

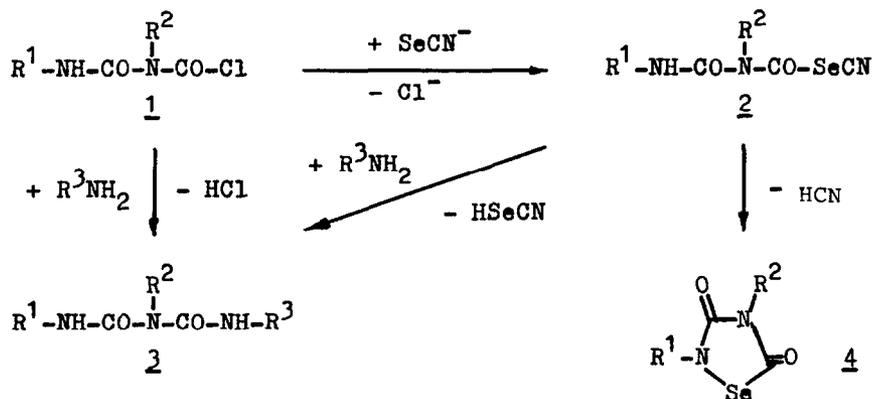
ZUR FRAGE DER EXISTENZ VON ACYL-SELENOCYANATEN
 SYNTHESE UND REAKTIONEN VON 2-ALKYL-4-ARYL-ALLOPHANOYL-SELENOCYANATEN /1,2/

Hans Georg Werchan[†], Günter Dittrich

Abteilung Synthesechemie / Direktionsbereich Forschung
 VEB Fahlberg-List Magdeburg im VEB Kombinat Agrochemie Piesteritz
 DDR - 3013 Magdeburg, Alt Salbke 60 - 63

2-Alkyl-4-aryl-allophanoyl selenocyanates were synthesized by interaction of correspondingly substituted allophanoyl chlorides with alkali selenocyanates forming stable representatives of the yet nearly unknown class of acyl selenocyanates.

Bei der Einwirkung von 1-Chlorcarbonyl-1-alkyl-3-aryl-harnstoffen 1 auf Alkaliselenocyanate in Aceton, Tetrahydrofuran oder Ethanol entstehen die entsprechenden 2-Alkyl-4-aryl-allophanoyl-selenocyanate 2. Isomere Isoselenocyanate konnten im Reaktionsprodukt nicht nachgewiesen werden. Dieser Befund steht im Widerspruch zur Lehrmeinung (vgl. /3/), derzufolge die Acylierung von Selenocyanat-Ionen ausschließlich zur Bildung von - in Substanz nicht isolierbaren - Acyl-isoselenocyanaten führen soll.



Die neuen Verbindungen 2 sind relativ stabile, fast farb- und geruchlose kristalline Substanzen, deren Elementaranalyse Werte in den zulässigen Fehlergrenzen liefern.

Für die angenommene Struktur sprechen folgende Feststellungen:

1. Die IR-Spektren zeigen eine scharfe Absorptionsbande geringer Intensität für die Valenzschwingung der (Se)CN-Gruppe bei 2160 - 2170 cm^{-1} (vgl. Angaben in /3/) und eine hoher Intensität für die NH-Gruppe bei $>3300 \text{ cm}^{-1}$ neben den charakteristischen Banden der beiden CO-Gruppen bei 1670 - 1680 bzw. 1710 cm^{-1} .

2. Die Umsetzung von 2 mit Anilin oder Cyclohexylamin führt unter Eliminierung von Selenocyanwasserstoff zu den Biureten 3, welche auch direkt aus 1 und den Aminen hergestellt werden können (vgl. Reaktionsschema).
3. Auf dem Mikroheiztisch gehen die 2 offenbar durch intramolekulare Cyclokondensation unter Eliminierung von Cyanwasserstoff in bisher unbekannte 1,2,4-Selenadiazolidin-3,5-dione 4 über (vgl. /4/). In einem Thermolyseversuch ließ sich 2a in 4a umwandeln. Ähnliches Verhalten zeigten die von uns früher untersuchten analogen Schwefelverbindungen /5/. Die IR-Spektren von 4a und der entsprechenden Schwefelverbindung (Werte in Klammern) sind weitgehend analog und weisen die Signale der CO-Valenzschwingungen bei 1660 (1670) und 1720 (1740) cm^{-1} auf. Die in der Tabelle angegebenen Schmelzpunkte charakterisieren daher vermutlich auch die 4 /6/.

Tabellennr.	Allophanoyl-selenocyanate	R ¹	R ²	F. (°C)
Verbindung	<u>2a</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	166 - 168
	<u>2b</u>	4-ClC ₆ H ₄	CH ₃	186 - 187,5
	<u>2c</u>	3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	CH ₃	225 - 228
	<u>2d</u>	4-BrC ₆ H ₄	CH ₃	210 - 212

Acylselenocyanate sind keine prinzipiell neuen Verbindungen. Bereits 1965 berichteten LOSINSKI und PELKIS über Umsetzungen von Arylazochloracetylchloriden mit Natriumselenocyanat, die zur Bildung entsprechender Acetyl-selenocyanate führten, während Natriumthiocyanat unter gleichen Bedingungen die isomeren analogen Acetyl-isothiocyanate lieferte /7/. Dieser Befund wurde in dem neuen Standardwerk "Selenocyanates and related compounds" /3/ nicht berücksichtigt. Da Organo-selenocyanate auch aufgrund theoretischer Erwägungen gegen Isomerisierung beständiger als analoge Thiocyanate sein dürften und von diesen bereits mehrere stabile Acylderivate bekannt geworden sind /8/, erscheint die Suche nach weiteren Acyl-selenocyanaten nicht aussichtslos.

Literatur

- /1/ Vorläufige Mitteilung; experimentelle Details werden später publiziert.
- /2/ DD-WP Anmeldung Nr. 231568/8.
- /3/ E. Bulka in "The chemistry of cyanates and their thio derivatives" (Ed. S. Patai), John Wiley & Sons, New York 1977, 887 - 922.
- /4/ I. Lalezari, A. Shafiee, M. Yalpani in "Advances in Heterocyclic Chemistry" (Ed. A. R. Katritzky), Academic Press, New York 1979, Vol. 24, 127.
- /5/ G. Dittrich, Diplomarbeit Halle 1974; vgl. DD-WP 121519, a. 10. 7. 75.
- /6/ Publikation über Selenazolidine in Vorbereitung.
- /7/ M. O. Losinski, P. S. Pelkis, Zh. org. khim. 1, 1415 (1965); Usp. khim. 37, 840 (1968); Chem. Abstr. 69, 43533t (1968).
- /8/ O. Tsuge in "The chemistry of cyanates and their thio derivatives" (Ed. S. Patai), John Wiley & Sons, New York 1977, 450.