

RÉSUMÉ.

On décrit une chambre pour prise de diagrammes *Debye-Scherrer* munie d'un dispositif de refroidissement permettant la prise de diagrammes d'échantillons à des températures allant jusqu'à -155°C . Les premières études faites avec cette chambre ont porté sur le méthanol et l'octanol-1 à l'état solide.

On a montré dans le cas du méthanol que le point de transition à -114°C , antérieurement observé par l'étude de la chaleur spécifique et de la constante diélectrique, était dû au passage d'un système cristallin hexagonal compact à un système à plusieurs paramètres non identifiable par la méthode *D. S.*

Pour l'octanol-1, il existe immédiatement au-dessous du point de solidification ($-17,5^{\circ}\text{C}$) un système à plusieurs paramètres, dont on a pu seulement déterminer les distances réticulaires. Entre -25°C et -60°C apparaît une structure hexagonale compacte qui disparaît à nouveau au-dessous de -60°C , le diagramme présentant alors les mêmes raies qu'entre $-17,5^{\circ}$ et -25°C .

L'octanol-2 a donné un anneau diffus correspondant à l'état amorphe.

Laboratoire de Chimie-Physique
de la Faculté des Sciences, Paris.

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

1. Mitteilung.

Selenensäureester

von **W. Jenny**.

(13. III. 52.)

Während die Ester der Sulfensäuren, $\text{R-S-O-R}'$, relativ leicht zugängliche Produkte sind, konnten Selenensäureester, $\text{R-Se-O-R}'$, bis heute noch nicht dargestellt werden. Diese Tatsache ist überraschend, besonders wenn man daran denkt, dass die freien Selenensäuren im allgemeinen stabiler sind als die freien Sulfensäuren. Dies wird darum oft bei einer Gegenüberstellung der Sulfen- und Selenensäurereihe besonders hervorgehoben¹⁾. *Otto Behaghel & Wilhelm Müller*²⁾ erhielten beim Behandeln von o-Nitrophenyl-selenbromid mit

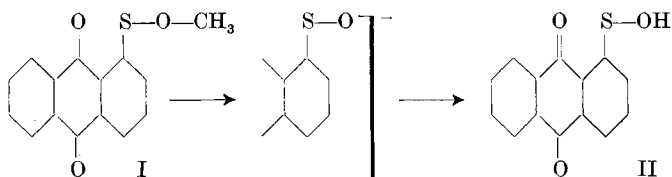
¹⁾ Vgl. in diesem Zusammenhange die vorzügliche Monographie "The sulfenic acids and their derivatives" von *Norman Karasch, Sylvester J. Potempa & Herbert L. Wehrmeister* in *Chem. Rev.* **39**, 277/8 (1946).

²⁾ B. **68**, 1542 (1935).

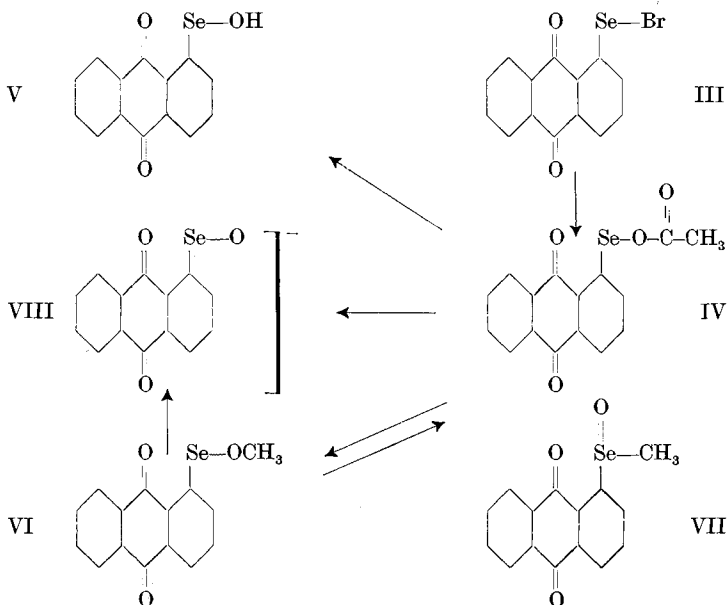
Natriumalkoholat ein Gemisch von Diselenid, Selenensäure und vermutlich etwas Selenophenol. „Aus den Anthrachinonylselenhalogeniden wurde stets die Selenensäure erhalten, die auch im Bombenrohr bei 150° mit Alkylierungsmitteln, wie Dimethylsulfat oder Jodmethyl, nicht verändert wurde.“ Wir wollen hier kurz über die Isolierung einiger Produkte berichten, welche vermutlich als Selenensäureester anzusprechen sind.

