

## Zur Kenntnis der gemeinsamen Einwirkung von elementarem Selen und gasförmigem Ammoniak bzw. Ethylenimin auf Ketone

Über die gemeinsame Einwirkung von elementarem Schwefel und gasförmigem Ammoniak auf Ketone, 96. Mitt.<sup>1</sup>

Friedrich Asinger\* und Maria Karoline Schmitz<sup>2</sup>

Institut für Technische Chemie und Petrolchemie, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, D-5100 Aachen, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 19. April 1982. Angenommen 6. Mai 1982)

*On the Joint Reaction of Elemental Selenium with Gaseous Ammonia and Ethylenimine, respectively in the Presence of Ketones. Joint Reaction of Elementary Sulfur and Gaseous Ammonia with Ketones, 96.<sup>1</sup>*

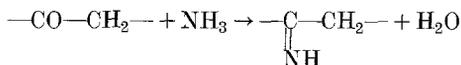
Elemental sulfur reacts with ketones and gaseous ammonia at room temperature yielding thiazoline-3 in excellent yields. Under the same conditions elemental selenium does not react at all. Attempts using the known techniques which have been applied in improving the reactivity of slowly reacting ketones in thiazoline-3-synthesis have been unsuccessful (Exp. No. 1-17). The reaction of  $\alpha$ -halogenketones with sodiumhydrogenselenide to synthesize  $\alpha$ -hydro-selenoketones gives only the original ketones and selenium in almost quantitative yields (No. 18-23). The same is observed with  $\alpha$ -halo-ketones and sodium ore magnesium-diselenides (No. 24-45). The explanation of these unexpected results is the strong reducing power of the hydrogenselenide (No. 46-52). Even  $\alpha$ -bromoketones with activated bromine (*i.g.* by phenyl groups) were reduced by sodiumhydrogensulfide giving red indefinite oils. However,  $\alpha$ -chloroketones give  $\alpha$ -mercaptoketones in excellent yields (No. 53-61). Hydrogenselenide reduces  $\alpha$ -mercaptoketones to sulfur and ketones in the presence of triethylamine (No. 62-67). Also the transformation of  $\alpha$ -selenocyanketones to  $\alpha,\alpha'$ -diketodiselenides by alkali or the oxidative hydrolysis of selenium-“BUNTE” salts does not work and gives elementary selenium only. Studies about the concomitant reaction of elementary selenium and ethylenimine on ketones were continued (No. 68-82).

(Keywords: *Dihydro-p-selenazine;  $\alpha$ -Haloketones; Hydrogenselenide reducing Action;  $\alpha$ -Mercaptoketones*)

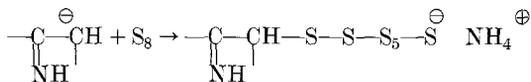
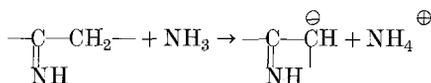
### Einleitung

1956 berichtete *F. Asinger* erstmals über eine einfache Synthese einer neuen Klasse von heterocyclischen Stickstoff und Schwefel enthaltenden 5-Ringverbindungen (Thiazoline-3) durch Einwirkung von elementarem Schwefel und gasförmigem Ammoniak auf Ketone<sup>3</sup>.

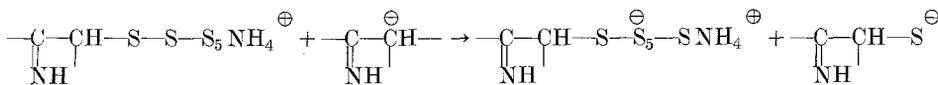
Als Reaktionsmechanismus nehmen wir heute an, daß der Umsetzung eine Iminbildung vorgelagert ist, durch die eine Acidifizierung der Protonen der benachbarten Methylengruppen stattfindet<sup>4</sup>.



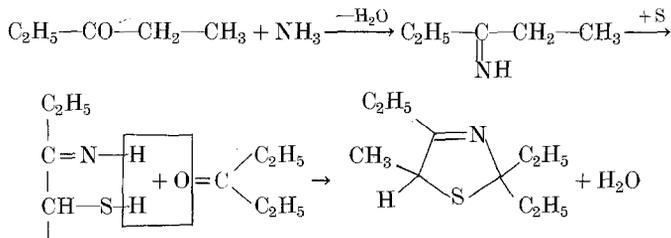
Durch Eliminierung eines Protons in  $\alpha$ -Stellung zur Imingruppe durch Ammoniak kommt es zur Bildung eines Carbanions, das den Schwefel 8-Ring nucleophil aufspaltet.



Das Polythionat wird durch weitere Carbanionen, aber auch durch den als Nebenprodukt (Dithiolierung) entstehenden Schwefelwasserstoff bzw. auch auf thermischem Wege (50 °C) zum Mercaptid abgebaut,

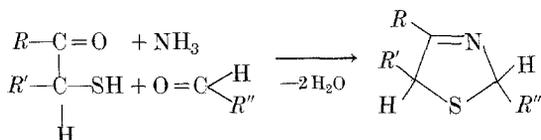


das sich in Gegenwart von Ammoniak und dem noch nicht umgesetzten Keton unter Ringbildung stabilisiert. An Hand von Diethylketon läßt sich die Umsetzung folgendermaßen formulieren:



Die Thiazolin-3-Synthese ist an zahlreichen Ketonen mit Erfolg ausgeführt und das Verhalten der Reaktionsprodukte näher untersucht worden<sup>5</sup>.

Eine allgemein gültige und vielfältig anwendbare Synthese von Thiazolinen-3 besteht in der Umsetzung von  $\alpha$ -Mercaptoketonen und Ketonen oder Aldehyden mit Ammoniak<sup>6</sup>.

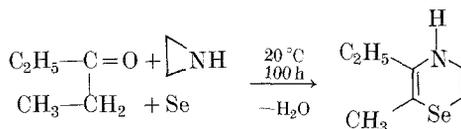


Gleich nach Auffindung der Thiazolin-3-Synthese haben Testversuche mit elementarem Selen ergeben, daß dieses unter den Bedingungen, bei denen Schwefel fast quantitativ reagiert, keinerlei Reaktion zeigt. In den letzten Jahren ist durch zahlreiche Arbeiten erhärtet worden, daß Selen zu den wirksamsten Spurenelementen gehört, die Mensch, Tier und Pflanze benötigen und daß ein Zusammenhang zwischen dem Selengehalt der Nahrung und Krebsanfälligkeit angenommen werden kann<sup>7</sup>.

Dies veranlaßte uns abermals zu versuchen, Bedingungen zu finden, unter denen eine Thiazolin-3-Synthese oder eine andere unserer Synthesen von heterocyclischen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen<sup>5</sup> unter Verwendung von Selen statt Schwefel abläuft.

Bei wiederholter Erfolglosigkeit sollte nach den Gründen hierfür gesucht werden.

Schließlich haben wir die vor Jahren von uns aufgefundene direkte Einführung von Selen in Ketone bei Gegenwart von Ethylenimin unter Bildung von 5,6-Dihydro-1,4-Selenazinen weiter verfolgt, eine Reaktion die mit Schwefel allerdings rascher und mit wesentlich besseren Ausbeuten abläuft<sup>8</sup>.



## Ergebnisse und Diskussion

### *Versuche mit elementarem Selen*

Ursprünglich nahmen wir an, daß die Reaktion von Ketonen mit Ammoniak und elementarem Selen wegen ihrer Sauerstoffempfindlichkeit unterbleibt.

Wir arbeiteten daher bei manchen Versuchen in Gegenwart von Selenwasserstoff bzw. Rongalit um ein schwach reduzierendes Milieu aufrechtzuhalten. Außerdem wurde immer unter Argonatmosphäre gearbeitet. Ferner verwendeten wir auch basische Katalysatoren, die die Umsetzung von mit Schwefel und Ammoniak langsamer reagierenden Ketonen stark zu beschleunigen vermögen<sup>9</sup>, wie *DMF*, Pyridin und Piperidin. Die meisten Versuche wurden bei RT, einige bei unter 0° einige bei Kochtemperatur unter Auskreisung eventuell anfallenden Wassers ausgeführt. An Ketonen wurden Diethylketon, Aceton und Cyclohexanon eingesetzt. Diethylketon und Cyclohexanon reagieren am besten mit Schwefel. Aceton setzt sich bei RT rasch und unter Verharzung<sup>10</sup> um und erst bei -60° in flüssigem Ammoniak kann man die Reaktion gut beherrschen<sup>11</sup>. Schon ein geringer Umsatz des Acetons mit Selen würde sich daher bei RT feststellen lassen. Die völlige Erfolglosigkeit aller Versuche zeigt Tab. 1, die nur einen Teil, besonders jenen der mit größeren Mengen an Reaktanden ausgeführt wurde, zusammenfaßt.

Nach den erfolglosen Versuchen der direkten Einführung von elementarem Selen mit Ammoniak in Ketone wollten wir die erwarteten Selenazoline-3 auf indirektem Wege, durch Umsetzung von  $\alpha$ -Hydroselenoketonen mit Ammoniak und Ketonen bzw. Aldehyden herstellen (vgl. Formel 2).

