Komplexverbindungen von 4-Phenyl-selenosemicarbazid

Von K. A. Jensen und E. Frederiksen

Im Anschluß an frühere Arbeiten[1]) über Komplexverbindungen von Semicarbaziden und Thiosemicarbaziden haben wir gewünscht, auch das komplexchemische Verhalten von Selenosemicarbazid zu untersuchen. Es wurde versucht, das Selenosemicarbazid auf ähnliche Weise wie das Thiosemicarbazid[2]), nämlich durch Umlagerung von Hydrazin-selenocyanat, darzustellen, aber ohne Erfolg. Es tritt auch bei starkem Erhitzen von Hydrazin-selenocyanat keine heftige Reaktion ein wie beim Thiosemicarbazid, es werden nur reichliche Mengen Selen ausgeschieden, und im Filtrat befindet sich unverändertes Hydrazin-selenocyanat, aber kein Selenosemicarbazid, wenn dieses in Löslichkeit und Verhalten gegenüber Nickelsalzen dem Thiosemicarbazid ähnelt. Auch der andere denkbare Weg zum Selenosemicarbazid, nämlich über Selenwasserstoff und Cyanhydrazid, ist nicht gangbar, weil es bisher nicht gelungen ist, Cyanhydrazid darzustellen; die Umsetzung zwischen Bromcyan und Hydrazin führt auch bei niedriger Temperatur zu Guanazin und nicht zu Cyanhydrazid[3]). Wir haben dann ein substituiertes Selenosemicarbazid dargestellt, nämlich 4-Phenylselenosemicarbazid, das in glatter Reaktion aus Phenylselenosenföl und Hydrazinhydrat entsteht. Diese Verbindung ist das erste bekannte Selenosemicarbazid. Das Phenylselenosenföl wurde von Stolte[4]) aus Dichlorphenylisocyanid und Natriumselenid erhalten; wir haben es direkt aus Phenylisocyanid und Selen dargestellt.

Eine alkoholische Lösung von 4-Phenyl-selenosemicarbazid wird durch Zusatz von $^1/_3$ Mol Nickelchlorid grün gefärbt, und es wird eine grüne, kristallinische Verbindung von der Zusammensetzung $[Ni(NHC_6H_5CSeNHNH_2)_3]Cl_2$ ausgeschieden. Wird statt $^1/_3$ Mol

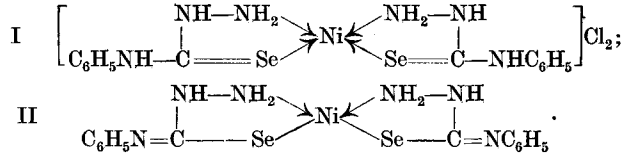
[1]) K. A. Jensen u. E. Rancke-Madsen, Z. anorg. u. allg. Chem. **219** (1934), 243; **227** (1936), 25; K. A. Jensen, Z. anorg. u. allg. Chem. **221** (1934), 6, 11.

[2]) M. Freund u. A. Schander, Ber. **29** (1896), 2501.

[3]) G. Pellizzari u. G. Cantoni, Gazz. chim. ital. **35** I (1905), 301; G. Pellizzari u. A. Repetto, Gazz. chim. ital. **37** II (1907), 317.

[4]) H. Stolte, Ber. **19** (1886), 2350.

Nickelchlorid $^1/_2$ Mol zugesetzt, so wird die Lösung rotbraun, und es kristallisiert eine hellrote Verbindung von der Zusammensetzung $[Ni(NHC_6H_5CSeNHNH_2)_2]Cl_2$ aus. Wird die Lösung, bevor sie zu kristallisieren beginnt, ammoniakalisch gemacht, so wird eine gelbe Verbindung von der Zusammensetzung $Ni(C_6H_5N{=}C(Se\text{-})NHNH_2)_2$ ausgeschieden. Dieses Verhalten entspricht vollständig dem Verhalten der Thiosemicarbazide. Die Konstitution der hellroten Verbindung kann deshalb als I geschrieben werden; die grüne Verbindung ist analog konstituiert, das Nickel hat nur in dieser die Koordinationszahl 6. Die gelbe Verbindung ist wahrscheinlich innerkomplex, gemäß Formel II.



