

Untersuchungen an Selen-Sauerstoff-Verbindungen. XXX¹⁾

Dialkylamidoderivate der selenigen Säure

Von R. PAETZOLD und E. RÖNSCH

Inhaltsübersicht

Durch Umsetzung von Cl_2SeO mit $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ entsteht in guten Ausbeuten $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$. Dieses reagiert mit Cl_2SeO zu $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, mit Wasser zu $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ und $(\text{HO})_2\text{SeO}$, mit Alkoholen zu $(\text{RO})_2\text{SeO}$. Die Hydrolyse von $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ergibt $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ und $(\text{HO})_2\text{SeO}$, bei der Alkoholyse entsteht $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{OR}$, bei der Umsetzung mit HCl bildet sich Cl_2SeO , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ und $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+\text{SeOCl}_3^-$. Das $\text{CH}_3\text{O}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ist nur im Gleichgewicht mit $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ existenzfähig. Man erhält es aus $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{OCH}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{NH}$, durch partielle Methanolyse von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ sowie durch Vermischen von $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$. Das $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ geht teilweise durch Sauerstoffabspaltung in $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Se}$ über. Das $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ zersetzt sich bereits bei -20°C während seiner Darstellung. Aus der Reaktionsmischung konnten die Verbindungen $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{Se}$ und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2[\text{Se}_2\text{O}_5]$ isoliert werden.

Summary

$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ is formed by reaction of Cl_2SeO and $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ in good yields. It reacts with Cl_2SeO giving $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, with water giving $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ and $(\text{HO})_2\text{SeO}$, with alcohols giving $(\text{RO})_2\text{SeO}$. $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ hydrolyzes to $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ and $(\text{HO})_2\text{SeO}$ and alcoholizes to $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{OR}$. On reaction with HCl , the compounds Cl_2SeO , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ and $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+\text{SeOCl}_3^-$ are formed. $\text{CH}_3\text{O}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ is existent only in equilibrium with $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}$ and $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$. It is formed by reaction of $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{OCH}_3$ and $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, by partial methanolysis of $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$, and by mixing molar amounts of $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}$ and $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$. $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ partially decomposes under evolution of oxygen to $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Se}$. $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ decomposes during its attempted preparation at -20°C . From the reaction mixture the compounds $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{Se}$ and $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2[\text{Se}_2\text{O}_5]$ were isolated.

1. Einleitung

Von den uns interessierenden Verbindungen des Typs $\text{X}-\text{SeO}-\text{Y}^{2)}$ [X bzw. $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}; \text{OH}, \text{OR}, \text{O-Metall}; \text{NH}_2, \text{NHR}, \text{NR}_2; \text{R} (\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5)$] sind in der Literatur mit Ausnahme des kürzlich dargestellten

¹⁾ XXIX. Mitteilung. R. PAETZOLD u. E. RÖNSCH, Angew. Chem. **76**, 992 (1964).

²⁾ R. PAETZOLD u. H. AMOULONG, Z. anorg. allg. Chem. **317**, 288 (1962).

$\text{Cl}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ³⁾ noch keine Stickstoffderivate bekannt geworden. Die bisher beschriebenen Versuche zur Darstellung des Diamids der selenigen Säure schlugen fehl. So entsteht bei der Ammonolyse von Seleninyldichlorid⁴⁾ sowie von Dialkylseleniten⁵⁾ infolge von sekundären Redox- und Kondensationsreaktionen eine Mehrzahl von Reaktionsprodukten, u. a. Selenstickstoff. Es ist zu erwarten, daß beim Ersatz der Wasserstoffatome durch Alkylgruppen stabilere Verbindungen entstehen. Wir haben uns deshalb zunächst der Darstellung von Dialkylamidderivaten zugewandt. Diese Arbeit berichtet über die Ergebnisse.

2. Darstellungsverfahren und Eigenschaften

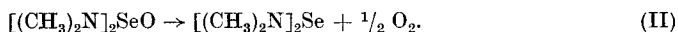
2.1. $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Se}$

Das Seleninyl-bis-(dimethylamid) entsteht in guten Ausbeuten bei der Vereinigung gekühlter ätherischer Lösungen von Seleninyldichlorid und Dimethylamin (Molverhältnis 1:4) nach der Gleichung



Es ist in allen indifferenten Lösungsmitteln (Äther, CCl_4 , CHCl_3 , Dioxan, Benzol, Cyclohexan, Dimethylformamid) sehr gut löslich. Man erhält es nach zweimaliger Umkristallisation aus wenig Äther oder Tetrachlorkohlenstoff bei -20°C in Gestalt farbloser, bei $42-43^\circ\text{C}$ schmelzender Blättchen. Wegen der großen Hydrolysenempfindlichkeit müssen alle Operationen unter sorgfältigstem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden.