Die bisher unbekanntenen  $\alpha$ -Hydroselenoketone sollten, wie früher die  $\alpha$ -Mercaptoketone<sup>12</sup>, durch Umsetzung von  $\alpha$ -Halogenketonen, diesmal mit Natriumhydrogenselenid im alkoholischen Medium hergestellt werden<sup>13</sup>.

Bei der Einwirkung von Natriumhydrogenselenid z. B. auf  $\alpha$ -Chlordiethylketon in alkoholischer Lösung scheidet sich bei RT rasch elementares Selen unter Rückbildung des chlorfreien Ketons ab. Veränderung der Prozeßführung durch Verwendung von Ammoniumhydrogenselenid bei tiefer Temperatur, Zugabe des Hydrogenselenids zum vorgelegten  $\alpha$ -Halogenketon, brachten keinen Erfolg. Auch die Umsetzung des  $\alpha$ -Halogenketons mit Ammoniumhydrogenselenid in Gegenwart von Ammoniak und des zugrundeliegenden halogenfreien Ketons, also unter Bedingungen unter denen das  $\alpha$ -Hydroselenoketon, ganz wie das  $\alpha$ -Mercaptoketon unter analogen Verhältnissen, im Augenblick der Bildung gleich zum Selenazolin-3 stabilisiert worden wäre, führte nur zur Selenabscheidung.

Die Reaktionszeiten in der folgenden Tab. 2 sowie auch in den weiteren Tabellen sind im allgemeinen viel zu lange gewählt, weil sie zeitlich auf die analoge Umsetzung der  $\alpha$ -Halogenketone mit Natriumhydrogensulfid zugeschnitten sind. In mehreren Versuchen ergab sich, daß beim plötzlichen Zusammenmischen der Halogenketone mit dem Hydrogenselenid sofort viel Selen ausgeschieden wird. Bei langen Verweilzeiten, besonders dann wenn ein kleiner Überschuß an Hydroselenid vorhanden ist, kann dieser auf das enthalogenierte Keton einwirken und z. B. Diselenid erzeugen<sup>14</sup>.

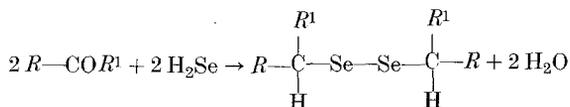


Tabelle 1. Umsetzungen von Ketonen mit elementarem Selen und gasförmigem Ammoniak unter verschiedensten Bedingungen

Nr.	Keton	mol	Selen mol	Zeit h
1	Diethylketon	0,5	0,1	50
2	Diethylketon	0,25	0,1	150
3	Diethylketon	0,25	0,1	7
4	Diethylketon	1,0	0,5	56
5	Diethylketon	1,0	0,5	480
6	Diethylketon	1,0	0,5	480
7	Diethylketon	1,0	0,5	300
8	Diethylketon	1,0	0,15	18
9	Diethylketon	2,0	0,7	60
10	Diethylketon	2,0	1,0	56
11	Aceton	2,0	0,5	36
12	Aceton	2,0	1,4	36
13	Acetophenon	1,0	0,9	300
14	Acetophenon	1,0	1,0	5
15	Acetophenon	0,1	0,1	53
16	Cyclohexanon	1,45	0,1	5
17	Cyclohexanon	1,45	0,5	15

Temp. °C	Zusätze	Bemerkungen
RT	—	keine Umsetzung
RT	—	keine Umsetzung
RT	auf 0,1 mol Selen 0,066 mol Rongalit	keine Umsetzung
RT	auf 0,1 mol Selen 0,021 mol Rongalit	keine Umsetzung
RT	auf 0,5 mol Selen 150 ml DMF und 150 ml CH <sub>3</sub> OH. Täglich 10 min NH <sub>3</sub> einleiten	keine Umsetzung
RT	auf 0,5 mol Selen 150 ml Piperidin	keine Umsetzung
90	Benzol, Wasserabscheider	keine Umsetzung keine Wasserbildung

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Temp. °C	Zusätze	Bemerkungen
— 30 bis + 50	Spuren H <sub>2</sub> Se	keine Umsetzung
RT	120 ml DMF + 0,1 mol H <sub>2</sub> Se	keine Umsetzung
RT	120 ml DMF + 0,2 mol H <sub>2</sub> Se	keine Umsetzung
RT	150 ml CH <sub>3</sub> OH	keine Umsetzung
RT	100 ml CH <sub>3</sub> OH + 17,3 g (0,23 mol) Piperidin	keine Umsetzung
RT	0,1 mol Schwefel + 150 ml CH <sub>3</sub> OH	keine Umsetzung
— 40 bis	0,2 mol H <sub>2</sub> Se 200 ml fl. NH <sub>3</sub>	
RT		keine Umsetzung
RT	180 ml Divers'sche Lösung	keine Umsetzung
RT	Spuren H <sub>2</sub> Se	keine Umsetzung
RT	—	keine Umsetzung

Sogleich nach Zugabe des  $\alpha$ -Halogenketons in die farblose alkoholische Lösung des Natriumhydrogenselenids scheidet sich Selen ab, das sich aber rasch wieder unter Dunkelrotfärbung (Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>-Bildung) auflöst. Nach Zugabe von etwa  $\frac{1}{3}$  des Halogenketons fällt dann laufend elementares Selen aus der dunklen Lösung aus.

Durch die Bildung von Natriumdi- und auch triselenid würde, wenn eine Umsetzung des  $\alpha$ -Halogenketons zum  $\alpha, \alpha'$ -Diketondi- und triselenid überhaupt möglich wäre, der Reaktionsverlauf weiter kompliziert.

Tabelle 2. Versuche zur Herstellung von  $\alpha$ -Hydroseleketonen durch Umsetzung von  $\alpha$ -Halogenketonen mit Natriumhydrogenselenid in alkoholischer Lösung

Nr.	$\alpha$ -Halogenketon	Temp. °C	Zeit h	Bemerkungen
18	$\alpha$ -Chlordiethylketon	RT	4	Sofortige Selenabscheidung unter Rückbildung des Ketons.
19	$\alpha$ -Bromdiethylketon	—10	4	Selenausbeute 90—95%
20	$\alpha$ -Chloracetophenon	—5	2	ber. auf das Halogenketon freies Keton zurück-erhalten.
21	$\alpha$ -Bromacetophenon	—15	1	85—90% d. Th.
22	$\alpha$ -Bromacetophenon	RT	1	Bromketon vorgelegt, sofort Selenausscheidung.
23	$\alpha$ -Chlordiethylketon	RT	2	Umsetzung mit Ammoniumhydrogenselenid in Gegenwart von Diethylketon und NH <sub>3</sub> -Selenabscheidung.

Indessen zeigt sich, daß bei der Reaktion von  $\alpha$ -Halogenketonen mit Dinatriumdiselenid sowohl in flüssigem Ammoniak, als auch in alkoholischer oder wäßriger Lösung, selbst bei sehr tiefen Temperaturen Selenabscheidung unter Rückbildung des halogenfreien Ketons eintritt.

Tab. 3 zeigt die Resultate die in wasserfreiem, flüssigen Ammoniak, Tab. 4 jene, die in absolut alkoholischem bzw. im wäßrigen Medium erzielt wurden.

Ein weiterer Versuch zu Diketodiseleniden zu gelangen, wurde mit dem einfach herzustellenden und fast neutralen Bis(-Methoxymagnesium)-diselenid<sup>14</sup> ausgeführt. Aber auch hier kommt es sofort zur Rückbildung des Ketons unter Abscheidung von elementarem Selen.

Tabelle 3. *Versuche zur Umsetzung von Dinatriumdiselenid mit  $\alpha$ -Halogenketonen in flüssigem Ammoniak zu  $\alpha, \alpha'$ -Diketodiseleniden*

Nr.	$\alpha$ -Halogenketon	Temp. °C	Zeit h	Bemerkungen
24	2-Brompentanon-3	—45	5	In allen Fällen quant.
25	2-Brompentanon-3	—50	6	Selenabscheidung ber.
26	2-Brompentanon-3	—60	6	auf das $\alpha$ -Halogenketon.
27	2-Chlorpentanon-3	—50	6	Präparative Rückge-
28	Phenacylbromid	—50	4	winnung des halogen-
29	Phenacylchlorid	—50	5	freien Ketons mit 85— 90% d. Th. ber. auf das Halogenketon.

Tabelle 4. *Versuche zur Umsetzung von  $\alpha$ -Halogenketonen mit Dinatriumdiselenid in alkoholischer bzw. wäßriger Lösung zu  $\alpha, \alpha'$ -Diketodiseleniden*

Nr.	$\alpha$ -Halogenketon	Lösungs- mittel	Temp. °C	Zeit h	Bemerkungen
30	2-Brompentanon-3	Ethanol	20	8	Quantitative Ab-
31	2-Brompentanon-3	Wasser	20	4	scheidung von Se-
32	2-Chlorpentanon-3	Wasser	20	8	len ber. auf das
33	Phenacylbromid	Ethanol	—20	3	Halogenketon. Rück-
34	Phenacylbromid	Wasser	20	4	gewinnung des halo-
35	Phenacylbromid	Ethanol	—20	3	genfreien Ketons
36	Phenacylchlorid	Wasser	20	4	85—90% d. Th.
37	Phenacylchlorid	Ethanol	20	4	

Wie Tab. 5 zeigt, erfolgt die Abspaltung von Brom aus dem  $\omega$ -Bromacetophenon durch das Bis(methoxymagnesium)-diselenid rasch auch noch bei tiefen Temperaturen.

