

[Tetraacetyl- β -*d*-glucosido]-butanol-(3)-carbonsäure-(1)-methylester (V.).

2 g der Tetraacetyl-glucosido-säure IV werden mit einer äther. Lösung von überschüssigem Diazomethan versetzt, so daß nach 5-stdg. Einwirkung bei Zimmertemperatur die Lösung noch gelb ist. Dabei geht die Substanz bis auf eine geringe Trübung in Lösung. Die klar filtrierte Lösung wird unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft und der krystalline Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Ausb. 1.9 g.

Auch dieser Ester zeigt keine erkennbare Drehung. Er reduziert Fehlingsche Lösung erst nach saurer Hydrolyse.

4.636 mg Subst.: 8.865 mg CO₂, 2.720 mg H₂O.

C₄₀H₅₀O₁₂ (462.4). Ber. C 51.92, H 6.54. Gef. C 52.17, H 6.57.

Der Ester schmilzt bei 85–86°. Er zeigt die Löslichkeit der Acetylzucker.

133. Fritz Zetzsche und Heinz Pinske: Darstellung von Selenoharnstoffen aus Carbodiimiden.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. April 1941.)

Selenoharnstoffe sind bisher nur in geringer Anzahl bekannt geworden. Die Stammsubstanz, den Selenharnstoff gewann Verneuil¹⁾ aus Cyanamid und Selenwasserstoff, der dabei beobachtete, daß die Anlagerung durch Spuren von Ammoniak katalysiert wird. Stolte²⁾ stellte aus Phenylcyanamid und Selenwasserstoff den Monophenylselenoharnstoff und aus Phenylselensenföhl (Selenocarbonylamino-benzol) den ersten *symm.* substituierten Selenoharnstoff, den Diphenyl-selenoharnstoff, dar. Andere Selenoharnstoffe sind unseres Wissens nicht bekannt geworden.

Weitere *N.N'*-disubstituierte Selenoharnstoffe sollten nun aus Carbodiimiden und Selenwasserstoff erhältlich sein.

Durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf die Lösungen einiger Carbodiimide in organ. Lösungsmitteln erhielten wir leicht in guter Ausbeute den Di-cyclohexyl-, Di-*l*-menthyl-, Bis-[4-methyl-phenyl]-, *N-l*-Menthyl-*N'*-[4-dimethylamino-phenyl]- und den Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-selenoharnstoff sowie das Mono-jodmethylat- und Mono-methosulfat des Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-selenoharnstoffs.

Die dargestellten Selenoharnstoffe sind gut krystallisierende Substanzen, die sich beim Liegen an der Luft rötlich färben, eine Beobachtung, die schon Stolte²⁾ am Diphenylselenoharnstoff machte. Beim Verweilen im gelösten Zustande zeigt sich eine mehr oder weniger bedeutende Selenabscheidung. Auf Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Wasserstoffperoxyd, verd. Salpetersäure, Ozon, peroxydhaltigem Äther erfolgt die Oxydation sofort auch an allenfalls ungelösten Anteilen. Beim Erhitzen röten sich sämtliche Selenoharnstoffe — auch im Vakuum — gegen 120° und verfärben sich weiterhin dunkel, ehe sie schmelzen.

Ein Vergleich der Schmelzpunkte der *N.N'*-disubstituierten Selenoharnstoffe mit den entsprechenden Harnstoffen und Thioharnstoffen zeigt

¹⁾ Ann. chim. [6] 9, 294 [1886].

²⁾ B. 19, 1578 [1886].

daß die Selenoharnstoffe durchgängig tiefer schmelzen als die Harnstoffe, und daß sie mit Ausnahme des Diphenyl- und Dicyclohexyl-selenoharnstoffs auch tiefer — wenn auch nur wenig — schmelzen als die entsprechenden Thioharnstoffe. Es bestätigt sich also im allgemeinen die Regel, daß, wenn sich Elemente einer Gruppe des periodischen Systems in einer organischen Verbindung vertreten, im allgemeinen der Schmelzpunkt mit steigendem Atomgewicht fällt³⁾.