Im Gegensatz zur analogen Schwefelverbindung ist das $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ auch bei niedrigem Druck nicht destillierbar. Es zersetzt sich beim Erhitzen auf $50-60^\circ\text{C}$ sogar im Vakuum explosionsartig. Bei sehr vorsichtigem Anwärmen im Vakuum destilliert eine bei 14 Torr und $32,5^\circ\text{C}$ siedende farblose Flüssigkeit über. Dabei handelt es sich, wie die Analysen und Schwingungsspektren ergaben, um das bisher noch unbekannte Selen-bis-(dimethylamid), das durch thermische Dissoziation entsteht:



Die Zersetzung des Seleninyl-bis-(dimethylamids) geht bereits bei Raumtemperatur mit merklicher Geschwindigkeit vor sich. Dabei zerfließt die kristalline Substanz innerhalb von 3–4 Tagen zu einer gelben Flüssigkeit, die neben anderen unbekannten Zersetzungsprodukten vorwiegend Selen-bis-(dimethylamid) enthält. Auch in ätherischer Lösung findet bei Raum-

³⁾ G. WEISS u. G. SCHULZE, Ger. 1163335 (Cl. C 07c, d) Febr. 20, (1964), Appl. Jan. 20, 1962; ref. in: Chem. Abstr. **61**, 2971a (1964).

⁴⁾ GMELINS Handb. d. anorg. Chemie, 8. Aufl., System-Nr. 10, Selen B, 139 (1949).

⁵⁾ W. SRECKER u. H. E. SCHWARZKOFF, Z. anorg. allg. Chem. **221**, 193 (1935).

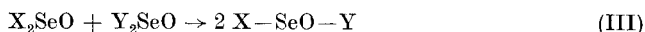
temperatur Zersetzung unter Sauerstoffentwicklung statt. Die Menge des abgespaltenen Sauerstoffs ist kleiner als der Gl. (II) entspricht, wie eigens dazu durchgeführte Versuche ergaben. Daraus muß entnommen werden, daß auch intramolekulare Redoxprozesse stattfinden, wobei die Dimethylaminogruppen oxydiert werden. Dafür spricht, daß die UR-Spektren der Zersetzungsprodukte Banden im Bereich der C=O-Valenzschwingungen aufweisen. Bei -70°C kann man das $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ mehrere Tage unzer setzt aufbewahren.

Beim Lösen in Wasser findet heftige hydrolytische Reaktion statt. Die Lösung riecht nach Dimethylamin. Beim Eindampfen der farblosen Lösung im Vakuum verflüchtigt sich 1 Mol Dimethylamin. Der Rückstand besteht daher aus Dimethylammoniumdiselenit, wie sich aus dem Schmelzpunkt, dem UR-Spektrum und Selen- sowie $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ -Analysen ergab. Diese Verbindung entsteht auch bei der Solvolyse von Selendioxyd mit Dimethylamin neben $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}^1$.

Beim Lösen in Methanol bzw. Äthanolüberschuß erfolgt quantitative Umsetzung zu Dimethylselenit bzw. Diäthylselenit, wie die Siedepunkte und UR-Spektren der Solvolyseprodukte zeigten. Bei der Umsetzung von Seleninyl-bis-(dimethylamid) mit Methanol im Molverhältnis 1:1 findet partielle Solvolyse und damit die Bildung des Dimethylamidoselenigsäuremethylesters $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{SeO}-\text{OCH}_3$ statt, der allerdings nur im Gleichgewicht mit $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ und $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}$ existent ist (s. dazu Abschn. 2.3).

2.2. $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$

Wir hatten früher gefunden, daß gemischte Derivate des Typs $\text{X}-\text{SeO}-\text{Y}$ in einigen Fällen durch die Reaktion



dargestellt werden können. Auf diese Weise erhielten wir ohne Anwendung von Lösungsmitteln die Fluoro- und Chloroselenigsäurealkylester $\text{Hal}-\text{SeO}-\text{OR}^6$ sowie die methyl- und äthylselenige Säure $\text{RO}-\text{SeO}-\text{OH}^7$.