Im Rahmen einer grösseren Arbeit über schwefel- und selenhaltige Anthrachinonderivate stellte sich uns die Aufgabe, Anthrachinon-1-selenensäure darzustellen.

Im Jahre 1912 gelang *K. Fries*¹⁾ durch Behandlung von Anthrachinon-1-sulfensäuremethylester (I) mit alkoholischem Alkali erstmals die Darstellung einer Sulfensäure, der Anthrachinon-1-sulfensäure (II).



Erst zweiundzwanzig Jahre später berichten *Otto Behaghel*²⁾ & *Wilhelm Müller*³⁾ über den Aufbau des Selenisologen, der Anthrachinon-1-selenensäure (V), die durch Verkohlen von Anthrachinon-1-selenbromid (III) mit Silberacetat in Methanol erhalten wurde. Hierbei soll sich intermediär Anthrachinon-1-selenenacetat (IV) bilden, welches in der kochenden alkoholischen Lösung verseift wird (?).



¹⁾ B. 45, 2965 (1912).

²⁾ O. Behaghel & W. Müller, B. 67, 105 (1934).

³⁾ W. Müller, Diss. Giessen 1935.

Anthrachinon-1-selenenacetat konnte dann tatsächlich bei der Umsetzung des Anthrachinon-1-selenbromids mit Silber- oder mit Natriumacetat in Eisessig erhalten werden¹⁾.

Wir sind nun bei der Nacharbeitung der Vorschrift von *Behaghel & Müller*²⁾ zur Darstellung von Anthrachinon-1-selenensäure wiederholt zu Resultaten gelangt, welche merklich von denen der genannten Autoren abweichen. Während *Behaghel & Müller* beim Verkochen von Anthrachinon-1-selenbromid mit Silberacetat in Methanol die himbeerrote, oberhalb 250° schmelzende Selenensäure erhielten, kristallisierten bei unseren Versuchen auch bei längerem Kochen (bis 15 Std.) immer rote Nadeln einer bei 178° konstant schmelzenden Verbindung aus. *Behaghel & Müller* machen keine näheren Angaben über die Qualität des verwendeten Methanols. Wir glaubten darum, die An- resp. Abwesenheit von Wasser sei der Grund für die verschiedenen Versuchsergebnisse. Aber Versuche mit absolut trockenem wie mit 95-proz. Methylalkohol lieferten uns die gleiche Verbindung. Nach den Analysenwerten (Summenformel C₁₅H₁₀O₃Se) enthält sie eine CH₂-Gruppe mehr als die Anthrachinon-1-selenensäure. Es kommt nur die Konstitution des Anthrachinon-1-selenensäure-methylesters (VI) oder des Anthrachinon-1-methylselenons (VII) in Frage. Die Eigenschaften dieser Verbindung sprechen für die Esterformel VI. Beim Erwärmen mit Eisessig bildet sich glatt Anthrachinon-1-selenenacetat. Da sich Anthrachinon-1-selenbromid gegenüber Methylalkohol, auch in der Wärme, indifferent verhält, kann die neue Verbindung nur durch Einwirkung von Methylalkohol auf das intermediär sich bildende Selenenacetat entstanden sein. Tatsächlich bildet sich beim Verkochen des Selenenacetats in absolutem Methylalkohol die Verbindung mit dem Smp. 178° wieder zurück. Entsprechende Versuche mit Äthyl-, Isopropyl- und n-Butylalkohol ergaben direkt die analysenreinen homologen Ester. Mit der Verlängerung der Alkylkette fällt der Smp. stark ab, ein Effekt, welcher auch bei den Anthrachinon-1-sulfensäureestern beobachtet wurde (s. Tab.).

