ゼン有機化合物の合成的研究(第九報)

Nitrophenylselencyanid の還元及び Selenoanisidin の合成に就て

慶松 勝左衛門

里 田 勳

(東京帝國大學藥學科慶松教室)

(昭和 11 年 7 月 15 日受理)

S. Keimatsu und I. Satoda: Ueber Organo-Selen-Verbindungen (IX. Mitteil.).

Reduktion der Nitrophenylselencyanide und Synthese der Selenoanisidine.

o-Aminothiophenol の合成に就きては, A. W. Hoffmann 氏 (B. 12, 2360; 13, 1223; 20, 2259) は Benzanilid を硫黄と熔融して得たる Phenyl-benzthiazol にアルカリ熔融を施行して成功せり.

H. Bauer 氏 (B. 49, 92) は同様の方法によりて, o-Aminoselenophenol の合成を企圖せるも, Benzanilid はゼレンとの熔融によりては Phenylbenzselenazol を生成せずと報告せり, 而して別法により o-Aminoselenophenol を合成し, この Zn-salz より逆に Phenylbenzselenazol を合成せり.

o-Aminoselenophenol の合成に就きては, Bauer 氏は o-Nitranilin の Diazoniumsalz に Cuproselencyanid を縮合して, 先ず o-Nitrophenylselencyanid を合成し, これを少量のアルコールの存在下に於て, 沸騰熱時の過剰の苛性アルカリ及び Natriumhydrosulfit を用ひて還元せり. 則ち先ず酒精性苛性アルカリを以て, -SeCN を分解し, 然る後に -NO₂ の還元を行ひて, o-Aminoselenophenol となせるなり. Bauer 氏はこれを更に過酸化水素を以て酸化し Bis-[2-amino-phenyl]-diselenid として取り出せり.

余等も *o*-及び *p*-Nitrophenylselencyanid に就きて, Bauer 氏の方法を追試し, 更に第八報(本誌, 昭 10, 1030) に於て 6-Methyl-2-nitrophenylselencyanid, 4-Methyl-2-nitrophenylselencyanid より夫々 Bis-[6-methyl-2-amino-phenyl]-diselenid, Bis-4-Methyl-2-amino-phenyl]-diselenid を合成せり. 然れども, その得量最も良好なる場合に於ても 63%を超えず.

一般に Nitrophenylselencyanid 類を酒精性苛性アルカリを以て單に分解し, Bis-[2-nitro-phenyl]-diselenid を得る場合, その分解中間成績體たる Nitroselenophenol のアルカリ鹽は, 沸騰熱時に於ては著しく不安定にして, 多量の樹脂様物質を副生し, Bis-[2-nitro-phenyl]-diselenid の收得率は著しく不良なり. Bauer 氏はこの中間體たる, *o*-Nitroselenophenol のアルカリ鹽を樹脂化前に於て可及的迅速に還元せんとする目的を以て, *o*-Nitrophenylselencyanid に沸騰熱時のナトロン滴液を加へるや直ちに而も一時に Natriumhydrosulfit を加へ, *o*-Nitroselenophenol のアルカリ鹽が熱アルカリ中に存在する時間を極度に短縮せるも, その結果, 反應烈しきに過ぎ樹脂様物質と共に多量の Bis-[2-amino-phenyl]-monoselenid を副生す.

則ち, 還元成績體たる *o*-Aminoselenophenol のアルカリ鹽は, その 2 Mol. より 1 Mol. の Natriumselenid を分離して, 1 Mol. の Bis-[2-aminophenyl]-monoselenid を生成するものにして, Bauer 氏法の缺點なり. かゝる副反應は熱時に於ける酸性還元に於て, 更に顯著なり.

