

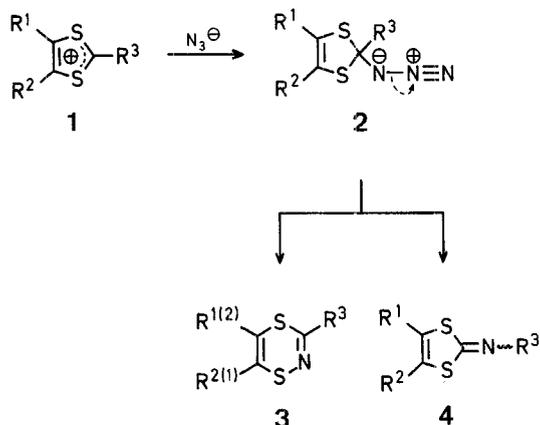
### Synthese und Eigenschaften von 1,4,3-Thiaselenazin, einem neuen heterocyclischen System

Helmut POLESCHNER\*\*\*, Jürgen BÖTTGER, Egon FANGHÄNEL\*

Sektion Chemie der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer“,  
Otto-Nuschke-Str., 4200 Merseburg, DDR

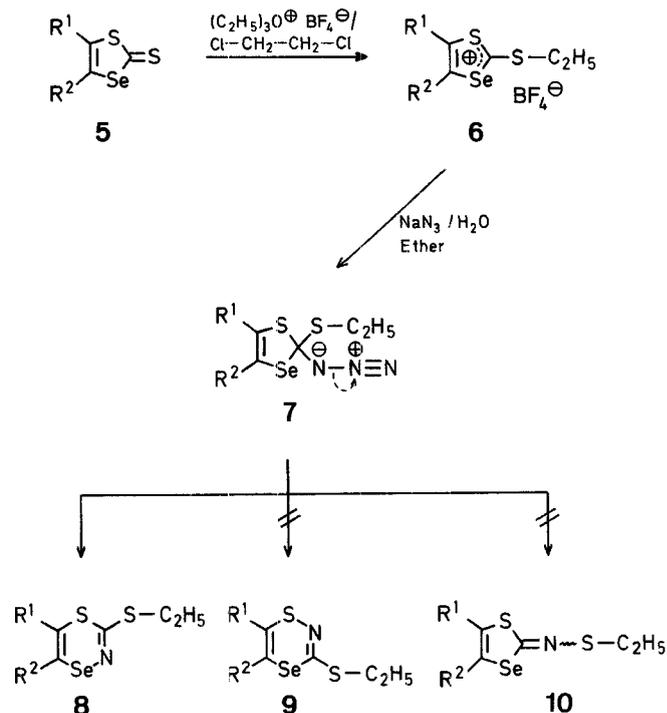
Die Reaktion von 1,3-Dithiolium-Ionen (**1**) mit dem Azid-Ion wurde bereits an einer ganzen Reihe von Verbindungen untersucht<sup>1-7</sup>. Die dabei primär entstehenden 2-Azido-1,3-dithiole (**2**) zerfallen thermolytisch unter Stickstoffabspaltung und zwar in Abhängigkeit von der Natur des Substituenten in 2-Stellung in unterschiedlicher Weise. Ist der Substituent R<sup>3</sup> eine Alkylthio-Gruppe, so können in etwa gleich großen Mengen die 1,4,2-Dithiazine (**3**) und 2-Imino-1,3-

dithiole (**4**) isoliert werden<sup>1,3,4</sup>, ist R<sup>3</sup> Wasserstoff, ein Aryl-Rest oder eine Amino-Gruppe, so entstehen nur die 1,4,2-Dithiazine (**3**)<sup>1,4,5</sup>, und wird R<sup>3</sup> schließlich durch eine Arylthio-Gruppe bzw. den Benzensulfonyl-Rest repräsentiert, werden lediglich die 2-Imino-1,3-dithiole (**4**) erhalten<sup>6,7</sup>.



Demgegenüber ist unseres Wissens bisher nichts darüber bekannt, in welcher Weise der Ersatz der Ring-Schwefelatome gegen andere Heteroatome – speziell gegen Selen – das Reaktionsverhalten der 1,3-Dithiolium-Ionen mit dem Azid-Ion modifiziert. In dieser Arbeit berichten wir über Untersuchungen zur Reaktion von 2-Ethylthio-1,3-thiaselenolium- und 2-Ethylseleno-1,3-dithiolium-tetrafluorboraten mit Natriumazid.