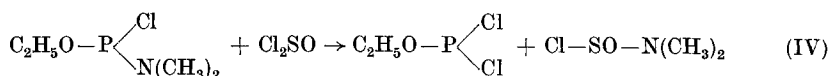
Bei der direkten Vereinigung von Cl_2SeO mit $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ bildet sich bei Raumtemperatur eine tiefrote Flüssigkeit, die sehr heftig explodiert. Gibt man jedoch eine ätherische Cl_2SeO -Lösung tropfenweise zu einer eisgekühlten ätherischen $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ -Lösung, dann kristallisiert das $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ bei nicht zu großer Äthermenge in farblosen Nadeln oder Blättchen aus, die bei $+53-54^{\circ}\text{C}$ unter Zersetzung schmelzen. Es muß

⁶) R. PAETZOLD u. K. AURICH, Z. anorg. allg. Chem. **317**, 149 (1962).

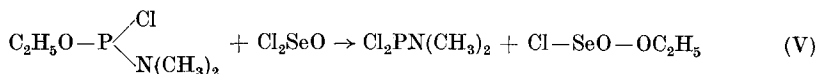
⁷) A. SIMON u. R. PAETZOLD, Z. anorg. allg. Chem. **303**, 53 (1960).

betont werden, daß die reine Verbindung nur bei sorgfältigstem Feuchtigkeitsausschluß erhalten werden kann. So genügt beispielsweise die beim kurzfristigen Öffnen des Kolbens eindringende Luftfeuchtigkeit, um aus einer klaren ätherischen Lösung der Verbindung sofort schwerlösliche, orangegefärbte Hydrolyseprodukte abzuscheiden.

Auf ähnliche Weise hat SCHRADER⁸⁾ durch Vereinigung von Cl_2SO und $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SO}$ das $\text{Cl}-\text{SO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ dargestellt. Man kann es auch auf folgendem Wege erhalten⁸⁾:



Wir haben diese Umsetzung auch zur Darstellung des $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ verwenden wollen, fanden aber, daß bei der Vereinigung ätherischer Lösungen von $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{PCl}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und SeOCl_2 nicht das erwartete $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, sondern $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{OC}_2\text{H}_5$ entsteht:



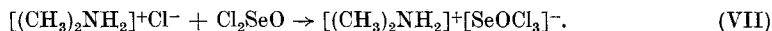
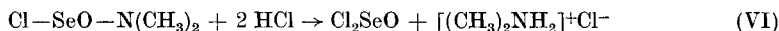
Nach Abschluß unserer Untersuchungen erhielten wir Kenntnis von einer Patentschrift³⁾, wonach das $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ durch Umsetzung von Cl_2SeO und $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ im Molverhältnis 1:2 dargestellt werden kann.

Das $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ist auch in reinem Zustand nicht sehr stabil. Bereits nach 12–15 Stunden scheidet sich bei Raumtemperatur infolge intramolekularer Redoxprozesse rotes Selen ab. Die Verbindung ist in allen indifferenten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Beim Lösen in Wasser findet sofortige Hydrolyse zu Dimethylammoniumchlorid und seleniger Säure statt. Bei der Umsetzung mit Methanol bzw. Äthanol erfolgt Alkoholyse der SeN -Bindung, nicht aber der SeCl -Bindung. Es entstehen die entsprechenden Chloroselenigsäurealkylester $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{OR}$. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung von $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ fällt ein weißer bis gelber kristalliner Niederschlag aus. In der filtrierten ätherischen Lösung verbleibt nach destillativer Entfernung des Äthers eine gelbe Flüssigkeit, deren UR-Spektrum mit dem des Cl_2SeO identisch ist. Im Rückstand kann ultrarotspektroskopisch neben Dimethylammoniumchlorid auch Dimethylammoniumoxotrichloroselenit nachgewiesen werden. (Das Spektrum des SeOCl_3 -Ions ist uns durch andere Untersuchungen bekannt geworden⁹⁾). Die Umsetzung mit HCl ist daher wie folgt

⁸⁾ G. SCHRADER in: HOUBEN-WEYL: Methoden der org. Chemie, Bd. XI/2, 734 (1958).

