

Title	Synthese von Δ^2 - Selenazolinen ausgehend von N-Acyläthanolaminen
Sub Title	
Author	水原, 裕(Mizuhara, Yutaka)
Publisher	慶應義塾大学藤原記念工学部
Publication year	1952
Jtitle	Proceedings of the Fujihara Memorial Faculty of Engineering Keio University Vol.5, No.18 (1952.) ,p.70(17)- 73(20)
JaLC DOI	
Abstract	Several derivatives of Δ^2 -selenazolines were synthesized from N-acylethanolamine and phosphorus pentaselenide. 2-Arylselenazolines were solid and did not give picrates, differing from 2-alkylselenazolines.
Notes	
Genre	Departmental Bulletin Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KO50001004-00050018-0017

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

Synthese von Δ^2 -Selenazolinen ausgehend von N-Acyläthanolaminen*

(Eingegangen am 18. September, 1952)

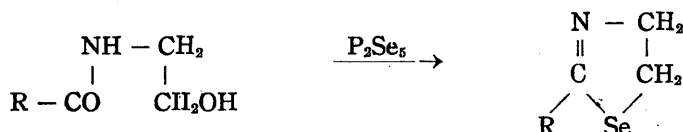
Yutaka MIZUHARA**

Abstract

Several derivatives of Δ^2 -selenazolines were synthesized from N-acylethanolamine and phosphorus pentaselenide. 2-Arylselenazolines were solid and did not give picrates, differing from 2-alkylselenazolines.

I. Vorwort

Die Möglichkeiten der Ringschlüss-Reaktion nach dem folgenden Schema:



werden zum Aufbau der selenhaltigen heterozyklischen Verbindungen hier untersucht.

Aus N-Acyläthanolaminen hat H. Wenker¹⁾ schon Δ^2 -Oxazoline und Δ^2 -Thiazoline dargestellt. Aber diese Methode ist nicht auf die Darstellung von Δ^2 -Selenazolin angewandt worden.

Neuestens berichtet A. Van Dormael²⁾ in seiner Mitteilung, dass er 2-Methyl- Δ^2 -selenazolin durch Einwirkung von Phosphorpentaselenid auf das N-Acetyläthanolamin zusammengezetzt.

2-Methyl- Δ^2 -selenazolin ist bisher entweder durch Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf salzsaures Bis- $[\beta$ -acetamino-äthyl]-diselenid³⁾ oder durch Kondensation von Bromäthylamin mit Selenoacetamid⁴⁾ erhalten worden.

Zufällig habe ich bis jetzt dieselben Reaktionen zwischen N-Acyläthanolaminen und Phosphorpentaselenid in meiner eigenen Untersuchung verfolgt, deren Verfahren habe ich der Dormaelschen ähnlich gefunden.

* Über diese Synthese habe ich in Bl. Chem. Soc. Jap., Bd. 25, Nr. 4 (1952) mitgeteilt, und auszugsweise anlässlich der vierten Versammlung der Japan Chemical Society am 6. April 1951 berichtet.

** 水原裕 Dozent an der technische Fakultät, Keio Universität

1) H. Wenker, J. Am. Chem. Soc., 57, 1080 (1935)

2) A. Van Dormael, Chem. Abstr., 44, 144 (1950)

3) W. Michels, Ber., 25, 3048 (1892)

4) F. L. White, Chem. Abstr., 27, 5550 (1933); Brit. Pat. 392.410

Im Folgenden werden Fünf Homologen des Δ^2 -Selenazolins beschrieben, deren drei 2-Alkyl- Δ^2 -derivate — 2-Methyl- Δ^2 -selenazolin, 2-Äthyl- Δ^2 -selenazolin, 2-*n*-Propyl- Δ^2 -selenazolin, zwei 2-Aryl- Δ^2 -derivate — 2-Phenyl- Δ^2 -selenazolin, 2-Benzyl- Δ^2 -selenazolin sind. 2-Aryl- Δ^2 -selenazine sind feste Körper und geben keine Pikrate. Dagegen sind 2-Alkyl- Δ^2 -derivate Flüssigkeit und geben leicht Pikrate. Bei drei 2-Alkyl- Δ^2 -derivaten steigen die Kochpunkte nach dem Gewichte der Alkylgruppe empor. Aber das Verhältnis zwischen den Kochpunkten der freien Basen und der Schmelzpunkten der Pikraten ist umgekehrt. Je höher die Homologen sind, desto stabiler sind sie und desto mehr ihre Ausbeuten.