Die 2-Ethylthio-1,3-thiaselenolium-tetrafluorborate (**6**), die durch Alkylierung der 1,3-Thiaselenol-2-thione (**5**) mit Triethylxonium-tetrafluorborat in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden, reagieren mit Natriumazid in wäßriger Lösung zu den 2-Azido-2-ethylthio-1,3-thiaselenolen (**7**). Die Verbindungen **7** neigen bereits bei Raumtemperatur zur lebhaften Stickstoffentwicklung. Aus diesem Grund haben wir auf ihre Isolierung und Charakterisierung verzichtet. Damit erweisen sich die Azide **7** im Vergleich zu den 2-Azido-2-methylthio-1,3-dithiolen<sup>1</sup> als noch thermolabiler. Als einziges Reaktionsprodukt konnten die bisher unbekanntenen 2-Ethylthio-1,4,3-thiaselenazine (**8**) in guten Ausbeuten isoliert werden<sup>8</sup>.



Die Thiaselenazine **8** (Tabelle 1) sind niedrigschmelzende bzw. bei Raumtemperatur flüssige, gelborange gefärbte und thermolabile (besonders **8a**) Verbindungen, die zudem bereits durch Spuren von Säuren zersetzt werden. Die Massenspektren der Thiaselenazine **8** weisen den erwarteten Molpeak auf, dessen Hochauflösung die Elementarzusammensetzung bestätigt. Die massenspektrometrische Fragmentierung dieser Verbindungen wird durch Abspaltung von Ethylrhodanid und Übergang zum Thiaselenat-Ion eingeleitet und ähnelt insgesamt stark dem Verhalten der 3-Methylthio-1,4,2-dithiazine<sup>3,9</sup>.

Den Beweis für das Vorliegen der Strukturen **8** liefern die <sup>13</sup>C-N.M.R.-Spektren. Die gute Übereinstimmung der <sup>13</sup>C-N.M.R.-Daten von **8a**, **b** und **d** mit denen der entsprechend substituierten 3-Methylthio-1,4,2-dithiazine<sup>10</sup> belegt eindeutig den Zerfallsweg der Azide **7** zu den Thiaselenazinen **8** und schließt gleichzeitig die Entstehung der isomeren Verbindungen **9** und **10** aus. Gegen die Struktur **10** spricht außerdem die

Tabelle 1. 2-Ethylthio-1,4,3-thiaselenazine **8**

Produkt Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausbeute [%]	F [°C]	Summenformel <sup>a</sup>	M.S. <i>m/e</i> (M <sup>+</sup> ) <sup>b</sup>		<sup>13</sup> C-N.M.R. (CDCl <sub>3</sub> /TMS) δ [ppm]					R <sup>1</sup> und/od. R <sup>2</sup>
						gef.	ber.	C-2	C-5	C-6	S-CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	
<b>8a</b>	H	H	50	Öl	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> NS <sub>2</sub> Se (224.2)	225	225	158.3	128.6	121.0	28.3	13.8	[ <sup>1</sup> J <sub>13C-77Se</sub> = 138 Hz]
<b>8b</b> <sup>c</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	73	38–40 <sup>d</sup>	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>2</sub> Se (300.3)	300.9489	300.9514	160.0	123.2	137.2	28.6	13.9	127.0; 128.6; 128.7; 137.0
<b>8c</b>	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —		81	Öl	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> NS <sub>2</sub> Se (278.3)	278.9661	278.9673	160.7	135.2	127.6	28.1	14.0	22.9; 23.1; 32.2
<b>8d</b> <sup>e</sup>	—(CH=CH) <sub>2</sub> —		71	Öl	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NS <sub>2</sub> Se (274.3)	274.9336	274.9355	162.3	134.7	131.4	27.7	14.0	125.7; 128.5; 128.7

<sup>a</sup> Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten befriedigend überein: C ± 0.19, H ± 0.22, N ± 0.20, S ± 0.24.

<sup>b</sup> Bezogen auf <sup>80</sup>Se.

<sup>c</sup> <sup>77</sup>Se-N.M.R. [CDCl<sub>3</sub>/(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Se]: δ = 918.8 ppm

<sup>d</sup> Aus Ether bei –80°C.

