

sie mit Natriumbicarbonat-Lösung behandelt, von den Beimengungen mit Äther wegextrahiert, mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne eingedampft. Der trockne Rückstand wurde mit absol. Äther ausgezogen und der Äther abdestilliert; der Rückstand betrug 0.78 g.

0.14795 g Subst.: 0.30135 g CO₂, 0.0958 g H₂O.

C₈H₁₂O₄ (172.1). Ber. C 55.78, H 7.03.

Gef. „ 55.54, „ 7.25.

Chlormethyl-*d*-homopilopyl-keton: *d*-Homo-pilopsäure wurde in ihr Chlorid, dann über das Diazomethyl-*d*-homopilopyl-keton, genau ebenso, wie es in unserer Abhandlung über die Pilocarpin-Synthese beschrieben ist, in Chlormethyl-*d*-homopilopyl-keton (VI) übergeführt. Das so erhaltene Keton (Schmp. 88.5—89.2°) erwies sich als völlig identisch mit dem aus natürlicher *d*-Homo-pilopsäure dargestellten; eine Mischprobe gab keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

Die Bestimmungen der optischen Drehungswerte der hier beschriebenen Verbindungen sollen später, gleichzeitig mit denen, die sich auf die Zwischenprodukte der *l*-Pilocarpin-Synthese beziehen, veröffentlicht werden.

Zum Schluß benutzen wir die Gelegenheit, Hrn. Prof. A. E. Tschitschibabin, Mitglied der Akademie, der uns die Anregung zu unseren Arbeiten auf diesem Gebiete gegeben hat, auch hier unsern Dank auszusprechen.

Moskau, 1. März 1935.

169. J. J. Postowsky und B. P. Lugowkin: Neue Fälle der Oxydation von organischen Substanzen mit Selendioxyd.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Ural-Filiale d. Akad. d. Wissenschaften U. d. S. S. R.]
(Eingegangen am 12. April 1935.)

Seit Riley und Mitarbeiter¹⁾ im Jahre 1932 die Beobachtung gemacht haben, daß Selendioxyd ein spezifisches Reagens zur Oxydation der Gruppe .CH₂.CO. zu .CO.CO. darstellt, ist die neue Oxydationsmethode bei Körpern der verschiedensten Klassen wiederholt mit Erfolg angewandt worden²⁾. Wir haben die Brauchbarkeit der Methode in einigen

¹⁾ H. I. Riley, I. F. Morley u. N. A. Friend, Journ. chem. Soc. London **1932**, 1875—1883.

²⁾ vergl. Literatur bei R. Müller, B. **66**, 1668 [1933]; ferner: H. Stamm u. K. Gassrau, B. **66**, 1558 [1933]; M. Henze, B. **67**, 750 [1934]; Y. Asahina u. M. Ishide, B. **67**, 1432 [1934]; J. W. Cook, Journ. chem. Soc. London **1932**, 1478; H. L. Riley u. N. A. C. Friend, ebenda **1932**, 2342; R. K. Callow u. O. Rosenheim, ebenda **1933**, 387; W. C. Evans, J. M. Ridgion, u. J. L. Simonsen, ebenda **1934**, 137; S. Astin u. H. L. Riley, ebenda **1934**, 844; K. A. Armstrong u. R. Robinson, ebenda **1934**, 1650; A. R. Gray u. R. C. Fuson, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 739 [1934]; E. Borgwart u. E. Schwenk, ebenda **56**, 1185 [1934]; H. Fisher, ebenda **56**, 2056 [1934]; R. C. Fuson, J. F. Matuszeski u. A. R. Gray, ebenda **56**, 2100 [1934]; G. Dupont, J. Allard u. R. Dulou, Bull. Soc. chim. France [4] **53**, 599; G. Dupont, W. Zacharewitsch u. R. Dulou, Compt. rend. Acad. Sciences **189**, 1699 [1934]; G. Dupont u. W. Zacharewitsch, ebenda **200**, 759 [1935]; E. Uriou, ebenda **199**, 363 [1934]; I. Tabuteau, ebenda **200**, 244 [1935]; J. Allard, Bull. Inst. Pin [2] **1934**, 127 (C. **1934**, II 2525); S. N. Chakravati u. M. Swaminathau, Current Science **2**, 472 (C. **1934**, II 1295); L. Monti, C. **1934**, I 3857; I.-G. Farbenindustrie, Dtsch. Reichs-Pat. 347 743 [1931]; Französ. Pat. 729 191 (C. **1933**, II 783); H. J. Backer u. I. Strating, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53**, 1113 [1934].