⁹⁾ R. PAETZOLD u. K. AURICH, Z. anorg. allg. Chem., in Vorbereitung.

zu formulieren:

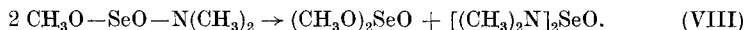


2.3. Versuche zur Darstellung von $\text{CH}_3\text{O}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$

2.3.1. Aus $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{OCH}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{NH}$. Tropft man zu einer ätherischen Lösung des Chloroselenigsäuremethylesters unter Rühren und Kühlen bei -20°C eine ätherische Lösung von Dimethylamin, dann fällt erwartungsgemäß Dimethylammoniumchlorid aus. Aus der ätherischen Lösung läßt sich nach destillativer Entfernung des Äthers eine gelbliche Flüssigkeit isolieren.

Diese Flüssigkeit zersetzt sich bereits bei 45°C explosionsartig, wie wir bei der ersten Vakuumdestillation (0,6 Torr) bemerkten. Wenn man sehr vorsichtig erwärmt, kann man vor der Explosion etwa zwei Drittel des Rohproduktes destillieren. Wir erhielten bei einer derartigen Destillation (20,6 g Rohprodukt) bei 0,6 Torr drei Fraktionen. Die erste befand sich in der zwischen Destillationsapparat und Vakuumpumpe geschalteten Kühlfalle (4,7 g), die zweite destillierte zwischen $30-42^\circ\text{C}$ (3,75 g), die dritte zwischen $42-43^\circ\text{C}$ (5,10 g). Die nicht destillierten 7,05 g des Rohproduktes explodierten.

Nach den Analysen und den UR-Spektren enthielt die 1. Fraktion im wesentlichen $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Se}$, die zweite $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}$, während die dritte aus einem Gemisch von $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}$ und dem gesuchten $\text{CH}_3\text{O}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ bestand. Die Bildung der Verbindungen $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Se}$ und $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}$ kann nur verstanden werden, wenn man folgende Umsetzung annimmt:



Das $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Se}$ entsteht durch Zerfall des $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ (Gl. (II)). Um diese Ergebnisse zu stützen, haben wir das $\text{CH}_3\text{O}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ auch durch partielle Methanolyse von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ darzustellen versucht.

2.3.2. Aus $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO} + \text{CH}_3\text{OH}$. Versetzt man eine ätherische Lösung des $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ mit Methanol (Molverhältnis 1:1), dann erhält man nach destillativer Entfernung des Äthers und des freigesetzten Dimethylamins eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, deren analytische Zusammensetzung der Formel $\text{CH}_3\text{O}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ entspricht und deren Destillationsverhalten sowie UR-Spektrum völlig dem des nach Abschnitt 2.3.1. dargestellten Produktes gleichkommt.

2.3.3. Aus $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$. Es ist zu erwarten, daß ein Gemisch aus äquimolaren Mengen von $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ dieselbe Zusammensetzung und damit dieselben Eigenschaften besitzt wie die nach den eben beschriebenen Verfahren hergestellten Produkte. Das ist der Fall. So stimmen die UR-Spektren und das Destillationsverhalten völlig überein.

Der leichte thermische Zerfall des $\text{CH}_3\text{O}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (Gl. (VIII)) legt die Vermutung nahe, daß bei Raumtemperatur kein reines $\text{CH}_3\text{O}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, sondern ein Gleichgewicht zwischen diesem und $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}$

sowie $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ vorliegt. Analytisch kann zwischen dem Gleichgewichtsgemisch und der reinen Verbindung $\text{CH}_3\text{O} - \text{SeO} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ nicht entschieden werden. Aus den UR-Spektren läßt sich jedoch mit Sicherheit entnehmen¹⁰⁾, daß $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ nebeneinander vorliegen. Die charakteristischen SeO- und SeN-Banden sind dabei infolge zwischenmolekularer Wechselwirkungen um $10 - 25 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber den Spektren der reinen Verbindungen verschoben und damit leider in die für das $\text{CH}_3\text{O} - \text{SeO} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ zu erwartenden SeO- und SeN-Valenzschwingungsbereiche gelangt, was die sichere spektroskopische Identifizierung des $\text{CH}_3\text{O} - \text{SeO} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ verhindert. Die Tatsache, daß in den Destillationsprodukten analytisch $\text{CH}_3\text{O} - \text{SeO} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ neben $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}$ nachgewiesen werden kann (Abschnitt 2.3.1.), erlaubt aber in Verbindung mit den Ergebnissen der UR-Spektren den Schluß, daß der Dimethylamidoselenigsäuremethylester bei Raumtemperatur nur im Gleichgewicht mit Dimethylselenit und Seleninylbis-(dimethylamid) existenzfähig ist. Dafür sprechen auch Untersuchungen des Schmelzverhaltens. Alle nach den drei Verfahren dargestellten Reaktionsprodukte zeigen keinen Schmelzpunkt, sondern ein breites Schmelzintervall, das sich von -30°C bis -20°C erstreckt.