<sup>e</sup> Zum Vergleich: 3-Methylthio-1,4,2-dithiazin; <sup>13</sup>C-N.M.R. (CDCl<sub>3</sub>); δ = 163.7 (C-3); 129.7 (C-5); 135.6 (C-6); 16.1 (S—CH<sub>3</sub>); 128.1, 128.4, 125.8 ppm (Benzo-C).

Tabelle 2. 2-Amino-1,3-thiaselenolium-iodide **11**

Produkt Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Aus- beute [%]	F (Zers.) <sup>a</sup> [°C]	Summen- formel <sup>b</sup>	M.S. <i>m/e</i> (M <sup>+</sup> ) <sup>c</sup>		<sup>13</sup> C-N.M.R. (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> /TMS) δ [ppm]			
						gef.	ber.	C-2	C-4	C-5	R <sup>1</sup> und/od. R <sup>2</sup>
<b>11b</b> <sup>d</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	53	180°	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> JNSSe (368.1)	240.9464	240.9475	193.7	123.0	136.8	126.7; 129.4; 129.6; 131.2
<b>11c</b>	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —		60	214°	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> JNSSe (346.1)	218.9622	218.9634	193.3	134.2	129.7	21.5; 21.8; 25.7; 27.3
<b>11d</b> <sup>e</sup>	—(CH=CH) <sub>2</sub> —		65	—	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> JNSSe (342.1)	214.9312	214.9315	192.5	135.0	134.8	124.8; 127.6; 127.7

<sup>a</sup> Während des Aufheizens allmähliche Zersetzung unter Rotfärbung.

<sup>b</sup> Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten befriedigend überein: C ± 0.23, H ± 0.21, N ± 0.15, S ± 0.26.

<sup>c</sup> Bezogen auf <sup>80</sup>Se. Infolge thermischer Dissoziation im Einlaßsystem gelangt der Molpeak des entsprechenden 2-Imino-1,3-thiaselenols zur Registrierung.

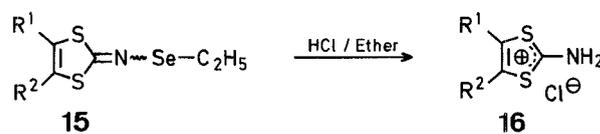
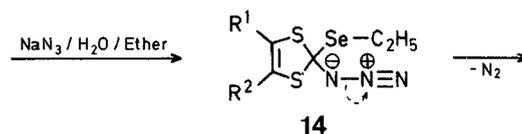
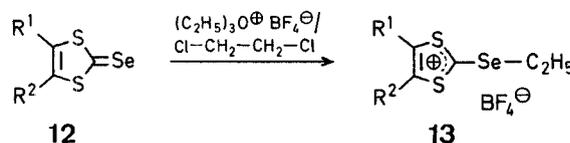
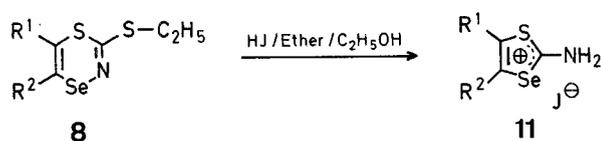
<sup>d</sup> <sup>77</sup>Se-N.M.R. [DMSO-*d*<sub>6</sub>/(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Se]: δ = 751.9 ppm.

<sup>e</sup> Enthält Spuren von 2-Amino-benzo-1,3-dithiolium-iodid als Begleitsubstanz; M.S.: *m/e* = 166.9865 (M<sup>+</sup> des freien Imins).

<sup>13</sup>C-N.M.R. (DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 189.6 (C-2); 132.7 (C-4, C-5); 128.0, 124.4 ppm (Benzo-C).

fehlende Verdopplung der <sup>13</sup>C-N.M.R.-Signale des Ethylen-Strukturteils, die – durch (*E*)/(*Z*)-Isomerie an der C=N-Doppelbindung hervorgerufen – bei *N*-substituierten 2-Imino-1,3-dithiolen beobachtet wurde<sup>11</sup>. Ferner wird in Übereinstimmung mit der Sechsring-Struktur für **8b** nur ein <sup>77</sup>Se-N.M.R.-Signal registriert.

Die Thiaselenazine **8** reagieren mit Iodwasserstoffsäure – analog zu den 1,4,2-Dithiazinen<sup>1</sup> – unter Ringverengung zu den bisher ebenfalls nicht beschriebenen 2-Amino-1,3-thiaselenolium-iodiden **11** (Tabelle 2).