Alkyl	CH ₃ —	C ₂ H ₅ —	iso-C ₃ H ₇ —	n-C ₄ H ₉ —
Se	178—179°	145—146°	145°	78°, 87° ²⁾
S	189° ¹⁾	149° ¹⁾	—	—

Die beschriebenen Umwandlungen, welche unter sehr milden Bedingungen vor sich gehen, sind mit der Selenonstruktur unvereinbar. Gegen eine Selenonstruktur sprechen auch die relativ tiefen Schmelzpunkte. Die Sulfensäureester scheinen sich gegenüber Eisessig in der Hitze anders zu verhalten. Aus Anthrachinon-1-sulfen-

¹⁾ O. *Behaghel & W. Müller*, B. **68**, 1541 (1935).

²⁾ Loc. cit.

säure-methylester bilden sich nach *K. Fries*¹⁾ Disulfid, Disulfoxyd und Sulfinsäure. Gegenüber Alkalien sind die Selenensäureester ebenso empfindlich wie die Sulfensäureester. Man erhält beim Erwärmen mit Alkalien in absolutem Alkohol grüne, in Wasser blaue Lösungen der selenensauren Salze VIII. Die Selenenester sind jedoch gegenüber Wasser auch in der Hitze recht beständig. So konnte der bei 145° schmelzende Anthrachinon-1-selenensäure-äthylester durch Zutropfen von Wasser in eine kochende alkoholische Lösung unverändert wiedergewonnen werden.

Eine weitere Stütze für die angenommene Struktur von Selenensäureestern bieten die Spektren von Anthrachinon-1-selenensäure-methylester, Anthrachinon-1-sulfensäure-methylester und Anthrachinonyl-1-methylsulfoxyd zwischen 250 und 600 m μ ³⁾ (s. Fig.). Selenensäure- und Sulfensäureester zeigen einen sehr ähnlichen Kurvenlauf. Sogar die schwache Inflexion des Sulfensäureesters bei ca. 350 m μ ist bei dem Selenensäureester deutlich erkennbar.

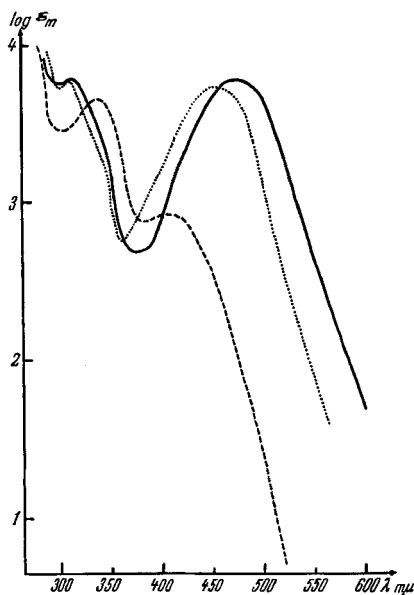


Fig. 8.

- Anthrachinonyl-1-methylsulfoxyd
 Anthrachinon-1-sulfensäure-methylester
 ——— Anthrachinon-1-selenensäure-methylester

¹⁾ *K. Fries*, B **45**, 2969 (1912).

²⁾ Der Anthrachinon-1-selenensäure-n-butylester kristallisiert aus n-Butylalkohol in einer bei 78° und einer bei 87° schmelzenden Kristallform.

³⁾ Alle Spektren wurden in Chloroform (gereinigt nach *A. Hantzsch & O. K. Hoffmann*, B. **44**, 1777 (1911)) aufgenommen.

Über einige weitere Eigenschaften der Selenensäureester und die Frage, ob auch in der Benzolreihe¹⁾ Selenensäureester darstellbar sind, werden wir demnächst berichten.

Experimenteller Teil²⁾.