Tabelle 5. *Versuche zur Umsetzung von  $\omega$ -Bromacetophenon mit Bis(-methoxymagnesium)-diselenid in methanolischer Lösung bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten*

Nr.	Reaktions-temp. °C	Zeit	Bemerkungen
38	+ 20	5 h	In allen Fällen praktisch quant. Selenabscheidung unter Bildung des halogenfreien Ketons.
39	—10	8 h	
40	—30	8 h	
41	—70	8 h	Ausbeute 85—90% d. Th.
42	+ 20	30 min	
43	+ 10	30 min	
44	+ 20	15 min	
45	—10	20 min	

Dadurch ist auch eine Selenazolin-3-Synthese auf Basis eines  $\alpha,\alpha'$ -Diketondiselenides unmöglich. Sie hätte sonst, wie eine Thiazolin-3-Synthese auf Basis von  $\alpha,\alpha'$ -Diketodisulfiden<sup>15</sup>, nämlich durch Einwirkung von Selenwasserstoff und Ammoniak auf das  $\alpha,\alpha'$ -Diketodiselenid in Gegenwart des ursprünglichen Ketons ausgeführt werden können.

Aus den bisherigen Resultaten muß entnommen werden, daß eine Hydrierung des durch die Ketogruppe aktivierten Halogens durch das Hydrogenselenid stattgefunden hat, und daß auch eventuell zwischendurch entstehendes  $\alpha$ -Hydroselenoketon rasch in Keton und Selen zerfällt.

Besonders reaktionsfähig bezüglich der reduzierenden Enthalo- genierung durch Selenwasserstoff sind  $\alpha$ -Halogenketone, bei denen das Halogen außer durch die Ketogruppe z. B. noch durch eine Phenyl- gruppe aktiviert wird, wie dies bei  $\alpha$ -Chlor- bzw. Brom-propio- phenon,  $\alpha$ -Chlor- bzw. Brom-*n*-oder-*i*-butyrophenon, beim  $\alpha$ -Bromtetralon oder beim  $\alpha$ -Chlor- bzw.  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -Phenylaceton u. a. der Fall ist. Sie werden in Methanollösung in Gegenwart von Triethylamin durch Selenwasser- stoff äußerst leicht unter Selenabscheidung dehalogeniert.

Tab. 6 zeigt einige Beispiele.

Die aufgeführten  $\alpha$ -Bromketone besitzen ein derart aktiviertes Brom, daß sogar Natriumhydrogensulfid das Brom reduzierend ablöst, und zwar unter Bildung von undefinierten, roten Ölen, die sich beim Versuch der Destillation unter laufender Schwefelabspaltung zersetzen.

Tabelle 6. *Enthalogenierung von  $\alpha$ -Halogenketonen mit besonders aktiviertem Halogen durch Selenwasserstoff in Gegenwart von Triethylamin. Reaktionszeit 3 h*

Nr.	$\alpha$ -Halogenketon	Temp. °C	Bemerkungen
46	$\alpha$ -Brompropiofenon	— 30	In allen Fällen quantitative Selenabscheidung unter Rückbildung des Ketons. Präp. Keton- ausbeute 85—90% d. Th.
47	$\alpha$ -Chlorpropiofenon	RT	
48	$\alpha$ -Brom- <i>n</i> -butyrophenon	— 20	
49	$\alpha$ -Chlor- <i>n</i> -butyrophenon	RT	
50	$\alpha$ -Chlor- <i>i</i> -butyrophenon	— 10	
51	$\alpha$ -Brom- <i>i</i> -butyrophenon	— 25	
52	$\alpha$ -Bromtetralon	— 20	

Sie verdanken ihre Entstehung wahrscheinlich folgenden Reaktionsabläufen. Durch die hydrierende Wirkung des Natriumhydrogensulfides auf das Brom, wird elementarer Schwefel gebildet. Ein anderer Teil des Broms wird durch die Mercaptogruppe ersetzt. Das  $\alpha$ -Mercaptoketon wird durch den elementaren Schwefel sogleich zum  $\alpha, \alpha'$ -Diketosulfid dehydriert<sup>15</sup>, und dieses unterliegt im alkalischen Medium noch weiteren Reaktionen. Daneben liegen noch hochgeschwefelte Verbindungen vor, die durch Einwirkung von Natriumtri- bzw. Tetrasulfid auf das Bromketon gebildet werden.

Die negativen Resultate verschiedener Autoren bei der Umsetzung von bestimmten  $\alpha$ -Bromketonen mit NaSH haben durch dessen reduzierende Wirkung auf das stark aktivierte Brom damit eine Aufklärung gefunden<sup>16</sup>.

Setzt man hingegen die obigen Ketone in Form ihrer  $\alpha$ -Chlorderivate mit Natriumhydrogensulfid um, erhält man die  $\alpha$ -Mercaptoketone mit ausgezeichneten Ausbeuten<sup>17</sup> (siehe Tab. 7).

Tabelle 7. *Umsetzung von  $\alpha$ -Brom- bzw.  $\alpha$ -Chlorketonen mit stark aktiviertem Halogen mit Natriumhydrogensulfid bei —20° und 4 h Reaktionsdauer*

Nr.	Keton	Bemerkungen
53	$\alpha$ -Brompropiofenon <sup>16</sup>	Bildung von roten undefinierten Ölen, die beim Destillationsversuch laufend Schwefel abscheiden
54	$\alpha$ -Chlorpropiofenon <sup>17</sup>	
55	$\alpha$ -Brom- <i>n</i> -butyrophenon <sup>16</sup>	$\alpha$ -Mercaptopropiofenon (89% Ausb.)
56	$\alpha$ -Chlor- <i>n</i> -butyrophenon <sup>17</sup>	wie bei 53 $\alpha$ -Mercapto- <i>n</i> -butyrophenon (84% Ausb.)
57	$\alpha$ -Brom- <i>i</i> -butyrophenon <sup>16</sup>	wie bei 53
58	$\alpha$ -Chlor- <i>i</i> -butyrophenon <sup>17</sup>	$\alpha$ -Mercapto- <i>i</i> -butyrophenon (79% Ausb.)
59	$\alpha$ -Bromtetralon <sup>18</sup>	Tetralon zurück
60	Methyl- $\alpha$ -brombenzylketon <sup>17</sup>	wie bei 53
61	Methyl- $\alpha$ -chlorbenzylketon <sup>17</sup>	Methyl- $\alpha$ -mercaptobenzylketon (82% Ausb.)

Schließlich werden auch  $\alpha$ -Mercaptoketone mit Selenwasserstoff in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Triethylamin, oder durch Natriumhydrogenselenid, bzw. durch Bis-(methoxymagnesium)-diselenid entschwefelt. Tab. 8 gibt die Resultate, die mit  $H_2Se$  und Triethylamin erhalten wurden, bekannt.

Tabelle 8. *Entschwefelung von  $\alpha$ -Mercaptoketonen mit Selenwasserstoff in Gegenwart von Triethylamin*

Nr.	$\alpha$ -Mercaptoketon	Temp. °C	Zeit	Bemerkungen
62	$\alpha$ -Mercaptopropiophenon	—10	1 h	Praktisch
63	$\alpha$ -Mercapto- <i>n</i> -butyrophenon	—10	30 min	quantitative
64	$\alpha$ -Mercapto- <i>i</i> -butyrophenon	—15	1 h	Selenabschei-
65	$\alpha$ -Mercaptocyclohexanon	0	1 h	dung. Keton-
66	$\omega$ -Mercaptoacetophenon	—10	30 min	rückgewinnung
67	$\alpha$ -Mercaptodiethylketon	RT	1 h	80—90% d. Th.

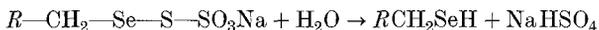
#### *Seleno-Buntesalze*

Trotz des Fehlschlages bei den Versuchen zur Herstellung von  $\alpha, \alpha'$ -Diketodiseleniden durch Umsetzung von  $\alpha$ -Halogenketonen mit Natriumdiselenid etc. verfolgten wir noch die Möglichkeit des Einsatzes von „Buntesalzen“ zur Synthese dieser Verbindungen, ein Verfahren, das bei den entsprechenden Schwefelverbindungen ausgezeichnete Ergebnisse lieferte<sup>18</sup>.

Dabei wird bei der Spaltung des Selenosulfates zum Selenol im sauren, oxidierenden Milieu sogleich das Diselenid erhalten, wenn man das aus Alkyl- oder Benzylhalogenid mit nicht aktiviertem Halogen und Kaliumselenosulfat synthetisierte Selenobuntesalz einsetzt<sup>19</sup>.

Die Umsetzung von  $\alpha$ -Bromketonen mit dem Kaliumselenosulfat verläuft glatt und zweckmäßig; wie bei den Schwefelverbindungen werden gleich die Lösungen weiter verarbeitet.

