

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

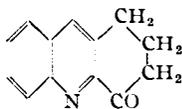
73. Jahrg. Nr. 8. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 839—933 — 7. August

134. Walther Borsche und Helmut Hartmann: Oxydationen mit Selendioxyd.

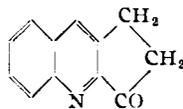
[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 4. Juli 1940.)

Borsche und Manteuffel haben vor einiger Zeit Arylhydrazone des 4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-acridins (I) und des 1-Oxo-5.6-benzo-7-aza-hydrindens (II) beschrieben, die sie durch Kuppelung von Tetrahydro-acridyl-4-glyoxylsäureester und 5.6-Benzo-7-aza-hydrindyl-1-glyoxylsäureester mit aromatischen Diazoverbindungen erhalten hatten¹⁾.



I.



II.

Die Ketone selbst waren bisher noch nicht bekannt. Wir haben deshalb versucht, sie durch Oxydation von Tetrahydro-acridin und 5.6-Benzo-7-aza-hydrinden mit Selendioxyd zu gewinnen, das schon wiederholt mit Erfolg zur Oxydation von aktiviertem Methyl an heterocyclischen Kernen benutzt worden ist (Oxydation von α -Picolin zu Pyridin-aldehyd-(2) und Picolinsäure, von Chinaldin zu Chinolin-aldehyd-(2) und Chinaldinsäure²⁾; Oxydation von 2-Methyl-chinoxalin zu Chinoxalin-aldehyd-(2) und Chinoxalin-carbonsäure-(2), von 2-Methyl-benzthiazol zu Benzthiazol-aldehyd-(2)³⁾). Nach einigen Vorversuchen, bei denen sich Essigester als für unsern Zweck am besten geeignetes Lösungsmittel erwiesen hatte⁴⁾, ist es uns in der Tat gelungen, das gesteckte Ziel zu erreichen. Allerdings war die Ausbeute an Oxo-tetrahydro-acridin bisher so gering, daß wir es nur als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon aus dem Reaktionsgemisch abscheiden konnten. In der Hauptsache hatte das Selendioxyd dehydrierend gewirkt, was unseres Wissens bisher noch nicht beobachtet ist, und einen Teil des Ausgangsmaterials in Acridin verwandelt. Das gleiche beobachteten wir bei einem Ansatz mit 2-Methyl-tetrahydro-acridin. Dagegen entstand aus Benzo-aza-hydrinden,

¹⁾ A. 534, 56 [1938].

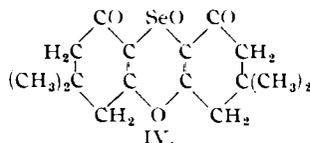
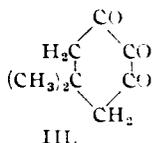
²⁾ M. Henze, B. 67, 750 [1934].

³⁾ W. Borsche u. W. Doeller, A. 537, 54, 61 [1938].

⁴⁾ Auch die Oxydation von Picolin mit SeO_2 ist in Essigester bequemer durchzuführen als unter den von Henze angewandten Bedingungen.

soweit es überhaupt reagierte, ausschließlich Benzo-aza-hydrindon (II). Die Dehydrierung der Tetrahydro-acridine durch Selendioxyd ist also augenscheinlich eine Folge der engen Beziehungen, die die Cyclohexanderivate mit den durch größere Stabilität ausgezeichneten Benzolderivaten verknüpfen. Ähnliches ist auch bei Dehydrierungsversuchen mit metallischen Katalysatoren beobachtet und z. B. von Zelinski zum Nachweis von Cyclohexanringen in alicyclischen Verbindungen zweifelhafter Konstitution benutzt worden.

In losem Zusammenhang mit diesen Versuchen haben wir noch einige Versuche über das Verhalten von Dimethyl-dihydro-resorcin und von β -Naphthol gegen Selendioxyd angestellt, über deren Ergebnis folgendes zu berichten ist: Dimethyl-dihydro-resorcin gibt mit Selendioxyd in siedendem Essigester kein 1.1-Dimethyl-3.4.5-trioxo-cyclohexan (III), sondern einen Stoff $C_{16}H_{20}O_4Se$, den vor uns schon Stamm und Goßrau aus den gleichen Ausgangsmaterialien unter etwas anderen Bedingungen erhalten und als „Anhydro-dimethon-selenoxyd“ (IV) charakterisiert haben⁵⁾.