然るに余等の實驗に徴するに, *o*-Nitroselenophenol 及び 4-Methyl-2-nitroselenophenol のアルカリ鹽は, 室温に於ては空氣中の酸素の影響を受くること比較的緩徐なるのみならず, 60°前後の加温に對し樹脂化の懸念全くなき事實より, *o*-Nitrophenylselencyanid 及び 4-Methyl-2-nitrophenylselencyanid に就きて, 低温 (50-60°) に於けるアルカリ性還元を施行せり. 則ち, 以上の Selencyanid をアルコールに懸垂せしめ, これに過剰のナトロン滴液を加へて振盪し, 室温に於て充分分解せり. 初め約 10 g の Selencyanid に對し, 約 300 cc. のアルコールを用ふる時は, 此處に生成する Nitroselenophenol のアルカリ鹽は溶解するを以て, 徐々に Natriumhydrosulfit を添加し烈しく振盪せば, 自ら發熱し反應す. 此間 50-60° に於て完了せしめ, Bauer 氏の方法に比し良好なる收得量を以て, Bis-[2-amino-phenyl]-diselenid, Bis-[4-methyl-2-amino-phenyl]-diselenid を得たり. *p*-Nitrophenyl-selencyanid にありては, -SeCN はナトロン滴液により室温に於て分解を受け *p*-Nitroseleno-phenol のアルカリ鹽を生成するも, Natriumhydrosulfit は室温にありては -NO₂ に作用せざるを以て, その還元の際し, 豫め約 60° に加温したる後, 徐々に Natriumhydrosulfit を添加し, 60-70° に於て完了せしめてその目的を達せり. 然るに, 6-Methyl-2-nitrophenylselencyanid にありては, 以上の如き方法によるも, その收得量良好ならずして多量の Bis-[6-Methyl-2-amino]-monoselenid

を副生す。

則ち還元成績體たる 6-Methyl-2-aminoselenophenol が著しく不安定なるがためにして、之を要するに、本化合物に於てゼレンは互に二個の置換基に隣接し、その中間に於て核と結合するを以て、その結合力は他の場合に比し特に脆弱なるに起因すべし。

各々その Nitrophenylselenocyanid より Diaminodiphenyldiselenid の收得量を、Bauer 氏法によりし場合と比較するに次の如し。

	著者等	Bauer 氏
Bis-[2-amino-phenyl]-diselenid	75%	60%
Bis-[4-amino-phenyl]-diselenid	65%	52%
Bis-[4-Methyl-2-amino-phenyl]-diselenid	70%	45%
Bis-[6-Methyl-2-amino-phenyl]-diselenid	55%	50%

之等 Diaminodiphenyldiselenid はアルコールの沸騰温度に於て、金属ナトリウムに依り、再び Aminoselenophenol の Na-salz に還元せらる。而して、この場合に於ても同様一部 Monoselenid の副生を免れず。

余等は Phenylendiazoselenid の合成 (第八報. 本誌. 昭 10, 1030) にあたり、是等 Diselenid の酸性還元を施行し、その還元温度を 40-50° とせるは、高温にありて、酸性還元はアルカリ性還元比し更に容易に以上の如き副反応を惹起するがためなり。

一般に、Nitrophenylselenocyanid 類及び Diaminodiphenyldiselenid 類の還元により、Aminoselenophenol 類を合成するにあたりては、その酸性還元たとアルカリ性還元たとに關せず、常に Diaminodiphenylmonoselenid を副生す。6-Methyl-2-nitrophenylselenocyanid 及び Bis-[6-methyl-2-amino-phenyl]-diselenid はその最も著しき例なり。而してかゝる副反応は温度の上昇と共に顯著なり。以上の事實より次の如く結論するを得べし。則ち Aminoselenophenol 類に於て、不安定なる -SeH は、酸化剤に對してその水素を離脱して -Se-Se- を形成し安定化せ

んとするに反し,還元剤に対しては獨り水素のみならず二分子より一個のゼレンをも分離し-Se-を形成し安定化せんとする傾向を有す. 之を要するに, 核及びゼレン間の結合は, 還元剤に対してその抵抗脆弱なるを知り得べし.

以上の諸種の Aminoselenophenol の Na-salz は, 被酸化性著しく空氣中の酸素により, 迅速に Diaminodiphenyldiselenid を再生し, 又アルコール溶液に於て, Jodalkyl と冷時, 既に容易に縮合し Seleno-anisidin, Seleno-phenetidid 類を生成す.

則ち Diaminodiphenyldiselenid をアルコール及び金属ナトリウムを以て還元し, 水素氣流中に於て Jodalkyl を加へ, 暫時加熱して得らる. 此處に得らるる Seleno-anisidin, Seleno-phenetidid 類は, 蒸溜のみによる精製困難なるを以て, 先づ Acetat となし, 更に酒精性加里を以て, 鹼化して得たり.