2.4. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ -Derivate

In Analogie zur Darstellung des Seleninylbis-(dimethylamids) haben wir auch versucht, das $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ durch Umsetzung von Cl_2SeO mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ (Molverhältnis 1:4) darzustellen.

Tropft man zu einer ätherischen Lösung von Cl_2SeO bei -20°C eine ätherische Lösung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, dann fällt $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]^+\text{Cl}^-$ kristallin aus. Bei sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß erhält man ein farbloses Filtrat, das sich während der im Vakuum erfolgenden Entfernung des Äthers auch bei -20°C in zunehmendem Maße verfärbt, bis schließlich eine dunkelrote Flüssigkeit zurückbleibt, aus der sich nach einiger Zeit farblose Kristalle ausscheiden. Das kann auch schon beim Verdampfen des Äthers eintreten. Die Kristalle schmelzen zwischen $65 - 68^\circ\text{C}$ und bestehen entgegen der Erwartung aus Diäthylammoniumdiselenit, wie die Analysen des Se- und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ -Gehaltes sowie das UR-Spektrum zeigen. Ein durch Umsetzung von Diäthylamin und seleniger Säure (Molverhältnis 2:2) aus wäßriger Lösung erhaltenes Diäthylammoniumdiselenit hat dasselbe UR-Spektrum. Die vom $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2\text{Se}_2\text{O}_5$ befreite dunkelrote Flüssigkeit besteht aus einer Mehrzahl von Zersetzungsprodukten. (Das UR-Spektrum weist u. a. CO-Valenzbanden bei 1650 und 1680 cm^{-1} auf, was auf die Gegenwart von Molekeln mit Säureamidgruppierungen hinweist.) Durch sehr vorsichtige Vakuumdestillation bei $0,5$ Torr kann man daraus eine bei $44 - 45^\circ\text{C}$ siedende farblose Flüssigkeit isolieren, die auf Grund des UR- und RAMAN-Spektrums sowie der Se- und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ -Analysen aus Selenbis-(diäthylamid) besteht. Weitere Zersetzungsprodukte lassen sich destillativ nicht abtrennen. Der nach der Entfernung des $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{Se}$ verbleibende Rückstand explodiert bei weiterer Temperaturerhöhung.

¹⁰⁾ E. RÖNSCH, Dissertation TU Dresden 1964.

Es ergibt sich somit, daß das $[(C_2H_5)_2N]_2SeO$ im Gegensatz zur analogen Methylverbindung bereits bei $-20^\circ C$ zerfällt. Ein Teil der Verbindung geht dabei durch Sauerstoffabspaltung entsprechend Gl. (II) in $[(C_2H_5)_2N]_2Se$ über. Der Rest zersetzt sich infolge innermolekularer Redoxreaktionen, wobei u. a. die $(C_2H_5)_2N$ -Gruppen zu Säureamidgruppierungen oxydiert werden. Das dabei freiwerdende Wasser ist möglicherweise für die Bildung des $[(C_2H_5)_2NH_2]_2Se_2O_5$ verantwortlich.

Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit Untersuchungen von GOUBEAU und WESER (11), die die Umsetzungen von Cl_2SeO mit primären Aminen untersuchten und dabei fanden, daß definierte Reaktionsprodukte nur mit Dimethylamin erhältlich sind.