Ebensowenig ist es uns gelungen, β -Naphthol mit Selendioxyd zu β -Naphthochinon zu oxydieren. Es vereinigt sich damit auch nicht, was uns nicht ausgeschlossen schien, zu einem „Anhydro-dinaphthol-selenoxyd“ $C_{20}H_{12}O_2S$. Das Hauptprodukt der Reaktion hat vielmehr die der Formel $C_{20}H_{14}O_2Se$ entsprechende Zusammensetzung und die Eigenschaften eines Dioxydinaphthyl-selenids ($HO \cdot C_{10}H_8)_2Se$ (V). Letzteres ist bereits von Michaelis und Kunckell aus einer ätherischen Lösung von β -Naphthol durch Zugabe von Selenylchlorid gewonnen, aber nur so flüchtig beschrieben worden, daß sich aus ihren Angaben keine sicheren Schlüsse auf die Identität beider Präparate ziehen lassen⁶⁾. Es bleibt auch noch zu ermitteln, weshalb im einen wie im andern Fall Dioxy-dinaphthyl-selenid statt des zu erwartenden Dioxy-dinaphthyl-selenoxyds entsteht.

Beschreibung der Versuche.

2-Methyl-pyridin und Selendioxyd.

Wir kochten 4.65 g α -Picolin (0.05 Mol) in 50 ccm Essigester 4 Stdn. mit 5.5 g SeO_2 , filtrierten danach vom ausgeschiedenen Selen ab und destillierten das Filtrat fraktioniert. Dabei gingen nach dem Essigester etwa 4 g Picolin und um 180° einige Tropfen Pyridin-aldehyd-(2) über. Der Destillationsrückstand erstarrte krystallin und erwies sich nach der Reinigung durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften als Picolinsäure.

Der Pyridin-aldehyd-(2) wurde durch sein Phenylhydrazon (aus 50-proz. Alkohol hellgelbe Blättchen vom Schmp. 178 — 179° ; $C_{12}H_{11}N_3$:

⁵⁾ B. **66**, 1558 [1933].

⁶⁾ B. **30**, 2825 [1898].

Ber. N 21.3, gef. N 21.2)⁷⁾ und durch sein bisher noch unbekanntes 2,4-Dinitro-phenylhydrazon charakterisiert, das aus Alkohol in gelben, bei 239—240° schmelzenden Nadelchen herauskam.

3.820 mg Sbst.: 6.990 mg CO₂, 1.110 mg H₂O. — 21.2 mg Sbst.: 4.46 ccm N (20°, 756 mm).

C₁₂H₉O₄N₅. Ber. C 50.17, H 3.14, N 24.38. Gef. C 49.91, H 3.25, N 24.38.

1.2.3.4-Tetrahydro-acridin und Selendioxyd.

3.6 g Tetrahydro-acridin (0.02 Mol) in 40 ccm Essigester wurden durch 2-stdg. Kochen mit 2.5 g Selendioxyd oxydiert. Das Filtrat vom Selenschlamm wurde zusammen mit dem Chloroformauszug des letzteren eingedampft und der dunkelbraune harzige Rückstand bei 0.6 mm destilliert. Dabei ging ein bräunlichgrünes Öl über, das in Methanol mit Dinitrophenylhydrazin-Lösung eine kleine Menge des 4-Oxo-tetrahydro-acridin-dinitrophenylhydrazon-chlorhydrats in dunkelgelben Nadeln lieferte (aus Eisessig Nadeln, die sich von 255° ab zersetzten; Beilsteinprobe positiv; C₁₉H₁₆O₄N₅Cl: Ber. N 16.92, gef. N 16.93). Durch Lösen in Pyridin erhielten wir daraus das Dinitrophenylhydrazon selbst in orangefarbenen Krystallen vom Schmp. 273—274° (unter Zers.).

17.6 mg Sbst.: 2.82 ccm N (23°, 755 mm).

C₁₉H₁₅O₄N. Ber. N 18.57. Gef. N 18.36.

Bei einem weiteren Ansatz wurde das Reaktionsprodukt nach dem Abdestillieren des Essigesters in Methanol gelöst und mit Pikrinsäure gefällt. Dem Niederschlag, einem Gemisch von Acridinpikrat und Tetrahydro-acridinpikrat, ließ sich letzteres durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol entziehen. Die aus dem schwerlöslichen Rückstand zurückgewonnene Base bildete nach dem Übertreiben im Vakuum ein farbloses Öl, das beim Impfen mit einem Acridinkryställchen erstarrte und durch Umlösen aus Petroläther endgültig gereinigt wurde.

2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin und Selendioxyd.

Wie vorher wurden zwei Ansätze mit je 4 g 2-Methyl-tetrahydro-acridin⁸⁾ durchgeführt. Der eine diente zur Gewinnung des 2-Methyl-4-oxo-tetrahydro-acridin-dinitrophenyl-hydrazons, das aus Pyridin in rotbraunen, bei 257—258° sich zersetzenden Nadelchen kristallisierte.

