Neue Selen-Stickstoff-Verbindungen

tert-Butyl-seleninylamin, Bu^tNSeO, und Di(*tert*-butyl)selendiimid, Se(NBu^t)₂

New Selenium-Nitrogen Compounds

tert-Butyl-seleninylamine, Bu^tNSeO, and Di(*tert*-butyl)selenium Diimide, Se(NBu^t)₂

Max Herberhold* und Wolfgang Jellen

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 3008, D-8580 Bayreuth

Z. Naturforsch. **41b**, 144–148 (1986); eingegangen am 30. Oktober 1985

Selenium-Nitrogen Compounds, Selenium Diimides

The first seleninylamine, Bu^tNSeO, was prepared from *tert*-butylamine, Bu^tNH₂, and SeOCl₂ (3:1). The selenium diimide Se(NBu^t)₂ was isolated from the corresponding reaction of Bu^tNH₂ and SeCl₄ (6:1); it decomposes at ambient temperature to give cyclic Se₃(NBu^t)₂. The new compounds were characterized on the basis of their IR, ¹H and ¹³C NMR and mass spectra.

Während die N-haltigen Derivate des Schwefeldi-oxids – Sulfinylamine (**1**) und Schwefeldiimide (**2**) – eingehend untersucht wurden [1, 2], ist über die entsprechenden Derivate des Selendioxids wenig bekannt.

Seleninylamine, Se(O)(NR), scheinen bisher nicht beschrieben worden zu sein [vgl. 3, 4]. Selendiimide wie Se(NR)₂ [3, 5, 6] und Se(NR)(NR') [6] wurden seit 1976 von Derkach, Barashenkov und Mitarbeitern dargestellt; in allen Fällen sind die Substituenten R bzw. R' jedoch elektronenziehende Acyl- oder Sulfonyl-Reste. Solche Selendiimide werden als hochreaktive Bausteine in der organischen Synthese verwendet [7–12], etwa zur Einführung von Sulfonylimino- [7] und Sulfonylamino-Gruppen [8, 9] sowie bei der Cycloaddition zu 4-Selena-1,3-oxazinen [11, 12]; die Selendiimide können *in situ* eingesetzt werden [8–10]. Aliphatische und aromatische Selendiimide wurden bisher nicht in Substanz erhalten (vgl. [4]). Wir berichten nun über die Darstellung und Charakterisierung von *tert*-Butyl-seleninylamin (**3**) und Di(*tert*-butyl)selendiimid (**4**).

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Herberhold.

Ergebnisse und Diskussion

1. *tert*-Butyl-seleninylamin, Bu^tNSeO (**3**)

Bei der Umsetzung von Seleninylchlorid, SeOCl₂, mit *tert*-Butylamin (1:3) in rigoros getrocknetem Diethylether scheidet sich sofort das weiße Hydrochlorid Bu^tNH₂·HCl ab. Aus der Lösung kann **3** als braunes, sehr hydrolyse-empfindliches Öl isoliert werden. Die Reaktion verläuft praktisch quantitativ.

Die IR- und NMR-Spektren von **3** sind denen des entsprechenden Sulfinylamins, Bu^tNSO, erwartungsgemäß sehr ähnlich (Tab. I). ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zeigen nur die Anwesenheit einer *tert*-Butylgruppe.

Durch Vergleich der IR-Spektren lassen sich die beiden intensiven Absorptionen im Spektrum von **3** bei 1110 und 625 cm⁻¹ den Valenzschwingungen des gewinkelten Kumulensystems, „ν_{as}(NSeO)“ und „ν_s(NSeO)“, zuordnen. Nach Vergleichsdaten können die Banden sowohl von Se=O-Doppelbindungen [13] als auch von Se=N-Doppelbindungen [5, 6, 12, 17–22] im Bereich von 750–1000 cm⁻¹ erwartet werden. Die Kopplung der beiden Valenzschwingungen in **3** ist offenbar wesentlich stärker als im entsprechenden Bu^tNSO (Tab. I); vermutlich ist der Winkel am Selen in **3** im Vergleich zum Winkel am Schwefel in Bu^tNSO aufgeweitet [23].