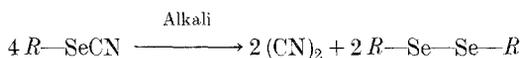
Bereits beim Ansäuern mit 1 *N* Salzsäure scheidet sich allmählich Selen ab. Es wurde daher das mildeste Oxidationsmittel, das ohne besonderen Säurezusatz wirksam ist, nämlich alkoholische Jodlösung zugesetzt. Es fiel sofort Selen aus und das halogenfreie Keton und Selen wurde zurückerhalten. Auch die Verwendung von Luft als Oxydans bringt keine positiven Ergebnisse. Buntesalze werden an der S—Se-Bindung im sauren Medium zu Selenolen und Natriumhydrogensulfat hydrolysiert. Z. B.



Die Selenabspaltung schon bei Zusatz von Säure weist auf die Unbeständigkeit von  $\alpha$ -Hydroselenoketonen auch im sauren Medium hin.

$\alpha$ -Selenocyanketone

Alkyl- und Arylselenocyanate mit nicht aktivierter Selenocyan-  
gruppe sind für die Herstellung von Selenolen von besonderer Bedeu-  
tung<sup>13</sup>. Entweder man reduziert die Selenocyanate direkt zu den  
Selenolen<sup>20</sup> oder man führt sie durch Einwirkung von Alkalien in einer  
noch nicht ganz geklärten Reaktion in Diselenide über<sup>21</sup>, die dann  
anschließend zu den Selenolen reduziert werden.



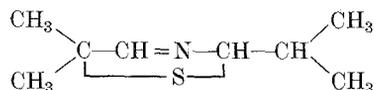
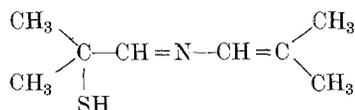
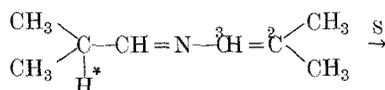
$\omega$ -Selenocyanacetophenon bzw. Selenocyanacetone wurden von *Hofmann*<sup>22</sup>  
bzw. *Frerichs*<sup>23</sup> erstmals hergestellt.  $\omega$ -Selenocyanacetophenon ist unter Küh-  
lung längere Zeit haltbar, Selenocyanacetone zersetzt sich rasch.  $\omega$ -Selenocyan-  
acetophenon und das von uns hergestellte 2-Selenocyan-pentan-3 scheiden  
schon bei RT mit konz. Salzsäure Selen ab.

Die Annahme, es könnte sich deshalb um die isomeren Isoselenocyanate  
handeln, trifft nicht zu, da das IR-Spektrum dieser Verbindungen die typische  
Rhodanbande enthält und von der Isorhodanbande keine Spur vorhanden ist.  
Die Versuche der Überführung der Selenocyanate in Diselenide im alkalischen  
Milieu verliefen sämtlich negativ. Es wurde bei allen Temperaturen in Gegen-  
wart von Natronlauge oder Ammoniak Selen unter teilweiser Verharzung  
abgeschieden.

Auch die reduzierende Acetylierung von  $\alpha$ -Selenocyanketonen mit Zink-  
staub in Eisessiglösung bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid, von der wir  
hofften, sie würde das vielleicht stabile Acetylprodukt des  $\alpha$ -Hydroseleno-  
ketons liefern, führte ausschließlich zur Selenbildung.

Schließlich versuchten wir die milde Reduktion von  $\alpha$ -Selenocyanketonen  
mit Ammoniumsulfid, die von *Rao* erstmals bearbeitet wurde<sup>24</sup>. Es gelang ihm  
aus 4-Acetylaminophenylselenocyanat 4-Acetylaminophenylselenol herzu-  
stellen.

Wir hofften, das  $\alpha$ -Selenocyanketon in Gegenwart eines Überschusses an  
unsubstituiertem Keton und Ammoniumhydrogensulfid zum Selenazolin-3



dadurch überführen zu können, daß wir ein intermediär auftretendes  $\alpha$ -Hydroselenoketon sofort unter Ringbildung zu stabilisieren versuchten. Es trat nur Selenabscheidung ein, wahrscheinlich auch schon deswegen, weil ein eventuell intermediär entstehendes  $\alpha$ -Hydroselenoketon durch das Ammoniumsulfid rasch zum Keton reduziert worden wäre.

1964 fanden wir<sup>25</sup>, daß bei der Einwirkung von elementarem Schwefel auf das aus *i*-Butyraldehyd und Ammoniak in einer Zweistufenreaktion erhältliche Isobutyliden- $\beta,\beta$ -dimethylvinylamin<sup>26</sup> in Gegenwart von Morpholin in kochender methanolischer Lösung nach 5–6 h mit 80% Ausbeute 2-Isopropyl-5,5-dimethylthiazolin-3 entsteht.

Auch bei 14tägigem Kochen von Isobutyliden- $\beta,\beta$ -dimethylvinylamin mit Selen und Morpholin in methanolischer Lösung unter Argon wurde das Selen quantitativ wieder zurückgewonnen.

Wir haben die Versuche, ausgehend von elementarem Selen oder von Natriumhydrogenselenid Selenazolinen-3, Imidazolin-3-selenonen-5, Hexaselenocanen etc. zu erhalten, eingestellt, obwohl wir in zahlreichen Arbeiten die einfache Synthese dieser neuen, heterocyclischen Ringsysteme auf Basis von Schwefel mitteilen konnten<sup>5</sup>. Immer haben wir es dabei mit Ketonen als Ausgangsmaterialien zu tun, bei denen als erster Schritt der Reaktion eine Hydroselenierung neben der aktiven Ketogruppe erfolgen muß, die mit elementarem Selen nicht abläuft. Sie verläuft nicht einmal mit dem Isobutyliden- $\beta,\beta$ -dimethylvinylamin, in dem eine Ketogruppe nicht vorhanden ist. Überall dort, wo neben einer Ketogruppe eine Hydroselenogruppe auf indirektem Weg z. B. durch Umsetzung von  $\alpha$ -Halogenketonen mit Natriumhydrogenselenid eingeführt werden soll, kommt es zu Selen-Abscheidung und Rückbildung des halogenfreien Ketons.

In den letzten Jahren wurde von mehreren Autoren über die stark reduzierende Wirkung von Selenolen berichtet. So fanden *Fujimori et al.*<sup>27</sup>, daß man *Schiffsche* Basen bei RT innerhalb von 10 min in Chloroformlösung mit Selenophenol zu den entsprechenden sec. Aminen quantitativ reduzieren kann, ohne funktionelle Gruppen wie  $-\text{CN}$ ,  $-\text{CONH}_2$  und  $-\text{COOR}$ , bzw.  $-\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen anzugreifen.

*Hevesi*<sup>28</sup> beobachtete, daß bei der Umsetzung von Benzylhalogeniden mit Selenolen in Gegenwart von Triethylamin außer der erwarteten Bildung von Alkyl- oder Arylethern (je nach Halogenart und Selenol mehr oder weniger) nebenbei eine Reduktion zum betreffenden Toluolderivat stattfindet.

*Reich et al.*<sup>29</sup> stellten fest, daß  $\alpha$ -Phenylselenopropiophenon noch bei  $-78^\circ$  in Lösung durch Lithiumselenophenolat zu Propiophenon reduziert wird. Daneben entsteht Diphenyldiselenid.

*Cravador et al.*<sup>30</sup> fanden, daß es bei der Herstellung von Selenoacetalen aus Aldehyden bzw. Ketonen und Methylselenol bei RT in Abhängigkeit von der Konstitution der Oxoverbindung und der Einwirkungsdauer, teilweise oder auch quantitativ, durch Reduktionsvorgänge zur Bildung von Seleniden kommt.

In allerletzter Zeit berichteten *Seshadri et al.*<sup>31</sup> über eine Abreduktion des Jods aus  $\alpha$ -Jodketonen, wie  $\omega$ -Jodacetophenon und 1-Adamantyl-jodmethylketon bei der Behandlung mit Selenolen bzw. Thiolen in Gegenwart von Kaliumkarbonat unter Rückbildung des Ketons. Die entsprechenden Chlor- und Bromketone reagieren ohne Reduktionserscheinungen unter Bildung der erwarteten Selenide.

*Einwirkung von elementarem Selen und Ethylenimin auf Ketone*

1968 berichteten wir erstmals über erfolgreiche Versuche zur Herstellung von 5,6-Dihydro-4*H*-1,4-Thiazinen durch gemeinsame Einwirkung von elementarem Schwefel und Ethylenimin auf Ketone<sup>32</sup>.

Tabelle 9. *Umsetzung von Ethylenimin mit Diethylketon und elementarem Selen im Molverhältnis, 1,5:1:1*

nr.	Selen (mol)	Reaktions-temp. °C	Reaktionszeit h	Gew. % Dihydro- <i>p</i> -selenazin	Gew. % Höhsiedende Produkte	Gew. % Rückstand
8	1	20	700	28	47	20
9	1	40	170	28	12	40
0	1	50	48	49	12	20
1	1	60	5	39	15	30
2	2	20	150	43	12	20
3	4	60	60	30	10	—

Kurz darauf fanden wir, daß sich in diesem Fall der Schwefel durch elementares Selen ersetzen läßt<sup>33</sup>. Die entstehenden Selenazine lassen sich zu den entsprechenden Selenomorpholinen hydrieren.