17.7 mg Sbst.: 2.68 ccm N (19°, 754 mm).

C₂₀H₁₇O₄N₅. Ber. N 17.90. Gef. N 17.56.

Der andere Ansatz wurde auf 2-Methyl-acridin verarbeitet. Dazu wurde das Rohpikrat aus dem destillierten Reaktionsprodukt (4.3 g), das bereits oberhalb 200° schmolz (Schmelzpunkt des Methyl-tetrahydro-acridinpikrats 194—195°!) mit Amylalkohol ausgekocht. Dabei blieb ein orangefarbenes Pulver vom Schmp. 221° zurück. Die Base daraus schmolz roh gegen

⁷⁾ Zuerst beschrieben von Lénart, B. 47, 808 [1914].

⁸⁾ Aus 1-Methyl-4-oxo-cyclohexan und Isatin (Borsche u. Rottsieper, A. 377, 119 [1910]).

130°, nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 134° wie das auf anderem Wege gewonnene 2-Methyl-acridin.

3.735 mg Sbst.: 11.89 mg CO₂, 1.91 mg H₂O. — 21.7 mg Sbst.: 1.38 ccm N (21°, 754 mm).

C₁₄H₁₁N. Ber. C 87.01, H 5.74, N 7.25. Gef. C 86.82, H 5.72, N 7.33.

5.6-Benzo-7-aza-hydrinden und Selendioxyd.

1.7 g Benzo-aza-hydrinden (0.01 Mol) gaben unter den üblichen Bedingungen 1.4 g Destillat, das beim Aufbewahren zum Teil erstarrte. (Die Krystalle schmolzen nach dem Umlösen aus Ligroin bei 59—60° und erwiesen sich als unangegriffenes Ausgangsmaterial.) 0.7 g davon gaben 0.2 g Benzo-aza-hydrindon-dinitrophenyl-hydrazon. Aus Pyridin rote Kryställchen, die sich oberhalb 300° allmählich dunkel färbten und zersetzten.

11.85 mg Sbst.: 1.96 ccm N (23°, 757 mm).

C₁₈H₁₂O₄N₂. Ber. N 19.29. Gef. N 19.00.

1.1-Dimethyl-3.5-dioxo-cyclohexan und Selendioxyd.

Nach 2-stdg. Kochen von 2.8 g Dimedon in 40 ccm Essigester mit 2.5 g SeO₂ hinterblieben beim Eindampfen der filtrierten Lösung 3.5 g eines durch Schmierer verunreinigten krystallinen, gelben Rückstandes, aus dem wir durch Umlösen aus Benzol 1.7 g Anhydro-dimethon-selenoxyd mit den von Stamm und Goßrau angegebenen Eigenschaften gewinnen konnten. Sein Bis-[dinitrophenyl-hydrazon] wurde aus Nitrobenzol durch Methanol in rotbraunen Krystallen vom Schmp. 281—282° gefällt.

22.4 mg Sbst.: 3.08 ccm N (22°, 754 mm).

C₂₈H₂₈O₁₀N₈Se. Ber. N 15.66. Gef. N 15.79.

β-Naphthol und Selendioxyd: Dioxy-dinaphthyl-selenid (V).

Eine Lösung von 7.2 g β-Naphthol in 50 g Essigester wurde 2 Stdn. mit 5.5 g Selendioxyd gekocht. Danach schied sie beim Erkalten einen durch beigemengtes Selen rotbraun gefärbten krystallinen Stoff ab (etwa 5 g; eine weitere kleine Menge davon ließ sich dem Eindampfrückstand der Mutterlauge durch Auskochen mit Methanol entziehen). Er wurde abgesaugt und bildete nach mehrfachem Umlösen aus Xylol farblose Nadelchen vom bleibenden Schmp. 195—196°.

3.715 mg Sbst.: 9.035 mg CO₂, 1.380 mg H₂O. — 239.9 mg Sbst.: 50.8 mg Se.

C₂₀H₁₄O₂Se. Ber. C 65.70, H 3.86, Se 21.68. Gef. C 66.33, H 4.16, Se 21.26.

Der Stoff gab in Methanol mit Eisen III-chlorid eine dunkelgrüne Färbung, löste sich glatt und ohne eine Veränderung zu erleiden in Natronlauge und kuppelte mit Phenyl diazoniumchlorid zum dunkelroten Natriumsalz einer Oxyazoverbindung. Beim Benzoylieren in Pyridin lieferte er ein Dibenzoyl-derivat, das aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmp. 213—214° herauskam.

4.988 mg Sbst.: 13.050 mg CO₂, 1.780 mg H₂O.

C₃₄H₂₂O₄Se. Ber. C 71.16, H 3.87. Gef. C 71.35, H 3.99.