3. Experimenteller Teil

Zu Abschnitt 2.1.: Darstellung von $[(CH_3)_2N]_2SeO$ und $[(CH_3)_2N]_2Se$

1/10 Mol $SeOCl_2$ wird in absolutem Äther gelöst. Diese Lösung läßt man unter Rühren tropfenweise in eine gut gekühlte (Eis-Kochsalzmischung) ätherische Lösung von 4/10 Mol wasserfreiem $(CH_3)_2NH$ zufließen. Dabei findet Abscheidung von $(CH_3)_2NH_2^+Cl^-$ statt, das abfiltriert wird. Im Filtrat bleiben nach Verdampfen des Äthers im Vakuum weiße bis gelbe Kristalle zurück. Zur Reinigung wird die Substanz in wenig absolutem Äther oder CCl_4 gelöst und durch Abkühlen auf $-20^\circ C$ zur Kristallisation gebracht. Bei allen Arbeiten ist die Luftfeuchtigkeit sorgfältig auszuschließen. Man erhält weiße Blättchen. Fp. $42-43^\circ C$. Ausbeute: 73,3% der Theorie.

Analysenergebnisse: $[(CH_3)_2N]_2SeO$

Se: theor. 42,12%; gef. 43,26; 43,06%. $N(CH_3)_2$: theor. 48,14%; gef. 47,88; 48,06%.

Hydrolyse: $[(CH_3)_2N]_2SeO$ reagiert heftig mit Wasser. Die völlig klare Lösung riecht nach Dimethylamin. Nach dem Eindampfen im Vakuum bleibt flüssiges Dimethylammoniumdiselenit zurück, das bei etwa $-35^\circ C$ schmilzt.

Analysenergebnisse: $[(CH_3)_2NH_2]_2Se_2O_5$

Se: theor. 27,31%; gef. 27,58; 27,81%. $N(CH_3)_2$: theor. 47,84%; gef. 48,05; 48,20%.

Alkoholyse: Auf $[(CH_3)_2N]_2SeO$ wird wasserfreies CH_3OH bzw. C_2H_5OH aufdestilliert. Die farblosen Lösungen werden im Vakuum vom überschüssigen Alkohol befreit. Es bleiben schwach gelbliche Flüssigkeiten zurück. Die UR-Spektren sind mit denen von reinem $(CH_3O)_2SeO$ bzw. $(C_2H_5O)_2SeO$ identisch. Die Reaktionen verlaufen quantitativ.

Darstellung von $[(CH_3)_2N]_2Se$. Bei der Vakuumdestillation des $[(CH_3)_2N]_2SeO$ geht $[(CH_3)_2N]_2Se$ als farblose Flüssigkeit bei $Kp_{14} = 32,5^\circ C$ über. Es ist größte Vorsicht geboten. Ab $50-60^\circ C$ zersetzt sich die im Destillationskolben befindliche Substanz explosionsartig.

Gefahrlos kann das $[(CH_3)_2N]_2Se$ durch Zersetzung des $[(CH_3)_2N]_2SeO$ bei Zimmertemperatur erhalten werden. Festes $[(CH_3)_2N]_2SeO$ wird in einem mit $CaCl_2$ -Rohr versehenen Kolben etwa 2–3 Wochen sich selbst überlassen. Im Kolben sammelt sich eine leichtbe-

¹¹⁾ J. GOUBEAU u. U. WESER, Z. anorg. allg. Chem. **319**, 276 (1963).

wegliche Flüssigkeit an, die von zähen, schmierigen, unbekannten Zersetzungsprodukten leicht abgetrennt werden kann. Die Reinigung im Vakuum ergibt farbloses $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Se}$.

Analysenergebnisse: $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Se}$

Se: theor. 47,25%; gef. 47,13; 47,28%. $\text{N}(\text{CH}_3)_2$: theor. 52,75%; gef. 52,59; 52,66%.

Zu Abschnitt 2.2.: Darstellung von $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$

In einer Lösung von 1/100 Mol $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ in 15 ml absoluten Äther werden unter Eiskühlung 1/100 Mol SeOCl_2 , gelöst in 20 ml absolutem Äther, zugetropft. Gegen Ende der Reaktion kristallisiert infolge Übersättigung eine weiße nadlige Verbindung aus. Die Kristalle werden unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt. Fp. 53–54°C.

Analysenergebnisse: $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$

Se: theor. 45,25%; gef. 45,15; 45,43%. Cl: theor. 20,32%; gef. 20,20; 20,26%. $\text{N}(\text{CH}_3)_2$: theor. 25,26%; gef. 25,38; 25,22%.