Anthrachinon-1-selenensäure-methylester (VI) aus Anthrachinon-1-selenbromid. 3,66 g Anthrachinon-1-selenbromid³⁾, 2,4 g Silberacetat und 500 cm³ Methylalkohol abs. wurden auf dem Dampfbad 5 Std. verkocht. Aus der heiss filtrierten Lösung kristallisierten nach einigen Std. in der Kälte rote Nadelchen, welche abgesaugt, mit wenig Methylalkohol und Petroläther gewaschen und im Vakuum bei 50–60° getrocknet wurden. Smp. 178°, konstant auch nach weiteren Kristallisationen aus viel Methylalkohol oder wenig Benzol. In alkoholischen Alkalien mit tiefgrüner Farbe löslich.

Zur Analyse wurde 2 Std. bei 60° im Hochvakuum getrocknet.

3,937 mg Subst. gaben	8,18 mg CO ₂	und	1,10 mg H ₂ O
16,268 mg Subst. gaben	4,042 mg Se		
C ₁₅ H ₁₀ O ₃ Se	Ber. C 56,80	H 3,18	Se 24,89%
(317)	Gef. „ 56,70	„ 3,13	„ 24,85%

Verwendet man 95-proz. Methylalkohol an Stelle des absoluten Methylalkohols, so erhält man die gleiche Verbindung.

Anthrachinon-selenenacetat (IV) aus Anthrachinon-1-selenensäure-methylester. 0,5 g VI wurden in 20 cm³ Eisessig gelöst. Die in der Kälte rote Lösung wird beim Erhitzen orangegelb. Nach kurzem Aufkochen wurde heiss abfiltriert. Die nach einigen Std. ausgeschiedenen orangegelben Nadelchen wurden abgesaugt, mit wenig Eisessig und viel Petroläther gewaschen und im Vakuum bei 60° getrocknet. Die Verbindung zeigt die gleichen Eigenschaften wie aus Anthrachinon-1-selenbromid und Silberacetat in Eisessig dargestelltes Anthrachinon-1-selenenacetat.

Zur Analyse wurde 2 Std. bei 70–80° im Hochvakuum getrocknet.

4,924 mg Subst. gaben	10,04 mg CO ₂	und	1,31 mg H ₂ O
9,738 mg Subst. gaben	2,222 mg Se		
C ₁₅ H ₁₀ O ₄ Se	Ber. C 55,67	H 2,92	Se 22,87%
(345,2)	Gef. „ 55,64	„ 2,98	„ 22,84%

Anthrachinon-1-selenensäure-methylester (VI) aus Anthrachinon-1-selenenacetat. 3,45 g Anthrachinon-1-selenenacetat⁴⁾ und 300 cm³ absoluter Methylalkohol wurden 6 Std. auf dem Dampfbad gekocht. Hierauf wurde heiss abfiltriert und erkalten gelassen. Den Rückstand kochte man noch zweimal mit je 400 cm³ Methylalkohol aus. Aus den Filtraten kristallisierte beim Erkalten Anthrachinon-1-selenensäure-methylester in roten Nadeln, welche abgesaugt, mit Methanol und Äther gewaschen und getrocknet wurden. Ausbeute: 2,0 g. Smp. 178°.

¹⁾ Nach Fertigstellung des vorliegenden Manuskriptes wurde uns eine Arbeit von *Wendell S. Cook & Robert A. Donia* (Am. Soc. **73**, 2275–2277 (1951); C. **1952**, 833) bekannt, nach welcher durch Einwirkung von Alkoholen und Silberacetat auf 2,4-Dinitrobenzolselenbromid Verbindungen entstehen, welche vermutlich als Selenensäureester anzusprechen sind. *Cook & Donia* führen aber ausser Stickstoff- und Molekulargewichtsbestimmungen keine weiteren Beweise für das Vorhandensein von Selenensäureestern an. Die amerikanischen Autoren betrachten die intermediäre Bildung eines Selenenacetates als unwahrscheinlich. Diese Ansicht wird im Falle des Anthrachinon-1-selenbromids durch die vorliegende Arbeit widerlegt.

