

22. Otto Behaghel und Wilhelm Müller: Über α -Anthrachinonyl-selenhalogenide und die α -Anthrachinonyl-selenensäure (Zur Kenntnis von Aryl-selenhalogeniden, IV. Mitteil.¹⁾).

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

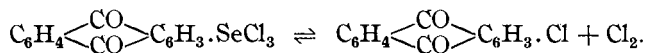
(Eingegangen am 21. Dezember 1933.)

In der zweiten Mitteilung über Aryl-selenhalogenide ist auch über die intensiven Färbungen berichtet worden, die bei der Einwirkung von Alkalilauge auf Nitrophenyl-selenhalogenide auftreten. Da diese Färbungen nur bei den nitrierten Aryl-selenverbindungen beobachtet worden waren, wurde gefolgert, daß ungesättigte Gruppen, die in geeigneter Stellung zum Selen im Molekül enthalten sind, bei der Farbgebung eine Rolle spielen. Die Farbe wurde den Alkalisalzen der nitrierten Aryl-selenensäuren zugeschrieben, ohne daß es jedoch gelungen wäre, die den Salzen zu Grunde liegenden Selenensäuren darzustellen.

Die damals geäußerte Annahme, daß solche Selenensäuren sich vielleicht in der Anthrachinon-Reihe isolieren lassen würden, hat sich nun als berechtigt erwiesen. Als Ausgangsmaterial für diese wurden Anthrachinonyl-selenhalogenide benötigt, mit deren Herstellung wir uns daher befaßt haben. Wir gingen aus vom Di- α -anthrachinonyldiselenid, das aus α -Chlor-anthrachinon²⁾ und Natriumdiselenid in guter Ausbeute zu gewinnen ist³⁾.

α -Anthrachinonyl-selenbromid entsteht bei der Einwirkung von Brom auf das Dianthrachinonyldiselenid in Chloroform. Die Bildung des entsprechenden Tribromids konnte ebenso wie schon früher bei der *o*-Nitrophenyl-selenverbindung nicht beobachtet werden.

Wie das Bromid, entsteht auch das Chlorid aus dem Anthrachinonyldiselenid, und zwar durch Einwirkung der berechneten Menge Chlor in Chloroform. Bequemer ist es jedoch, das Monochlorid durch Abspaltung von Chlor aus dem Trichlorid herzustellen, das leicht aus dem Diselenid mit Chlor im Überschuß oder mit Sulfurylchlorid erhalten werden kann. Das α -Anthrachinonyl-selentrichlorid ist eine weiße, recht zersetzliche Verbindung, die in der schon früher beschriebenen Apparatur hergestellt wurde⁴⁾. Beim Eintragen in Aceton wird das Trichlorid fast augenblicklich in das Monochlorid übergeführt, aus dem es durch Chlor oder Sulfurylchlorid wiedergewonnen werden kann:



Beim Verseifen mit Wasser oder schneller mit Alkalilauge wird das Trichlorid in die α -Anthrachinonyl-seleninsäure (I) verwandelt. Mit Zinkstaub in indifferenten Lösungsmitteln entsteht aus den Halogeniden das Di- α -anthrachinonyldiselenid.

Auch mit Verbindungen, die ein bewegliches Kern-Wasserstoffatom besitzen, reagieren die Anthrachinonyl-selenhalogenide. So entsteht aus dem Bromid mit *N*-Dimethyl-anilin das [4-Dimethylamino-phenyl]- α -

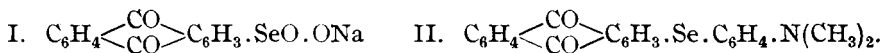
¹⁾ III. Mitteil.: B. **66**, 922 [1933].

²⁾ Für das uns von der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, freundlicherweise zur Verfügung gestellte Chlor-anthrachinon sagen wir unseren verbindlichsten Dank.

³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. Nr. 264 941.

⁴⁾ Behaghel u. Seibert, B. **66**, 714 [1933].

anthrachinonyl-selenid (II). Mit Grignardschen Verbindungen bilden sich ebenfalls Selenide; so wurde aus dem Selenbromid mit Phenyl-magnesium-bromid das Phenyl- α -anthrachinonyl-selenid (III) erhalten.