Umsetzung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{PCl}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ mit SeOCl_2 . Unter Rühren und Kühlen (–20°C) werden zu einer Lösung von 16,7 g SeOCl_2 in 100 ml absolutem Äther 15,6 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{PCl}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, gelöst in 100 ml absolutem Äther, zugetropft. Nach Verdampfen des Äthers wird aus dem tiefroten Rückstand destillativ $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{OC}_2\text{H}_5$ isoliert und UR-spektroskopisch nachgewiesen. Es entsteht kein $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Äthanolyse: Auf $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ wird überschüssiges Äthanol destilliert. Nach Verdampfen des Äthanolüberschusses und des freigesetzten Dimethylamins bleibt eine orangerote Flüssigkeit zurück. Das UR-Spektrum ist mit dem des Chloroselenigsäureäthylesters identisch.

Umsetzung von $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ mit HCl. In eine ätherische Lösung von $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ wird wasserfreies HCl eingeleitet. Es entsteht ein feinkristalliner gelblicher Niederschlag. Dieser wird abfiltriert und der Äther des Filtrats verdampft. Es bleibt eine gelbliche Flüssigkeit zurück, deren UR-Spektrum mit dem des SeOCl_2 identisch ist. Der Niederschlag besteht aus $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ und $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+\text{SeOCl}_3^-$, wie das UR-Spektrum zeigt.

Zu Abschnitt 2.3.: Versuche zur Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{SeO}-\text{OCH}_3$

Zu 2.3.1.: Aus $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{OCH}_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$: 2/10 Mol $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{OCH}_3$ werden in 150 ml absoluten Äther gelöst. Zu dieser Lösung werden 4/10 Mol wasserfreies Dimethylamin, gelöst in 150 ml absolutem Äther, unter Rühren und Kühlen (Eis-Kochsalzmischung) zugetropft. Dabei fällt ein weißer kristalliner Niederschlag von Dimethylammoniumchlorid aus. Dieses wird abfiltriert. Der Äther des Filtrats wird im Vakuum verdampft. Im Rückstand verbleibt eine gelbliche Flüssigkeit, aus der bei sehr vorsichtiger Vakuumdestillation mehrere Fraktionen isolierbar sind.

In einem Ansatz haben wir aus 20,6 g Rohprodukt bei 0,6 Torr folgende 3 Fraktionen erhalten:

1. Fraktion: Kühlfalle	4,7 g
2. Fraktion: 30–42°C	3,75 g
3. Fraktion: 42–43°C	5,10 g.

Die nicht destillierten 7,05 g explodierten bei weiterer Energiezufuhr. Das UR-Spektrum der 1. Fraktion enthielt nur Banden von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Se}$ neben solchen von $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}$. Im UR-Spektrum der 2. Fraktion waren vor allem die Banden von $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}$ vorhanden. Nach dem UR-Spektrum der 3. Fraktion enthält diese mit Sicherheit $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}$, daneben

wahrscheinlich auch $\text{CH}_3\text{O}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Um die Gegenwart von $\text{CH}_3\text{O}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ zu sichern, haben wir den $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ - und den Se-Gehalt der 3. Fraktion bestimmt. Dabei ergaben sich aus 3 Bestimmungen folgende Mittelwerte: Se 47,62% und $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ 18,52%. Unter der Annahme, daß die 3. Fraktion nur aus $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}$ und $\text{CH}_3\text{O}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ besteht, läßt sich aus dem $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gehalt die Menge an $\text{CH}_3\text{O}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und damit aus der Differenz zur Einwaage auch die an $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}$ ermitteln. Danach enthielt die 3. Fraktion 71,5% $\text{CH}_3\text{O}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und 28,5% $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}$. Eine solche Mischung muß 47,42% Selen enthalten. Gefunden wurden im Mittel 47,62%. Aus der guten Übereinstimmung des berechneten mit den gefundenen Selenwerten schließen wir auf die Richtigkeit der Annahme, daß die 3. Fraktion aus einem Gemisch von $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}$ und $\text{CH}_3\text{O}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ besteht. Die aus dem gefundenem $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gehalt unter Annahme anderer Mischungspartner berechneten Selenwerte weichen von den gefunden Werten stark ab.

Zu 2.3.2.: Aus $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO} + \text{CH}_3\text{OH}$: 1/20 Mol $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ wird in möglichst wenig absolutem Äther bei Zimmertemperatur gelöst und mit 1/20 Mol absolutem Methanol versetzt. Das freigesetzte Dimethylamin wird zusammen mit dem Äther im Vakuum verdampft. Es bleibt eine gelbliche Flüssigkeit zurück. UR-Spektrum, Analysendaten und Siedeverhalten sind mit dem des unter 2.3.1. gewonnenen Produktes identisch.