²⁾ Alle Schmelzpunkte wurden auf der *Kofler-Heizbank* (Modell *Reichert*, Wien) bestimmt.

³⁾ Dargestellt nach *O. Behaghel & W. Müller*, B. **67**, 107 (1934).

⁴⁾ Dargestellt nach *O. Behaghel & W. Müller*, B. **68**, 1541 (1935).

Zur Analyse wurde noch aus wenig Benzol umkristallisiert (der Smp. blieb konstant) und 2 Std. bei 70—80° im Hochvakuum getrocknet.

4,904 mg Subst. gaben 10,24 mg CO₂ und 1,36 mg H₂O

C₁₅H₁₀O₃Se (317) Ber. C 56,80 H 3,18% Gef. C 56,98 H 3,10%

Anthrachinon-1-selenensäure-äthylester aus Anthrachinon-1-selenenacetat. 4,0 g Anthrachinon-1-selenenacetat wurden in 250 cm³ absolutem Äthylalkohol auf dem Dampfbad 6 Std. gekocht und dann heiss filtriert. Der in roten Nadeln kristallisierende Ester wurde nach einigen Std. abgesaugt, mit wenig Äthylalkohol und Petroläther gewaschen und im Vakuum bei 60—70° getrocknet. Ausbeute 3,08 g. Smp. 146°.

Zur Analyse wurde 4 Std. bei 90—100° im Hochvakuum getrocknet.

4,264 mg Subst. gaben 9,09 mg CO₂ und 1,43 mg H₂O

9,112 mg Subst. gaben 2,153 mg Se

C₁₆H₁₂O₃Se Ber. C 58,00 H 3,62 Se 23,8%

(331) Gef. „ 58,19 „ 3,75 „ 23,6%

Eine kochende Lösung von 1,0 g Anthrachinon-1-selenensäure-äthylester in 100 cm³ Äthylalkohol versetzte man tropfenweise mit 60 cm³ Wasser. Es fielen schon in der Siedehitze langsam rote Nadeln aus, welche nach dem Erkalten abgesaugt, mit Alkohol und Petroläther gewaschen und im Hochvakuum bei 60—70° getrocknet wurden. Ausbeute 0,86 g. Smp. 146°. Misch-Smp. mit Anthrachinon-1-selenensäure-äthylester ohne Depression. Der Ester ist also gegen Wasser recht beständig.

Anthrachinon-1-selenensäure-isopropylester aus Anthrachinon-1-selenenacetat. 1,0 g Anthrachinon-1-selenenacetat wurden in 30 cm³ reinem Isopropylalkohol auf dem Dampfbad 5 Std. erhitzt. Hierauf filtrierte man heiss ab. Nach 24 Std. wurde der in kleinen roten Blättchen kristallisierte Ester abgesaugt, mit wenig Isopropylalkohol und viel Petroläther gewaschen und im Vakuum bei 50—60° getrocknet. Smp. 145°.

Zur Analyse wurde 2 Std. bei 75° im Hochvakuum getrocknet.

5,510 mg Subst. gaben 11,94 mg CO₂ und 2,07 mg H₂O

14,662 mg Subst. gaben 3,382 mg Se

C₁₇H₁₄O₃Se Ber. C 59,12 H 4,05 Se 22,9%

(345) Gef. „ 59,13 „ 4,21 „ 23,07%

Die Verbindung wurde bei 0,04—0,05 mm Hg und 115° sublimiert: Kleine, rote Stäbchen. Smp. 143—143,5°.

3,590 mg Subst. gaben 7,80 mg CO₂ und 1,34 mg H₂O

C₁₇H₁₄O₃Se (345) Ber. C 59,12 H 4,05 Gef. C 59,29 H 4,17%

Der Ester lässt sich also ohne wesentliche Zersetzung sublimieren.

