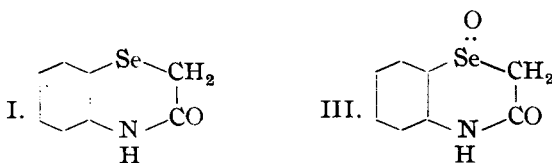


423. Otto Behaghel und Wilhelm Müller: Über die Spaltung von Keto-sulfid-carbonsäuren (II. Mittel.¹⁾); zugleich VI. Mittel. zur Kenntnis von Aryl-selen-halogeniden.)

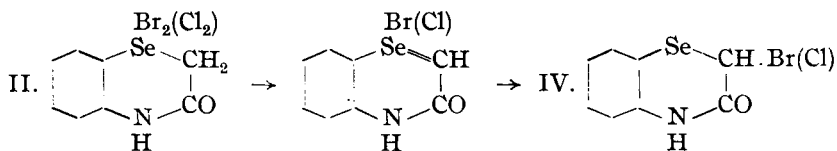
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Gießen.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1935.)

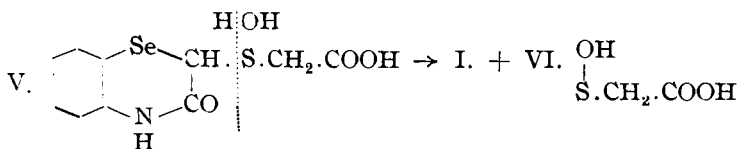
Im Verlauf der Arbeiten über die Spaltung von Keto-sulfid-carbonsäuren haben wir auch das 3-Keto-2.3-dihydro-benzo-1.4-selenazin (I) als Vertreter einer heterocyclischen Ketoverbindung mit zwei Heteroatomen in den Bereich unserer Untersuchungen einbezogen. Das zur Umsetzung mit Thio-glykolsäure benötigte 2-Brom-Derivat des Keto-dihydro-selenazins sollte auf eine analoge Weise hergestellt werden, wie sie K. Zahn²⁾ für die entsprechende Schwefelverbindung angegeben hat. Bei der Einwirkung von Brom oder Chlor auf das Keto-dihydro-selenazin erhält man aber im Gegensatz zu der Mitteilung Zahns über die Halogenierung des Keto-dihydro-thiazins zunächst Halogen-Additionsprodukte der Zusammensetzung (II). Daß das Halogen an das Selen angelagert worden ist und daß tatsächlich solche Verbindungen entstanden sind, ergibt ihre Umsetzung mit Wasser,



bei der das entsprechende Selenoxyd (III) gebildet wird. Bei längerem Liegen, schnell aber beim Kochen in Toluol oder auch in Eisessig, gehen die Dihalogenide unter Halogenwasserstoff-Abspaltung in das 2-Brom- (bzw. -Chlor-) 3-keto-2.3-dihydro-benzo-1.4-selenazin (IV) über, indem das Halogen vom Selen an das benachbarte C-Atom wandert:



Das 2-Brom- (bzw. -Chlor-) keto-dihydro-selenazin läßt sich mit Thio-glykolsäure in die betreffende Keto-sulfid-carbonsäure (V) überführen, die durch Alkalilauge in folgendem Sinne gespalten wird:



¹⁾ I. Mittel.: O. Behaghel u. E. Schneider, B. **68**, 1588 [1935].

²⁾ B. **56**, 578 [1923].

d. h. es wird das Keto-selenazin I gebildet, und außerdem entstehen die Hydrolysenprodukte der unbeständigen Sulfen-essigsäure (VI), nämlich Schwefelwasserstoff und Glyoxylsäure, bzw. Glykolsäure und Oxalsäure. Damit ist neben einem weiteren Beispiel für die Gültigkeit des von uns früher gezeigten Mechanismus der Alkali-Spaltung von Keto-sulfid-carbonsäuren zugleich der Nachweis für die Stellung des Halogens im Brom-keto-dihydro-selenazin gegeben.

Beschreibung der Versuche.

3-Keto-2.3-dihydro-benzo-1.4-selenazin (I).

Es wird erhalten durch Reduktion von [*o*-Nitro-phenyl]-[selenoglykolsäure]³⁾, die aus *o*-Nitro-[seleno-phenol] und Chlor-essigsäure entsteht. Das Keto-dihydro-selenazin kann auch in einem Arbeitsgang dargestellt werden, indem man *o*-Nitrophenyl-selencyanid oder *o, o'*-Dinitro-diphenyl-diselenid in siedender 2-*n*. NaOH mit Natriumsulfid solange reduziert, bis die anfänglich tief gefärbte Lösung nur noch schwach gelb gefärbt ist, und dann mit etwas mehr als der berechneten Menge Chlor-essigsäure versetzt. Nach einigem Kochen wird mit Salzsäure sauer gemacht, nochmals aufgekocht und heiß filtriert. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser weiße Nadeln vom Schmp. 182°.

