

2-BENZOYLAMINO-5-DIETHYLAMINO-1,6,6a λ^4 -TRISELENA-3,4-DIAZAPENTALEN

R. Köhler, L. Beyer

Sektion Naturwissenschaften der Technischen Hochschule, Karl-Liebknecht-Straße 132,
Leipzig, DDR-7030

M. Moll

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1,
Erlangen, D-8520 und

A. Hantschmann, R. Richter, J. Sieler, R. Szargan, L. Weber, E. Hoyer

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, Talstraße 35, Leipzig, DDR-7010

(Received in Germany 16 May 1990)

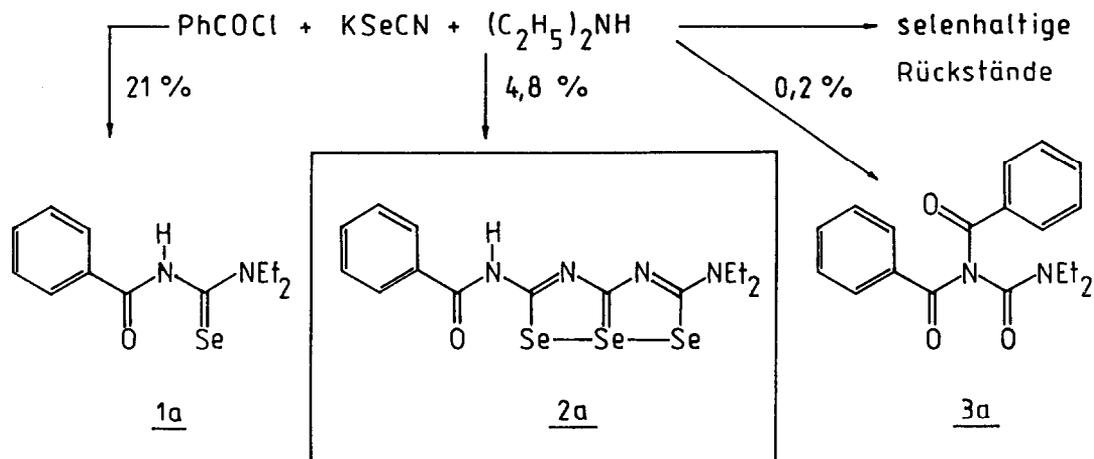
Abstract: The bonding characteristics in a new 1,6,6a λ^4 -triseleno-3,4-diazapentalene system were investigated by ^{77}Se -NMR and by ESCA.

Seit der genauen Kenntnis der Strukturen von 1,6,6a λ^4 -Trithiapentalenen steht die Frage nach den Bindungsverhältnissen in diesen und ähnlichen heterocyclischen Systemen im Mittelpunkt zahlreicher Untersuchungen. Die Tatsache, daß die intramolekularen S--S-Abstände gegenüber einer S--S-Einfachbindung erheblich verlängert sind, wurde mit sogenannten "no-bond resonance" Strukturen oder mit schnellen Valenzisomerisierungen erklärt.^{1, 2}

Die Darstellung von 1,1-Dialkyl-3-benzoylselenoharnstoffen **1** aus Benzoylchlorid, Kalium-selenocyanat und sekundären Aminen in einer Eintopfreaktion unter milderen Bedingungen als bei den analogen Benzoylthioharnstoffen³ ist seit 1937⁴ bekannt. Die bei Raumtemperatur stabilen **1** sind ausgezeichnete Innerchelatligenanden.⁵

Werden die Reaktionsansätze zur Darstellung von **1** nicht auf Eis,^{3, 4} sondern in verdünnte, eiskalte Salzsäure eingebracht, so erhält man rotgelbe Präzipitate. Im ausgewählten Falle des 1,1-Diethyl-3-benzoylselenoharnstoffs (**1a**) erfolgte deren Auftrennung, wobei neben **1a** die Titelverbindung 2-Benzoylamino-5-diethylamino-1,6,6a λ^4 -triseleno-3,4-diazapentalen (**2a**) und geringe Mengen 1,1-Dibenzoyl-3,3-diethylharnstoff (**3a**) erhalten wurden und im Rückstand Selen verblieb (Schema 1).