Anthrachinon-1-selenensäure-n-butylester aus Anthrachinon-1-selenenacetat. 1,0 g Anthrachinon-1-selenenacetat wurden in 20 cm³ n-Butylalkohol (purum) auf dem Dampfbad 6 Std. erhitzt und dann heiss filtriert. Nach 24 Std. wurde der in roten Nadeln kristallisierende Ester abgesaugt, mit wenig Alkohol und Äther gewaschen und bei 40—50° im Vakuum getrocknet. Er ist in Äther recht gut löslich. Smp. auf der *Kofler*-Bank ca. 84°. Auf dem *Kofler*-Block sind zwei Kristallformen sichtbar, welche bei 78° und 87° schmelzen.

Zur Analyse wurde 4 Std. bei 40° im Hochvakuum getrocknet.

4,429 mg Subst. gaben 9,80 mg CO₂ und 1,85 mg H₂O

11,899 mg Subst. gaben 2,593 mg Se

C₁₈H₁₆O₃Se Ber. C 60,17 H 4,49 Se 21,98%

(359,27) Gef. „ 60,39 „ 4,67 „ 21,80%

Anthrachinon-1-sulfensäure-methylester. Nach *K. Fries*¹⁾ wurden durch Umsetzung von 6,5 g Anthrachinonyl-1-schwefelbromid mit 200 cm³ Methylalkohol 5,08 g Rohprodukt erhalten. Aus sehr viel Methanol umkristallisiert, Smp. 190° (*K.F.*: 189°).

¹⁾ B. 45, 2967 (1912).

Anthrachinonyl-1-methylsulfoxyd. Nach *K. Fries*¹⁾ erhielt man durch Methylierung des Natriumsalzes der Anthrachinon-1-sulfensäure aus 1,0 g Methylester mit Dimethylsulfat 0,85 g Rohprodukt. Nach Kristallisation aus Äthylalkohol gelbe Nadelchen, Smp. 226° (*K.F.*: 226°).

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

Die Absorptionsspektren wurden von Herrn *O. Heiber* in unserem physikalischen Laboratorium (Leitung Dr. *E. Ganz*) aufgenommen.

Zusammenfassung.

1. Durch Einwirkung von Alkoholen auf Anthrachinon-1-selenenacetat konnten Selenenester erhalten werden.
2. Es werden einige Eigenschaften der Selenenester beschrieben.

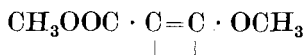
Wissenschaftliche Laboratorien des Farbendepartements,
Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

109. Die Konstitution des Corynantheins und Dihydro-corynantheins

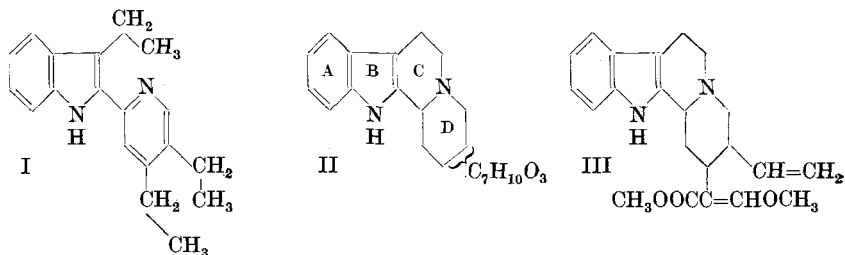
von *P. Karrer*, *R. Schwyzer* und *A. Flam*.

(13. III. 52.)

Die Konstitution des Corynantheins ist durch bisherige Arbeiten so weit abgeklärt worden, dass über die Ringe A bis D kein Zweifel mehr besteht. Beweisend dafür war der Abbau des Alkaloids zum Alstyrin (Corynanthyrin)²⁾ (I) und dessen Konstitutionsaufklärung. Noch Unklarheit bestand über den Rest $C_7H_{10}O_3$, der am Ring D angeschlossen ist (II) und in welchem die Gruppierung



nachgewiesen worden ist³⁾.



¹⁾ *B.* **45**, 2967 (1912).

²⁾ *P. Karrer & P. Enslin*, *Helv.* **32**, 1390 (1949).

³⁾ *A. Chatterjee & P. Karrer*, *Helv.* **33**, 802 (1950).