

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

4. Mitteilung¹⁾.

Addition von Selenenylacetaten an Olefine

von W. Jenny.

(3. VII. 53.)

Die Addition von Schwefelchloriden an Äthylene ist schon sehr lange bekannt. So wurde im ersten Weltkrieg durch Anlagerung von SCl_2 an Äthylen der Gaskampfstoff Bis-(ω -chloräthyl)-sulfid technisch hergestellt. *H. Lecher & P. Stöcklin*²⁾ beschrieben die Anlagerung von Arylsulfenylchloriden an Äthylen. *Fuson et al.*³⁾, *R. A. Turner & R. Connor*⁴⁾ und *N. Kharasch et al.*⁵⁾ untersuchten dann die Addition von Sulfenylchloriden an Olefine eingehend.

Wir haben nun gefunden, dass sich auch Anthrachinon-1-sulfenylhalogenide mit grosser Leichtigkeit an Olefine addieren lassen. Werden Anthrachinon-1-sulfenylbromid (I) und Cyclohexen in Eisessig kurze Zeit gekocht, so kristallisiert beim Erkalten 1-(2'-Brom-cyclohexylmercapto)-anthrachinon (II) in gelben Nadeln aus. Versuche, diese Reaktion auf Selenenylhalogenide zu übertragen, misslangen. Auch bei fünfstündigem Sieden von Anthrachinon-1-selenenylbromid und Cyclohexen in Eisessig konnte keine Anlagerung beobachtet werden. Beim Erhitzen von Anthrachinon-1-selenensäure-methylester (IV) und Cyclohexen in Eisessig entstand aber nach sehr kurzer Zeit eine aus Äthylalkohol in schönen, goldgelben Blättchen kristallisierende Verbindung $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Se}$, Smp. ohne Zers. scharf bei 169° . Wie früher⁶⁾ gezeigt wurde, bilden sich aus Selenensäureestern in Eisessig Selenenylacetate. Es erscheint also sehr wahrscheinlich, dass durch Anlagerung des sehr reaktionsfähigen Anthrachinon-1-selenenylacetates (V) an Cyclohexen 1-(2'-Acetoxycyclohexylselenyl)-anthrachinon (VI) entstanden war. Rein formal wäre auch die Bildung des isomeren Anthrachinon-1-selenensäure-

¹⁾ 3. Mitteilung, *Helv.* **35**, 1591 (1952).

²⁾ *B.* **58**, 414 (1925).

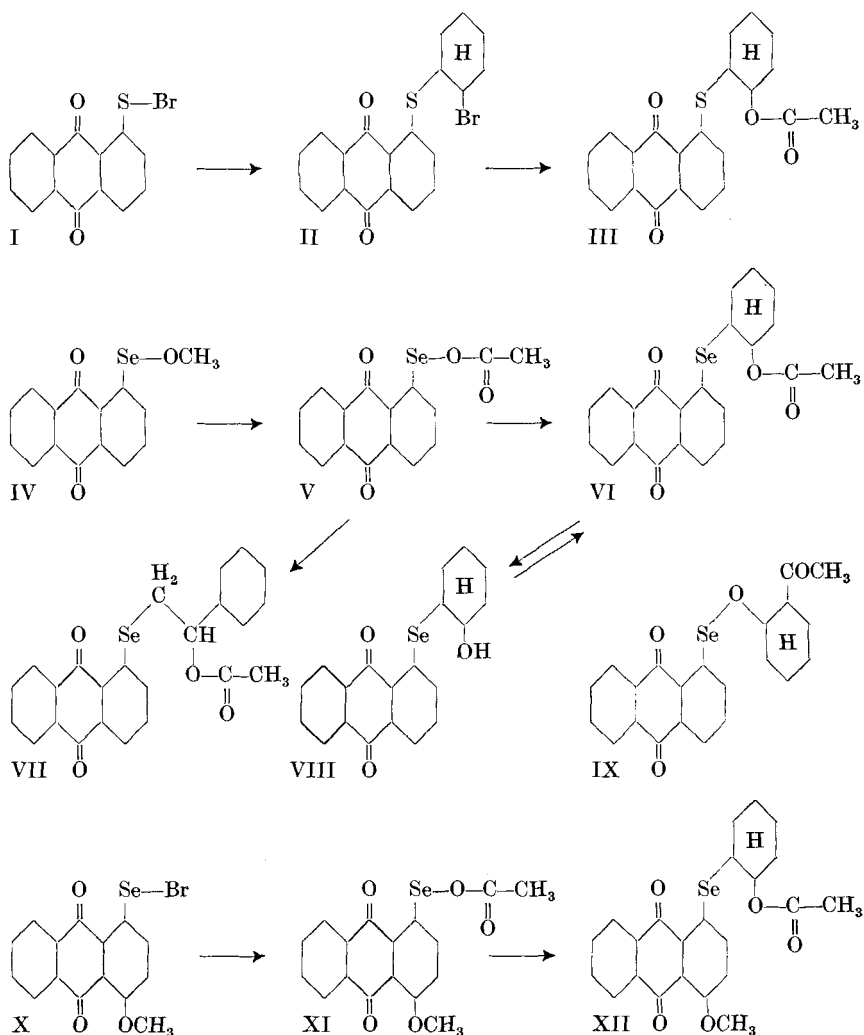
³⁾ *Fuson, Price, Bauman, Bullitt, Hatchard & Maquert*, *J. Org. Chem.* **11**, 469 (1946); *Fuson, Price & Burness*, *ibid.* **11**, 475 (1946).