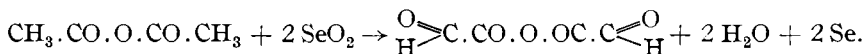
neuen Fällen geprüft, wobei wir uns zunächst die Aufgabe stellten, das Verfahren auf eine Reihe von aromatischen Körpern mit ungesättigten Gruppen oder „beweglichen“ Wasserstoffatomen zu übertragen.

Hierbei stellte sich heraus, daß Verbindungen wie Stilben und Tolan bei Temperaturen von 235° bzw. 280° mit Ausbeuten von 17% bzw. 35% zu Benzil oxydiert werden: $C_6H_5.C:C.C_6H_5 + SeO_2 \rightarrow C_6H_5.CO.CO.C_6H_5 + Se$. Die Reaktion bei Tolan ist dadurch interessant, daß sie an einer 3-fachen Bindung vor sich geht, an deren Kohlenstoffen keine oxydierbaren Wasserstoffe stehen; sie besteht offenbar darin, daß der Sauerstoff sich direkt an die 3-fache Bindung anlagert. Diese Reaktion erklärt den Mechanismus der Oxydation mit Selendioxyd an den mehrfachen Bindungen auch für einfachere Fälle, wie Acetylen³⁾. Die erste Oxydations-Stufe dürfte auch hier nicht die Bildung von hydroxyl-haltigen Körpern sein, sondern es entstehen Sauerstoff-Anlagerungsprodukte.

Außer den Reaktionen an Verbindungen mit mehrfachen Bindungen, war es interessant, das Verhalten von Selendioxyd gegenüber Körpern zu untersuchen, die dank der radikal-artigen Struktur, wie z. B. das Anthracen⁴⁾, besonders reaktionsfähige Stellen haben. Erwärmt man nun das Anthracen mit Selendioxyd, so wird es mit guter Ausbeute (bis 76%) zu Anthrachinon oxydiert. Während des Versuches sublimiert aus der Reaktionsschmelze das Anthrachinon heraus. Die Oxydation geht derartig glatt vor sich, daß diese trockne Oxydationsmethode als ein guter Demonstrations-Versuch zur Darstellung von Anthrachinon dienen kann. Diese Oxydation des Anthracens gewinnt auch dadurch an Interesse, daß das Phenanthren, das Isomere des Anthracens und sein Begleiter im Roh-anthracen, sogar bei Temperaturen von 280°, nur zum geringen Teil (bis 3%) zu dem entsprechenden Chinon oxydiert wird.

Vergleicht man die Oxydation des Phenanthrens mit der des Stilbens, die sich verhältnismäßig gut ausführen läßt, so sieht man, wie durch den Eintritt in einen Ring die Doppelbindung (9—10) stabilisiert wird. Eine ähnliche Art von Stabilisation gegenüber Selendioxyd ist bei der Methylengruppe zu beobachten beim Übergang des Diphenyl-methans in Fluoren: Während das Diphenyl-methan durch Selendioxyd mit einer Ausbeute von 87% zu Benzophenon oxydiert wird, läßt sich Fluoren unter gleichen Bedingungen nur zu 5% in Fluorenon überführen.