Die Massenspektren der Thiaselenolium-Salze **11** weisen die Molpeaks der 2-Imino-1,3-thiaselenole aus, deren Hochoflösung ihre angenommene Bruttozusammensetzung beweist. Der massenspektrometrische Zerfall beginnt wie bei den 2-Imino-1,3-dithiolen<sup>3</sup> durch Austritt von Cyanwasserstoff und setzt sich – analog zum Abbau der Thiaselenazine **8** – in der Folgefragmentierung des Thiaselenat-Bruchstücks fort. Die <sup>13</sup>C-N.M.R.-chemischen Verschiebungen der Salze **11b–d** und die <sup>77</sup>Se-N.M.R.-chemische Verschiebung der Verbindung **11b** entsprechen denen vergleichbarer Strukturen<sup>12</sup>.

Die beim Zerfall der Azide **7** dominierende Selen-Stickstoff-Bindungsknüpfung ließ erwarten, daß diese Tendenz auch bei der Thermolyse der 2-Azido-2-ethylseleno-1,3-dithiole – also bei exocyclischer Anordnung des Selens – vorherrscht. Die durch Ethylierung der 1,3-Dithiol-2-selone (**12**) mit Triethylxonium-tetrafluorborat in hohen Ausbeuten herstellbaren 2-Ethylseleno-1,3-dithiolium-tetrafluorborate (**13**) reagieren in wäßriger Lösung mit Natriumazid zu den nicht in Substanz isolierten 2-Azido-2-ethylseleno-1,3-dithiolen (**14**). Diese Azide werden bei Raumtemperatur unter Stickstoffabspaltung ausschließlich zu den *N*-Ethylseleno-2-imino-1,3-dithiolen (**15**) umgewandelt.

Von diesen äußerst instabilen Substanzen haben wir nur den Vertreter **15b** charakterisiert. Für diese Verbindung wird im Massenspektrum der erwartete Molpeak gefunden. Der massenspektrometrische Zerfall beginnt an der exocyclischen N–Se-Bindung mit der Ab-

spaltung des C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Se-Neutralteils und der Bildung des 2-Imino-1,3-dithiol-Radikalions, dessen Folgefragmentierung in bekannter Weise durch Austritt von Cyanwasserstoff eingeleitet wird<sup>3</sup>. Das <sup>13</sup>C-N.M.R.-Spektrum von **15b** steht im Einklang mit der angegebenen Struktur (zur <sup>13</sup>C-N.M.R. von 1,3-Dithiolen vgl. <sup>13</sup>). Bemerkenswert ist das verdoppelte Auftreten von fünf Signalen, die mit der Annahme von (*E*)/(*Z*)-Isomeren um die C=N-Doppelbindung verständlich wird (vgl. hierzu<sup>11</sup>). Das Auftreten von (*E*)/(*Z*)-Isomeren manifestiert sich auch in der Beobachtung von zwei <sup>77</sup>Se-N.M.R.-Signalen für **15b**.

Die Imine **15** lassen sich durch etherische Salzsäure leicht zu den bereits bekannten 2-Amino-1,3-dithiolium-chloriden (**16**) spalten (Tabelle 3), für die damit eine weitere leistungsfähige Synthese zur Verfügung steht (vgl. <sup>1,3,6</sup>).

Die aus der Denitrogenierung der Azide **7** und **14** hervorgegangenen Verbindungen **8** bzw. **15** belegen – unabhängig von der endo- bzw. exocyclischen Stellung des Selens – die bevorzugte Se–N-Umlagerung, die eine S–N-Bindungsknüpfung vollständig zurückdrängt. Dieser Sachverhalt und der gegenüber den 2-Azido-2-methylthio-1,3-dithiolen beschleunigte Zerfall der Azide **7** und **14** sprechen für eine Nachbargruppen-induzierte Stickstoffabspaltung durch das Selen. Ob dabei synchron zur Stickstoffabspaltung die Se–N-Bindung gebildet wird oder ob der Stickstoffaustritt aus einer Selenaziridin-Zwischenverbindung erfolgt, kann anhand der vorliegenden Untersuchungen nicht entschieden werden.

Verallgemeinernd ergibt sich für die Umlagerungstendenz beim Zerfall von 2-Azido-1,3-dithiolen und -thiaselenolen die folgende Abstufung: H, C, N < S < Se.

