

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

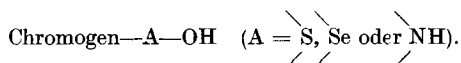
2. Mitteilung¹).

1-Methoxy-anthrachinon-4-selenensäure

von W. Jenny.

(10. V. 52.)

Die Selenensäuren besitzen farbtheoretisch ein ganz ausserordentliches Interesse. Der Übergang der Anthrachinon-1-selenensäure in ihre Salze ist mit einer, in dieser Grösse nur selten beobachteten Verschiebung des ersten Absorptionsmaximums nach längeren Wellen verbunden. Eine ähnliche, auffallende Farbvertiefung bei der Salzbildung ist auch der Anthrachinon-1-sulfensäure und den Hydroxylaminoanthrachinonen eigen. Alle diese Verbindungen sind gleich aufgebaut. Sie enthalten ein Chromogen (Anthrachinon), an welches ein Auxochrom mit unmittelbar angefügter OH-Gruppe gebunden ist:



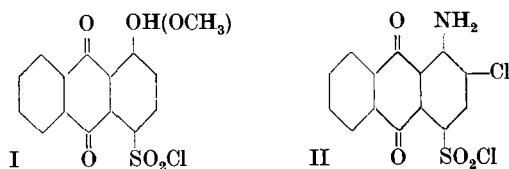
Vermutlich ist die Ursache für die enorme Farbvertiefung bei der Salzbildung für alle drei Verbindungsgruppen die gleiche²).

Während die Gruppe der Hydroxylamino-anthrachinone schon recht gut ausgebaut ist, wäre, um einen näheren Einblick in die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe zu erhalten, der Aufbau weiterer Sulfen- und Selenensäuren wünschenswert. In der Anthrachinonreihe sind bis heute nur die 1-Sulfen- und die 1-Selenensäure bekannt geworden. Besonders interessant wären Anthrachinon-1-sulfen- oder 1-selenensäuren, welche in 4-Stellung ein weiteres Auxochrom enthalten. Diese Verbindungen müssten dann die in der Anthrachinonreihe bei 1,4-Substitution bekannte, starke Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen zeigen. Da die Salze der Anthrachinon-1-sulfen- und -1-selenensäure sich in Alkohol mit tiefgrüner Farbe lösen, muss, wenn sich die Gruppen —S—O⁻ und —Se—O⁻ ähnlich wie die üblichen Auxochrome —NH₂, —NHC₆H₅, —O⁻ usw. verhalten, bei den Körpern mit Substitution in 4-Stellung eine Absorption im nahen Ultrarot erwartet werden.

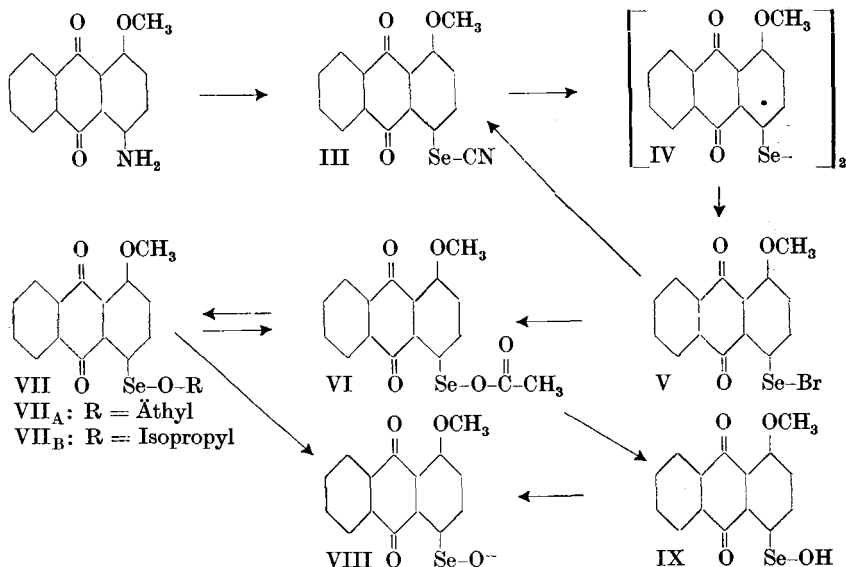
¹) 1. Mitteilung, Helv. **35**, 845 (1952).