Dieses Verfahren ist in präparativer Hinsicht bedeutend einfacher als die bisherigen und günstiger zur Synthese von den in Δ^2 -substituierten Selenazolinen.

II. Beschreibung der Versuche

Phosphorpentaselenid. — Phosphorpentaselenid wird nach dem Angaben von W. Bogen⁵⁾ und von W. Muthmann & A. Clever⁶⁾ dadurch hergestellt, dass ein inniges Gemisch von berechneter Mengen trocknen Phosphors und Selen in Kohlensäurestrom zusammengeschmolzt wird.

N-Acyläthanolamine. — Zur Darstellung von N-Acyläthanolaminen setzt man die Ester mit den Äthanolaminen um, wobei Alkohole abgespalten wird. Die Kochpunkte der dabei verwendeten N-Acyläthanolamine sind wie folgt:

N-Acetyläthanolamin	Kp. 161°/4.5mm
N-Propionyläthanolamin	Kp. 155-156°/7mm
N-Butyryläthanolamin	Kp. 159.5°/5mm
N-Benzoyläthanolamin	Kp. 202-203°/4mm
N-Phenylacetyläthanolamin	Kp. 207-209°/6.5mm

Δ^2 -Selenazine

(i) 2-*n*-Propyl- Δ^2 -selenazolin. — In einem Claisen-Kolben, dessen Ansatzrohr mit einem absteigenden Kühler verbunden ist, versetzt man 20.9 g Phosphor-pentaselenid mit 20 g N-Butyryläthanolamin. Das freie untere Ende des Kühlers ist mit einer kleinen Saugflasche verbunden, deren Saugansatz ein Natronkalkrohr ist, woran wiederum eine Waschflasche mit starker Natronlauge angeschlossen ist, um Selenwasserstoff darin festzustellen. Den Kolben erhitzt man in Ölbad, wobei zwischen 70-90° die Reaktion unter heftiger Entwicklung von Selenwasserstoff beginnt. Die sehr stürmische Reaktion geht ohne weitere äussere Erwärmung in kürzerer Zeit zu Ende. Man unterwirft dann das Reaktionsgemisch einer Destillation unter vermindertem Druck. Eine gelblichgrüne Flüssigkeit 110-135°/120-135 mm wird bei 200-230° Badtemperatur destilliert. Der Vorgang nimmt etwa 20 Minuten in Anspruch. Das gesamte Destillat beträgt 16.9 g (Ausb. 63 %

5) W. Bogen, Ann., **124**, 57 (1862)

6) W. Muthmann & A. Clever, Zeit. anorg. Chem., **13**, 191 (1897)

d. Th.). Bei der Rektifikation im Vakuum erhält man 8.7 g (Ausb. 82% d. Th.) lichtgrünliche Flüssigkeit vom Kp. $116^\circ/70.5$ mm. Die Base gibt beim Zusatz der mit Pikrinsäure gesättigten alkoholischen Lösung das Pikrat, welches aus Chloroform-Ligroin als gelbe Krystalle vom Schmp. $100.5 - 101^\circ$ C erhalten wird.

$C_{12}H_{14}O_7N_4Se$	Ber.	C	35.56	H	3.48	N	13.82
	Gef.		35.62		3.33		13.60

Umkristallisieren aus Alkohol führt zuweilen zum Zersetzen.

(ii) 2-Äthyl- Δ^2 -selenazolin. — Wie in (i) erwähnt ist, lässt sich 2.4g gelblich-orange Flüssigkeit $70 - 90^\circ/60 - 70$ mm (Ausb. 34.8% d. Th.) dadurch bei $180 - 190$ Badtemperatur destillieren, 5.85 g Phosphorpentaselenid gegen 5 g N-Propionyläthanolamin wirken zu lassen. Nach mehrmaligem Destillieren wird 1.3 g lichtgrünliche Flüssigkeit vom Kp. $110 - 111^\circ/135$ mm (Ausb. 19.4% d. Th.) erhalten. Das Pikrat, welches sich in gelben Prismen aus Chloroform-Ligroin umkristallisiert, besitzt einem Schmp. $127 - 127.5^\circ$.