	沸騰點	得量	Acetat.	
			融點	結晶形
Seleno- <i>o</i> -anisidin	K _P 1.5 95°	60%	105°	無色針狀
Seleno- <i>o</i> -phenetidid	K _P 3 108°	53%	57°	無色板狀
Seleno- <i>p</i> -anisidin	K _P 1 114.5°	41%	117°	無色針狀
4-Methyl-2-aminoselenoanisol	K _P 2 107°	60%	117°	無色薄片狀
6-Methyl-2-aminoselenoanisol	K _P 2 113°	59%	79.5°	無色針狀

上表に於て, Seleno-*p*-anisidin のみ得量の不良なるは, その原料たる Bis-[4-amino-phenyl]-diselenid が分解點低きため, 還元に際し, アルコールの沸騰温度に於て行ふを得ざるがためなり.

尙ゼレン有機化合物の合成的研究は繼續中に屬す. 又本研究に際し, 實驗の一部を擔當せられたる介補小林輝夫君の勞を謝す.

實 驗 の 部

(I) Diaminodiphenyldiselenid

o-Nitrophenylselenocyanid 10 g をアルコール 300 c.c. に熱時溶解したる後, これを急冷し微細なる結晶狀に析出懸垂せしめ, これに 2N-NaOH 300 cc. を加ふ. *o*-Nitrophenylselenocyanid は濃紫色を呈して溶解するを以て, 暫時振盪し完溶後烈しく振盪しつつ Natriumhydrosulfid 40 g を徐々に加ふ. 此際反應液は, 徐々に發熱し黄色より赤色を経て遂に無色乃至微黄色を呈

するに至らば還元終了。反應溫度 60° を超ゆることあれば時々冷却す。還元終了後 60° 以下に於て、減壓下にアルコールを去り、水 300 cc. を以て稀釋し、氷片を浮べて、これに過酸化水素水を滴下するに、滴下と同時に黄色の Bis-[2-amino-phenyl]-diselenid を析出するを以て、遂に析出を見ざるに至らしむ(此際注意して過酸化水素水の過剰を避くべし)。これをエーテルに取り、水洗後、無水炭酸加里を以て乾燥し、エーテルを蒸溜し去れば、橙赤色に固結す。アルコールより再結晶し橙赤色柱狀結晶を得。Fp. 83° 。收得量 5.65 g 理論数の 75% なり。Bauer 氏の方法によりて合成せるものと同一物質なり。

Bis-[2-amino-phenyl]-diselenid 5 g をベンツォール 50 cc. に溶解し、無水醋酸 4 g を加へて、暫時水浴上に加熱後ベンツォールを去り、水を加へて加熱し過剰の無水醋酸を分解後、冷却、濾過し、ベンツォール又はアルコールより再結晶す。黄白色小針狀結晶。Fp. 167.5° 。得量は定量的なり。

分析: Subst. 0.1896; Se: 0.0702— $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{Se}_2$

Ber. 37.07%

Gef. 37.03%

(2). Bis-[4-methyl-2-amino-phenyl]-diselenid,

4-Methyl-2-nitrophenylselenocyanid より (1) と同操作にて得らる。アルコールより再結晶し橙赤色柱狀結晶を得。Fp. 95° 。收得率理論数の 70% なり。第八報(本誌, 昭. 10, 1042)に於て合成せしものと同一物質なり。

p-Nitrophenylselenocyanid 10 g 及びアルコール 300 cc. を以て、(1) と同様に處理し、これに 2N-NaOH 0.03 cc. を加へる。p-Nitrophenylselenocyanid は鮮赤色を呈して溶解するを以て、暫時振盪し完溶せしむ。これを約 50° に加温したる後、Natriumhydrosulfid 40 g を徐々に添加しつつ烈しく振盪し微黄色乃至無色となるに及び、 60° 以下に於て、アルコールを蒸溜し去り、水 300 cc. を以て稀釋し、氷片を浮べて、過酸化水素水を滴下す。Bis-[4-amino-phenyl]-diselenid の遂に析出せざるに至りて、エーテルに溶取し、水洗後、芒硝を以て乾燥す。次に 60° を超えざる水浴上に於て、エーテルを蒸溜し去れば橙黄色に固結す。Zp. $75^{\circ}\text{--}78^{\circ}$ 。得量 6.5 g, 本物質を注意してアルコールより再結晶するときは黄色板狀結晶の純品を得。Zp. $79.5^{\circ}\text{--}80^{\circ}$ 。得量 4.9 g 理論数の 65% なり。

分析: Subst. 0.1913; Se: 0.0880— $C_{12}H_{12}N_2Se_2$

Ber. 46.17%

Gef. 46.00%

本物質を無水エーテルに溶解し, 乾燥鹽酸瓦斯を通じて得らるる鹽酸鹽は Zp. 173.5–174.5° なり.