Im Felddesorptions-Massenspektrum von **3** wird eine Signalgruppe bei *m/e* 185 beobachtet, die die charakteristische Isotopenverteilung des Selen be-

	^t BuNSO	^t BuNSO 3	Zuordnung (E = S oder Se)
¹ H-NMR [δ -Werte] (CDCl ₃ , –10 °C)	1,43	1,53	<u>CH</u> ₃
¹³ C-NMR [δ -Werte] (CDCl ₃ , –10 °C)	30,2 63,5	29,7 71,0	C(CH ₃) ₃ <u>C</u> (CH ₃) ₃
IR [cm ^{–1}] (Film)	2982–2880 1480 w, 1465 w 1395 vs, 1368 s 1258 vs 1230 m (sh) 1203 m 1101 s 1030 w 688 m 590 525 m	2950–2880 1475 w, 1462 w 1395 vs, 1370 s 1110 s 1225 s 1185 vs 625 s 1035 w 940 w 810 780 w, 750 w 498 m, 480 m	ν (C–H) δ_{as} (CH ₃) δ_s (CH ₃) ν_{as} (NEO) ν_{as} (CC ₃) ρ_s (CH ₃) ν_s (NEO) ρ_{as} (CH ₃) ν_s (CC ₃)? δ (NEO)

Tab. I. Spektroskopische Daten von *tert*-Butyl-sulfinylamin und *tert*-Butyl-seleninylamin (**3**).

sitzt und der Zusammensetzung Bu^tNSeO·H₂O entspricht. Bei Erhöhung der Meßspannung tritt ein Ion des Typs [Bu^tNSeOH]⁺ (*m/e* 168) auf.

beiden *tert*-Butylgruppen auf der NMR-Zeitskala magnetisch equivalent werden. Dasselbe Phänomen wird bei S(NBu^t)₂ beobachtet [24, 25].

2. Di(*tert*-butyl)selendiimid, Se(NBu^t)₂ (**4**)

Beim Zutropfen von *tert*-Butylamin zu einer Suspension von SeCl₄ in Diethylether färbt sich die Lösung gelb, und es fällt das weiße Hydrochlorid Bu^tNH₂·HCl aus. Die hydrolyse- und temperatur-empfindliche Lösung enthält **4** (vgl. [8]); beim Erhitzen scheidet sich rotes Selen ab. Nach Abziehen des Solvens bleibt **4** als gelber Feststoff zurück, der bei Raumtemperatur schmilzt.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **4** sind – ebenso wie die von S(NBu^t)₂ – temperaturabhängig. Im ¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃ in Gegenwart des Shift-Reagenz „Eu-Resolve“) treten bei –30 °C zwei Singulets bei δ 1,32 und 1,48 ppm auf, die bei ca. +5 °C koaleszieren. Daraus folgt, daß **4** bei tiefer Temperatur in Form des Z/E-Isomeren vorliegt; bei Temperaturerhöhung werden die intramolekularen Bewegungen des Moleküls so beschleunigt, daß die

Im ¹³C-NMR-Spektrum von **4** (δ (CH₃) 31,6, δ (C(CH₃)₃) 65,8 ppm in CDCl₃ bei 20 °C) läßt sich ebenfalls eine Aufspaltung der Signale bei tiefer Temperatur beobachten (δ (CH₃) 32,7 und 28,0, δ (C(CH₃)₃) 66,2 und 65,6 ppm in CDCl₃ bei –80 °C).

Das FD-Massenspektrum von **4** zeigt das Molekölion mit der charakteristischen Isotopenverteilung des Selens bei *m/e* 222 (bez. auf ⁸⁰Se); allerdings tritt bei der Messung zum Teil Hydrolyse zu [Bu^tNSeOH]⁺ (*m/e* 168) ein.