$C_{11}H_{12}O_7N_4Se$	Ber.	C	33.77	H	3.09	N	14.32
	Gef.		34.07		3.03		14.25

(iii) 2-Methyl- Δ^2 -selenazolin. — Ähnlicherweise bei den anderen 2-Alkyl- Δ^2 -selenazolin, wird 6.8 g orange-gelbe Flüssigkeit $80 - 92^\circ/50 - 60$ mm (Ausb. 18.2%) (bei $160 - 170^\circ$ Badtemperatur) aus 26 g N-Acetyläthanolamin und 34.4 g Phosphorpentaselenid gewonnen. Das mehrmalige Destillieren gibt 5.2 g lichtgelbe Flüssigkeit vom Kp. $102^\circ/145$ mm, dessen Kochpunkt sich mit dem Kp. $160 - 162^\circ/752$ mm (Michels³⁾) und dem Kp. $71 - 72^\circ/35$ mm (White⁴⁾) übereinstimmt. Bei dem Umkristallisieren von dem Pikrat erhält man einen gelben Kristall von einem Schmp. $159 - 159.5^\circ$, der auch dem Schmp. bei Michels³⁾ entspricht.

(iv) 2-Phenyl- Δ^2 -selenazolin. — In einem Rundkolben mit Thermometer und aufgesetztem Steigrohr, dessen obere Ende durch ein Calciumrohr zu dem Absorptionsapparat führt, erwärmt man ein Gemisch von 5g N-Benzoyläthanolamin und 2.75 g feingepulvertem Phosphorpentaselenid auf $70 - 80^\circ$, wobei eine Reaktion an der Bildung kleiner Selenwasserstoffbläschen erkennbar ist, die sich alsbald unter Aufschäumen und Ausstossen weissen Rauches zu einer grossen Heftigkeit aufsteigert. Nach etwa 3 Minuten kommt sie mit der automatischen Steigerung der Temperatur bis 160° zu Ende. Das hellgelbe harzige Produkt wird in trockenem Chloroform gelöst und die Lösung aus dem soliden Unreinen abfiltriert.

Das klare Filtrat wird mit 60 ccm 5% iger Natronlauge, sodann mit Wasser gut gewaschen. Dabei scheint das Additionsprodukt zersetzt; der frei gewordene 2-Phenylselenazolin scheidet sich in der Chloroform-Lösung aus. Beim Verdampfen des Chloroforms bleibt 3 g gelblich-weisses Rohprodukt zurück. Bei der Umkristallisierung aus 70 ccm Benzol, erhält man 2.3 g weisse Nadeln vom Schmp. $116 - 118^\circ$.

C_9H_9NSe	Ber.	C 51.45	H 4.32	N 6.67
	Gef.	51.69	4.39	6.72

Der hier gewonnene Kristall gibt kein Pikrat.

(v) 2-Benzyl- Δ^2 -selenazolin. — Ansatz: 5g N-Phenylacetyläthanolamin, 2.55g Phosphorpentaselenid. Aufarbeitung wie bei N-Benzoyläthanolamin. In diesem Falle verwendet man 10 ccm Chloroform, 50 ccm 5% ige Natronlauge. Ausbeute 3.45 g Rohprodukt.

Zweimaliges Umkrystallisieren aus Benzol gibt einen gelbgefärbten Kristall vom Schmp. 123 - 126°. Noch ein maliges Umkrystallisieren aus Benzol entfärbt den gelben Kristall nicht mehr.

$C_{10}H_{11}NSe$	Ber.	C 53.58	H 4.95	N 6.25
	Gef.	53.55	5.30	6.19

Ebenso wie 2-Phenyl- Δ^2 -selenazolin gibt der Kristall kein Pikrat.

III. Zusammenfassung

(i) Es ist eine Reihe von Δ^2 -Selenazolinen hergestellt worden. Je grösser die Alkylgruppe ist, desto mehr die Ausbeute.

(ii) 2-Aryl- Δ^2 -selenazoline sind feste Körper und geben keine Pikrate, was sie von 2-Alkyl- Δ^2 -selenazolinen unterscheidet.

Herren Prof. Dr. Sumio Umezawa danke ich für seine günstige Leitung dieser Arbeit, Herrn Kazuo Suzuki und Herrn Yoshiro Itō für herzliche Hilfe.