIRCHBERG.

²⁾ A. ROSENBAUM, Freiburger Forschungshefte A 328 (1964) S. 65–94.

³⁾ A. ROSENBAUM, H. KIRCHBERG u. E. LEIBNITZ, J. prakt. Chem. [4] 19, 1 (1963).

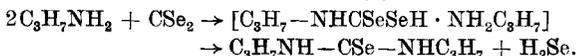
Eine noch nicht beschriebene Verbindungsklasse sind die Diselenoxanthogensäureester. Ihre Methylester entstehen in hoher Ausbeute durch Alkylierung der Kaliumdiselenoxanthogenate mit Methyljodid.



Die Ester sind gegenüber Luftsauerstoff beständige dunkelgelbe Öle von widerlichem Geruch. Sie sind unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Durch Destillation unter vermindertem Druck können sie gereinigt werden. Beim Erhitzen unter Atmosphärendruck zersetzen sie sich, wobei Selen und Olefin entstehen. Der Vorgang ähnelt anscheinend der aus der Schwefelreihe bekannten Reaktion. In diesem Fall wird jedoch der Schwefel als Kohlenoxysulfid abgestoßen.

2. Reaktionen mit Diselenokarbamaten

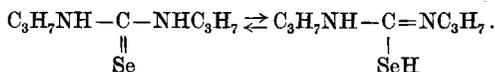
Während sec. Amine mit Kohlenstoffdiselenid in hohen Ausbeuten Di-alkyldiselenokarbamate bilden, liefert die Reaktion mit primären Aminen unmittelbar Folgeprodukte³⁾. So entsteht bei der Einwirkung von Isopropylamin auf Lösungen von Kohlenstoffdiselenid N,N'-Diisopropylselenoharnstoff. Gleichzeitig kann die Entwicklung von Selenwasserstoff nachgewiesen werden. Anscheinend verläuft diese Reaktion über die Stufe des isopropylselenokarbaminsäuren Isopropylamins.



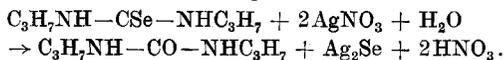
Die Gleichung kann aus der Umsetzung von Piperidin mit Kohlenstoffdiselenid abgeleitet werden. Diese Reaktion führt zunächst zu N,N-pentamethyldiselenokarbaminsäurem Piperidin. Bei längerer Lagerung im Dunkeln und beschränkter Luftzufuhr zersetzt sich das Karbamat quantitativ in N,N,N',N'-Dipentamethylselenoharnstoff und schwarzem Selen.

J. S. WARNER nimmt eine weitere Zwischenstufe an. Er vermutet, daß derartige Reaktionen über das Diselenokarbamat und Isoselenocynat zum substituierten Selenoharnstoff führen⁴⁾.

Die genannten Harnstoffe unterscheiden sich in ihren chemischen Eigenschaften. Der N,N'-Diisopropylselenoharnstoff liegt in wäßriger Lösung teilweise in seiner tautomeren Form vor und ist daher reaktionsfähig.



In wäßriger Lösung entsteht mit Silbernitrat N,N'-Diisopropylharnstoff. Selen wird als Silberselenid gebunden.



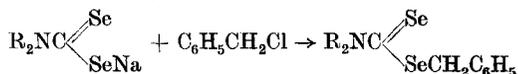
⁴⁾ J. S. WARNER, J. org. Chemistry 28, 1642 (1963).

Die substituierten Selenoharnstoffe sind löslich in Alkohol und Salzsäure, weniger löslich in Aceton, Benzol und Wasser. In wäßriger Lösung spaltet der reaktionsfähige N, N'-Isopropylselenoharnstoff rotes Selen ab. An der Luft zersetzt sich dieser ebenfalls leichter als der tetrasubstituierte Selenoharnstoff.

Die Oxydation des N, N'-pentamethylendiselenokarbaminsäuren Piperidins führte nur unter den angegebenen Bedingungen zum Selenoharnstoff. Beim Aufbewahren an der Luft und bei der Oxydation mit rotem Blutlaugensalz oder Jod wurde das Gemenge von Bis(N, N'-dialkylselenokarbamyl)-triselenid und -monoselenid erhalten. Auf derartige Reaktionen wurde bereits hingewiesen⁵⁾.