Im IR-Spektrum von **4** können durch Vergleich mit ähnlichen *tert*-Butyl-Derivaten aus der Reihe der Schwefeldiimide [S(NBu^t)₂], Carbodiimide [C(NBu^t)₂] und Azoverbindungen [(NBu^t)₂] die Valenzschwingungen des Selendiimid-Gerüsts versuchsweise bei 998 (ν_{as} (NSeN)) und 650 cm^{–1} (ν_s (NSeN)) zugeordnet werden [26]; letztere Absorption tritt im Ramanspektrum mit hoher Intensität und polarisiert auf. Die entsprechenden Banden des Schwefeldi-

* Eu(thd)₃ = Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)-europium (99+ %), (Janssen Chimica).

imids $\text{S}(\text{NBu}')_2$ liegen bei 1200 ($\nu_{\text{as}}(\text{NSN})$) und 1065 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}(\text{NSN})$) [25, 27].

Läßt man $\text{Se}(\text{NBu}')_2$ (**4**) einige Tage bei R.T. stehen, so bildet sich eine gelbe, kristalline Substanz **5**, die nach Analyse und Massenspektrum die Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Se}_3$ besitzt. Daneben entsteht $\text{Di}(\text{tert-butyl})\text{diazen}$.

Der Strukturvorschlag für **5** mit einem Se_3N_2 -Fünfring steht mit den spektroskopischen Daten in Einklang, die auf eine symmetrische Struktur hinweisen: Im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum läßt sich nur eine Sorte von *tert*-Butylgruppen erkennen. Das IR-Spektrum zeigt im Bereich von 4000 bis 500 cm^{-1} außer zwei starken Banden bei 890 und 730 cm^{-1} nur die charakteristischen Absorptionen der *tert*-Butylgruppen. Die Bande bei 730 cm^{-1} sollte der energiereichsten $\text{Se}-\text{N}$ -Schwingung entsprechen. Die Absorption bei 890 cm^{-1} tritt auch bei anderen Molekülen wie $\text{S}(\text{NBu}')_2$ und $\text{C}(\text{NBu}')_2$ auf, die mehrere $\text{Bu}'\text{N}$ -Gruppen enthalten.

Verbindung **5** gehört offensichtlich in die Familie der Selen-Stickstoff-Ringe, deren erste Vertreter kürzlich von Roesky u. Mitarb. [28] beschrieben wurden. Für die gewellten Makrocyclen $\text{Se}_6(\text{NBu}')_2$ (**6**) und $\text{Se}_9(\text{NBu}')_6$ (**7**) liegen Röntgenstrukturanalysen vor; **6** und **7** entstehen bei der Umsetzung von Se_2Cl_2 bzw. SeOCl_2 mit dem Lithiumsalz des silylierten *tert*-Butylamins, $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)\text{Bu}'$. Tab. II enthält einen Vergleich der für **5–7** vorliegenden Daten.

Formal ist **7** das Trimere von **5**. Tatsächlich zeigt das Elektronenstoß-Massenspektrum von **7** ein intensives Fragmentation bei m/e 382, das der Zusammensetzung $\text{Se}_3(\text{NBu}')_2$ (**5**) entspricht [28].

Bisher ist $\text{Se}(\text{NBu}')_2$ (**4**) das einzige acyclische Selenidiimid mit Alkylsubstituenten. Bei einem Versuch, das entsprechende Bis(trimethylsilyl)selenidiimid, $\text{Se}(\text{NSiMe}_3)_2$, in Analogie zur Synthese von $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ [29] aus SeOCl_2 und der Lithiumverbindung $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ darzustellen, wurde stattdessen Bis(trimethylsilyl)amido-selen(II)chlorid (**8**) in Form eines orangen Öls erhalten.