Die spezifische Wirkung des Selendioxyds läßt sich daran zeigen, daß nicht alle Körper, die eine enolisierbare Gruppe $.CH_2.CO.$ enthalten, oxydiert werden, z. B. läßt sich Essigester, obwohl er in Enolform sicherlich an verschiedenen Reaktionen teilnimmt, bei Siedetemperatur nicht zu Glyoxylsäure-ester oxydieren. Bemerkenswert ist, daß sich jedoch die Methylgruppe eines anderen Essigsäure-Derivates ganz gut oxydieren läßt, so kann Essigsäure-anhydrid mit einer Ausbeute von 17% in Glyoxylsäure übergeführt werden:



(Das entstandene Wasser verseift das Anhydrid zur Säure.)

³⁾ H. L. Riley u. N. A. C. Friend, Journ. chem. Soc. London 1932, 2344.

⁴⁾ E. Clar, B. 64, 1676 [1931].

Essigsäure-anhydrid (bekannt als ein beständiges Lösungsmittel bei Oxydations-Reaktionen) ist auch zur Verdünnung bei Oxydationen mit Selendioxyd benutzt worden, z. B. bei der Oxydation von Campher⁵⁾, wobei die Autoren die Oxydation des Lösungsmittels übersehen haben.

Wir haben hier, unseres Wissens, den ersten Fall einer Oxydation der Methylgruppe des Essigsäure-anhydrids zu einer Aldehydgruppe. Es ist aber bekannt, daß mit Bleitetraacetat Essigsäure-anhydrid zu dem Diacetat des Glykolsäure-anhydrids oxydiert wird⁶⁾, d. h. die Methylgruppen des Essigsäure-anhydrids werden zu Carbinolgruppen oxydiert. Überhaupt läßt sich eine gewisse Parallele in der Oxydationswirkung des Bleitetraacetates und des Selendioxyds ziehen: Es werden in beiden Fällen Körper mit „beweglichen“ Wasserstoffen oxydiert (z. B. Malonester, Acetessigester, Aceton usw.). Bleitetraacetat liefert dabei Acetyl-derivate der Carbinole, Selendioxyd Carbonyl-Derivate. Jedoch nicht in allen Fällen läßt sich eine Oxydations-Reaktion nach Belieben durch Anwendung von Bleitetraacetat oder Selendioxyd abtufen: so wird Toluol durch Bleitetraacetat in das Acetat des Benzylalkohols übergeführt (l. c.), während Selendioxyd das Toluol, wie wir feststellten, auch bei Temperaturen, die über dem Siedepunkt des Toluols liegen, z. B. 270—280°, überhaupt nicht angreift⁷⁾.

Beschreibung der Versuche.

Oxydation von Stilben.

1 g Stilben wurde mit 1.5 g Selendioxyd im Reagensglas im Wood-Bade 20 Min. erwärmt. Die Reaktion begann bei 235°. Das Produkt, zuerst mit Alkohol aus der Schmelze extrahiert, dann umkrystallisiert, hatte den Schmp. 94—95°. Ausbeute 0.2 g (17%). Die Mischprobe mit Benzil ergab keine Depression. Das Chinoxalin-Derivat hatte auch in der Mischprobe den Schmp. 124—125°.

Oxydation von Tolan.

0.15 g Tolan wurden mit 0.15 g Selendioxyd, wie beim Versuch mit Stilben, behandelt. Versuchs-Temperatur 280°. Das Reaktionsprodukt wurde in Alkohol aufgenommen und vom Selen getrennt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol hatte es, wie Benzil, den Schmp. 94—95°. Ausbeute 0.06 g (35%).

Es wurde auch versucht, das Phenyl-acetylen zu Phenyl-glyoxal zu oxydieren, jedoch wird es selbst bei der Siedetemperatur, ebensowenig wie nach R. Truchet⁸⁾ in alkohol. Lösung, angegriffen; erwärmt man ohne Lösungsmittel, so wird das Phenyl-acetylen zu Benzoesäure oxydiert.

⁵⁾ I. Allard, C. **1934**, II 2525; W. C. Evans, I. M. Ridgion u. I. L. Simonsen, Journ. chem. Soc. London **1934**, 137; Y. Asahina u. M. Ishidate, B. **67**, 1432 [1934].

⁶⁾ O. Dimroth u. R. Schweizer, B. **56**, 1375 [1923].

