

Phenacetyl-amino-acetophenon (V)

11.6 g Benzoyl-phenacetyl-amino-essigsäurebenzylester (IIIc) werden in 116 ccm Methanol nach Zusatz von 2 g Natriumacetat mit Palladium-Mohr bei Zimmertemperatur unter Wasserstoff geschüttelt. Nach Aufnahme von 600 ccm Wasserstoff innerhalb weniger Minuten verlangsamt sich die Wasserstoff-Aufnahme beträchtlich. Es wird vom Katalysator abfiltriert. Nach Einengen des Filtrates wird der feste Rückstand in 30 ccm Methanol gelöst und nach Filtrieren mit 15 ccm Wasser versetzt. Man erhält 4.5 g V vom Schmp. 102–103°.

C₁₆H₁₆O₂N (253.3) Ber. C 76.01 H 5.97 N 5.53 Gef. C 75.94 H 6.17 N 5.53

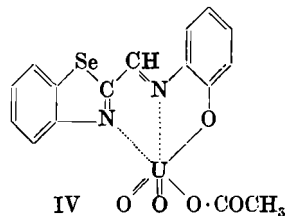
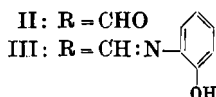
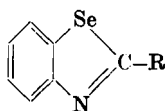
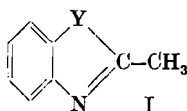
149. Muvaffak Seyhan: Notiz über die Oxydation von Methyl-benz-selenazol mit Selenioxyd

[Aus der Organisch-Chemischen Abteilung der Universität Istanbul]

(Eingegangen am 21. Mai 1953)

Methyl-benz-selenazol liefert bei der Oxydation mit Selenioxyd, neben einer noch nicht identifizierten Verbindung, hauptsächlich Benz-selenazol-aldehyd. Das Azomethin aus ihm mit *o*-Amino-phenol ist ein ausgesprochener Komplexbildner.

Methyl-benzazole der allgemeinen Formel I verhalten sich gegenüber Selenioxyd nicht gleich.



Im Falle von Y = S, d.h. beim Methyl-benzthiazol verläuft die Oxydation in Dioxan-Lösung glatt, wobei in 42-proz. Ausbeute Benzthiazol-aldehyd erhalten wird¹⁾.

Etwas anders ist das Verhalten von Methyl-benzimidazol (I; Y = NH) gegenüber Selenioxyd. Bei niedriger Temperatur, nämlich in Dioxan-Lösung bei Siedetemperatur, bleibt es unverändert²⁾. Dagegen erhält man in *m*-Xylol-Lösung nach 7stdg. Kochen geringe Mengen farbloser Kristalle, die sich aus Alkohol umkristallisieren lassen und bei 304–306° unzersetzt schmelzen. Es ist anzunehmen, daß bei der Oxydation von Methyl-benzimidazol sich zunächst Benzimidazol-aldehyd bildet und dieser sich mit dem noch unveränderten Methyl-benzimidazol zu 1,2-Dibenzimidazolyl-äthylen kondensiert. Für diese Vermutung steht allerdings der Beweis noch aus.

Es sei schließlich noch erwähnt, daß Methyl-benzoxazol (I; Y = O) bei der Behandlung mit Selenioxyd in siedender Dioxan-Lösung eine Ringaufspaltung erfährt, wobei sich *o*-Oxy-acetanilid bildet²⁾.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun die Oxydation von Methyl-benz-selenazol (I; Y = Se) mit Selenioxyd untersucht. Unter ähnlichen Versuchsbedingungen wie bei Methyl-benzthiazol, aber bei höherer Temperatur erhält man aus Methyl-benz-selenazol, neben einer noch nicht identifizierten Verbindung, hauptsächlich Benz-selenazol-aldehyd (II).

¹⁾ W. Borsche, Liebigs Ann. Chem. 587, 61 [1939]; M. Seyhan, Dissertat. Basel, 1949. ²⁾ M. Seyhan u. S. Avan, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul [A] 16, 32 [1951].

