

EIN EINFACHER ZUGANG ZU NEUARTIGEN 2-AMINO-1,3-SELENAZINIUMSALZEN

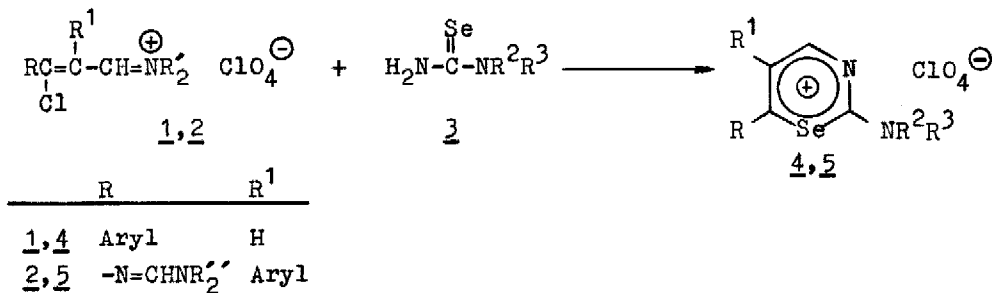
Jürgen Liebscher und Horst Hartmann

Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, DDR

(Received in Germany 9 April 1976; received in UK for publication 6 May 1976)

Sowohl 1,3-Oxazin- als auch 1,3-Thiazinderivate haben in letzter Zeit wegen ihrer guten Zugänglichkeit und interessanten Reaktionsweise Interesse gefunden ¹. Demgegenüber sind entsprechende 1,3-Selenazinderivate bisher nahezu unbekannt ².

In Anlehnung an die von uns kürzlich gefundenen Synthesen für 2-Amino-1,3-thiaziniumsalze ^{3,4} gelang uns nun die Darstellung entsprechender 2-Amino-1,3-selenaziniumsalze. Hierzu wurden in analoger Weise die leicht aus Formamidchloriden und Methylketonen bzw. substituierten Acetonitrilen zugänglichen β -Chlor-propenyliden-immoniumsalze 1 ⁵ bzw. 3-Chlor-2-aza-pentamethiniumsalze 2 ⁶ mit Selenoharnstoffen 3 in einem polaren Lösungsmittel umgesetzt.



Die in befriedigenden Ausbeuten erhältlichen 2-Amino-1,3-selenaziniumsalze 4 bzw. 5 stellen gelb bis orange gefärbte, stabile Feststoffe dar, deren elementaranalytische sowie spektroskopische Daten im Einklang mit der angegebenen Struktur stehen. Insbesondere ihre UVS-Spektren besitzen eine weitgehende Ähnlichkeit mit denen analog substituierter 2-Amino-1,3-thiaziniumsalze ^{3,4} (vgl. Tabelle).

Experimentelles:

0,01 Mol Selenoharnstoff 3 und 0,01 Mol β -Chlor-propenyliden-immoniumperchlorat 1 oder 0,01 Mol 3-Chlor-2-aza-pentamethinium-perchlorat 2 werden in 15 ml Eisessig bzw. 10 ml Acetonitril kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten und der Zugabe von Äther kann vom ausgefallenen 1,3-Selenaziniumsalz 4 bzw. 5 abgesaugt und zur Reinigung aus Eisessig umkristallisiert werden.

TabelleDargestellte 2-Amino-1,3-selenaziniumperchlorate 4 und 5

Nr.	R bzw. R ₂ '	R ¹	R ²	R ³	F	Ausb. ^{a)} % d.Th.	Eisessig λ _{max} [nm] (lgε)
<u>4a</u>	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	197-198 ^o	68	423 (3.85)
<u>4b</u>	C ₆ H ₅	H	CH ₃	C ₆ H ₅	196-197 ^o	74	343 (4.27) 408 _s (3.52)
<u>4c</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	H	H	C ₆ H ₅	186-187 ^o	74	430 (3.97) ^{e)}
<u>4d</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	H	C ₆ H ₅	195-196 ^o	82	461 (4.18)
<u>4e</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	H	p-CH ₃ C ₆ H ₄	213-214 ^o	59 ^{b)}	460 (4.19)
<u>4f</u>	p-CH ₃ OCOC ₆ H ₄	H	H	C ₆ H ₅	187-188 ^o	49	418 (3.69)
<u>4g</u>	p-ClC ₆ H ₄	H	CH ₃	C ₆ H ₅	174-176 ^o	57	356 (4.37) 418 _s (3.58)
<u>4h</u>	p-ClC ₆ H ₄	H	H	C ₆ H ₅	179-180 ^o	81	424 (3.76)
<u>5a</u>	(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	184-186 ^o	61 51 ^{c)}	461 (4.24) ^{f)}
<u>5b</u>	(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	H	p-CH ₃ C ₆ H ₄	172-174 ^o	60	461 (4.19)
<u>5c</u>	(CH ₃) ₂	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅	191-192 ^o	47	473 (4.17)
<u>5d</u>	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	p-ClC ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	164-167 ^{od)}	83 ^{c)}	465 (3.86)

a) R₂' im Ausgangsprodukt 1 bzw. 2 : (CH₃)₂b) R₂' = (CH₂)₄c) R₂' = (CH₂)₂O(CH₂)₂

d) aus n-Propanol

e) analog substituiertes 1,3-Thiaziniumsals: λ_{max}^{Eisessig} 424 nm (lgε = 3.97)f) analog substituiertes 1,3-Thiaziniumsals: λ_{max}^{Eisessig} 457 nm (lgε = 4.26)Literatur¹ R.R.Schmidt, *Synthesis* 1972, 333² E.Bulka in D.L.Klayman u. W.H.H.Günther: *Organic selenium compounds: Their chemistry and biology*; John Wiley and Sons Inc.; New York, London, Sidney, Toronto, 1973, p. 459-496³ H.Hartmann, *Tetrahedron Letters* [London] 38, 3977 (1972)⁴ J.Liebscher und H.Hartmann, *Z.Chem. im Druck*⁵ A.Holý, J.Krupička und Z.Arnold, *Collect.czechoslov.chem.Commun.* 30, 4127 (1965)⁶ J.Liebscher und H.Hartmann, *Collect.czechoslov.chem.Commun.* im Druck