²) Über die Absorptionsspektren dieser Salze und den Zusammenhang zwischen Konstitution und optischem Verhalten werden wir demnächst eingehend berichten.

Diese Aufgabe stellten sich schon *K. Fries & G. Schürmann*¹⁾, als sie versuchten, 1-Oxy-, 1-Methoxy- und 1-Amino-anthrachinon-4-sulfensäure darzustellen. Es gelang ihnen aber nicht, die für die Synthese notwendigen 1-Oxy- und 1-Methoxy-anthrachinon-4-sulfenhalogenide aufzubauen. Die Chlorierung der entsprechenden Disulfide lieferte die Sulfochloride I. Auch die Chlorierung von 4,4'-Diaminodianthrachinonyl-(1,1')-disulfid verlief anormal, hier sogar unter Kernchlorierung zu II. Durch Bromierung konnte das Hydrobromid des 1-Amino-anthrachinon-4-sulfenbromids dargestellt werden. Dieses ergab bei der Einwirkung von Alkalien tiefgrüne Lösungen der Salze der 1-Amino-anthrachinon-4-sulfensäure. Freie Sulfensäuren konnten nicht isoliert werden.



Es zeigte sich nun, dass in der Selenenreihe der von *Fries & Schürmann* eingeschlagene Weg zum Ziele führt. Heute berichten wir kurz über die Synthese der 1-Methoxy-anthrachinon-4-selenensäure.



Umsetzung einer neutralen Lösung von 1-Methoxy-anthrachinon-4-diazoniumsulfat mit Kaliumselenocyanid lieferte das aus Eisessig in

¹⁾ B. 52, 2182 (1919).

braungelben Nadelchen kristallisierende 1-Methoxy-anthrachinon-4-selencyanid (III). In heisser alkoholischer Kalilauge wird dieses in das grünblaue 1-Methoxy-anthrachinon-4-selenophenol-kalium aufgespalten. Diese Lösungen entfärben sich aber sofort unter Bildung des braunroten, unlöslichen 1,1'-Dimethoxy-dianthrachinonyl-(4,4')-diselenids (IV). Die Bromierung in Chloroform bei Siedetemperatur liefert, im Gegensatz zu den Resultaten von *Fries & Schürmann* bei dem entsprechenden Schwefelisologen, 1-Methoxy-anthrachinon-4-selenbromid (V) (lange rote Nadeln). Dass es sich hier tatsächlich um eine Verbindung der angenommenen Konstitution handelt, geht aus der leichten Rückführbarkeit in das Selencyanid III durch Umsetzung mit Kaliumcyanid in alkoholischer Lösung hervor. Als Einwirkungsprodukt von Silberacetat auf das Selenbromid V in alkoholischer Lösung erhält man nicht die entsprechende Selenensäure, sondern, wie bei dem unsubstituierten Anthrachinon-1-selenbromid¹⁾, einen Selenensäureester VII. Bei Abwesenheit von Silberacetat verändert sich die Verbindung V auch bei 6stündigem Verkochen in absolutem Äthylalkohol nicht. Bei der Einwirkung von Silberacetat auf das Selenbromid V in Eisessig erhält man das vermutlich 1 Mol Kristall-Essigsäure enthaltende Selenenacetat VI. Jedenfalls zeigt die leichte Überführbarkeit in Selenenester, dass es sich um ein Selenenacetat handeln muss. In alkoholischen Alkalien löst sich das orangefarbene Selenenacetat VI unter Hydrolyse mit tiefblauer Farbe. Durch Erhitzen mit Alkoholen konnten die beständigen Selenensäureester VII_A und VII_B (rote Nadeln) dargestellt werden. In alkoholischen Alkalien lösen sie sich grünstichigblau unter Bildung von Salzen der Selenensäure IX. Kurzes Erhitzen in Eisessig verwandelt diese Ester wieder in das Selenenacetat VI zurück. Gegenüber Wasser ist das Selenenacetat VI sehr empfindlich (Anthrachinon-1-selenenacetat wird auch bei längerer Einwirkung von kaltem Wasser scheinbar nicht angegriffen); schon nach kurzem Stehen kann eine deutliche violette Verfärbung festgestellt werden. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur z. B. ist die Hydrolyse in Essigsäure und 1-Methoxy-anthrachinon-4-selenensäure (IX) vollständig. Letztere bildet mikroskopisch kleine, violette Nadelchen oder Stäbchen, welche sich in alkoholischen Alkalien grünstichigblau lösen. Sie ist sehr unbeständig und schmilzt oberhalb 290° unscharf, wobei sich aber schon bei merklich tieferen Temperaturen Wasser abzuspalten scheint. Die alkalischen Lösungen zersetzen sich innerhalb einiger Stunden. Bei weiteren, vorsichtigen Kristallisationen, z. B. aus Chloroform, dem langsam Äthanol zugesetzt wird, erhält man wohl kristalline, aber unreine Produkte. Vermutlich verliert die Säure teilweise unter Anhydridbildung Wasser.