⁷⁾ Die Oxydation von Toluol mit Selendioxyd zu Benzaldehyd hätte praktische Bedeutung, da der hierbei entstehende Aldehyd nicht weiter oxydiert werden würde. Denn wir konnten uns überzeugen, daß Benzaldehyd, über Selendioxyd geleitet, auch bei der Temperatur von 250° nicht zur Säure oxydiert wird. Vergl. auch die Oxydation von Benzylalkohol mit Selendioxyd: S. Astin, A. C. C. Newman u. H. L. Riley, Journ. chem. Soc. London **1933**, 393.

⁸⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **196**, 706 [1933].

Wie zu erwarten war, läßt sich Tetraphenyl-äthylen nicht oxydieren (Versuchs-Temperatur 220—230°). Besser reagiert bei 260° das sonst gegen Oxydationsmittel äußerst stabile Hexaphenyl-butin⁹⁾. Jedoch scheidet sich bei der Reaktion kein Selen ab, es findet also keine einfache Oxydation statt.

Oxydation des Anthracens und Phenanthrens.

Eine fein verriebene Mischung von 3.2 g Anthracen und 4 g Selendioxyd wird in einem geräumigen Gefäß erwärmt. Bei 165—170° (im Bade) findet eine stürmische Reaktion statt, wobei das entstehende Anthrachinon wegsublimiert und sich an den kalten Kolbenwänden absetzt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wird es von den Selen-Beimengungen befreit. Schmp. 286°; die Mischprobe ergab keine Depression. Ausbeute 2.8 g (76%).

Bei der Oxydation von 3 g Phenanthren begann die Reaktion erst bei 250° bemerkbar zu werden. Nach ihrer Beendigung wurde das Phenanthren wegsublimiert; der zurückbleibende braune, amorphe Körper stellte ein Gemisch von Phenanthrenchinon mit einem selen-organischen Körper und Selen dar. Die Trennung geschah durch Auflösen zuerst in Toluol, dann in Eisessig, worin der Selen-Körper nicht löslich ist. Man erhielt dabei das Phenanthrenchinon in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 206—208°; in der Mischprobe keine Depression. Ausbeute 0.1 g (3%). Das Chinoxalin-Derivat hatte den Schmp. 216—217° und gab mit einem Vergleichs-Präparat keine Depression.

Oxydation von Diphenyl-methan und Fluoren.

2 g Diphenyl-methan und 1.6 g Selendioxyd wurden 30 Min. auf 200—210° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit Äther aufgenommen und vom Selen abfiltriert. Nach Verjagen des Äthers wurde der ölige Rückstand in das Oxim übergeführt: 2 g (87%)¹⁰⁾, Schmp. 139—140°; Mischprobe mit Benzophenon-oxim keine Depression.

0.8 g Fluoren ergaben bei denselben Versuchs-Bedingungen eine Schmelze, aus der durch Alkohol-Extraktion ein wenig eines selen-organischen Körpers und Fluorenon erhalten wurden. Die alkohol. Lösung des Gemisches wurde mit Hydroxylamin-Chlorhydrat behandelt und so das Oxim des Fluorenon abgeschieden: Schmp. 172°, Mischprobe 172°. Ausbeute 0.06 g (5% Fluorenon).

Oxydation des Essigsäure-anhydrids.

Zu 100 g frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid gibt man 50 g pulverförmiges Selendioxyd hinzu und hält 1 Stde. im Sieden. Während der Reaktion scheidet sich allmählich schwarzes Selen ab. Nach dem Erkalten wird vom Selen abfiltriert und das Filtrat bis 150° abdestilliert. Zuerst geht Essigsäure über, welche sich durch Hydrolyse des Anhydrids mit dem Reaktionswasser bildet, dann folgt unverändertes Anhydrid. Als Rückstand bleibt Glyoxylsäure als dicker, bräunlicher Sirup (24 g) zurück, verunreinigt durch fein verteiltes, rötliches Selen.

⁹⁾ H. Wieland u. H. Kloss, A. **470**, 211 [1929].