Tabelle 3. 2-Amino-1,3-dithiolium-chloride 16

Produkt Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Aus- beute <sup>a</sup> [%]	F (Zers.) <sup>b</sup> [°C]	Summenformel <sup>c</sup> oder Lit. F (Zers.) [°C]
16a	H	H	56	167–172°	175° <sup>3</sup>
16b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	76	164–170°	172° <sup>1</sup>
16c	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —		68	170–180°	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> CINS <sub>2</sub> (207.7)
16d	—(CH=CH) <sub>2</sub> —		43	172–177°	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> CINS <sub>2</sub> (203.7)

<sup>a</sup> Bezogen auf Verbindungen 12.

<sup>b</sup> Während des Aufheizens allmähliche Zersetzung unter Rotfärbung.

<sup>c</sup> Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten befriedigend überein: C ± 0.24, H ± 0.18, N ± 0.25, S ± 0.30.

### 2-Ethylthio-1,4,3-thiaselenazine 8; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung des 1,3-Thiaselenol-2-thions **5a**<sup>14</sup>, **5b**<sup>15</sup>, **5c**<sup>16</sup> oder **5d**<sup>17</sup> (20 mmol) und Triethylxonium-tetrafluorborat (4.2 g, 22 mmol) in trockenem 1,2-Dichloroethan (50 ml) wird 5 min unter Rückfluß erhitzt. Durch anschließende Kühlung im Trockeneis/Aceton-Bad und vorsichtige Zugabe von Ether (~ 50 ml) wird das 2-Ethylthio-1,3-thiaselenolium-tetrafluorborat (**6**) zur Kristallisation gebracht, abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Acetonitril/Ether umgefällt. Dieses Salz gibt man in einen Scheidetrichter, der Wasser (30 ml) und Ether (60 ml) enthält, setzt eine Lösung von Natriumazid (2.6 g, 40 mmol) in Wasser (50 ml) zu, schüttelt bis zum Klarwerden der wäßrigen Phase und extrahiert wieder mit Ether (2 × 60 ml). Die vereinigten Etherauszüge werden mit wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (20 ml) und Wasser (30 ml) gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem die Stickstoffentwicklung beendet ist (3–5 h bei Raumtemperatur), zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab. Das so erhaltene Rohprodukt wird chromatographisch über eine kurze Säule mit Kieselgel und Benzol als Laufmittel gereinigt (Tabelle 1).

### 2-Amino-1,3-thiaselenolium-iodide 11; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer gerührten Lösung von **8** (10 mmol) in einer Mischung aus Ether (30 ml) und Ethanol (30 ml) läßt man konstant siedende Iodwasserstoffsäure (3 ml) tropfen und rührt weitere 30 min nach. Die Kristallisation des 1-Amino-1,3-thiaselenolium-iodids wird durch weitere Zugabe von Ether vervollständigt. Das Salz wird abgesaugt, mit Ether gewaschen und durch Lösen in heißem Methanol und Fällung mit Ether gereinigt. Zur Herstellung der Salze **11** kann auch direkt die bei der Synthese der Produkte **8** anfallende etherische Lösung eingesetzt werden, deren Volumen zuvor durch Einengen im Vakuum auf ~ 30 ml zu reduzieren ist (Tabelle 2).

### (E)- und (Z)-N-Ethylseleno-4-phenyl-2-imino-1,3-dithiol (**15b**) bzw. 2-Amino-1,3-dithiolium-chloride 16; allgemeine Arbeitsvorschrift:

1,3-Dithiol-2-selone (**12**; 20 mmol) – in Anlehnung an Lit.<sup>18</sup> durch Reaktion der 2-Ethylthio-1,3-dithiolium-tetrafluorborate mit Selenwasserstoff in Methanol bei 0°C hergestellt – und Triethylxonium-tetrafluorborat (4.2 g, 22 mmol) werden in der zur Synthese der Verbindungen **6** beschriebenen Weise zu den 2-Ethylseleno-1,3-dithiolium-tetrafluorboraten **13** umgesetzt. Die Salze **13** werden unter Bildung der Verbindungen **15** analog zur Synthese von **8** mit Natriumazid zur Reaktion gebracht.

Die 2-Amino-1,3-dithiolium-chloride (**16**) werden durch direkte Aufarbeitung der vorher auf ~ 30 ml eingengten etherischen Lösung der Produkte **15** synthetisiert. Zu dieser Lösung läßt man unter Rühren bis zum Ende der Ausfällung etherische Salzsäure tropfen, rührt 30 min nach, saugt ab und wäscht mit Ether nach. Gereinigt wird durch Lösen in heißem Methanol und Fällung durch Ether (Tabelle 3).

