

Über einige metalloidgehaltige Selenane

Von

M. Wieber und G. Schwarzmann

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 20. September 1968)

Trockenes Natriumselenid reagiert im inerten Lösungsmittel mit 1,3-Bischlormethyltetramethyldimetalloidverbindungen (1) unter Substitution der beiden Chloratome und Bildung metalloidgehaltiger Selenane.

Metalloid-containing Selenanes

In the reaction of 1.3-bis(chloromethyl)tetramethyldimetalloid compounds with dry Na_2Se in inert solvents substitution of both chlorine atoms occurs with the formation of metalloid-containing selenanes.

Schon vor längerer Zeit konnten wir über die Synthese von 2,2,6,6-Tetramethyl-1-oxa-4-selena-2,6-disila-cyclohexan aus 1,3-Bischlormethyltetramethyldisiloxan und Natriumselenid berichten¹. Nachdem es nun in der Folgezeit gelang, weitere organofunktionelle Dimetalloidoxane, -azane und -thiane darzustellen²⁻⁶, erscheint es sinnvoll, im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Beeinflussung der $\text{Me}-\text{X}-\text{Me}$ -Bindung bei der Substitution der Chloratome an den Kohlenstoffen, zusammenfassend die Reaktionsfähigkeit dieser Metalloidverbindungen gegenüber Na_2Se zu untersuchen.

Nach der allgemeinen Gleichung

¹ M. Schmidt und M. Wieber, Chem. Ber. **94**, 1426 (1961).

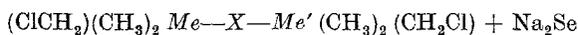
² M. Schmidt und M. Wieber, Inorg. Chem. **1**, 909 (1962).

³ M. Wieber und C. D. Frohning, Z. Naturforsch. **21b**, 492 (1966).

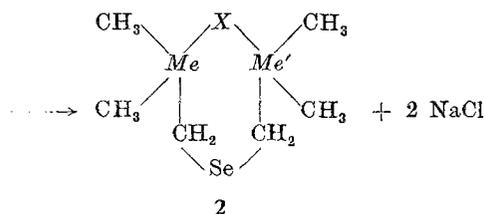
⁴ M. Wieber und C. D. Frohning, Angew. Chem. **22**, 1022 (1968).

⁵ M. Wieber und G. Schwarzmann, Mh. Chem. **99**, 255 (1968).

⁶ M. Wieber und G. Schwarzmann, Mh. Chem. **99**, 68 (1968).



1

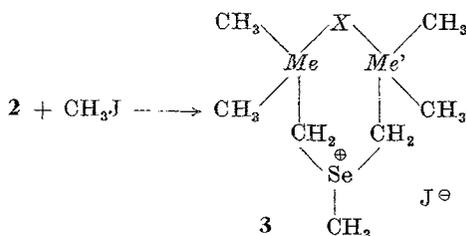


2

- 2a:** $\text{Me} = \text{Me}' = \text{Si}, \quad \text{X} = \text{O}$
2b: $\text{Me} = \text{Me}' = \text{Ge}, \quad \text{X} = \text{O}$
2c: $\text{Me} = \text{Me}' = \text{Si}, \quad \text{X} = \text{NH}$
2d: $\text{Me} = \text{Me}' = \text{Ge}, \quad \text{X} = \text{NH}$
2e: $\text{Me} = \text{Me}' = \text{Si}, \quad \text{X} = \text{S}$
2f: $\text{Me} = \text{Me}' = \text{Ge}, \quad \text{X} = \text{S}$
2g: $\text{Me} = \text{Si}, \text{Me}' = \text{Ge}, \quad \text{X} = \text{O}$

erhält man durch Umsetzung der Metalloidxane, -azane und -thiane mit trockenem Natriumselenid (dargestellt aus Na und Se in flüssigem NH_3) im inerten Lösungsmittel trotz der Heterogenität der Umsetzung die Heterocyklen der Struktur 2 in meist brauchbaren Ausbeuten. Die Ringbildung scheint bei dieser Reaktion sehr bevorzugt zu sein, denn, obwohl die Synthese ohne Anwendung des Verdünnungsprinzips durchgeführt wird, wird nur geringe (< 10%) Polymerenbildung festgestellt.