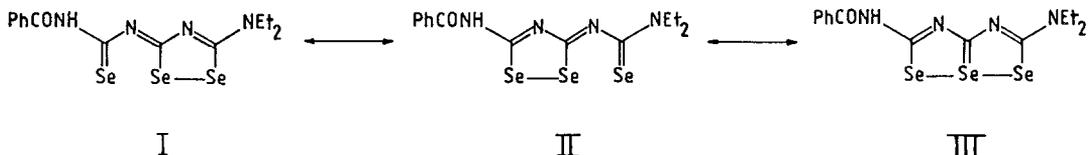
Eine Röntgenkristallstrukturanalyse⁶ von **2a** zeigt, daß die Verbindung aus zwei symmetrieunabhängigen Molekülformen zusammengesetzt ist, die sich nur in den Selen-Selen-Abständen (251,4 - 264,1 pm) voneinander unterscheiden. Die zentrale Selen-C-Bindung (Mittelwert: 192,1 pm) ist signifikant länger als die äußeren Selen-C-Bindungen (Mittelwert: 185,6 pm). Die drei Selen-Atome sind nahezu linear angeordnet (Se--Se--Se : 169,9°). Eine ESCA-Untersuchung von **2a** ergab für die Bindungsenergien von N 1s 398,8 eV und 400,0 eV und



Schema 1

von Se $3d_{5/2}$ 54,0 eV und 55,3 eV. Die mit gleicher Intensität auftretenden N 1s-Komponenten können im Einklang mit früheren Untersuchungsergebnissen an N-Acylthioharnstoffen und 1,3,5-Thiadiazin-2-thionen⁷ den paarweise auftretenden Ringstickstoffatomen bzw. den Benzoylamino- und Diethylamino-Gruppen zugeordnet werden.

Das Selen-3d-Signal ist in Richtung niedriger Bindungsenergie asymmetrisch verbreitert, so daß die Zerlegung neben dem Maximum eine zweite Komponente bei 54,0 eV mit etwa der halben Intensität liefert. Sie weist auf eine ungleichmäßige Elektronenverteilung über die Selenatome hin, wobei im Unterschied zur Situation im gasförmigen 1,6,6a λ^4 -Trithiapentalen⁸ zwei Atome mit nahezu gleichen höheren Selen-3d-Bindungsenergien auftreten. Stellt man die Elektronenverteilung im Molekül durch die Grenzstrukturen I und II dar (Schema 2),



Schema 2

so ergibt sich bei jeweils einem Selenatom eine erhöhte negative Ladung, die den kleineren der Selen 3d-Werte verursacht. Damit folgt für das zentrale Selenatom ein erhöhter Selen 3d-Wert. Die Verkürzung der äußeren Selen-C-Distanzen gegenüber dem zentralen Selen-C-Abstand durch π -Bindungsanteile findet damit ebenso ihre Erklärung.

Im 270 MHz-¹H-NMR-Spektrum von 2a können die Phenylgruppe, das tieffeldverschobene Aminproton und breite Signale für die beiden Ethylgruppen, die bei 350 K koaleszieren, beobachtet werden. Aus dynamischen NMR-Untersuchungen wurde die freie Aktivierungsenthal-

pie für die behinderte Rotation um das Diethylamino-C-Bindungsfragment mit $75,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (DMSO- d_6) ermittelt (1a: $\Delta G^\ddagger = 69,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ in CDCl_3 ⁹).

Sehr informativ ist das ⁷⁷Se-NMR-Spektrum von 2a, das aus drei unterschiedlichen ⁷⁷Se-Singulettis bei 352,2, 514,9 und 742,6 ppm besteht. Der große Unterschied in den chemischen Verschiebungen der beiden äußeren ⁷⁷Se-Kerne (352,2 ; 742,6 ppm) ist auf die unterschiedlichen Substituenten in 2- und 5-Positionen zurückzuführen. Die ¹J(Se--Se)-Kopplungskonstanten, die den Satellitensignalen entnommen wurden, weisen auf Bindungen zwischen allen drei Selen-Atomen hin. Es wurden zwei unterschiedliche Kopplungskonstanten über eine und zwei Bindungen von 242 und 360 Hz (± 10 Hz) bzw. 253 und 360 Hz (± 10 Hz) für die Signale bei 352,2 und 742,6 ppm gefunden. Die Satelliten des Signals bei 514,9 ppm haben die doppelte Intensität (15%), die durch die Überlagerung von geminalen Kopplungen mit zwei Selen-Atomen zustande kommt.

Für das Vorliegen von Isomeren mit hypervalentem Selen entsprechend Grenzstruktur III gab es bisher bei Triselenapentalen-Systemen in Lösung keinen direkten experimentellen Beweis. Die beobachtete ²J(Se--Se)-Kopplungskonstante von 360 Hz kann nur in Struktur III mit drei σ -gebundenen Selen-Atomen zustandekommen. In Analogie zu der sehr großen, in 6a λ^4 -Thia-1,6-diazapentalenen beobachteten, ²J(N--N)-Kopplungskonstante¹⁰ ist die größte uns bisher bekannte¹¹ gemessene ²J(Se--Se)-Kopplungskonstante von 360 Hz auf die nahezu lineare Anordnung der drei Selen-Atome in Lösung zurückzuführen.