¹⁾ *W. Jenny*, *Helv.* **35**, 845 (1952). Ergänzend zu dieser Arbeit sei noch mitgeteilt, dass sowohl Anthrachinon-1-sulfensäure-methylester als auch Anthrachinon-1-selenensäure-methylester nach *Zeisel* annähernd richtige OCH_3 -Werte ergeben.

Über das Absorptionsspektrum der 1-Methoxy-anthrachinon-4-selenensäure werden wir später in einem anderen Zusammenhange berichten.

Experimenteller Teil¹⁾.

1-Methoxy-anthrachinon-4-selencyanid (III). 50 g 1-Methoxy-4-aminoanthrachinon wurden in 750 cm³ konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur gelöst. Die Lösung goss man auf 2500 g Eis und verrührte $\frac{1}{2}$ Std. Das kristallin ausgefallene Sulfat wurde abgesaugt, mit 5 l Wasser angeteigt, gut verrührt, mit 250 cm³ Schwefelsäure (10-proz.) versetzt und bei 5–10° mit 15 g Natriumnitrit diazotiert. Die gelbe, etwas trübe Diazolösung filtrierte man ab und versetzte unter Rühren mit festem Natriumacetat (ca. 190 g) bis die kongosaure Reaktion ausblieb. Das klare Filtrat wurde nun rasch mit einer Lösung von 32 g Kaliumselencyanid²⁾ in 32 cm³ Wasser unter Rühren versetzt, 1 Std. bei Zimmertemperatur verrührt und auf 90° erhitzt. Der braungelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit heissem Wasser neutralgewaschen und im Vakuum bei 100° getrocknet. Rohausbeute: 43 g. Siebenmaliges Auskochen mit je 250 cm³ Eisessig unter Zusatz von Tierkohle ergab 19,75 g kristallines Produkt. Nach zwei weiteren Kristallisationen aus Eisessig war die Verbindung analysenrein. Smp. 264°. Braungelbe Nadelchen. Löst sich in heisser alkoholischer Kalilauge mit grüngelber Farbe. Kann auch aus viel Benzol umkristallisiert werden. — Zur Analyse wurde 3 Std. bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{18}H_9O_3NSe$	Ber. C 56,14	H 2,63	N 4,09	Se 23,09%
(342)	Gef. ,, 56,28	,, 2,80	,, 4,20	,, 23,1%