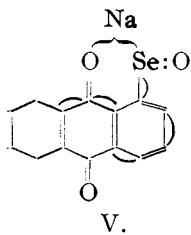
Die genannten Umsetzungen zeigen, daß die Anthrachinonyl-selenhalogenide in ihrer Reaktionsfähigkeit den Selenhalogeniden der Benzol-Reihe ähneln, im Vergleich zu den entsprechenden Schwefelverbindungen jedoch entschieden reaktionsträger sind. So ist es nicht möglich, auf dem gleichen Wege, den Fries⁵⁾ bei der Gewinnung der Anthrachinonyl-sulfensäure eingeschlagen hat, zu den entsprechenden Selenensäuren zu gelangen. Denn die Methoxyverbindung IV, durch deren Verseifung Fries die Sulfensäure erhielt, und die sich leicht durch Kochen des Sulfensäure-bromids



mit Methanol bildet, läßt sich in der Selen-Reihe nicht in der gleichen Weise darstellen. Die Beweglichkeit des Halogens in den Anthrachinonyl-schwefelhalogeniden ist erheblich größer als in der Selen-Reihe. Der Zusatz von Natriummethylat zu der methylalkohol. Suspension des α -Anthrachinonyl-selenhalogenids führt wohl zur Halogen-Abspaltung, aber es bildet sich lediglich eine Lösung des Natriumsalzes der Selenensäure, aus der durch Säuren nur ein Gemisch von freier Selenensäure mit Diselenid gefällt wird, während die Seleninsäure in Lösung bleibt.

Schließlich gelangten wir aber auf recht einfache Weise zum Ziel: Erwärmt man nämlich das Chlorid oder Bromid mit Silberacetat in methylalkohol. Lösung, so spaltet sich nach kurzer Frist das gesamte Halogen als Silberhalogenid ab, und es entsteht (vielleicht über das Acetat) die α -Anthrachinonyl-selenensäure, die sich nach dem Erkalten meist schon in analysen-reiner Form abscheidet. Die Selenensäure krystallisiert in schönen, himbeerroten Nadeln und ist überraschend beständig. Sie besitzt zwar ausgesprochene Säure-Eigenschaften, denn sie wird durch Natronlauge mit tiefblauer Farbe gelöst, ihre Salze sind aber, da die Selenensäure nur eine schwache Säure ist, weitgehend hydrolytisch gespalten. Durch Zusatz von Säuren wird die Selenensäure aus ihren Salzlösungen wieder abgeschieden, kann dann aber nicht mehr ganz rein gewonnen werden.

Bei dem blauen Natriumsalz haben wir es wieder⁶⁾ mit einem Farbsalz mit *meri*-chinoidem Anion (V) zu tun, bei dem die einfache negative Ladung sowohl dem Selen- als auch dem Sauerstoff-Atom der Carbonylgruppe zuzuordnen wäre.



Vorversuche weisen darauf hin, daß die Methode, die zur Darstellung der Anthrachinonyl-selenensäure geführt hat, auch auf die Verbindungen der Benzol-Reihe übertragen werden kann. Gelingt es hier, auf dem gleichen Wege die Selenensäuren zu isolieren, dann wird auch die Frage, ob die Selenensäuren an sich gefärbt sind oder nur dann, wenn in geeigneter Stellung

⁵⁾ B. 55, 2966 [1912].

⁶⁾ E. Weitz, Ztschr. Elektrochem. 1928, 539 ff. — O. Behaghel u. H. Seibert, B. 66, 711 [1933].

im Molekül ungesättigte Gruppen enthalten sind, endgültig beantwortet werden können.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des α -Anthrachinonyl-selenbromids.

5 g Di- α -anthrachinonyldiselenid werden mit $\frac{1}{2}$ ccm Brom in 50 ccm Chloroform etwa 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, das gebildete Bromid wird abfiltriert und aus Tetrachlorkohlenstoff oder Eisessig umkrystallisiert. Rotbraune, verfilzte Nadeln, Schmp. 217^0 (unscharf); in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich.

Zur quantitativen Bestimmung des Broms wird das Bromid solange mit Methylalkohol und Natronlauge gekocht, bis die blaue Farbe des Natriumsalzes der gebildeten Selenensäure verschwunden ist und sich ein hellbrauner Niederschlag abgeschieden hat. Nach dem Abkühlen wird mit Salpetersäure angesäuert und filtriert. Im Filtrat wird in üblicher Weise das Brom als Silberbromid gefällt.

0.3868 g Subst.: 0.1990 g AgBr.

$C_{14}H_7O_2BrSe$. Ber. Br 21.83. Gef. Br 21.90.

Darstellung der α -Anthrachinonyl-selenchloride.

α -Anthrachinonyl-selentrichlorid: Man suspendiert Di- α -anthrachinonyldiselenid in Eisessig und läßt Chlor oder Sulfurylchlorid darauf einwirken. Das Trichlorid scheidet sich in weißen Krystallen ab, die sich beim Stehen an der Luft zersetzen. Es ist löslich in Chloroform, unlöslich in Petroläther (0.68). Aus wenig Chloroform oder aus Benzol kann es, allerdings nur unter merklicher Zersetzung, umkrystallisiert werden. Rein kann es durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Eisessig gewonnen werden. Weiße Nadeln, die beim Erhitzen braun werden und bei 203^0 schmelzen.

