

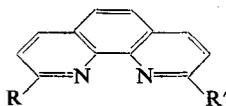
MUVAFFAK SEYHAN und W. CONARD FERNELIUS

## Notiz über die Oxydation von Dimethyl-phenanthrolin und Dimethyl-bipyridyl mit Selendioxyd

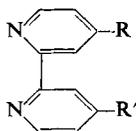
Aus dem Department of Chemistry der Pennsylvania State University,  
University Park, Pa., USA

(Eingegangen am 16. November 1957)

Im Rahmen einer Untersuchungsreihe über Formazykkomplexe war es nötig, Phenanthrolin- sowie Bipyridyl-dialdehyde darzustellen. Als Ausgangsstoffe dienten 3,6-Dimethyl-4,5-phenanthrolin (I) sowie das 4,4'-Dimethyl-bipyridyl-(2,2') (II), die bei der Oxydation mit Selendioxyd die entsprechenden Dialdehyde liefern sollten.



I, III



II, IV

I, II:  $R = R' = \text{CH}_3$   
III, IV:  $R = \text{CHO}, R' = \text{CO}_2\text{H}$

Bekanntlich werden die Methylgruppen, die in 2- oder in 4-Stellung zum Ringstickstoff stehen, mit Selendioxyd glatt zur Aldehydgruppe oxydiert<sup>1)</sup>. In einigen Fällen geht jedoch die Oxydation bis zur Carbonsäure-Stufe weiter, so daß neben den Aldehyden noch die entsprechenden Carbonsäuren erhalten werden<sup>2)</sup>. Es war daher keine Überraschung, daß die Oxydation von I mit Selendioxyd in siedender Dioxanlösung nach 2 stdg. Kochen in verhältnismäßig guter Ausbeute eine Aldehyd-carbonsäure (III) lieferte. Auch die Oxydation von II führte zu einer Aldehyd-carbonsäure (IV), die jedoch erst nach 24 stdg. Kochen in Dioxanlösung in nur 9-proz. Ausbeute entstand.

Die Autoren danken der ATOMENERGIE-KOMMISSION DER VEREINIGTEN STAATEN für die finanzielle Unterstützung der Arbeit durch den Vertrag AT(30-1)-907.

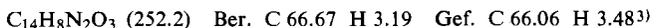
### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*4,5-Phenanthrolin-aldehyd-(3)-carbonsäure-(6) (III)*: 500 mg frisch dargestelltes, un-sublimiertes Selendioxyd werden in 20 ccm Dioxan, welches 4 % Wasser enthält, in der Wärme gelöst. Zu dieser Lösung wird eine Lösung von 200 mg 3,6-Dimethyl-4,5-phenanthrolin-hemihydrat in 2 ccm Dioxan eingetragen, wobei eine Trübung eintritt. Die Mischung wird dann 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, das abgeschiedene Selen abfiltriert und die klare

<sup>1)</sup> Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Auflage, Thieme-Verlag, Stuttgart 1954, S. 147.

<sup>2)</sup> M. SEYHAN, Chem. Ber. **84**, 477 [1951], **90**, 1388 [1957]; M. SEYHAN und W. C. FERNELIUS, ebenda **89**, 2213 [1956].

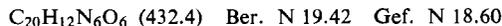
Lösung mit Wasserdampf destilliert, wobei nur das Dioxan übergeht. Im Kolben hinterbleiben gelbliche Nadeln, die durch Umkristallisieren aus Alkohol farblos werden. Ausb. 100 mg (43 % d. Th.). Die Verbindung besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. Sie beginnt bei etwa 224° langsam zu schmelzen.



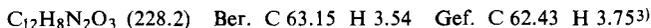
*4-Nitro-phenylhydrazon*: Rote Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 282–283° (Zers.).



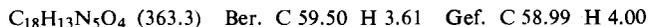
*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Orangerote Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 297–298° (Zers.).



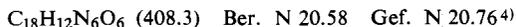
*Bipyridyl-(2,2')-aldehyd-(4)-carbonsäure-(4') (IV)*: In eine Lösung von 500 mg frisch dargestelltem und unsublimiertem Selendioxyd in 10 ccm Dioxan + 0.5 ccm Wasser wird eine Lösung von 200 mg *4,4'-Dimethyl-bipyridyl-(2,2')* in 2 ccm Dioxan eingetragen und die dabei trüb gewordene Mischung 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die vom abgeschiedenen Selen abfiltrierte klare Lösung wird dann mit Wasserdampf destilliert, wobei nur Dioxan übergeht. Der Kolbeninhalt wird mit Tierkohle entfärbt und eingeengt. Beim Erkalten scheidet sich *IV* ab. Aus Dioxan werden weiße Kristalle erhalten, die bei 330° noch nicht geschmolzen sind. Ausb. 23 mg (9 % d. Th.).



*4-Nitro-phenylhydrazon*: Dunkelgelbe Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 288–289° (Zers.).



*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Dunkelgelbe Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 304–305° (Zers.).



<sup>3)</sup> Der etwas zu niedrige C-Wert ist darauf zurückzuführen, daß bei der Oxydation noch eine geringe Menge Dicarbonsäure entsteht.

<sup>4)</sup> Die Mikroanalysen wurden in Galbraith microanalytical laboratories, Knoxville, Tenn., USA, ausgeführt.

© Verlag Chemie, GmbH, 1958

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher Sammelnummer 3635 · Fernschreiber 04 65516 chemieverl wnh. Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Gesetzt aus der Monotype-Times-Schrift; Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photoprint, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers. — Preis jährlich DM 190.—; Einzelheft DM 16.—. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. — Postscheckkonten: Frankfurt a. M. Nr. 1453 14, Berlin-West Nr. 74 30, Wien 1087 50, Zürich VIII 470 55, Stockholm 741 37, Banken: Volksbank eGmbH., Deutsche Bank AG., Weinheim/Bergstr., Dresdner Bank A. G., Mannheim, P 2, 10–13. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf eines Halbjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.