1, 1'-Dimethoxy-dianthrachinonyl-(4, 4')-diselenid (IV). 8,16 g Selencyanid III wurden sehr fein pulverisiert und in einer Lösung aus 8,2 g Kaliumhydroxyd, 4,2 g Wasser und 90 g Alkohol (96-proz.) 4 Std. im Wasserbad verkocht. Das durch Absaugen der heissen Lösung isolierte Reaktionsprodukt wog, nach gutem Waschen mit heissem Alkohol und Trocknen bei 100° im Vakuum, 6,7 g. Kristallisation aus 100 cm³ o-Dichlorbenzol lieferte 5,3 g grauviolette oder braunrote Kriställchen. Zur Analyse wurde noch einmal aus o-Dichlorbenzol umkristallisiert. Braunrote Nadelchen, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löslich, Smp. 299–302° (Kofler-Block). Schwerlöslich in Alkohol, Chloroform, Petroläther, Eisessig und Aceton. In heissem o-Dichlorbenzol oder Trichlorbenzol löslich mit orangeroter Farbe. — Zur Analyse wurde 2 Std. bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{30}H_{18}O_6Se_2$	Ber. C 56,9	H 2,8	Se 25,0 %
(632)	Gef. ,, 57,01	,, 2,84	,, 25,25%

1-Methoxy-anthrachinon-4-selenbromid (V). 0,63 g Diselenid IV wurden in 10 cm³ trockenem Chloroform suspendiert und nach dem Zufügen von 0,16 g Brom 3 Std. im Wasserbad am Rückfluss verkocht. Das nach dem Erkalten abgesaugte Reaktionsprodukt (0,7 g) wurde mit Chloroform und Petroläther gewaschen und im Vakuum bei 60–70° getrocknet. Leuchtend blaurotes Pulver. Nach einer Kristallisation aus 130 cm³ Eisessig analysenrein. Ausbeute: 0,58 g, blaurote Nadeln, Smp. scharf bei 260°. Schlecht löslich in Chloroform, Petroläther, Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff. Recht gut löslich in heissem Eisessig oder Tetrachloräthan. Bei der Einwirkung von heissen alkoholischen Alkalien erhält man grünblaue Lösungen, welche vermutlich Salze der 1-Methoxy-anthrachinon-4-selenensäure enthalten. — Zur Analyse wurde 2 Std. bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{15}H_9O_3BrSe$	Ber. C 45,48	H 2,29	Se 19,93	Br 20,18%
(396,1)	Gef. ,, 45,32	,, 2,25	,, 19,98	,, 20,03%

¹⁾ Die Schmelzpunkte wurden, wenn nichts weiteres angegeben, auf der Kofler-Heizbank (Modell Reichert, Wien) bestimmt.

²⁾ Dargestellt nach Inorganic Syntheses, Vol. II, 186 (1946).

Umwandlung von V in III durch Kaliumcyanid. 0,8 g V wurden in 700 cm³ Äthylalkohol (96-proz.) aufgeköcht, mit 0,2 g Kaliumcyanid in 15 cm³ Alkohol (50-proz.) versetzt und noch ½ Std. auf dem Dampfbad verkocht. Hierauf filtrierte man heiss durch ein Faltenfilter und liess erkalten. Das als schmutziggelbes Pulver ausfallende Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und aus ca. 50 cm³ Eisessig umkristallisiert. Kleine gelbe Nadelchen, Smp. scharf bei 264°. Misch-Smp. mit Selenbromid V: 256°, mit Selencyanid III: 264°. — Zur Analyse wurde 2 Std. bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{16}H_9O_3NSe$ (342) (III) Ber. N 4,09% Gef. N 3,81%