¹⁰⁾ H. Fisher, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 2056 [1934], gibt bei der Oxydation von Diphenyl-methan zu Benzophenon mit Selendioxyd in alkoholischer Lösung eine Ausbeute von 47% an.

Die wäßrigen Lösungen der Säure geben die für die Glyoxylsäure beschriebenen Farbenreaktionen: mit einer 1-proz. Lösung von Pyrogallol entsteht auf Zusatz von 1 Tropfen konz. Schwefelsäure bei schwachem Erwärmen eine tiefblaue Färbung¹¹⁾, mit Indol in Schwefelsäure-Lösung eine rote Färbung¹²⁾, mit Tryptophan in Schwefelsäure-Lösung eine blau-violette Färbung (Hopkins-Cole-Reaktion).

Zur Identifizierung der Glyoxylsäure wurde zu 5 g des mit Wasser verdünnten Sirups eine wäßrige Lösung von 3 g Amino-guanidin-Acetat hinzugegeben, kurz auf 50° erwärmt, dann stehen gelassen. Es fallen bald büschelige Nadeln von Amino-guanidin-Glyoxylsäure¹³⁾ (2.1 g) aus; Schmp., je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, bei 158—162°, unter spontaner Zersetzung¹⁴⁾. Ausbeuten an Glyoxylsäure, aus der Menge des Amino-guanidin-Körpers berechnet, 17—19%¹⁴⁾.

0.1280 g Sbst.: 0.1168 g CO₂, 0.0645 g H₂O. — 0.1195 g Sbst.: 39.6 ccm N (18°, 737 mm).

C₃H₆O₃N₄ + H₂O. Ber. C 24.32, H 5.40, N 37.83.

Gef. „ 24.19, „ 5.47, „ 37.70.

170. Fr. Hein und Fr. Wagner:

Darstellung des 2.4.6-Triamino-toluols und verwandter Amine durch katalytische Hydrierung.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 30. März 1935.)

Im Verlauf von Arbeiten, die das komplex-chemische Studium höherer aromatischer Poly-amine zum Gegenstand hatten, sahen wir uns genötigt, eine brauchbare Methode für die Bereitung und Handhabung derartiger Amine auszuarbeiten, die nicht wie die Phenylendiamine im Handel zu haben waren. Wir beschäftigten uns in erster Linie mit dem 2.4.6-Triamino-toluol, das aus dem reichlich verfügbaren Trinitro-toluol nach den vorhandenen Angaben ursprünglich recht bequem zugänglich erschien¹⁾.

Die Ausbeuten, die die beschriebenen Methoden — Reduktion mit Zinn bzw. Eisen und Salzsäure oder mit Natriumsulphhydrat — lieferten, waren aber nach unseren Befunden laboratoriums-mäßig nicht gut, da entweder durch hydrolytische Spaltung bzw. bei der Isolierung infolge der großen Luft-Empfindlichkeit erhebliche Verluste auftraten. Außerdem hatte man sich meist mit dem stabilen Chlorhydrat begnügt, während wir die Base selbst benötigten. Die diesbezüglichen Angaben ließen erkennen, daß die freie Base bis dahin höchstens in unreiner Form erhalten worden war.

¹¹⁾ W. R. Fearon, C. 1921, II 6. ¹²⁾ Beilstein, IV. Aufl., III, 596.

¹³⁾ O. Doebner u. S. Gärtner, A. 315, 7 [1901].

¹⁴⁾ Erhitzt man rasch am Metallblock, so kann man den Schmp. bis auf 170° bringen. Da der Körper beim Erwärmen schon über 100° sich langsam zu zersetzen beginnt, läßt er sich nicht entwässern. Die Schmp. sind nicht charakteristisch, vergl. J. Thiele u. E. Dralle, A. 302, 280 [1898].

¹⁾ H. Weidel, Monatsh. Chem. 19, 224; Elias Bielouss, C. 1921, IV 1052; Brand, Journ. prakt. Chem. [2] 74, 466; Will u. Kopetschni, B. 45, 1136 [1912].