Die Ausbeuten sind noch unbefriedigend, die Reaktionszeiten lang.

Wir haben an Hand von Diethylketon gefunden, daß man die Umsetzung beschleunigen kann, wenn man bei höheren Temperaturen arbeitet, ohne daß dadurch die Ausbeuten sehr beeinträchtigt werden (siehe Tab. 9).

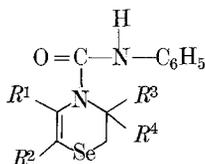
Auch Propylenimin läßt sich in die Reaktion einsetzen. Die Reaktionszeiten bei RT sind noch sehr lang. Tab. 10 gibt über die Resultate Auskunft.

Die in Tab. 10 aufgeführten 5,6-Dihydro-4*H*-1,4-selenazine wurden zur näheren Charakterisierung mit Phenylisocyanat zu den entsprechenden Phenylcarbamylderivaten umgesetzt und die Tab. 11 faßt die einzelnen Derivate zusammen. Nr. 82 ist das Umsetzungsprodukt mit *p*-Chlorphenylisocyanat.

Tabelle 10. *Umsetzung von Propylenimin mit verschiedenen Ketonen und elementarem Selen bei RT und 700 h Reaktionsdauer. Molverhältnis Propylenimin : Selen : Keton = 1,5 : 1 : 1*

Nr.	Keton	Sdp. des Dihydro- <i>p</i> -Selenazins °C mbar	Ausbeute an Dihydro- <i>p</i> -Selenazin Gew. %	Ausbeute an höhersiedenden Produkten Gew. %	Rückstand Gew. %
74	Diethylketon	52/0,7	24	35	30
75	Cyclohexanon	58—60/8 · 10 <sup>-3</sup>	42	34	21
76	Aceton	50—52/0,1	17	43	31
77	Acetophenon	83—85/3 · 10 <sup>-5</sup>	73	—	12

Tabelle 11



Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Schmp. °C Zers.	Ausbeute (% d. Th.)
78	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	148	90
79	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	175	82
80	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	168—171	87
81	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>		CH <sub>3</sub>	H	149—151	92
82	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>		CH <sub>3</sub>	H	168—169*	89

\* Umsetzungsprodukt mit *p*-Chlorphenylisocyanat.

### Dank

Wir danken dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Der Leitung der Norddeutschen Affinerie, Alsterstraße 2, D-2000 Hamburg, danken wir für die großzügige Spende von hochreinem Selen.

### Experimenteller Teil

Zusätzlich zu den im Text angeführten Analysen (C, H, N, S, evtl. Cl; Mol.-Gew.) wurden auch für alle anderen Verbindungen diese Werte bestimmt. In

allen Fällen waren die gefundenen Werte in sehr guter Übereinstimmung mit den berechneten.

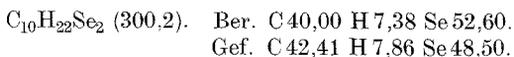
Schutzgas: Schweißargon wurde über dem BASF-Katalysator R<sub>3-11</sub> bei 120 °C von Sauerstoffspuren befreit und durch Molsieb 4-A getrocknet.

Ketone und Lösungsmittel: Sie wurden durch Durchleiten von Helium mit einer Fritte von Luft befreit.

Aluminiumselenid- und H<sub>2</sub>Se-Herstellung vgl.<sup>34</sup> Für die Menge von 0,1 mol H<sub>2</sub>Se legt man 10 g Aluminiumtriselenid in einen Kolben mit Tropftrichter und Gasableitungsrohr, das an einem Trockenturm, gefüllt mit CaCl<sub>2</sub>, angeschlossen ist, vor. Die Apparatur wird 15 min mit Argon gespült und das Aluminiumselenid zunächst durch Zutropfen von Wasser zersetzt. Um alles Selenid umzusetzen, gibt man gegen Ende langsam halbkonzentrierte Schwefelsäure zu. Überschüssiger Selenwasserstoff wird vom Rückflußkühler des Reaktionsgefäßes in mit Wasserstoffperoxid und verdünnter Kalilauge gefüllte Kühlfallen geleitet.

*Umsetzungsversuche von Ketonen mit elementarem Selen und Ammoniak* (Tab. 1, Nr. 1—17)

In einem gründlich mit Argon gespülten Kolben werden 0,1—1 mol Selen im Keton unter Schutzgas suspendiert und mit Ammoniak langsam begast. Nach Ablauf der Versuchszeit wird vom Selen filtriert, dieses mit Aceton gewaschen und gewogen. Bei allen Versuchen wurde das Selen quant. zurückgehalten. Bei Versuch 5 wurde täglich 10 min lang mit Ammoniak gesättigt und dann verschlossen stehengelassen. Am nächsten Tag wurde abermals 10 min NH<sub>3</sub> eingeleitet. Bei den Versuchen 8—10 wurde in Gegenwart von Selenwasserstoff gearbeitet; bei Versuch 8 zuerst in Spuren bei 9 und 10 mit 0,1 bzw. 0,2 mol in Gegenwart von DMF. Zunächst wurde in die Suspension von Selen in DMF die angegebene Menge Selenwasserstoff und gasförmiges Ammoniak eingeleitet und erst dann das Keton unter weiterem Einleiten von Ammoniak zugegeben. Nach beendeter Versuchszeit wurde auf Eis gegossen und das unumgesetzte Selen abfiltriert (92% der eingegebenen Menge). Das Filtrat wurde mit Hexan ausgeschüttelt und getrocknet. Nach abdestillieren des Lösungsmittels und des Ketons hinterblieben bei Versuch 10 etwa 0,6 g eines schauderhaft riechenden stickstofffreien Öles vom Sdp. 14 132—134°, dessen Analyse auf unreines Di-*n*-pent-yl-(3)-diselenid hinweist und das durch Reduktion des Ketons mit Selenwasserstoff in Gegenwart von Amin gebildet worden ist<sup>35</sup>.



Bei Versuch 13 setzte man auf 0,9 mol Selen 0,1 mol elementaren Schwefel zu um eine Reaktion vielleicht in Gang zu bringen. Bei Versuch 14 wurde in eine Suspension von 1 mol Selen in 200 ml fl. Ammoniak bei —40° 0,2 mol Selenwasserstoff eingeleitet und hernach das Acetophenon zugegeben. Unter Einleiten von Argon läßt man auf RT erwärmen. setzt dann 200 ml Ether zu und filtriert vom Selen, das quant. zurückerhalten wird. Versuch 15 wurde in Diversscher Lösung ausgeführt<sup>36</sup>. Man leitet auf 50 g Ammoniumnitrat bei 10° gasförmiges Ammoniak auf, bis das Volumen der Flüssigkeit auf etwa 180 ml (Volumenkonstanz) angestiegen ist. Zu dieser Lösung setzt man unter Argon das Selen und das Acetophenon zu und läßt im verschlossenen Kolben bis zum Versuchsende rühren. Das Selen und das Keton werden zurückerhalten.

*Versuche zur Herstellung von  $\alpha$ -Hydroselenoketonen (Tab. 2, Nr. 18—23)*

Darstellung von  $\text{NaSeH}^{37}$ : Zu einem Gemisch aus 6 g (0,076 mol) Selen und 3,2 g  $\text{NaBH}_4$  (0,084 mol) setzt man unter Eiskühlung 150 ml Ethanol unter Argon zu. Nach der ersten heftigen Reaktion wird das Eisbad entfernt und die farblose Lösung wird weiterverarbeitet.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Zu der oben hergestellten Natriumhydrogenselenidlösung werden bei RT 0,076 mol  $\alpha$ -Halogenketon, gelöst in 150 ml Ethanol absol., zutropft. Beim ersten Tropfen tritt bereits Rotfärbung ein und erst nach Zugabe von etwa 30% des Halogenketons scheidet sich elementares Selen ab. Nach beendeter Umsetzung wird filtriert, das Selen mit Methanol, Wasser und hernach mit Aceton gewaschen und getrocknet.

Bei Verwendung von Chlor- oder Bromdiethylketon wird nach filtrieren vom Selen das Filtrat angesäuert, im Wasserdampfstrom destilliert und das Keton mit Hydroxylamin-Hydrochlorid oximiert und die freiwerdende Salzsäure titriert<sup>38</sup>.

Bei Verwendung der höhersiedenden aliphatisch-aromatischen Ketone wurde nach der Filtration des Selen das Filtrat angesäuert und mit Pentan extrahiert. Die Pentanlösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und das Pentan abdestilliert. Der Rückstand wurde ausgewogen bzw. gaschromatographisch identifiziert.