Das Zwischenprodukt (E)- und (Z)-**15b** wird auf gleiche Weise, wie bei der Herstellung der Verbindungen **8** beschrieben, zur Charakterisierung isoliert und gereinigt; Ausbeute: 90%; Öl.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NS<sub>2</sub>Se ber. C 43.99 H 3.67 N 4.67 S 21.35 (300.3) gef. 43.62 3.86 4.59 21.40

M.S.: m/e = 301 (M<sup>+</sup> bezogen auf <sup>80</sup>Se).

<sup>13</sup>C-N.M.R. (CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.2 (CH<sub>3</sub>); 28.2, 28.4 (Se—CH<sub>2</sub>); 112.1, 112.8 (C-4); 125.9, 126.1 (C-2', Phenyl); 128.5, 128.7 (C-4', Phenyl); 128.9 (C-3', Phenyl); 132.8 (C-1', Phenyl); 134.6, 135.3 (C-5); 162.7 ppm (C-2).

<sup>77</sup>Se-N.M.R. [CDCl<sub>3</sub>/(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Se]: δ = 923.3, 931.6 ppm.

Unser Dank gilt Herrn Dr. P. Franke, Zentralinstitut für Molekularbiologie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin-Buch, für die Aufnahme der Massenspektren sowie Herrn Dr. R. Radeglia, Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin-Adlershof, und Herrn Dr. H. Meyer, Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle, für die Messung der Kernresonanzspektren.

Eingang: 17. Oktober 1983  
(überarbeitete Fassung: 29. Dezember 1983)

\* Korrespondenzadressen.

\*\* Neue Anschrift: Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität, Weinbergweg, 4020 Halle, DDR.

<sup>1</sup> E. Fanghänel, *Z. Chem.* **5**, 386 (1965); *J. Prakt. Chem.* **318**, 127 (1976).

<sup>2</sup> J. Nakayama, K. Fujiwara, M. Hoshino, *J. Org. Chem.* **45**, 2024 (1980).

<sup>3</sup> E. Fanghänel, H. Poleschner, *J. Prakt. Chem.* **323**, 1 (1981).

<sup>4</sup> J. Nakayama, M. Ochiai, K. Kawada, M. Hoshino, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 618.

<sup>5</sup> J. Nakayama, H. Fukushima, R. Hashimoto, M. Hoshino, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 612.

J. Nakayama, A. Sakai, A. Tokiyama, M. Hoshino, *Tetrahedron Lett.* **24**, 3729 (1983).

<sup>6</sup> E. Fanghänel, K.-H. Kühnemund, A. M. Richter, *Synthesis* **1983**, 50.

<sup>7</sup> E. Fanghänel, K.-H. Kühnemund, A. M. Richter, *Synthesis*, zur Publikation eingereicht.

<sup>8</sup> vgl. Übersicht zu Selen-Stickstoff-Heterocyclen: I. Lalezari, A. Shafice, M. Yalpani, *Adv. Heterocycl. Chem.* **24**, 109 (1979).

<sup>9</sup> E. Fanghänel, R. Ebisch, B. Adler, *Z. Chem.* **13**, 431 (1973).

<sup>10</sup> R. Radeglia, H. Poleschner, E. Fanghänel, *J. Prakt. Chem.* **323**, 121 (1981).

<sup>11</sup> K. Hartke, A. Kumar, G. Henssen, J. Quante, T. Kämpchen, *Chem. Ber.* **115**, 3107 (1982).

<sup>12</sup> H. Poleschner, R. Radeglia, H. Meyer, *Org. Magn. Reson.*, zur Publikation eingereicht und unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>13</sup> H. Poleschner, R. Radeglia, E. Fanghänel, *J. Prakt. Chem.* **323**, 737 (1981).

<sup>14</sup> M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **45**, 2632 (1980).

<sup>15</sup> R. Mayer, A. K. Müller, *Z. Chem.* **4**, 384 (1964).

<sup>16</sup> R. C. Wheland, J. L. Gillson, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3916 (1976).

<sup>17</sup> H. K. Spencer, M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, A. F. Garito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 867.

<sup>18</sup> E. M. Engler, V. V. Patel, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 423.