

SUMMARY.

A method for the semiquantitative determination of small quantities of uranium, iron, and copper by paper partition chromatography is described. The method is applicable for samples of stone and minerals containing not less than 0.5% uranium.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

203. Zur Kenntnis der Sulfen- und Selenensäuren und ihrer Derivate.

3. Mitteilung¹⁾.

Die Bildung von Selenensäureestern aus Selenbromiden

von W. Jenny.

(13. VI. 52.)

Vor kurzer Zeit haben *W. S. Cook & R. A. Donia*²⁾ durch Einwirkung von Silberacetat auf 2,4-Dinitrobenzol-selenbromid in alkoholischer Lösung 2,4-Dinitrobenzol-selenensäureester erhalten. 2,4-Dinitrobenzol-selenenacetat liess sich durch Verkochen mit Alkohol nicht in Selenensäureester verwandeln. Nach *Cook & Donia* scheint die intermediäre Bildung eines Selenenacetats unwahrscheinlich; das Silberacetat soll lediglich als HBr-Akzeptor dienen.

Es konnte dann gezeigt werden, dass durch Verkochen von Anthrachinon-1-selenenacetaten mit Alkoholen sehr leicht Anthrachinon-1-selenensäureester entstehen¹⁾³⁾. Wir stellten uns die Aufgabe, nachzuweisen, dass die Einwirkung von Silberverbindungen auf Selenbromide in alkoholischer Lösung nach der von *Cook & Donia* angenommenen Art vor sich gehen kann. Weder unsere, noch die Arbeiten von *Cook & Donia* geben über diese Frage einen eindeutigen Aufschluss, da bis jetzt nur mit Silbersalzen von Carbonsäuren gearbeitet wurde. Auch bei den von *Cook & Donia* angewandten Silbersalzen der Propion- und Benzoesäure ist prinzipiell die intermediäre Bildung einer Verbindung $R-Se-O-CO-R'$ möglich.

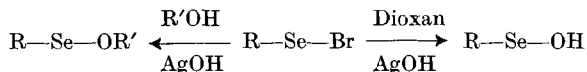
Beim Verkochen von feuchtem Silberoxyd und Anthrachinon-1-selenbromid in Methanol entstand ein in roten Nadeln kristallisierendes Produkt, das sich in jeder Beziehung als identisch mit dem

¹⁾ 2. Mitteilung, *Helv.* **35**, 1429 (1952).

²⁾ *Am. Soc.* **73**, 2275 (1951).

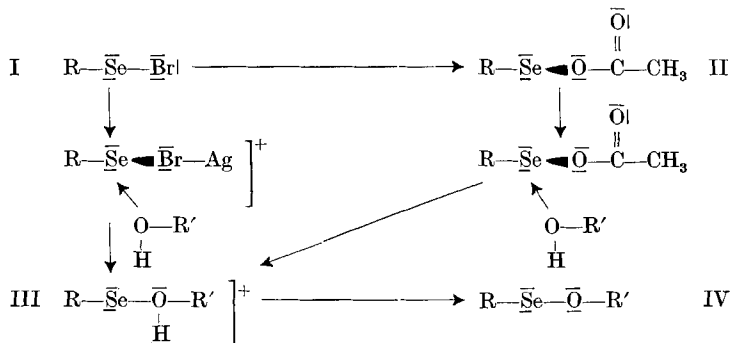
³⁾ *W. Jenny*, *Helv.* **35**, 845 (1952). Die Diskrepanz zwischen dieser und der *Behaghel*'schen Arbeit (*B.* **67**, 105 (1934)) wird kaum mehr endgültig aufgeklärt werden können, da, nach einer freundlichen Mitteilung von Herrn Prof. *O. Behaghel* (Giessen), leider sämtliche Präparate und Aufzeichnungen ein Opfer der Bomben wurden.

früher aus Anthrachinon-1-selenenacetat dargestellten Anthrachinon-1-selenensäure-methylester¹⁾ erwies. Damit ist bewiesen, dass sich Selenensäureester, ohne intermediäre Bildung einer Acylselenenverbindung, auch direkt aus Selenbromiden durch Einwirkung einer Silberverbindung in alkoholischer Lösung bilden können.



Auch bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Anthrachinon-1-selenbromid in Dioxan erhält man eine in roten Nadeln kristallisierende Verbindung, die sich als Anthrachinon-1-selenensäure erwies.