(4). Bis-[6-methyl-2-amino-phenyl]-diselenid,

6-Methyl-2-nitrophenylselenocyanid 10 g をアルコール 300 cc. に溶解し, これに Natrium-hydrosulfit 40 g を加へ烈しく攪拌しつつ約 60° に於て, 2N-NaOH を徐々に滴下し, 反應液が微黄色乃至無色となるに及び (2N-NaOH 300 cc.) 以下 (1) と同様に操作せり. アルコールより再結晶し橙黄色針狀結晶を得. Fp. 134°. 得量 4.2 g. 理論數の 55% なり. 第八報に於て合成せるものと同一物質なり.

[II] Seleno-anisidin 類の合成

(1). a. Seleno-o-acetanisidid, $C_6H_4 \begin{array}{c} \nearrow NH \cdot CO \cdot CH_3 \\ \searrow \\ Se \cdot CH_3 \end{array}$

Bis-[2-amino-phenyl]-diselenid 15 g を無水アルコール 250 cc に溶解し, 金属ナトリウム 11 g の細片とせるものを徐々に投入し, 且つアルコールが緩く還流する程度に加熱し還元す. 還元終了後, 水素氣流中にて迅速に冷却す. 反應液は, 著しく暗赤褐色を呈するも, これに Jod-methyl 19 g を加ふる時は, 直ちに褪色し, 淡赤褐色を呈す. 再び徐々に加熱し遂に沸騰するに至らしむ. 約 30 分沸騰後, アルコールを蒸溜し去り, 赤褐色油狀の殘渣は水蒸氣蒸溜に附して得らるる淡黄色油狀物質を, エーテルに溶取し, 更に 5% の鹽酸と振盪し, 鹽酸鹽として水層に取り, 炭酸曹達にて中和析出せしむ. 再びエーテルに溶取し, 無水炭酸加里にて乾燥す. エーテルを蒸溜し去り淡赤褐色の粗製 Seleno-o-anisidin 13 g を得. これをベンツォール約 30cc に溶解し, 無水醋酸 8 g を加へ, 水浴上に暫時加熱沸騰せしめてアセチル化す. ベンツォールを蒸溜し去り, その殘渣に水を加へて加熱し, 過剰の無水醋酸を分解したる後, 冷却濾過し, これをベンツォールより再結晶す. 無色針狀結晶. Fp. 104.5–105°. 得量 12.5 g 理論數の 62.5% なり.

分析: Subst. 0.1855. Se: 0.0642— $C_9H_{11}NOSe$

Ber. 34.62%

Gef. 34.61%

(1). b. Seleno-o-anisidin, $C_6H_4 \begin{array}{c} \nearrow NH_2 \\ \searrow \\ Se \cdot CH_3 \end{array}$

Seleno-*o*-acetanisidid 10 g をアルコール 50 cc. に溶解し, これに更に苛性加里 8 g (Seleno-*o*-acetanisidin 1 Mol. に対して 3 Mol. に相當す) を溶解したる後, 水浴上に約 8 時間加熱沸騰せしめて鹼化す. 鹼化終了後, アルコールの大半を蒸溜し去り, これに多量の水を加へて Seleno-*o*-anisidin を析出せしむ. エーテルに溶取し, 水洗後, 無水炭酸加里を以て乾燥す. エーテルを蒸溜し去り, 更に真空蒸溜に附す. K_{p15} 95°. 微黄色油狀物質. 得量 7.8 g. 理論数の 96% なり.

分 析: Subst. 0.1387; Se: 0.0585— C_7H_9NSe .