Die NMR-Spektren von **8** zeigen nur ein einziges Signal (^1H : δ 0,19, ^{13}C : δ 3,45, ^{29}Si : δ 12,6, jeweils in CDCl_3 bei -20°C , bezogen auf TMS); die beiden Trimethylsilylgruppen sind demnach äquivalent. Das

	$\text{Se}_3(\text{NBu}')_2$ 5	$\text{Se}_6(\text{NBu}')_2$ 6 [28]	$\text{Se}_9(\text{NBu}')_6$ 7 [28]
Schm. [$^\circ\text{C}$]	166 (Zers.)	169 (Zers.)	153 (Zers.)
^1H -NMR [ppm]	1,43 s (CDCl_3)	1,50 s (CH_2Cl_2)	1,48 s (CHCl_3)
^{13}C -NMR [ppm] (CDCl_3 , 20°C)	68,1 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$) 31,5 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$)		
IR [cm^{-1}] ^a (KBr)	411 m, 473 w 730 s 890 s	458 760 891	410 730, 770 889
EI-MS [m/e] ^b	382 (M^+ , 24%) 57 (C_4H_9^+ , 100%)	622 (M^+ , 1%) 57 (C_4H_9^+ , 100%)	622 (1%) 382 (40%) 57 (C_4H_9^+ , 100%)
FD-MS [m/e] ^b	382 (M^+)	622 (M^+)	

Tab. II. Vergleich der Selen-Stickstoff-Cyclen **5–7**.

^a Banden unterhalb 1000 cm^{-1} ; die Absorptionen der *tert*-Butylgruppen im Bereich zwischen 4000 und 1000 cm^{-1} sind nicht angegeben; die Angaben für die selenhaltigen Fragmente im Elektronenstoß- bzw. Felddesorptions-Massenspektrum beziehen sich auf das Isotop ^{80}Se .

IR-Spektrum enthält neben den charakteristischen Absorptionen der Trimethylsilyl-Einheiten eine starke Bande bei 920 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{SiN}_2)$) [30]; weitere Schwingungsbanden können bei 675 cm^{-1} ($\nu(\text{Se}-\text{N})$) und 350 cm^{-1} ($\nu(\text{Se}-\text{Cl})$) zugeordnet werden.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter N_2 als Schutzgas durchgeführt; das Lösungsmittel Diethylether wurde über Na/K-Legierung getrocknet und im N_2 -Strom destilliert.

tert-Butyl-seleninylamin, Bu^tNSeO (3)

Zu einer Lösung von 1 ml (2,43 g, 14,6 mmol) SeOCl_2 in 100 ml absolutem Diethylether wurden bei -10°C 4,6 ml (3,21 g, 44 mmol) *tert*-Butylamin zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei R.T. gerührt; dann wurde das Amin-Hydrochlorid abfiltriert. Beim Abziehen des Solvens i. Hochvak. blieben 2,20 g eines orange-braunen Öls zurück. Ausbeute 90%.

Anmerkung: Bei Verwendung von Diethylether, der Spuren von Wasser enthielt, fiel anstelle von **3** beim Abziehen des Solvens eine weiße Festsubstanz (**3a**, Schmp. 145°C) an. Ein ähnliches Produkt (Schmp. 140°C) entstand bei der Reaktion von SeO_2 mit *tert*-Butylamin (1:1) [26].

Di(*tert*-butyl)selendiimid, $\text{Se}(\text{NBu}^t)_2$ (4)

Eine Suspension von 2,21 g (10 mmol) SeCl_4 in 50 ml Diethylether wurde unter Rühren tropfenweise mit 6,3 ml (4,38 g, 60 mmol) *tert*-Butylamin versetzt. Das Amin-Hydrochlorid wurde abfiltriert und 3 mal mit je 10 ml Ether ausgewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden im Hochvak. zur Trockne gebracht, wobei 2,00 g (90%) gelbe Kristalle von **4** zurückblieben, die bei R.T. zu einem orangen Öl zerfließen.