Bei der Esterbildung direkt aus dem Selenbromid I wird vermutlich zuerst durch die Anlagerung eines Silberkations die Se-Br-Bindung stark polarisiert. Hierauf wird unter Einlagerung von Alkohol und Abspaltung von AgBr das Kation III entstehen, welches sich sofort unter Austritt eines Protons in den Selenensäureester IV



verwandelt. Beim Selenenacetat II wird die Se-O-Bindung durch den mesomeren Effekt in der Acetylgruppe polarisiert. Es kann auf die gleiche Weise wie beim Selenbromid der Selenensäureester entstehen. Die Bildung von Selenenacetaten konnte bis heute nur bei Reaktionen in Eisessig beobachtet werden. Dass aber die Esterbildung aus dem Selenbromid auch in alkoholischer Lösung über ein intermediär entstehendes Selenenacetat verlaufen kann, ist sehr wahrscheinlich. So konnten wir bei der Umsetzung von Anthrachinon-1,4-diselenbromid mit Silberacetat in alkoholischer Lösung tatsächlich ein sehr beständiges Diselenenacetat als Zwischenprodukt isolieren. Über diese interessanten Diselenensäurederivate werden wir demnächst berichten.

¹⁾ Helv. **35**, 849 (1952).

Experimenteller Teil.

Anthrachinon-1-selenensäuremethylester. 3,66 g Anthrachinon-1-selenbromid¹⁾ wurden mit aus 2,5 g Silbernitrat frisch dargestelltem, feuchtem Silberoxyd in 400 cm³ Methanol 6 Std. am Rückfluss gekocht. Hierauf filtrierte man heiss durch einen Faltenfilter und liess das Filtrat eine Nacht im Eisschrank stehen. Die ausgefallenen, roten Nadelchen wurden abgesaugt, mit Methylalkohol und Petroläther gewaschen und im Vakuum bei 70–80° getrocknet. Ausbeute: 1,33 g, Smp. 178°. Misch-Smp. mit aus Anthrachinon-1-selenenacetat dargestelltem Anthrachinon-1-selenensäure-methylester²⁾ (Smp. 179°): 178–179° (Kofler-Bank).

Zur Analyse wurde 3 Std. bei 70–80° im Hochvakuum getrocknet.

5,018 mg Subst. gaben 10,47 mg CO₂ und 1,40 mg H₂O

C₁₅H₁₀O₃Se (317) Ber. C 56,80 H 3,18% Gef. C 56,94 H 3,12%

Anthrachinon-1-selenensäure. 1,83 g Anthrachinon-1-selenbromid wurden mit aus 1,3 g Silbernitrat frisch dargestelltem, feuchtem Silberoxyd in 100 cm³ Dioxan 2 Std. am Rückfluss verkocht (Paraffinölbad). Die heiss filtrierte Lösung versetzte man nach dem Erkalten unter Rühren mit viel Wasser. Der in roten Flocken ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und im Vakuum bei 70–80° getrocknet. Ausbeute: 0,9 g blaurotes Pulver. Durch Kristallisation aus Äthylalkohol erhielt man kleine rote Nadelchen, welche sich bei ca. 300° (Kofler-Block) unter Gelbfärbung zersetzen. Löslich in alkoholischer Kalilauge mit blaugrüner Farbe.

Zur Analyse wurde 3 Std. bei 70–80° im Hochvakuum getrocknet.

4,137 mg Subst. gaben 8,43 mg CO₂ und 0,96 mg H₂O

5,072 mg Subst. gaben 1,339 mg Se

C ₁₄ H ₈ O ₃ Se	Ber. C 55,45	H 2,64	Se 26,07%
(303)	Gef. „ 55,60	„ 2,55	„ 26,40%

Die Analysen wurden in unseren mikroanalytischen Laboratorien unter der Leitung von Herrn Dr. H. Gysel ausgeführt. Die Selenbestimmung verdanken wir Herrn Dr. H. Gubser.

Zusammenfassung.

1. Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Anthrachinon-1-selenbromid in Methanol konnte Anthrachinon-1-selenensäure-methylester dargestellt werden. Damit ist bewiesen, dass die Bildung von Selenensäureestern nicht unbedingt über ein intermediär sich bildendes Selenenacetat erfolgen muss.

2. Als Einwirkungsprodukt von feuchtem Silberoxyd auf Anthrachinon-1-selenbromid in Dioxan konnte Anthrachinon-1-selenensäure isoliert werden.

Wissenschaftliche Laboratorien des Farbendepartements,
CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

¹⁾ Dargestellt nach O. Behaghel & W. Müller, B. 67, 107 (1934).

²⁾ Helv. 35, 849 (1952).