*Versuch zur Herstellung von Selenazolin-3 durch Umsetzung von  $\alpha$ -Chlordiethylketon mit Ammoniumselenid und Ammoniak in Gegenwart von Diethylketon (Tab. 2, Nr. 23)*

150 ml Methanol absol. begast man unter Rühren bei  $-50$  bis  $-60^\circ$  mit 0,18 mol Selenwasserstoff und Argon. Anschließend leitet man Ammoniak und weiterhin Selenwasserstoff ein und tropft innerhalb von 30 min bei  $-50^\circ$  ein Gemisch aus 24 g (0,28 mol) Diethylketon und 12,05 g (0,1 mol)  $\alpha$ -Chlordiethylketon unter weiterem Rühren zu, und läßt hernach das Reaktionsgemisch RT annehmen. Bei etwa  $5^\circ$  beginnt die Selenabscheidung die bei weiterer Erwärmung dauernd zunimmt. Man rührt noch 2 h bei RT, filtriert vom Selen ab (7,2 g), versetzt das Filtrat mit 2 N HCl, wobei noch 0,5 g Selen abgeschieden werden. Insgesamt erhält man 7,7 g (d. s. 97,5% d. Th.).

*Versuche zur Herstellung von  $\alpha,\alpha'$ -Diketodiseleniden aus  $\alpha$ -Halogenketonen mit Dinatriumdiselenid in flüssigem Ammoniak (Tab. 3, Nr. 24—29)*

*Allgemeine Vorschrift*: Das Natriumselenid wurde durch Reduktion von Selen mit Natrium in flüssigem Ammoniak hergestellt<sup>39</sup>.

7,9 g (0,1 mol) Selen werden in 200—300 ml flüssigem Ammoniak suspendiert und portionsweise mit 2,3 g (0,1 mol) Natrium versetzt.

In die dunkelgrüne Lösung läßt man bei  $-50^\circ$  0,1 mol  $\alpha$ -Halogenketon gelöst in 150 ml absol. Ether zutropfen. Anschließend läßt man das Ammoniak unter schwachem Erwärmen in Argonstrom verdampfen. Hierauf gibt man erneut 200 ml Ether zu und filtriert vom Selen ab (7,74 g 98% d. Th.).

Das etherische Filtrat wird mit Wasser gewaschen, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und der Ether abdestilliert. Im Rückstand nach der Destillation des Diethylketons, das gaschromatographisch überprüft wurde, (85% d. Th.), hinterblieben kleine Mengen übelriechender Verbindungen, die wahrscheinlich durch Einwirkung des  $\text{Na}_2\text{Se}_2$  auf das enthalogenierte Keton entstanden sind<sup>35</sup>.

*Versuch zur Herstellung von  $\alpha,\alpha'$ -Diketodiseleniden aus  $\alpha$ -Halogenketonen mit  $\text{Na}_2\text{Se}_2$  in alkoholischer- bzw. wäßriger Lösung (Tab. 4, Nr. 30—37)*

a) Herstellung der alkoholischen Lösung von  $\text{Na}_2\text{Se}_2$ <sup>37</sup>: 250 ml Ethanol werden zu einem eisgekühlten Gemisch aus 7,9 g (0,1 mol) Selen und 2,63 g (0,071 mol)  $\text{NaBH}_4$  unter Rührung eingegeben. Nach der ersten heftigen Reaktion entfernt man das Eisbad und erhitzt die rotbraune Lösung, nachdem aller Alkohol zugegeben ist 1,5 h unter Rückfluß. Hernach ist sie zur Umsetzung bereit.

b) Herstellung von  $\text{Na}_2\text{Se}_2$  in wäßriger Lösung<sup>37</sup>: 4,5 g (0,18 mol)  $\text{NaBH}_4$  gelöst in 40 ml Wasser werden unter Rühren im Argonstrom zu einer Suspension von 4,5 g (0,057 mol) Selen in 40 ml Wasser zugetropft. Nach der heftigen Reaktion werden zu der farblosen Lösung weitere 4,5 g (0,057 mol) Selen zugesetzt und die Lösung zur Vervollständigung der Reaktion 30 min auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlung ist die rotbraune Lösung zur Umsetzung bereit.

*Allgemeine Vorschrift*: Zu der braunroten Lösung von  $\text{Na}_2\text{Se}_2$  in Wasser oder Alkohol wird 0,1 mol des  $\alpha$ -Halogenketons in 150 ml Ethanol absol. gelöst, zugetropft. Bereits nach Zugabe von 10% des  $\alpha$ -Halogenketons beginnt die Selenabscheidung. Sie geht wesentlich früher vor sich, weil das Natriumdiselenid nicht so viel elementares Selen aufnehmen kann wie das Natriumhydrogenselenid (vgl. allgem. Vorschrift für Nr. 18—23, Tab. 2).

Nach beendeter Versuchszeit erhält man das Selen praktisch quantitativ zurück. Das Filtrat wird, wenn in wäßrigem Medium und mit Phenacylhalogeniden gearbeitet wurde, mit Pentan extrahiert und das Acetophenon im Pentanrückstand bestimmt. Bei den Versuchen in alkoholischer Lösung wird der größte Teil des Alkohols aus dem Filtrat mit einer Kolonne abdestilliert, der Rückstand mit Wasser und Kaliumkarbonat versetzt und mit Pentan mehrmals ausgeschüttelt und im Pentanrückstand das Keton bestimmt.

*Umsetzung der  $\alpha$ -Halogenketone mit Bis(-methoxymagnesium)-diselenid in methanolischer Lösung bei verschiedenen Temperaturen an Hand von  $\omega$ -Bromacetophenonen als Beispiel (Tab. 5, Nr. 38—45)*

*Allgemeine Vorschrift*: Bis(-methoxymagnesium)-diselenid<sup>14</sup>: 3 g (0,125 mol) Magnesium werden in einem Kolben durch Erhitzen über freier Flamme mit Jod aktiviert. Hierauf werden im Argonstrom 7,9 g (0,1 mol) Selen und 200 ml Methanol wasserfrei hinzugefügt, wobei sofort eine heftige Reaktion beginnt. Man rührt bis aller Feststoff in Lösung gegangen ist. Die braunrote Lösung wird sofort weiter verarbeitet. Man tropft in diese Lösung 19,9 g (0,1 mol) Phenacylbromid gelöst in 200 ml Methanol absol. ein und rührt die in der Tab. 5 angegebene Zeit. Hierauf trennt man das in allen Fällen praktisch quantitativ anfallende Selen ab. Das Filtrat wird über einer Kolonne vom größten Teil des Methanols befreit, der Rückstand mit Wasser versetzt und dann mit Pentan extrahiert. Die Pentanlösung wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen, getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und nach befreien vom Pentan das Acetophenon gaschromatographisch bestimmt.

*Enthalogenierung von  $\alpha$ -Halogenketonen durch Selenwasserstoff in Gegenwart von Triethylamin (Tab. 6, Nr. 46—52)*

*Allgemeine Vorschrift*: 0,1 mol des  $\alpha$ -Halogenketons wurde in 100 ml Methanol gelöst, mit 20 g Triethylamin versetzt und bei verschiedenen Temperaturen

mit Argon und einem 10%igen Überschuß an Selenwasserstoff begast. Anschließend wurde das Selen abfiltriert. Das Filtrat wurde im Luftstrom mit verdünntem HCl angesäuert um noch etwas H<sub>2</sub>Se zu zerstören und dann mit Pentan extrahiert. Die Pentanlösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und vom Pentan befreit. Das Keton wurde im Rückstand bestimmt.

*Umsetzung von  $\alpha$ -Halogenketonen mit stark aktiviertem Halogen mit Natriumhydrogensulfid (Tab. 7, Nr. 53—61)*

*Allgemeine Vorschrift:* 4,6 g (0,2 mol) Natrium werden in kleinen Stücken in 100 ml absol. Methanol eingetragen. Nach Auflösung kühlt man auf  $-20^\circ$  ab und leitet einen Überschuß an Schwefelwasserstoff in die Methylatlösung ein. Hierauf läßt man unter Rühren eine etherisch-methanolische (je 30 ml) Lösung von 0,2 mol des  $\alpha$ -Halogenketons eintropfen. Bei den Chlorketonen färbt sich das Reaktionsgemisch gelb und trübt sich durch ausgeschiedenes Kochsalz, bei den Bromketonen tritt sogleich Rotbraunfärbung auf, was das Auftreten von elementarem Schwefel anzeigt. Nach der Umsetzung läßt man RT annehmen, gießt in einen Scheidetrichter aus Wasser und trennt das Öl ab. Die wäßrige Phase wird mehrmals mit Ether extrahiert. Öl und Etherextrakt werden vereinigt, die Lösung mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und der Ether abdestilliert. Die  $\alpha$ -Mercaptoketone aus den Chlorketonen werden im Vak. destilliert<sup>17</sup>, die roten Öle aus den Bromketonen zersetzen sich beim Versuch der Destillation unter Abspaltung von Schwefel.

Eine nähere Untersuchung steht noch aus<sup>16</sup>.

*Entschwefelung von  $\alpha$ -Mercaptoketonen mit Selenwasserstoff in Gegenwart von Triethylamin (Tab. 8, Nr. 62—67)*

*Allgemeine Vorschrift:* 0,05 mol  $\alpha$ -Mercaptoketon werden in einem Gemisch aus 50 ml Methanol und 10 g Triethylamin gelöst und unter Rühren bei der in der Tabelle 8 angegebenen Temperatur und Reaktionszeit mit Selenwasserstoff begast. Es scheidet sich sogleich Selen ab unter Rückbildung der Ketone. Die Aufarbeitung geschieht wie bei Tab. 6.