Während in den bisherigen Arbeiten lediglich über das Entstehen von Bis(N, N'-dialkylselenokarbamyl)monoselenid und -triselenid berichtet wurde, gelang es jetzt in zwei Fällen, das Diselenid zu isolieren. So bildete sich Bis(N, N'-diisobutylselenokarbamyl)diselenid bei der Darstellung von Natrium-N, N'-diisobutylselenokarbamat als Nebenprodukt. Bis(N, N'-methylphenyldiselenokarbamyl)diselenid entstand beim Erhitzen des entsprechenden Natriumdiselenokarbamats in Aceton. Es muß jedoch darauf aufmerksam gemacht werden, daß diese Reaktion nicht in jedem Fall zum Ziele führen. Weitere Untersuchungen zur Klärung des Reaktionsverlaufs sind notwendig. Die Diselenide sind gegenüber Luftsauerstoff beständig. In ihrer Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln unterscheiden sie sich nur geringfügig von den Mono- und Triseleniden. Vom Aussehen her können die gelb gefärbten Diselenide von den rotbraunen Triseleniden leicht unterschieden werden.

Dialkyldiselenokarbaminsäuren lassen sich alkylieren. Aus den Salzen entstehen mit Benzylchlorid die Benzylester.



Diese Verbindungen sind kristallin und gegenüber Luftsauerstoff beständig. Sie sind leicht löslich in siedendem Alkohol, Aceton und Petroläther, weniger in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser.

3. Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Heiztisch nach Boëtius bestimmt.

3.1. Umsetzung von Diselenoxanthogenaten mit Phosphoroxychlorid

In eine Aufschwemmung von 10 g Isopropylselenoxanthogenat in 50 ml Petroläther wurde unter Eiskühlung und intensivem Rühren eine Lösung von 1,6 g Phosphoroxychlorid in 20 ml Petroläther eingetropft. Die zunächst farblose Benzinzphase färbte sich gelb. Nach

⁵⁾ D. BARNARD u. D. T. WOODBRIDGE, J. chem. Soc. London 1961, 2922.

etwa 30 Minuten wurde filtriert und der Rückstand mit Äther oder Chloroform extrahiert. Das Filtrat wurde bei Zimmertemperatur im Vakuum möglichst vollständig eingengt. Der kristalline Rückstand bestand aus zwei Substanzen, die sich in ihren Löslichkeiten in Äther unterscheiden. Die in Äther leichter lösliche Substanz (Produkt 1) wurde mit Äther ausgelaugt und aus Äther umkristallisiert. Die in Äther weniger lösliche Substanz (Produkt 2) wurde ebenfalls aus Äther umkristallisiert.

Produkt 1 = Bis(isopropoxyselenoformyl)diselenid gelbe, rhombische Kristalle.

Ausbeute: 3,1 g, Schmp. 94–95°C.

$C_9H_{14}O_2Se_4$ (458,03) ber.: Se 68,95;
gef.: Se 68,79.

Produkt 2 = Isopropyldiselenoxanthogenphosphorigsäureanhydrid, gelbe Rhomboeder.

Ausbeute: 3,4 g, Schmp. 93–95°C (u. Zers.).

$C_{12}H_{21}O_3Se_6P$ (718,04) ber.: C 20,07; H 2,95; Se 65,98;
gef.: C 19,87; H 2,98; Se 65,81.

3.2. Darstellung von Diselenoxanthogensäuremethylestern

Äthyldiselenoxanthogensäuremethylester

13 g Äthyldiselenoxanthogenat werden in 80 ml Toluol aufgeschwemmt und unter Rühren eine Lösung von 8 g Methyljodid (jodfrei) in 10 ml Toluol hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und vom restierenden Kaliumjodid filtriert. Das Kaliumjodid wird mit etwa 50 ml Toluol ausgewaschen. Vom vereinigten Filtrat wird das Toluol im Vakuum abgezogen und das zurückbleibende gelbbraune Öl bei 3 mm Hg destilliert.

Ausbeute: 10,3 g \triangle 88%, Siedepunkt: 63°C/3 mm Hg; n_D^{24} : 1,6335.