Ber. 42.44%

Gef. 42.18%

(2). a. Seleno-*o*-acetphenetidid, $C_6H_4 \begin{cases} NH \cdot CO \cdot CH_3 \\ Se \cdot C_2H_5 \end{cases}$

$\left\{ \begin{array}{ll} \text{Bis-[2-amino-phenyl]-diselenid} & 12 \text{ g} \\ \text{absolut. Alkohol} & 200 \text{ cc} \\ \text{Natrium} & 8 \text{ g} \\ \text{Jodäthyl} & 16.5 \text{ g} \end{array} \right.$

以上の割合を以て (1). a. と同操作によりて得たる 9.5 g の粗製 Seleno-*o*-phenetidid をベンツォール 20 cc, 無水醋酸 5.5 g にてアセチル化して得たり. リグロインより再結晶し無色板狀結晶を得. Fp. 56–57°. 得量 9.3 g 理論数の 55% なり.

分 析: Subst. 0.1812; Se: 0.0587— $C_{10}H_{13}NOSe$.

Ber. 32.62%

Gef. 32.40%

(2). b. Seleno-*o*-phenetidid, $C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ Se \cdot C_2H_5 \end{cases}$

Seleno-*o*-acetphenetidid を 3 Mol の苛性加里を以て鹼化して得らる. K_{p3} 108°. 微黄色油狀物質. 收得率理論数の 96% なり.

分 析: Subst. 0.2013; Se: 0.0792— $C_8H_{11}NSe$.

Ber. 39.47%

Gef. 39.34%

(3). a. Seleno-*p*-acetanisidid, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SeCH_3$.

Bis-[4-amino-phenyl]-diselenid の Zp. 低きを以て, 金属ナトリウムによる還元の際し, 65° を超えざる温度を以て行へり. 其他の操作は (1). a. と同様なり. ベンツォールより再結晶し無色針狀結晶を得. Fp. 116.5–117°. 收得率理論数の 41% なり.

分 析: Subst. 0.1421; Se: 0.0491— $C_9H_{11}NOSe$.

Ber. 34.62%

Gef. 34.56%

(3). **b.** Seleno-*p*-anisidin, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SeCH}_3$.

(1). **b.** と同様なり. 黄色油状物質. Kp_1 114.5° 収得率理論数の 96% なり.

分析: Subst. 0.1743; Se: 0.0739— $\text{C}_7\text{H}_9\text{NSe}$.

Ber. 42.44%

Gef. 42.40%

(4). **a.** 4-Methyl-2-acetamino-selenoanisol, $(4)\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3\begin{cases} \text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3(2) \\ \text{Se}\cdot\text{CH}_3(1) \end{cases}$

(1). **a.** と同様なり. 水より再結晶し無色薄片状結晶を得. $\text{Fp. } 116^\circ$. 収得率理論数の 62.5% なり.

分析: Subst. 0.2136; Se: 0.0692— $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NOSe}$.

Ber. 32.62%

Gef. 32.40%

(4). **b.** 4-Methyl-2-amino-selenoanisol, $(4)\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3\begin{cases} \text{NH}_2(2) \\ \text{Se}\cdot\text{CH}_3(1) \end{cases}$

(1). **b.** と同様なり. 黄色油状物質. Kp_2 107° 収得率理論の 97% なり.

分析: Subst. 0.1312; Se: 0.0516— $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NSe}$.

Ber. 39.47%

Gef. 39.33%

(5). **a.** 6-Methyl-2-acetamino-selenoanisol, $(6)\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3\begin{cases} \text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3(2) \\ \text{Se}\cdot\text{CH}_3(1) \end{cases}$

(1). **a.** と同様なり. リグロインより無色針状に結晶す. $\text{Fp. } 79.5\text{--}80^\circ$. 収得率理論数の 62% なり.

分析: Subst. 0.2391; Se: 0.0778— $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NOSe}$.

Ber. 32.62%

Gef. 32.54%

(5). **b.** 6-Methyl-2-amino-selenoanisol, $(6)\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3\begin{cases} \text{NH}_2(2) \\ \text{Se}\cdot\text{CH}_3(1) \end{cases}$

(1). **b.** と同様なり. 微黄色油状物質. Kp_2 113° . 収得率理論数の 96% なり.

分析: Subst. 0.1385; Se: 0.0546— $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NSe}$.

Ber. 39.47%

Gef. 39.42%