1.1-Dibrom-3-keto-2.3-dihydro-benzo-1.4-selenazin (II).

Das Keto-dihydro-selenazin wird in Chloroform gelöst und mit der berechneten Menge Brom versetzt, wobei sich die Lösung meistens etwas erwärmt, so daß am besten gekühlt wird. Das gelbbraune Dibromid beginnt sich sofort abzuscheiden, es wird abfiltriert und mit Chloroform gewaschen. Schmp. 211°.

0.0371 g Sbst.: 0.0355 g CO₂, 0.0072 g H₂O. — 0.0486 g Sbst.: 0.0466 g CO₂, 0.0099 g H₂O.

C₈H₇ONBr₂Se. Ber. C 25.81, H 1.90.
Gef. „ 26.09, 26.15, „ 2.17, 2.28.

2-Brom-3-keto-2.3-dihydro-benzo-1.4-selenazin (IV).

Das Dibromid des Keto-dihydro-selenazins wird in Toluol gekocht, wobei sich Bromwasserstoff entwickelt und die Lösung entfärbt wird. Das Monobromderivat scheidet sich in weißen Krystallen ab, die aus Essigester umgelöst werden, Schmp. 213—214°.

0.0355 g Sbst.: 0.0430 g CO₂, 0.0080 g H₂O. — 0.0455 g Sbst.: 0.0553 g CO₂, 0.0090 g H₂O.

C₈H₆ONBrSe. Ber. C 32.99, H 2.06.
Gef. „ 33.03, 33.09, „ 2.52, 2.21.

1.1-Dichlor-3-keto-2.3-dihydro-benzo-1.4-selenazin (II).

Es wird durch Einleiten von Chlor in die gekühlte Lösung des Keto-dihydro-selenazins in Chloroform als gelbbrauner Niederschlag abgeschieden. Es wird abfiltriert und mit Chloroform gewaschen, Schmp. 222°.

³⁾ O. Behaghel u. M. Rollmann, Journ. prakt. Chem. [2] 123, 341 [1929].

0.0559 g Sbst.: 0.0700 g CO₂, 0.0138 g H₂O.

C₈H₇ONCl₂Se. Ber. C 33.92, H 2.47.
Gef. ,, 34.15, ,, 2.76.

2-Chlor-3-keto-2.3-dihydro-benzo-1.4-selenazin (IV).

Dargestellt in der gleichen Weise wie das Monobromid. Schmp. 227 bis 228°.

0.0337 g Sbst.: 0.0483 g CO₂, 0.0079 g H₂O.

C₈H₆ONClSe. Ber. C 38.94, H 2.43.
Gef. ,, 39.09, ,, 2.62.

Umsetzung des 1.1-Dibrom-(bzw. -Dichlor-)3-keto-2.3-dihydro-benzo-1.4-selenazins mit Wasser.

Beim Kochen des Dibromids (bzw. Dichlorids) II des Keto-dihydro-selenazins mit Wasser erhält man eine klare Lösung, aus der sich das Selenoxyd (III) in gelblichen Krystallen abscheidet. Schmp. 160° (unscharf).

0.0374 g Sbst.: 0.0579 g CO₂, 0.0116 g H₂O.

C₈H₇O₂NSe. Ber. C 42.13, H 3.05.
Gef. ,, 42.22, ,, 3.47.

Umsetzung des 2-Brom-3-keto-2.3-dihydro-benzo-2.4-selenazins (IV) mit Thio-glykolsäure.

Das sehr gut pulverisierte Monobromid wird mit einer wäßrigen Lösung von mehr als der berechneten Menge Thio-glykolsäure, die mit Soda soweit neutralisiert worden ist, daß sie gerade noch sauer reagiert, etwa 1 Stde. gekocht. Vom ungelöst Gebliebenen wird abfiltriert und das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert. Nach dem Erkalten scheidet sich ein gelblicher Niederschlag aus; Schmp. 209—210°.

0.0574 g Sbst.: 0.0450 g BaSO₄.

C₁₀H₉O₃NSSe. Ber. S 10.61. Gef. S 10.76.

Kocht man dieses Thio-glykolsäure-Derivat (V) mit Alkalilauge, so entsteht beim Ansäuern Schwefelwasserstoff, das Keto-selenazin scheidet sich ab, und Oxalsäure kann nachgewiesen werden.