$C_4H_8OSe_2$ (230,03) ber.: C 20,89; H 3,51; Se 68,65;
gef.: C 20,96; H 3,66; Se 68,47.

n-Butyldiselenoxanthogensäuremethylester

Ansatz: 14 g Kalium-n-Butyldiselenoxanthogenat, 8 g Methyljodid.

Versuchsdurchführung: s. Äthyldiselenoxanthogensäuremethylester.

Ausbeute: 10,8 g \triangle 85%, Siedepunkt: 77°C/2 mm Hg, n_D^{24} : 1,5978.

$C_6H_{12}OSe_2$ (258,08) ber.: C 27,92; H 4,69; Se 61,19;
gef.: C 27,97; H 4,68; Se 60,90.

3.3. Darstellung substituierter Selenoharnstoffe

N,N'-Diisopropylselenoharnstoff

6,5 ml Isopropylamin werden in 50 ml Petroläther gelöst und unter Eiskühlung und Rühren 10 ml 35proz. Kohlenstoffdiselenid, verdünnt mit 30 ml Petroläther, hinzugetropt. Die Reaktion setzt sofort ein, wobei sich ein dunkelbrauner Belag am Reaktionsgefäß absetzt. Gleichzeitig kann Selenwasserstoffentwicklung mit Bleiacetatpapier nachgewiesen werden. Nachdem sämtliches Kohlenstoffdiselenid eingetragen ist, scheidet sich aus der nur schwach gelbgefärbten Reaktionslösung N,N'-Diisopropylselenoharnstoff in farblosen Kristallen ab. Sie werden aus Benzol umkristallisiert. Ein weiterer Teil Harnstoff läßt sich aus dem braunen Rückstand durch Extraktion mit Benzol gewinnen.

Farblose langprismatische Kristalle.

Ausbeute: 2,1 g \triangle 33%, Schmp.: 173 °C (u. Zers.).

$C_7H_{18}N_2Se$ (207,18)

ber.: C 40,58; H 7,78; N 13,52; Se 38,11;
gef.: C 40,46; H 7,71; N 13,68; Se 37,90.

N,N,N'-Dipentamethylselenoharnstoff

10 g N,N-pentamethylendiselenokarbaminsaures Piperidin werden in einer braunen Flasche bei Zimmertemperatur 4 Monate aufbewahrt. Das Karbamat zersetzt sich vollständig, indem es eine dunkelgraugrüne Farbe annimmt und feucht wird. Der Selenoharnstoff wird mit Alkohol ausgelaugt, die Lösung filtriert und das Filtrat bis zum Einsetzen der Kristallisation eingeeengt. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Alkohol. Der schwarze unlösliche Rückstand ist Selen.

Farblose langprismatische Kristalle mit Pyramidenenden.

Ausbeute: 7 g \triangle 92%, Schmp.: 79 °C.

$C_{11}H_{20}N_2Se$ (259,06)

ber.: C 50,96; H 7,78; N 10,81; Se 30,46;
gef.: C 50,60; H 7,74; N 10,68; Se 30,05.

3.4. Gewinnung von Bis(N,N-dialkylselenokarbamyl)-diseleniden

Bis(N,N-diisobutylselenokarbamyl)diselenid

Zu 2 g Natriumhydroxyd als 30proz. wäßrige Lösung werden 10 g Diisobutylamin und 50 ml Petroläther gegeben. Unter Kühlen mit Eis und Rühren wird eine Lösung von 7 g Kohlenstoffdiselenid in 50 ml Petroläther hinzugetropft. Vom Reaktionsgemisch wird das Lösungsmittel im Vakuum nahezu vollständig abgezogen. Es restieren gelbe Kristalle, die in dunkelbraunes Öl eingebettet sind. Die Kristalle werden abgesaugt, aus Äther umkristallisiert und als Natrium-N,N-diisobutylidiselenokarbamat identifiziert (Ausbeute: 3 g).