Benzselenaol-aldehyd bildet farblose Kristalle von charakteristischem, dem Benzthiazolaldehyd ähnlichen Geruch; er schmilzt bei 70°. Sein *p*-Nitro-phenylhydrazon bildet gelbe, seidige Kristalle vom Schmp. 278–279°. Das Dinitro-phenylhydrazon besitzt den Schmp. 267–268°.

Interessant ist noch das Verhalten von Benzselenaol-aldehyd-*o*-oxy-anil (III) gegenüber einigen Metallsalzen. Besonders mit Uranylacetat in alkoholischer Lösung liefert es spontan einen sehr stabilen Uran-Komplex, dem nach den kürzlich dargelegten Überlegungen³⁾ die Konstitution IV zugeschrieben werden kann.

Das Benzselenaol-aldehyd-*o*-oxy-anil läßt sich durch Kondensation von Benzselenaol-aldehyd mit *o*-Amino-phenol in alkoholischer Lösung darstellen. Es bildet gelbe Kristalle vom Schmp. 153–154°. Der rote Uran-Komplex schmilzt bei 310° noch nicht.

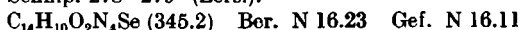
Beschreibung der Versuche

Benzselenaol-aldehyd (II): In eine Lösung von 1 g Methyl-benzselenaol⁴⁾ in 20 ccm *m*-Xylol wurden bei einer Ölbadtemperatur von 90° unter Rückfluß und gutem Umschütteln nach und nach 1.5 g frisch dargestelltes, unsublimiertes Selendioxyd eingetragen. Nach dem Eintragen wurde die Temperatur des Ölbadetes erhöht und zum Schluß 1 Stde. bei 120–130° gehalten. Die anfänglich farblose Lösung wurde unter Abscheidung von metallischem Selen rot. Das abgeschiedene Selen wurde abfiltriert und die klare Lösung der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei zunächst das *m*-Xylol, dann aber geringe Mengen farbloser Kristalle übergingen. Aus dem Destillat wurde nach üblicher Aufarbeitung, d. h. Aufnehmen in Äther, Trocknen der äther. Lösung mit Natriumsulfat und Abdampfen des Äthers der Aldehyd II gewonnen. Farblose Kristalle vom Schmp. 70°; Ausb. 250 mg (23% d.Th.).



Nach der Wasserdampfdestillation blieben im Kolben dunkelviolette Kristalle zurück. In ihnen dürfte die Benzselenaolsäure vorliegen; doch wurden sie wegen der geringen Substanzmenge nicht näher untersucht.

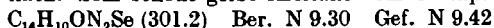
Benzselenaol-aldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon: Gelbe, seidige Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 278–279° (Zers.).



Benzselenaol-aldehyd-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Gelbe Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 267–268° (Zers.).



Benzselenaol-aldehyd-*o*-oxy-anil (III): 100 mg Benzselenaol-aldehyd werden mit 60 mg *o*-Amino-phenol bei Wasserbadtemperatur kondensiert. Nach einiger Zeit scheidet sich das Anil III ab. Man läßt langsam abkühlen, saugt ab und wäscht mit Alkohol nach. Sehr schöne gelbe Kristalle vom Schmp. 153–154°.



Benzselenaol-aldehyd-*o*-oxy-anil-uranylacetat (IV): Eine alkohol. Lösung von 40 mg Benzselenaol-aldehyd-*o*-oxy-anil wird mit einer alkohol. Lösung von 55 mg Uranylacetat bei Wasserbadtemperatur zusammengebracht. Sofort fällt der Uran-Komplex aus. Man läßt langsam abkühlen, saugt ab und wäscht mit Alkohol nach; rote Mikrokristalle. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Pyridin (Lösungsfarbe rot), in den anderen üblichen organ. Lösungsmitteln unlöslich, in heißer konz. Schwefelsäure, Salzsäure und in Eisessig unter Aufspaltung des Komplexes löslich.



³⁾ M. Seyhan, Chem. Ber. 85, 437 [1952].

⁴⁾ Diese Verbindung wurde freundlicherweise von meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. R. Wizinger, Basel, zur Verfügung gestellt.

⁵⁾ Die Analysen wurden in unserem Mikrolaboratorium (Leitung: Dr. L. Loewe) von Frln. Dipl.-Chem. F. Edige ausgeführt.