Die destillierbaren übelriechenden Heterocyklen sind mit Ausnahme der ersten beiden sehr hydrolyseempfindlich. Sie sind unter Erhalt des Ringsystems nach



3

mit Methyljodid in die entsprechenden Methylselenoniumsalze überführbar. Die leichte Bildung und die Unlöslichkeit dieser Salze ist wohl der Grund, weshalb die $\text{Me}-\text{X}-\text{Me}$ -Bindung, die sonst — wenn $\text{X} = \text{NH}$ oder S ist — durch CH_3J gespalten wird, hier nicht angegriffen wird.

Tab. 1 zeigt zusammenfassend die analytischen und physikalischen Daten der dargestellten Heterocyklen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Tabelle 1. Analytische und physikalische

		Sdp., °C/Torr	Ausb., % Reinprod.	C Ber. Gef.
2a		193/720 ¹		
2b		64—66/0,1	55	21,9 21,2
2c		59—61/0,1	50	30,2 30,5
2d		61—63/0,1	45	22,0 21,6
2e		37—38/0,1	48	28,2 28,6
2f		80—82/0,1	51	20,9 20,6
2g		48—51/0,1	40	25,4 26,0

* Kryosk., Benzol. — ** Aufgenommen in 5proz. CCl₄-Lösung gegen

Daten der dargestellten Heterocyclen

H Ber. Gef.	Se Ber. Gef.	Mol.Gew. Ber. Gef.*	^1H -NMR-Spektrum** δ_{CH} , ppm	δ_{CH_2} , ppm
4,91 4,97	24,0 24,2	328 337	0,43	1,66
7,20 7,71	33,0 32,8	238 238	0,17	1,42
5,24 5,00	24,1 23,4	327 335	0,47	1,68
6,70 6,32	30,8 30,2	255 251	0,18	1,42
4,68 5,24	22,9 22,2	344 353	0,42	1,82
5,70 5,58	27,8 27,2	284 283	0,15 0,50	1,42 1,66

TMS (int.); Varian A 60; Singl., Flächenverhältnis 3:1.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Heterocyclen

0,05 Mol des Dimetalloidxans, -azans bzw. -thians **1** werden zusammen mit 0,05 Mol trockenem, in flüss. NH_3 dargestellten Na_2Se in ca. 100 ml absol. Dimethylglykol unter N_2 -Atmosphäre 8 Tage gerührt, 2 Tage davon bei $70\text{--}80^\circ$. Dann wird in einer Umkehrfritte der Niederschlag (NaCl und nicht umgesetztes Na_2Se) abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der ölige, überriechende Rückstand destilliert.

Darstellung der Methylsulfoniumsalze der Heterocyclen

0,5 bis 1 g des jeweiligen Heterocyclus, gelöst in ca. 30 ml Et_2O , werden mit ca. 5 ml Methyljodid 8 Tage bei Zimmertemp. verschlossen stehengelassen. Dann werden in einer Umkehrfritte unter Feuchtigkeitsausschluß die ausgefallenen Kristalle abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Vak. getrocknet.

Tabelle 2. Methylselenoniumsalze (3)

Heterocyclen	Schmp., $^\circ\text{C}$	C Ber. Gef.	H Ber. Gef.	J Ber. Gef.	Se Ber. Gef.
a	125 (Zers.) ¹				
b	162—163	17,9 17,3	4,07 3,80	26,9 27,1	16,8 16,4
c	122—123	22,1 21,4	5,30 5,13	33,4 33,2	20,7 19,9
d	139 (Zers.)	17,9 17,6	4,30 3,92	27,0 26,7	16,8 16,5
e	127—129	21,2 21,2	4,82 5,32	31,9 32,4	19,9 19,2
f	141—143	17,3 17,6	3,94 4,25	26,1 26,4	16,2 15,9
g	130 (Zers.)	19,7 19,0	4,50 4,81	29,8 29,9	18,5 17,9