Um den Chlor-Gehalt des Trichlorids quantitativ zu bestimmen, wird das mit Eisessig aus Chloroform gefällte Produkt mit Alkohol und Äther nachgewaschen und im scharf getrockneten Luftstrom getrocknet. Da es sich an der Luft so leicht zersetzt, wird es in Alkalilauge eingewogen, in der es sich mit gelber Farbe löst. Beim Kochen wird die Lösung schwarzbraun und scheidet braune Flocken ab. Nach dem Erkalten wird mit Salpetersäure angesäuert, die abgeschiedene Seleninsäure abfiltriert und im Filtrat das Chlor bestimmt.

0.3278 g Subst.: 0.3584 g AgCl.

$C_{14}H_7O_2Cl_3Se$. Ber. Cl 27.09. Gef. Cl 27.06.

α -Anthrachinonyl-selenchlorid: a) In eine Suspension des Di- α -anthrachinonyldiselenids wird die berechnete Menge Chlor eingeleitet; das Monochlorid bildet braunrote Krystalle, die bei 220^0 schmelzen. — b) Eine Lösung von Trichlorid in Chloroform wird mit Aceton versetzt, erwärmt und eingengt. Das abgeschiedene Monochlorid kann aus Benzol umkrystallisiert werden. In konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löslich.

Die Chlor-Bestimmung wird analog der des Bromids ausgeführt: 0.3088 g Subst.: 0.1388 g AgCl.

$C_{14}H_7O_2ClSe$. Ber. Cl 11.04. Gef. 11.11.

α -Anthrachinonyl-[4-dimethylamino-phenyl]-selenid.

α -Anthrachinonyl-selenbromid wird mit der berechneten Menge N-Dimethyl-anilin in Äther gekocht. Der nach dem Abdestillieren des

Äthers verbleibende Rückstand wird aus Eisessig umkrystallisiert. Braunrote Nadeln, die bei 270° noch nicht schmelzen; sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. Mit Salzsäure entsteht eine rote Verbindung.

0.0492 g Subst.: 0.1164 g CO_2 , 0.0186 g H_2O . — 0.3321 g Subst.: 0.0648 g Se.

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{NSe}$. Ber. C 64.99, H 4.19, Se 19.50.

Gef. „ 64.53, „ 4.23, „ 19.51.

α -Anthrachinonyl-phenyl-selenid.

Zu der berechneten Menge Phenyl-magnesiumbromid in absol. Äther wird 1 g α -Anthrachinonyl-selenbromid gegeben und längere Zeit gekocht. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende rotbraune Rückstand ist in Benzol, Chloroform, Methanol, Äther oder Eisessig löslich. Aus Eisessig gelborange Nadeln, Schmp. 178° .

0.0599 g Subst.: 0.1448 g CO_2 , 0.0179 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Se}$. Ber. C 66.08, H 3.30. Gef. C 65.93, H 3.34.

α -Anthrachinonyl-selenensäure.

α -Anthrachinonyl-selenchlorid oder -bromid wird mit mehr als der berechneten Menge Silberacetat in Methylalkohol so lange gekocht, bis das gesamte Halogen als Silberhalogenid abgespalten ist. Die Lösung wird noch heiß vom gebildeten Silberhalogenid abfiltriert. Nach dem Erkalten scheidet sich die Selenensäure in schönen, himbeerroten Nadeln aus, die meist schon völlig rein sind. Sie lassen sich aus Methanol umkrystallisieren. Die Selenensäure ist über 250° noch nicht geschmolzen. Durch Oxydationsmittel wird sie in die Seleninsäure übergeführt.

0.0553 g Subst.: 0.1123 g CO_2 , 0.0149 g H_2O . — 0.1266 g Subst.: 0.0330 g Se.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_3\text{Se}$. Ber. C 55.41, H 2.64, Se 26.12.

Gef. „ 55.38, „ 3.02, „ 26.07.

23. Hermann Leuchs und Hans Beyer: Über ein Isomeres des Benzal-dihydro-strychnins (Über Strychnos-Alkaloide, LXXVIII. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 28. Dezember 1933.)

Theoretische Bedenken haben uns veranlaßt, die Oxydations-Versuche mit Benzal-dihydro-strychnin von M. Kotake und T. Mitsuwa¹⁾ nachzuarbeiten. Bei der Bereitung des Benzal-Derivates konnten wir nicht die angegebene Ausbeute von 75–80% (d. Theorie?) erreichen; indes erhielten wir um so mehr, je weniger Alkohol als Lösungsmittel verwendet wurde. Es ergab sich weiter, daß stets, besonders reichlich bei der Natriumäthylat-Kondensation in verd. Lösung, ein anderer Stoff entsteht, von dem dann 30–45% gut krystallisiert gewonnen wurden. Während das gelbe Benzal-Derivat bei 255° schmilzt, tut dies das neue farblose Produkt bei 187 – 189° , und es hat in Chloroform $\alpha = -665^{\circ}/d$ gegen $-159.7^{\circ}/d$ des gelben Stoffes. Nach der Analyse ist es isomer mit dem Benzal-Körper und hat die einfache Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2$. Es gab ein Jod-

¹⁾ A. 505, 205 [1933].