Analysenergebnisse: $\text{CH}_3\text{O}-\text{SeO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$

Se: theor. 46,43%; gef. 45,91; 45,84%. $(\text{CH}_3)_2\text{N}$: theor. 25,92%; gef. 26,53; 26,35% zu 2.3.3. aus $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO} + [(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$.

1/100 Mol $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ wird mit 1/100 Mol $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}$ vermischt. Es entsteht eine schwach gelbliche Flüssigkeit. Das UR-Spektrum und das Siedeverhalten sind mit denen unter 2.3.1. und 2.3.2. gewonnenen Produkten völlig identisch

Zu Abschnitt 2.4.: Versuch zur Darstellung von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{SeO}$

Eine Lösung von 2 Molen wasserfreiem $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ in 750 ml absolutem Äther wird unter Rühren und Eis-Kochsalz-Kühlung mit 1/2 Mol SeOCl_2 versetzt. Die Reaktionsmischung bleibt bei sorgfältigstem Feuchtigkeitsausschluß farblos. Die vom ausgefallenen $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ durch Filtration abgetrennte klare Lösung wird bei -20°C durch Vakuumdestillation vom Äther befreit. Es bleibt eine tiefdunkelrote Flüssigkeit zurück, aus der sich allmählich farblose Kristalle abscheiden, was schon bei der Verdampfung des Äthers eintreten kann.

Die Kristalle schmelzen bei $65-68^\circ\text{C}$ und sind in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Nach den Analysenergebnissen und dem UR-Spektrum bestehen sie aus Diäthylammoniumdiselenit.

Analysenergebnisse: $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2[\text{Se}_2\text{O}_5]$

Se: theor. 40,89; gef. 41,00; 41,09%. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$: theor. 37,87%; gef. 38,25; 38,39%.

Zur Sicherung des Ergebnisses haben wir das $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2[\text{Se}_2\text{O}_5]$ auch durch Umsetzung wäßriger Lösungen von 1/10 Mol H_2SeO_3 und 1/10 Mol $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ und destillativer Entfernung des Wassers dargestellt. Die Eigenschaften (UR-Spektrum, Analysendaten, Löslichkeitsverhalten) stimmen überein.

Die tiefdunkelrote Flüssigkeit besteht aus einer Reihe von Zersetzungsprodukten. Das UR-Spektrum weist Carbonylbanden bei 1650 und 1680 cm^{-1} auf, was auf Säureamidgruppen hindeutet. Destilliert man vorsichtig bei 0,5 Torr, dann gehen die ersten Tropfen bei 36°C über. Zwischen $44-45^\circ\text{C}$ kann ein farbloser Hauptlauf aufgefangen werden. Wenn dieser übergegangen ist, führt weitere Temperatursteigerung stets zur Explosion des Destil-

lationsrückstandes. Nach dem UR- und RAMAN-Spektrum sowie den Analysendaten handelt es sich bei dem Hauptlauf um Selen-bis-(diäthylamid).

Analysenergebnisse: $[(C_2H_5)_2N]_2Se$

Se: theor. 35,37%; gef. 34,96; 35,18%. $(C_2H_5)_2NH$: theor. 65,98%; gef. 65,57; 65,79%.

Analytische Untersuchungen

Einwägen der Proben: Wegen der außerordentlichen Hydrolyseempfindlichkeit der Substanzen muß die Probeentnahme und die Überführung in die Wägegläschen im Trockenkasten vorgenommen werden.

Selenbestimmung: Selen wird gravimetrisch nach der Reduktion mit Hydrazinsulfat in salzsaurer Lösung nach GUTBIER, METZNER und LOHMANN bestimmt¹²⁾.

Aminbestimmung: Die Substanzen werden in verdünntem H_2SO_4 hydrolysiert. Das Amin wird nach der KJELDAHL-Methode destillativ abgetrennt und in n/10 H_2SO_4 aufzufangen.

Chloridbestimmung: Die Chloridbestimmung erfolgt im Filtrat der Selenbestimmung gravimetrisch als AgCl.

¹²⁾ A. GUTBIER, G. METZNER u. J. LOHMANN, Z. anorg. Chem. **41**, 291 (1904).

Jena, Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

Dresden, Institut für Anorganische und Anorganisch-technische Chemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. November 1964.