*$\alpha$ -Selenocyanetone*

*Kaliumselenocyanat*<sup>40</sup>: Ein Gemisch aus 210 g (3,2 mol) KCN und 240 g (3 mol) feingepulvertem Selen werden in einer Porzellanschale unter Rühren über einem Bunsenbrenner auf  $150^\circ$  erhitzt bis die Schmelze homogen geworden ist. Das kalte Kaliumselenocyanat wird gepulvert in 21 heißem Aceton gelöst, und in diese Lösung 2 h CO<sub>2</sub> eingeleitet um Alkalihydroxide als Karbonate auszufällen. Man filtriert heiß, engt die Lösung auf  $\frac{2}{3}$  ihres Volumens ein und saugt die ausgefallenen Kristalle ab. Man erhält 330 g (76% d. Th.). Das KSeCN ist analysenrein.

*Phenacyselenocyanat*

72 g (0,5 mol) KSeCN gelöst in 300 ml Aceton, werden mit 99,5 g (0,5 mol) Phenacylbromid, gelöst in 500 ml Aceton, bei RT unter Rühren versetzt, wobei sofort KBr ausfällt. Nach 12 h filtriert man von KBr ab, saugt unter vermindertem Druck  $\frac{2}{3}$  des Acetons ab, kühlt und filtriert die farblosen Kristalle 97,4 g (87% d. Th.) vom Schmelzpunkt  $86-87^\circ$ .

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NSeO (224,10). Ber. C 48,23 H 3,15 N 6,25 Se 35,23.

Gef. C 48,50 H 3,22 N 6,31 Se 34,96.

*$\alpha$ -Selenocyandiethylketon*

57,6 g (0,4 mol)  $\text{KSeCN}$  gelöst in 250 ml Aceton werden mit 66 g (0,4 mol)  $\alpha$ -Bromdiethylketon in 300 ml Aceton bei RT versetzt, wobei sofort  $\text{KBr}$  ausfällt. Nach 12 h filtriert man von  $\text{KBr}$  ab und destilliert das Aceton im Wasserstrahlvakuum ab. Der ölige Rückstand 75 g (99% d. Th.) erweist sich ohne jede Reinigung als rein.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{NSeO}$  (190,1). Ber. C 37,90 H 4,77 N 7,36 Se 41,47.  
Gef. C 38,50 H 4,91 N 7,63 Se 41,51.

Eine Überführung in das  $\alpha, \alpha'$ -Diketodiselenid durch Einwirkung von Alkalien auf die  $\alpha$ -Cyanselenoketone wie 3proz. Natronlauge verdünntes Ammoniak,  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ , bei verschiedensten Temperaturen und Reaktionszeiten in wäßrigem oder alkoholischem Medium gelang in keinem Fall. Die anfangs leicht gelblichen Lösungen verfärbten sich sofort rot und schieden beim Ansäuern alles Selen unter teilweiser Verharzung aus.

*Reduzierende Acetylierung von  $\alpha$ -Selenocyandiethylketon zu Se-Acetyl-hydro-selenoketon*

57 g (0,3 mol)  $\alpha$ -Selenocyandiethylketon und 24,6 g (0,3 mol) wasserfreies Na-acetat in 300 ml Eisessig und 300 ml Essigsäureanhydrid werden unter Rühren bei  $40^\circ$  mit 66 g (0,99 mol) Zn-Staub in kleinen Portionen versetzt, was 2 h in Anspruch nimmt. Hierauf wird noch 2 h gerührt<sup>41</sup>. Nach Abkühlen wird filtriert und das Filtrat auf Eis gegossen, wobei sich in der Kälte noch kleine Mengen rotes Selen abscheiden. Die organische Phase wird in Methylenchlorid aufgenommen, mit  $\text{NaHCO}_3$  gewaschen, getrocknet und von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  befreit. Der Rückstand enthält kein Selen. Der Filterrückstand wird mit Aceton gewaschen und anschließend mit 2 N  $\text{HCl}$  ausgekocht. Es verbleiben 20,8 g Selen (88% d. Th.), die sich während der Reaktion abschieden und vom Zn-Staub eingeschlossen wurden.

*Umsetzung von Ethylenimin mit Diethylketon (Tab. 9, Nr. 68—73)*

*2-Methyl-3-ethyl-4H-5,6-dihydroselanzin-(1,4)*: 172,2 g (2 mol) Diethylketon werden in einem mit Argon gespülten Kolben mit 158 g Selen (2 mol) und 128 g (3 mol) Ethylenimin versetzt und im verschlossenen Kolben bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Nach etwa 100 h ist die rote Reaktionsflüssigkeit klar geworden. Man destilliert das überschüssige Ethylenimin und das entstandene Wasser bei  $-10$  bis  $+20^\circ$  unter vermindertem Druck ab und rektifiziert den Rückstand.

Sdp.  $49-50^\circ$  1 mbar 162 g (42,7% d. Th.)  $n_D^{20} = 1,5431$ .

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NSe}$  (190,1). Ber. C 44,21 H 6,89 N 7,37 Se 41,53.  
Gef. C 43,73 H 6,89 N 7,54 Se 40,50.

Der höhersiedende Anteil betrug insgesamt 45,6 g d.s. etwa 12% vom Siedebereich  $30-88^\circ$  (28 g bei etwa 0,1 mbar und 17,6 g bei  $5,10^{-1}$  mbar).

Für die Versuche 68—73 wurde folgendermaßen verfahren:

Eine Suspension von 86,1 g (1 mol) Diethylketon, 79 g (1 mol) Selen und 64 g (1,5 mol) Ethylenimin wird unter leichtem Argonüberdruck gerührt bis die Lösung homogen geworden ist.

Die Aufarbeitung wurde wie oben aufgeführt (Tab. 9) vorgenommen.

*Umsetzung von Propylenimin mit Selen und verschiedenen Ketonen* (Tab. 10, Nr. 74—77)

*Allgemeine Vorschrift:* 1 mol Selen, 1 mol des jeweiligen Ketons und 1,5 mol Propylenimin wurden bei RT in einem mit Argon gespülten Kolben etwa 700 h intensiv gerührt, bis die Lösung kein elementares Selen enthielt. Das überschüssige Propylenimin und entstandenes Wasser wurden bei niederem Druck von etwa 0,5 Torr abdestilliert, der Rückstand reklifiziert (vgl. Tab. 10). Die Analysen der Umsetzungsprodukte mit Cyclohexanon (75) und Acetophenon (77) weichen etwas von den ber. Werten ab.

Analyse für das Umsetzungsprodukt mit Cyclohexanon (75):

$C_9H_{15}NS$  (216,18). Ber. C 50,00 H 6,99 N 6,48 Se 36,52.  
Gef. C 48,74 H 7,32 N 6,23 Se 36,70.

Analyse von 77:

$C_{11}H_{13}NSe$  (238,17). Ber. C 55,47 H 5,50 N 5,89 Se 33,15.  
Gef. C 54,01 H 5,53 N 6,95 Se 34,77.

*Umsetzungsprodukt von 74—77 mit Phenylisocyanat* (Nr. 78—82)

*Allgemeine Vorschrift:* 0,005 mol des 5,6-Dihydro-4*H*-1,4-selenazins gelöst in 30 ml Benzol wurden mit 0,006 mol Phenylisocyanat unter Eiskühlung versetzt und dann 6 h bei RT gerührt. Tab. 11 zeigt die Ausbeuten und die Schmelzpunkte der Phenylcarbamoylderivate.

### Literatur

- 1 95. Mitt.: *Asinger F., Kaußen M., Gold-Martin I., Saus A.*, Monatsh. Chem. **112**, 643 (1981).
- 2 Teil der Dissertation von *Schmitz M. K.*, Technische Hochschule Aachen, 1981.
- 3 *Asinger F.*, Angew. Chem. **68**, 377, 413 (1956).
- 4 Vgl. *Haury V. E., Cerrito E., Ballard S. A.*, US-Pat. 2.418.173, C.A. **41**, 4510/d (1947). *Haury V. E., Ballard S. A.*, Franz. Pat. 951.655, Centralbl. 1876 II (1950). *Moszew I., Inasinski A., Zewrzykraj I.*, Rozn. Chem. **34**, 1169 (1960), C.A. 15383 a—d (1961).
- 5 *Asinger F., Thiel M.*, Angew. Chem. **70**, 667 (1958). *Asinger F., Offermanns H.*, Angew. Chem. **79**, 953 (1967). *Asinger F., Offermanns H., Leuchtenberger W.*, Chem. Ztg. **98**, 610 (1974). *Asinger F., Offermanns H.*, Forschungsber. Nr. 1594 des Landes Nordrhein-Westfalen, Teil I, S. 1—193. Köln-Opladen: Westdeutscher Verlag, 1966. *Asinger F., Hentschel K.*, Forschungsber. Nr. 2483 des Landes Nordrhein-Westfalen, Teil II. Westdeutscher Verlag, 1975. Titel der beiden Teile: Synthesen mit Ketonen, Schwefel und Ammoniak bzw. Aminen und chemisches Verhalten der Reaktionsprodukte.
- 6 *Asinger F., Thiel M., Esser G.*, Ann. Chem. **610**, 33 (1957). *Asinger F., Thiel M., Dathe W., Hampel O., Mittag E., Plaschil E., Schröder Ch.*, Ann. Chem. **639**, 146 (1961).
- 7 Vgl. z. B. *Valentine I. L., Kang H. K., Dang Ph.-M.*, J. Toxikol. Environ. Health **6**, 73 (1980), C.A. 216187 j (1980). *Sunde R. A., Hoekstra W. G.*, Nutr. Rev. **38**, 265 (1980), C.A. **93**, 217002 g (1980). *McConnell K. P., Jager R. M.*,