N,N'-*Di*(*tert*-butyl)triselenadiazolidin, $\text{Se}_3(\text{NBu}^t)_2$ (5)

Bei R.T. wandelt sich das orange Öl von $\text{Se}(\text{NBu}^t)_2$ (**4**) im Laufe einiger Tage in einen gelben Feststoff um, der mit Diethylether gewaschen und

bei -20°C aus CHCl_3 kristallisiert wurde. Gelbe Nadeln, Schmp. 166°C (Zers.), die bei -20°C unbegrenzt haltbar sind, sich aber bei R.T. langsam unter Abscheidung von rotem Selen zersetzen.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Se}_3$ (379,13)

Ber.	C 25,34	H 4,79	N 7,39	Se 62,48,
Gef.	C 26,08	H 5,03	N 7,62	Se 59,2.

Mol.-Masse 382 (FD-Massenspektrum, bez. auf ^{80}Se).

N,N-Bis(trimethylsilyl)amido-selen(II)chlorid, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSeCl}$ (8)

Zu einer 15-proz. (2,35 M) Lösung von Bu^nLi in Hexan (42,7 ml, 100 mmol) wurden bei 25°C zunächst 20,85 ml (16,14 g, 100 mmol) Hexamethyldisilazan und anschließend bei -70°C 3,42 ml (8,30 g, 50 mmol) SeOCl_2 langsam unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei R.T. gerührt und dann über eine G3-Fritte filtriert. Die orange Lösung wurde i. Hochvak. eingengt; das zurückbleibende orange Öl (5,80 g, 42%) ließ sich durch Chromatographie an neutralem Al_2O_3 (Aktivitätsstufe III, Elution mit Pentan) reinigen. Die i. Hochvak. abgezogene Lösung enthielt nach GC-MS Hexamethyldisiloxan, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$, und wenig $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{ClNSeSi}_2$ (274,80)

Ber.	C 26,22	H 6,60	N 5,10	Si 20,44,
Gef.	C 26,76	H 6,64	N 5,11	Si 20,1.

Mol.-Masse 275 (FD-Massenspektrum, bez. auf ^{80}Se).

Spektroskopische Messungen: IR-Spektren: Beckman 4240; ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren: Jeol FX 90Q; Massenspektren: Varian MAT 312 (EI), Varian MAT 311 A (FD).

Wir danken Herrn Dr. K. K. Meyer, Univ. Regensburg, für die Aufnahme der FD-Massenspektren, Herrn M. Gläeßner, Univ. Bayreuth, für die Messung der EI-Massenspektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

- [1] Vgl. R. Bussas, G. Kresze, H. Münsterer und A. Schwöbel, *Sulfur Reports* **2**, 215 (1983) und dort zitierte Literatur.
- [2] S. Bleisch und R. Mayer, *Wiss. Z. Techn. Univ. Dresden* **29**, 89 (1980) und dort zitierte Literatur.
- [3] N. Ya. Derkach, G. G. Barashenkov und E. S. Levchenko, *Zh. Org. Khim.* **18**, 964 (1982).

- [4] H. W. Roesky, K.-L. Weber, U. Seseke, W. Pinkert, M. Noltemeyer, W. Clegg und G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 565.
- [5] N. Ya. Derkach und G. G. Barashenkov, *Zh. Org. Khim.* **12**, 2484 (1976).
- [6] N. Ya. Derkach, G. G. Barashenkov und E. S. Levchenko, *Zh. Org. Khim.* **15**, 1547 (1979).