Aus dem Filtrat scheiden sich nach 5–10tägigem Stehen an der Luft wiederum Kristalle ab. Diese zweite Kristallfraktion ist teilweise in Wasser unlöslich. Das Wasserunlösliche erwies sich als Bis(N,N-diisobutylselenokarbamyl)diselenid. Es wurde durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Äther gereinigt:

Natrium-N,N-diisobutylidiselenokarbamat

Das Salz enthält 5 Mole Kristallwasser.

Blaßgelbe langprismatische Nadeln.

Schmp.: 44–45 °C.

$C_9H_{18}NSe_2Na \cdot 5H_2O$ (411,24)

ber.: C 26,29; H 6,86; Se 38,40;
gef.: C 26,27; H 6,64; Se 38,21.

Bis(N,N-diisobutylselenokarbamyl)diselenid

Gelbe Kristalle.

Ausbeute: 2,1 g, Schmp.: 109–110 °C.

$C_{18}H_{36}N_2Se_4$ (596,34)

ber.: C 36,25; H 6,09; N 4,70; Se 52,96;
gef.: C 36,58; H 6,08; N 4,68; Se 52,44.

Bis(N,N-methylphenylselenokarbamyl)diselenid

Unter Rühren wird eine Suspension aus 2 g NaOH als 30proz. wäßrige Lösung, 5,2 g Methylphenylamin und 100 ml Petroläther bereit. Dazu werden in kleineren Portionen 8,5 g Kohlenstoffdiselenid als 10proz. Lösung in Methylenchlorid gegeben. Nach etwa halbstündigem Rühren wird das ausgefallene Natrium-N,N-methylphenyldiselenokarbamat abgesaugt, im Aceton gelöst und mit Äther wieder ausgefällt. Die Ausbeute beträgt 9,5 g.

5 g des Salzes werden in 50 ml Aceton gelöst und etwa 5 h gekocht. Die zunächst dunkelgelbe Lösung entfärbt sich spontan und hellgelbe Kristalle setzen sich ab. Sie werden abfiltriert, in Chloroform gelöst und mit Äther wieder ausgefällt.

Natrium-N,N-Methylphenyldiselenokarbamat

Das Salz kristallisiert mit 2 Molen Kristallwasser.

Gelbe Nadeln, zers. sich bei 165–172 °C.

$C_8H_8NSe_2Na \cdot 2H_2O$ (335,10) ber.: C 28,67; H 3,61; Se 47,13;
gef.: C 28,65; H 3,58; Se 46,92.

Bis(N,N-methylphenylselenokarbamyl)diselenid

Kurzprismatische gelbgrüne Kristalle.

Ausbeute: 2,8 g, Schmp.: 209–213 °C.

$C_{16}H_{16}N_2Se_4$ (552,16) ber.: C 34,80; H 2,92; N 5,07;
gef.: C 34,74; H 2,91; N 5,11.

3.5. Darstellung von Dialkyldiselenokarbaminsäurebenzylestern

0,01 Mol Diselenokarbamat werden in 50 ml Alkohol angeteigt und 0,01 Mol Benzylchlorid (1,3 ml), in 50 ml Alkohol gelöst, hinzugefügt. Die Reaktion setzt sofort unter Erwärmen ein und ist in etwa 0,5 h beendet. Die Reaktionsmischung wird zum Sieden erhitzt, vom Unlöslichen filtriert und im Eisbad bis zur Kristallisation stehengelassen. Der gelbe Ester wird aus Alkohol umkristallisiert.

N,N-Pentamethyldiselenokarbaminsäurebenzylester

Gelbe schlechtausgebildete rhombenförmige Kristalle.

Ausbeute: 92%, Schmp.: 64 °C.

$C_{13}H_{17}NSe_2$ (345,21) ber.: C 45,23; H 4,96; N 4,06; Se 45,75;
gef.: C 45,05; H 5,03; N 4,22; Se 45,39.

N,N-Methylphenyldiselenokarbaminsäurebenzylester

Gelbe langprismatische Kristalle.

Ausbeute: 87%, Schmp.: 86 °C.

$C_{15}H_{15}NSe$ (367,21) ber.: C 49,06; H 4,12; N 3,82; Se 43,01;
gef.: C 49,26; H 4,30; N 4,15; Se 42,60.

Freiberg, Forschungsinstitut zur Aufbereitung, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1967.