1-Methoxy-antrachinon-4-selenensäure-äthylester (VII_A). 0,8 g V, 0,42 g Silberacetat und 30 cm³ trockener Äthylalkohol wurden 6 Std. auf dem Dampfbad verkocht. Hierauf filtrierte man heiss ab und liess erkalten. Der Rückstand wurde nochmals mit 25 cm³ trockenem Äthylalkohol ausgeköcht, filtriert und erkalten gelassen. Die Filtrate wurden in Eis gekühlt und nach einigen Stunden abgesaugt. Das mit Petroläther gewaschene und bei 60–70° im Vakuum getrocknete Reaktionsprodukt wog 0,57 g. Rote Nadeln, Smp. scharf bei 171°, löslich in heissen alkoholischen Alkalien mit grünblauer Farbe, vermutlich unter Bildung von selenensauren Salzen VIII. — Zur Analyse wurde 2 Std. bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{17}H_{14}O_4Se$ Ber. C 56,52 H 3,91 Se 21,86%
(361,24) Gef. ,, 56,28 ,, 4,18 ,, 21,98%

0,4 g V, in 20 cm³ trockenem Äthylalkohol ohne Silberacetat 6 Std. auf dem Dampfbad verkocht, erlitten keine Veränderung (0,39 g V vom Smp. 260° wurden zurückgewonnen).

1-Methoxy-antrachinon-4-selenensäure-isopropylester (VII_B). 0,3 g bei 70° getrocknetes 1-Methoxy-antrachinon-4-selenenacetat (VI) wurden mit 15 cm³ reinem Isopropylalkohol am Rückfluss 6 Std. auf dem Dampfbad erhitzt. Hierauf filtrierte man heiss ab und liess erkalten. Das in Eis abgekühlte Filtrat wurde abgesaugt. Der Rückstand wog, nach dem Waschen mit Isopropylalkohol und Petroläther und Trocknen im Vakuum bei 70–80°, 0,21 g. Rote Nadelchen, Smp. 161–162°. Weitere Kristallisationen veränderten den Smp. nicht. Löslich in alkoholischen Alkalien mit grünstichigblauer Farbe. — Zur Analyse wurde 2 Std. bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{18}H_{18}O_4Se$ Ber. C 57,61 H 4,30 Se 21,04%
(375,27) Gef. ,, 57,50 ,, 4,57 ,, 20,87%

1-Methoxy-antrachinon-4-selenenacetat (VI). a) 0,2 g Selenbromid V und 0,1 g Silberacetat wurden in 20 cm³ Eisessig einige Min. verkocht. Aus der heiss filtrierten Lösung fielen beim Erkalten orangefarbene Nadelchen aus. Abgesaugt, mit wenig Eisessig und Petroläther gewaschen und im Vakuum bei 60–70° getrocknet. Smp. unscharf in grossem Intervall, auch nach weiteren Kristallisationen aus Eisessig. Beim Trocknen wurde die Verbindung merklich röter. In Alkalien mit tiefblauer Farbe löslich. Die Analysen deuten auf einen Gehalt von 1 Mol Kristall-Essigsäure hin, die bei 145° abgegeben zu werden scheint. — Zur Analyse wurde im Hochvakuum a) 2 Std. bei 70° und b) 3 Std. bei 145° getrocknet.

$C_{17}H_{12}O_5Se, CH_3COOH$ Ber. C 52,42 H 3,71% a) Gef. C 52,34 H 3,27%
 $C_{17}H_{12}O_5Se$ Ber. ,, 54,41 ,, 3,22% b) Gef. ,, 54,70 ,, 3,15%

b) 1,2 g Selenbromid V und 0,63 g Silberacetat wurden in 40 cm³ Eisessig 2 Std. im Ölbad am Rückfluss gekocht. Aus der heiss filtrierten Lösung fielen beim Erkalten orangefarbene Nadelchen aus. Diese wurden abgesaugt, mit wenig Eisessig und Petroläther gewaschen und im Vakuum bei 60–70° getrocknet. Ausbeute: 1,03 g; identisch mit der unter a) beschriebenen Verbindung. — Zur Analyse wurde 2 Std. bei 145–150° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{17}H_{12}O_5Se$ (375,23) Ber. C 54,41 H 3,22% Gef. C 54,86 N 3,36%

c) 1,0 g Selenensäure-äthylester VII_A wurden in 30 cm³ Eisessig kurz aufgeköcht. Aus der heiss filtrierten Lösung fielen beim Erkalten orangefarbene Nadelchen aus.