EXPERIMENTELLES

2-Benzoylamino-5-diethylamino-1,6,6a λ^4 -triselen-3,4-diazapentalen (2a) :

Zu einer Lösung von 36 g (0,25 mol) Kaliumselenocyanat in 300 ml trockenem Aceton werden innerhalb von 30 min 29 ml (0,25 mol) Benzoylchlorid gegeben. Nach weiterem 30-minütigen Rühren bei Raumtemperatur tropft man zu der resultierenden Lösung des Benzoylisoselenocyanats 26 ml (0,25 mol) Diethylamin. Die Reaktionsmischung wird nach 60 min in 1,2 l Eiswasser gegossen und mit Salzsäure auf pH 2 eingestellt. Die abgetrennten Niederschläge werden mehrmals aus Methanol umkristallisiert, wobei schwerlösliche Verbindungen zurückbleiben. (Ausbeute an 1,1-Diethyl-3-benzoylselenoharnstoff (1a) als Nebenprodukt : 14,9 g; 21%). Die Rückstände aus vier derartigen Ansätzen wurden dreimal mit je 200 ml leicht erwärmtem Chloroform digeriert. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde aus 400 ml Acetonitril umkristallisiert und rote Kristalle (2a Fp. 212 - 214^o; 7,9 g; 4,8%) abgesaugt. Beim Konzentrieren der Mutterlauge kristallisierten farblose Nadeln von 1,1-Dibenzoyl-3,3-diethylharnstoff (3a) aus, (Fp. 158-160^o C (EtOH); 0,38 g; 0,2%).

Spektroskopische Charakterisierung von 2-Benzoylamino-5-diethylamino-1,6,6a λ^4 -triselen-3,4-diazapentalen (2a) : M 493,2 g mol⁻¹; IR (KBr, cm⁻¹) $\nu(\text{CO})$ 1680 ss, $\nu(\text{NH})$ 3110 w; UV/VIS: $\lambda_{\text{in nm}}$ (lg ϵ) 485 (2,53), 387 (3,93), 301 (4,60), 269 (4,88); Ber. C, 34,09; H, 3,27; N, 11,36; Se, 48,03; Gef. C, 34,06; H, 3,26; N, 11,26; Se, 48,2%.

Massenspektrum (70) eV, m/e : 494 (4,6; berechnetes und gemessenes Isotopenmuster des Molekülionenpeak stimmen gut überein), 164 (15,8), 136 (19,6; EtHNCSe^+), 108 (8,1; $\text{C}_2\text{H}_2\text{Se}^+$), 105 (100; PhCO^+), 99 (11,8; Et_2NCN^+), 77 (52,3; Ph^+), 72 (22,1; Et_2N^+), 68 (9,3); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1,26 (3H, t); 1,35 (3H, t); 3,78 (2H, q); 3,86 (2H, q); 7,49 - 7,91 (5H, m); 10,28 (1H, s); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 166,1 ($\text{C}=\text{O}$), 180,3 ($\text{C}=\text{Se}$, $^1\text{J}_{\text{C--Se}}$ 196 Hz), 185,2 ($\text{C}=\text{Se}$, 151), 189,4 ($\text{C}=\text{Se}$, 182); $^{77}\text{Se-NMR}$ (CDCl_3 , ppm, rel. Me_2Se 0 ppm) 352,2 ($^n\text{J}_{\text{Se--Se}}$ 242, 360 Hz), 514,9 (254), 742,6 (253, 360); $\Delta J = \pm 10$ Hz.

LITERATUR

1. R. Gleiter, R. Gygax, Top. Curr. Chem. **63**, 49 (1976).
2. C. Th. Pedersen, Sulfur Reports **1**, 1 (1980).
3. H. Hartmann, I. Reuther, J. Prakt. Chem. **315**, 144 (1973).
4. I. B. Douglass, J. Am. Chem. Soc. **59**, 740 (1937).
5. L. Beyer, E. Hoyer, J. Liebscher, H. Hartmann, Z. Chem. **21**, 81 (1981)
R. Kirmse, E. Hoyer, Z. Chem. **15**, 197 (1975).
L. Beyer, E. Wedekind, Bol. Soc. Quim. Peru XLV, 325 (1979).
6. R. Richter, J. Sieler, L. K. Hansen, R. Köhler, L. Beyer, E. Hoyer, zum Druck angenommen (Acta Chem. Scand.).
7. R. Szargan, R. Scheibe, L. Beyer, Ya. Y. Salyn, V. I. Nefedov, Tetrahedron **35**, 35 (1979).
8. U. Gelius, E. Basilier, S. Svensson, T. Bergmark, K. Siegbahn, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **2**, 405 (1974).
9. E. Kleinpeter, L. Beyer, J. Prakt. Chem. **317**, 938 (1975).
10. B. Schulze, J. Hilbig, L. Weber, K. Rosenbaum, M. Mühlstädt, Z. Chem. **28**, 287 (1988);
L. Weber, R. Szargan, B. Schulze, M. Mühlstädt, Magn. Res. Chem. (im Druck).
11. N. P. Luthra, J. D. Odom in S. Patai, Z. Rappoport (Ed.) The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds, Vol.1, John Wiley & Sons, Chichester 1986, S.189, 220.