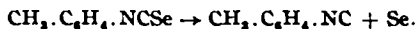
Ein Vergleich der Drehungswerte optisch aktiver Harnstoffe ergibt das Maximum für die Thioharnstoffe und das Minimum für die Selenoharnstoffe:

	O	S	Se
1) Di- <i>l</i> -menthyl-harnstoffe	—97.5 ⁴⁾	—125.6 ⁴⁾	—91.8
2) <i>N-l</i> -Menthyl- <i>N'</i> -[4-dimethylamino-phenyl]-harnstoffe .	—62.9 ⁴⁾	— 80.3 ⁴⁾	—38.4

Durch Bleoxyd (Tegoglätte) oder Quecksilberoxyd werden die Selenoharnstoffe im gelösten Zustand sehr leicht in die entsprechenden Carbodiimide zurückverwandelt.

Am Beispiel des Di-*p*-tolyl-selenoharnstoffs wurde durch Einwirkung von Salz-, Phosphor- und Essigsäure in Analogie zur Bildung der Senföle aus den Thioharnstoffen versucht, das *p*-Tolyl-selensenföl zu gewinnen.

Auch bei Durchführung der Reaktion in einer Wasserstoffatmosphäre zersetzte sich der Selenoharnstoff unter Selenabscheidung. Senföl konnte nicht erhalten oder nachgewiesen werden. Als Hauptprodukt bildete sich *p*-Tolyl-carbylamin, so daß anzunehmen ist, daß sich das anfänglich gebildete Selensenföl in Tolylocarbylamin und elementares Selen spaltet:



Auch der Versuch, durch Einwirkung von Phenylsenföl auf den *p*-Tolyl-selenoharnstoff Selensenföl und Thiocarbanilid zu erhalten⁵⁾, ergab Zersetzung unter Abscheidung von Selen.

Diese Versuche zeigen, daß die Selensenföle thermisch recht unbeständig zu sein scheinen und daß für ihre Darstellung wohl nur solche Darstellungsweisen in Frage kommen, die Temperaturen über 100° vermeiden, wie die von Stolte⁶⁾, der das Phenylselensenföl durch Umsetzung von Phenylisocyanchlorid mit Natriumselenid — allerdings nur unrein — erhielt.

Beschreibung der Versuche.

symm. Dicyclohexyl-selenoharnstoff: 1 g Dicyclohexyl-carbodiimid⁶⁾ wurde in 25 ccm peroxydfreiem Äther gelöst und bis zur Sättigung bei Raumtemp. Selenwasserstoff eingeleitet. Bald begannen sich Kristalle des Selenoharnstoffs abzuscheiden. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurden sie abfiltriert und aus Essigester umkristallisiert. Es wurden anfangs farblose, später sich oberflächlich schwach rötlich färbende Stäbchen vom Zers.-Pkt. 194° erhalten.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Se}$ (285.4). Ber. N 9.82. Gef. N 9.45.

symm. Bis-[4-methyl-phenyl]-selenoharnstoff: 5 g Bis-[4-methyl-phenyl]-carbodiimid⁷⁾ wurden in 25 ccm peroxydfreiem Äther

³⁾ R. Kremann, „Physikalische Eigenschaften und chemische Konstitution“, Th. Steinkopf, Dresden-Leipzig 1937, S. 209.

⁴⁾ F. Zetzsche u. A. Fredrich, B. **73**, 1115 [1940].

⁵⁾ F. Zetzsche u. A. Fredrich, B. **73**, 1420 [1940].

⁶⁾ E. Schmidt, F. Hitzler u. E. Lahde, B. **71**, 1934 [1938]. Wir haben den Schmp. dieses Carbodiimids zu 29—30° (Kofler) bestimmt.

⁷⁾ F. Zetzsche u. A. Fredrich, B. **72**, 364 [1939]; F. Zetzsche u. W. Neger, B. **73**, 467 [1940].

gelöst und in die Lösung bis zur Sättigung Selenwasserstoff eingeleitet. Die nach dem Stehenlassen über Nacht ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Benzol umkrystallisiert. Es wurden farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 174° unter Zers. erhalten, die sich an der Luft schwach rosa färbten.