- [7] N. Ya. Derkach, G. G. Barashenkov und E. I. Slyusarenko, *Zh. Org. Khim.* **18**, 70 (1982).
- [8] K. B. Sharpless, T. Hori, L. K. Truesdale und C. O. Dietrich, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 269 (1976).
- [9] K. B. Sharpless und S. P. Singer, *J. Org. Chem.* **41**, 2504 (1976).
- [10] V. Bertini, F. Lucchesini und A. de Munno, *Synthesis* **1979**, 979.
- [11] N. Ya. Derkach, T. V. Lyapina und G. G. Barashenkov, *Zh. Org. Khim.* **15**, 879 (1979).
- [12] N. Ya. Derkach, G. G. Barashenkov und E. S. Levchenko, *Zh. Org. Khim.* **19**, 1622 (1983).
- [13] $\nu(\text{Se}=\text{O})$ -Absorptionen: $\text{F}_2\text{Se}=\text{O}$ (1005 cm^{-1}), $\text{Cl}_2\text{Se}=\text{O}$ (950 cm^{-1}) [vgl. 14]; $\text{Me}_2\text{Se}=\text{O}$ (820 cm^{-1}) [15]; $\text{R}_2\text{Se}=\text{O}$: $\text{R} = \text{Et, Pr, Bu}^n$ (805 cm^{-1}), $(\text{MeNH})_2\text{Se}=\text{O}$ (829 cm^{-1}) [vgl. 14]; $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Se}=\text{O}$ (850 cm^{-1}) [16].
- [14] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke in „Schwingungsfrequenzen I (Hauptgruppenelemente)“, S. 95, Thieme-Verlag, Stuttgart–New York 1981.
- [15] G. Hopf und R. Paetzold, *J. Mol. Struct.* **13**, 361 (1972).
- [16] R. Paetzold und E. Rönsch, *Spectrochim. Acta, Part A* **26**, 569 (1970).
- [17] N. Ya. Derkach und N. A. Pasmurtseva, *Zh. Org. Khim.* **9**, 1414 (1973).
- [18] Yu. A. Nuzhdina, Yu. P. Egorov, N. Ya. Derkach, N. A. Pasmurtseva und T. V. Lyapina, *Teor. Eksp. Khim.* **10**, 473 (1974).
- [19] N. Ya. Derkach, N. A. Pasmurtseva, T. V. Lyapina und E. S. Levchenko, *Zh. Org. Khim.* **10**, 1873 (1974).
- [20] N. Ya. Derkach, T. V. Lyapina und E. S. Levchenko, *Zh. Org. Khim.* **16**, 33 (1980).
- [21] N. Ya. Derkach, T. V. Lyapina und E. S. Levchenko, *Zh. Org. Khim.* **17**, 622 (1981).
- [22] N. Ya. Derkach, T. V. Krasnyanskaya, E. S. Levchenko und T. G. Zabolotnaya, *Zh. Org. Khim.* **20**, 2377 (1984).
- [23] Die Kopplung der Valenzabsorptionen in Sulfinylaminen nimmt mit dem Winkel NSO zu, z. B. MeNSO ($\nu_{\text{as}}(\text{NSO})$ 1252 , $\nu_{\text{s}}(\text{NSO})$ 1135 cm^{-1} ; Winkel NSO 117° (Elektronenstreuung)); ClNSO ($\nu_{\text{as}}(\text{NSO})$ 1248 , $\nu_{\text{s}}(\text{NSO})$ 955 cm^{-1} ; Winkel NSO 166° (Elektronenstreuung)). Vgl. Ref. 1, S. 234 und 240.
- [24] J. R. Grunwell, C. F. Hoyng und J. A. Rieck, *Tetrahedron Lett.* **1973** (No. 26), 2421.
- [25] J. Kuyper und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **74**, 289 (1974).
- [26] W. Jellen, Dissertation, Univ. Bayreuth 1985.
- [27] R. Meij, A. Oskam und D. J. Stufkens, *J. Mol. Struct.* **51**, 37 (1979).
- [28] H. W. Roesky, K.-L. Weber und J. Bats, *Chem. Ber.* **117**, 2686 (1984).
- [29] I. Ruppert, V. Bastian und R. Appel, *Chem. Ber.* **108**, 2329 (1975).
- [30] H. Bürger, *Organomet. Chem. Rev. A* **3**, 425 (1968).