- Bland K. L., Blotcky A. I.*, J. Surg. Oncol. **15**, 67 (1980), C.A. **93**, 219175 q (1980), The Relationship of Dietary Selenium and Breast Cancer. *Iansson B.*, Met. Ions Biolo. Syst. **10**, 281 (1980), C.A. **93**, 179155 z (1980), The Role of Selenium as a Cancer-Protecting Trace Element. *Dotta U., Abate O., Guglielmino R., Cagnasso R.*, Ann. Fac. Med. Vet. Torino **26**, 345 (1979), C.A. **94**, 82604 c (1981). *Oe S. W., Lee M.-H.*, Korean. J. Biochem. **12**, 67 (1980), C.A. **94**, 77954 (1981). *Iasuda K., Watanabe H., Yamazaki S., Toda S.*, Biochim. Biophys. Res. Commun. **96**, 243 (1980), C.A. 200047 c (1980). Chemie in unserer Zeit **15**, 176 (1981).
- <sup>8</sup> *Asinger F., Berding H., Offermanns H.*, Monatsh. Chem. **99**, 2084 (1968).
- <sup>9</sup> Vgl. z.B. *Thiel M., Asinger F., Reckling G.*, Ann. Chem. **611**, 131 (1958). *Asinger F., Thiel M., Peschel G., Meinecke K.-H.*, Ann. Chem. **619**, 145 (1959). *Asinger F., Thiel M., Sedlak H.*, Ann. Chem. **634**, 164 (1960).
- <sup>10</sup> *Thiel M., Asinger F.*, Ann. Chem. **610**, 17 (1957).
- <sup>11</sup> *Asinger F., Offermanns H., Neuray D., Abo Dagga F.*, Monatsh. Chem. **101**, 500 (1970).
- <sup>12</sup> *Asinger F., Thiel M., Pallas E.*, Ann. Chem. **602**, 37 (1957). *Asinger F., Thiel M., Kalzendorf I.*, Ann. Chem. **610**, 25 (1957). *Asinger F., Thiel M., Esser G.*, Ann. Chem. **610**, 33 (1957). *Asinger F., Thiel M., Dathe W., Hampel O., Mittag E., Plaschil E., Schröder Ch.*, Ann. Chem. **639**, 146 (1961).
- <sup>13</sup> Zur Chemie org. Selenverbindungen vgl.: *Campbell T. W., Walker H. G., Coppinger G. M.*, Chem. Rev. **50**, 279 (1950). *Rheinboldt H.*, in *Houben-Weyl-Müller*, Bd. IX, S. 918, Methoden zur Herstellung und Umwandlung von organischen Selen- und Tellur-Verbindungen. Stuttgart: G. Thieme. 1955. *Klayman D. L., Günther W. H. H.*, Organic Selenium Compounds. Their Chemistry and Biology. New York-London-Sydney-Toronto: Wiley-Interscience. 1973. *Zingaro R. W., Cooper W. C.*, Selenium. van Nostrand-Reinhold. 1974. *Clive D. L. I.*, Tetrahedron **34**, 1049 (1978), Report Nr. 50 Pergamon Press. 83 Seiten, Modern Organoselenium Chemistry. *Cagniant D., Kirsch G.*, Proceedings of the Third International Symposium on Organic Selenium and Tellurium Compounds (Metz. 1979, 9--12 July).
- <sup>14</sup> *Günther W. H. H.*, J. Org. Chem. **32**, 3930 (1967).
- <sup>15</sup> *Asinger F., Thiel M., Hauthal H. G.*, Ann. Chem. **615**, 70 (1958). *Asinger F., Thiel M., Schäfer W.*, Ann. Chem. **637**, 146 (1960). *Thiel M., Asinger F., Schäfer W., Hauthal H. G.*, Ann. Chem. **638**, 174 (1960).
- <sup>16</sup> *Baker R. H., Barkenbus Ch.*, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 262 (1936). *von Wacek A., Kratzl K., von Bezard A.*, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1352 (1942). *Asinger F., Diem H.*, An Sin-Gun, Ann. Chem. **615**, 77 (1958). *Kirchner G.*, Ann. Chem. **628**, 92 (1959). *Thiel M., Asinger F., Fedke M.*, Ann. Chem. **615**, 77 (1958).
- <sup>17</sup> *Thiel M., Asinger F., Fedke M.*, Ann. Chem. **615**, 77 (1958). *Asinger F., Schäfer W., Triem H.*, Monatsh. Chem. **97**, 1510 (1966).
- <sup>18</sup> *Asinger F., Diem H.*, An Sin-Gun, Ann. **643**, 186 (1961). *Triem H.*, Diplomarbeit Techn. Hochschule Aachen, 1961.
- <sup>19</sup> *Speroni G., Mannelli G.*, Gazz. Chim. Ital. **70**, 246 (1940), C.A. **35**, 2869 (1941).
- <sup>20</sup> *van Es T., Wistler R. L.*, Tetrahedron **23**, 2849 (1967). *Loevenich I.*, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2856 (1929).
- <sup>21</sup> *Rheinboldt H., Giesbrecht E.*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 867 (1950). *Rógers M. T., Campbell T. W.*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2039 (1947). *Behagel O.*, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1545 (1935); **65**, 815 (1932). *Rheinboldt H., Giesbrecht*

- E.*, Chem. Ber. **88**, 676 (1955). *Klayman D. L.*, J. Org. Chem. **30**, 2454 (1965).  
*Günther W. H. H.*, *Mautner H. G.*, J. Med. Chem. **7**, 229 (1964).
- <sup>22</sup> *Hofmann G.*, Ann. Chem. **250**, 294 (1889).
- <sup>23</sup> *Frerichs H.*, Arch. Pharm. **1903**, 241.
- <sup>24</sup> *Rao P. L. N.*, J. Indian Chem. Soc. **18**, 3 (1941), C.A. **35**, 7945/3 (1941), C.A. **34**, 6350/6 (1940).
- <sup>25</sup> *Asinger F.*, *Schröder M.*, unveröffentlichte Versuche. Vgl. *Schröder M.*, Diplomarbeit Technische Hochschule Aachen, 1964.
- <sup>26</sup> *Lipp A.*, Ann. Chem. **205**, 4 (1880); **211**, 345 (1882). *Hasek R. H.*, *Elam E. U.*, *Martin J. C.*, J. Org. Chem. **26**, 1822 (1961).
- <sup>27</sup> *Fujimori K.*, *Joshimoto H.*, *Oae S.*, Tetrahedron Lett. **1979**, 4397; **1980**, 3385.
- <sup>28</sup> *Hevesi L.*, Tetrahedron Lett. **1979**, 3025.
- <sup>29</sup> *Reich H. R.*, *Renga J. M.*, *Reich I. L.*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5434 (1975).
- <sup>30</sup> *Cravador A.*, *Krief A.*, *Hevesi L.*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1980**, 451.
- <sup>31</sup> *Seshadri R.*, *Pegg W. J.*, *Israel M.*, J. Org. Chem. **46**, 2596 (1981).
- <sup>32</sup> *Asinger F.*, *Offermanns H.*, *Pürschel W.*, *Lim K. H.*, *Neuray D.*, Monatsh. Chem. **99**, 2090 (1968).
- <sup>33</sup> *Asinger F.*, *Berding H.*, *Offermanns H.*, Monatsh. Chem. **99**, 2084 (1968).
- <sup>34</sup> *Waitkins G. R.*, *Shutt R.*, Inorg. Synthesis **2**, 186 (1946). *Klayman D. L.*, *Griffin T. S.*, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 197 (1973).
- <sup>35</sup> Vgl. *Günther W. H. H.*, J. Org. Chem. **32**, 3930 (1967). *Lewicki J. W.*, *Günther W. W. H.*, *Chu J. J. C.*, J. Org. Chem. **43**, 2672 (1978).
- <sup>36</sup> *Divers E.*, Chem. News **27**, 25 (1873), C. **1873**, 225.
- <sup>37</sup> *Klayman D. L.*, *Griffin T. S.*, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 197 (1973).
- <sup>38</sup> *Houben-Weyl-Müller*, Methoden der organischen Chemie, Bd. II, S. 458. Stuttgart: G. Thieme, 1954.
- <sup>39</sup> *Brandsma L.*, *Wijers H. E.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **82**, 68 (1963).
- <sup>40</sup> *Waitkins G. R.*, *Shutt R.*, Inorg. Synthesis **2**, 186 (1946).
- <sup>41</sup> Vgl. *Asinger F.*, *Saus A.*, *von Wachtendonk M.*, Monatsh. Chem. **111**, 385 (1980).