$C_{13}H_{16}N_4Se$ (303.3). Ber. N 9.20. Gef. N 8.97.

symm. Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-selenoharnstoff: Dieser Selenoharnstoff schied sich beim Sättigen einer Lösung von 1 g bas. Imid⁷⁾ in 20 ccm Benzol mit Selenwasserstoff in gelblichen Krystallen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Aceton farblose Krystallschuppen gaben. Schmp. 183 — 185° unter Zers., die schon ab 150° sichtbar wurde.

$C_{17}H_{22}N_4Se$ (361.4). Ber. N 15.50. Gef. N 15.55.

Mono-jodmethylat des *symm.* Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-selenoharnstoffs⁸⁾: Eine Suspension von 1 g Monojodmethylat des Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-carbodiimids⁹⁾ in 20 ccm Methanol wurde bis zur Sättigung mit Selenwasserstoff behandelt. Das Carbodiimid wandelte sich dabei in gelbliche Krystalle um, die nach dem Stehenlassen über Nacht abgesaugt und mit Methanol und peroxydfreiem Äther gewaschen wurden. Aus 75-proz. Methanol umkrystallisiert, wurden kleine, gelbliche, kompakte Krystalle vom Schmp. 187 — 188° unter lebhafter Zers. erhalten.

$C_{18}H_{22}N_4JSe$ (503.3). Ber. N 11.18. Gef. N 11.35.

Mono-methosulfat des *symm.* Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-selenoharnstoffs⁸⁾: In eine Lösung von 1 g Mono-methosulfat des bas. Imids⁹⁾ in 15 ccm Methanol wurde bis zur Sättigung Selenwasserstoff eingeleitet. Nach eintägigem Stehenlassen hatten sich außer einer geringen Menge Selen wenige Krystalle ausgeschieden. Hiervon wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Vak. bei Raumtemp. abgedunstet. Es blieb eine gelbliche Krystallmasse, die aus 75-proz. Alkohol umkrystallisiert, kleine, kompakte, schwach gelbe Krystalle vom Schmp. 167 — 170° unter Zers. nach Sintern von 165° an gaben.

$C_{16}H_{20}O_4N_4SSe$ (487.5). Ber. N 11.50. Gef. N 11.93.

symm. Di-*l*-menthyl-selenoharnstoff: Der, wie oben beschrieben, in äther. Lösung dargestellte Selenoharnstoff aus 1 g Di-*l*-menthyl-carbodiimid⁴⁾ schied sich aus der Lösung nicht aus. Diese wurde im Vak. bei Raumtemp. abgedunstet. Der lackartige Rückstand wurde aus Ligroin umgelöst. Es schied sich ein feinkrystallines farbloses Krystallpulver vom Schmp. 177° unter Zers. aus.

$C_{21}H_{26}N_4Se$ (399.5). Ber. N 7.01. Gef. N 7.60.

$[\alpha]_D^{18}$: -91.8° (0.2724 g Sbst. in 10 ccm Alkohol).

N-l-Menthyl-*N'*-[4-dimethylamino-phenyl]-selenoharnstoff: Der, wie oben beschrieben, aus *N-l*-Menthyl-*N'*-[4-dimethylamino-phenyl]-carbodiimid⁴⁾ in äther. Lösung dargestellte Selenoharnstoff wurde nach dem Verdunsten des Lösungsmittels aus Benzol umkrystallisiert. Es wurden gelbe Blättchen vom Schmp. 147° unter Zers. erhalten.

$C_{19}H_{24}N_4Se$ (380.5). Ber. N 11.04. Gef. N 10.49.

$[\alpha]_D^{18}$: -38.4° (0.1526 g Sbst. in 10 ccm Chloroform).

⁷⁾ Dargestellt von Hrn. G. Baum.

⁸⁾ Die Darstellung wird in einer späteren Mitteil. beschrieben.