Experimentelles

a) Phenylselenosenföl

Eine Lösung von 17,2 g Phenylisocyanid ($^1/_6$ Mol) in 50 cm³ Chloroform wurde mit 13,2 g Selen ($^1/_6$ Mol) versetzt und 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasserdampf destilliert. Die übergegangene Chloroformlösung wurde abgeschieden und mit $CaCl_2$ getrocknet; das Chloroform wurde abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. $Sp._{24} = 145^0$. Ausbeute 6 g = 20%. Die geringe Ausbeute beruht darauf, daß bei der Destillation eine erhebliche Zersetzung stattfindet. (Stolte konnte das Selenosenföl überhaupt nicht destillieren.) In reinem Zustand ist die Verbindung wahrscheinlich farblos, wir haben sie jedoch nur als ein gelbliches Öl erhalten. An der Luft wird sie bald rot. Sie riecht ähnlich wie Phenylsenföl, aber schwächer.

Aus Phenylselenosenföl (0,5 g) und Anilin (0,25 g) in Äther (5 cm³) wurde s-Diphenylselenoharnstoff dargestellt (Ausbeute 0,6 g). Der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkristallisierten Verbindung wurde zu 186° (Zersetzung) gefunden, in Übereinstimmung mit dem von Stolte angegebenen Wert.

b) 4-Phenyl-selenosemicarbazid

Eine Lösung von 3 g Phenylselenosenföl in 10 cm³ Alkohol wird mit einer Lösung von 0,8 g Hydrazinhydrat in 5 cm³ Alkohol

versetzt. Unter Wärmeentwicklung findet die Reaktion statt (Abkühlung in Wasser) und es wird ein weißer, kristallinischer Niederschlag ausgeschieden. Ausbeute 3,2 g = 90%. Umkristallisation aus Alkohol (75 cm³). Ausbeute an einfach umkristallisiertem Produkt: 2,2 g weißes, am Licht bald rötlich werdendes Kristallpulver, das in Alkohol schwer und in Äther unlöslich ist. Schmelzpunkt 157° (Zers.). Gef.: 39,46% C; 4,20% H; Ber. für $C_7H_9SeN_3$: 39,20% C; 4,23% H.

c) Nickelverbindungen von 4-Phenyl-selenosemicarbazid

$[Ni(C_6H_5NHCSeNHNH_2)_2]Cl_2$

Eine Lösung von 0,43 g 4-Phenyl-selenosemicarbazid in 15 cm³ heißem Alkohol wird mit einer Lösung von 0,24 g $NiCl_2, 6H_2O$ in 5 cm³ heißem Alkohol versetzt. Die Lösung wird rotbraun, und es scheidet sich ein hellroter Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Die Verbindung ist schwerlöslich in Alkohol. Von Wasser wird sie, analog mit den entsprechenden Thiosemicarbazidverbindungen, zu Nickelchlorid und der grünen Tri-Verbindung disproportioniert. — Gef.: 10,45% Ni; Ber. 10,51.

$[Ni(C_6H_5NHCSeNHNH_2)_3]Cl_2$

Darstellung genau wie die vorhergehende Verbindung, nur werden 0,65 g 4-Phenyl-selenosemicarbazid (statt 0,43 g) verwendet. Die Lösung wird jetzt dunkelgrün und scheidet beim Abkühlen einen grünen, kristallinischen Niederschlag aus. Schwerlöslich in Alkohol und Wasser. Gef.: 7,51% Ni; Ber. 7,59.

$Ni(C_6H_5N{=}C(Se{-})NHNH_2)_2$

Eine nach den obigen Angaben dargestellte rotbraune Lösung von $[Ni(C_6H_5NHCSeNHNH_2)_2]Cl_2$ wird, bevor sie zu kristallisieren beginnt, ammoniakalisch gemacht. Es wird ein gelber Niederschlag ausgeschieden. Dieser wird abgesaugt, mit reichlich Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet. Gef.: 11,96% Ni; Ber.: 12,09. Unlöslich in Alkohol, Wasser und den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln. In feuchtem Zustand wird sie auf der Oberfläche (Oxydation) mißfarbig (grau).

Kopenhagen, *Chemisches Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Oktober 1936.