Abgesaugt, mit wenig Eisessig und Petroläther gewaschen und im Vakuum bei 80° getrocknet. Identisch mit den unter a) und b) beschriebenen Produkten. — Zur Analyse wurde 2 Std. bei 75° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{17}H_{12}O_5Se$, CH_3COOH (435,28) Ber. C 52,42 H 3,71% Gef. C 52,55 H 3,73%

1-Methoxy-anthrachinon-4-selenensäure (IX). a) 0,2 g bei 75° getrocknetes Selenacetat VI wurden in 20 cm³ Wasser 15 Min. auf dem Dampfbad erhitzt. Hierauf wurde heiss abfiltriert, mit Wasser und wenig Alkohol gewaschen und im Vakuum bei 50—60° getrocknet. Ausbeute: 0,14 g. Mikroskopisch kleine, violette Nadelchen oder Stäbchen. Smp. unscharf 293—298° (*Kofler*-Block). Es scheint sich aber schon bei merklich tieferen Temperaturen Wasser abzuspalten. Schwerlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, etwas besser in Chloroform oder Dioxan. In alkoholischen Alkalien grünstichigblau löslich. — Zur Analyse wurde 2 Std. bei 50—60° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{15}H_{10}O_4Se$ Ber. C 54,07 H 3,03 Se 23,70%
(333,19) Gef. „ 54,39 „ 2,75 „ 23,60%

b) 0,2 g bei 75° getrocknetes Selenacetat VI wurden in 20 cm³ Wasser 50 Min. auf 50—55° erhitzt. Hierauf wurde abfiltriert, mit Wasser, wenig Alkohol und Petroläther gewaschen und im Vakuum bei 50—55° getrocknet. Ausbeute: 0,14 g. Mikroskopisch kleine, feine, violette Nadeln; identisch mit der unter a) beschriebenen Verbindung. — Zur Analyse wurde 2 Std. bei 50—60° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{15}H_{10}O_4Se$ (333,19) Gef. C 53,64 H 3,38 Se 23,74%

c) 0,21 g bei 75° getrocknetes Selenacetat VI wurden in 20 cm³ Wasser 2 Tage bei 22—25° stehengelassen. Hierauf wurde abgesaugt, mit Wasser, wenig Alkohol und Petroläther gewaschen und zuerst 2 Std. bei 20—25°, dann 2 Std. bei 50—60° im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 0,16 g, mikroskopisch kleine, violette Nadelchen; identisch mit den unter a) und b) beschriebenen Produkten.

$C_{15}H_{10}O_4Se$ (333,19) Gef. C 53,86 H 3,20 Se 23,80%

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

Zusammenfassung.

1. Im Gegensatz zu der von *K. Fries & G. Schürmann* untersuchten Halogenierung von 1,1'-Dimethoxy-dianthrachinonyl-(4,4')-disulfid verläuft die Bromierung von 1,1'-Dimethoxy-dianthrachinonyl-(4,4')-diselenid normal unter Bildung von 1-Methoxy-anthrachinon-4-selenbromid.

2. Aus 1-Methoxy-anthrachinon-4-selenbromid wurden 1-Methoxy-anthrachinon-4-selenenester, 1-Methoxy-anthrachinon-4-selenenacetat und 1-Methoxy-anthrachinon-4-selenensäure dargestellt.

Wissenschaftliche Laboratorien des Farbendepartements,
CIBA Aktiengesellschaft, Basel.