⁴⁾ *Am. Soc.* **69**, 1009 (1947).

⁵⁾ *N. Kharasch, H. L. Wehrmeister & H. Tigerman*, *Am. Soc.* **69**, 1612 (1947); *N. Kharasch & Ch. M. Buess*, *Am. Soc.* **71**, 2724 (1949); *N. Kharasch, Ch. M. Buess & S. I. Strashun*, *Am. Soc.* **74**, 3422 (1952). *N. Kharasch* schlug die Addition von 2,4-Dinitrobenzolsulfenylchlorid an Äthylene zur Charakterisierung der Olefine vor.

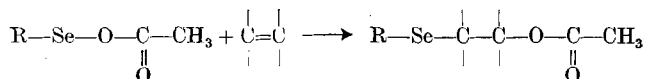
⁶⁾ *W. Jenny*, *Helv.* **35**, 847 (1952).

(2'-acetyl-cyclohexyl)-esters (IX) denkbar. Diese Verbindung würde aber bestimmt in heissem Eisessig Selenenylacetat zurückbilden. Dass es sich bei dem Additionsprodukt tatsächlich um die Acetoxyverbindung VI handelt, zeigt die Einwirkung von alkoholischem Alkali. Dabei wird die Acetylgruppe abgespalten unter Bildung von 1-(2'-Oxy-cyclohexyl-selenyl)-anthrachinon (VIII). Überraschenderweise sind die durch Kristallisation dieser Verbindung aus Äthanol erhaltenen derben Nadelchen rot gefärbt. Einwirkung von Acetylchlorid in benzolischer Lösung bei Gegenwart von Pyridin führt zu einem bei 169° schmelzenden Acetoxyderivat, welches sich durch Mischschmelzpunkt mit der Verbindung VI als identisch erwies.



Das Schwefelisologe III erhält man leicht durch Einwirkung von Silberacetat auf die Verbindung II. 1-(2'-Acetoxy-cyclohexyl-mercapto)-anthrachinon (III) kristallisiert aus Äthylalkohol in gelben, schmalen Blättchen, welche bei 169° schmelzen. Der Mischschmelzpunkt der Verbindungen III und VI zeigt kaum eine Depression.

Die neue Reaktion



führt zu einer grossen Zahl interessanter Verbindungen. Durch Addition von Anthrachinon-1-selenenylacetat an Styrol erhält man ein aus Alkohol in goldgelben Nadeln kristallisierendes Einwirkungsprodukt mit der vermutlichen Konstitution VII. Bei unsymmetrischen Äthylenen ist die Bildung von zwei Isomeren möglich. *Turner & Connor*¹⁾ haben bei der Einwirkung von 2-Nitro-4-chlor-benzol-sulfonylchlorid auf Styrol scheinbar einen einheitlichen Körper erhalten, dessen Konstitution sie nicht näher beschrieben. Für das Additionsprodukt aus iso-Butylen und 2-Nitro-4-chlor-benzolsulfonylchlorid wiesen die gleichen Autoren durch eine unabhängige Synthese nach, dass das Schwefelatom an das ω -C-Atom addiert wird. Die Addition von Sulfonylthiocyanaten (R-S-SCN) an Styrol liefert nach *Kharasch, Wehrmeister & Tigerman*²⁾ scheinbar zwei Isomere. Es konnte aber nur ein Isomeres analysenrein isoliert werden. Das von uns dargestellte, bei 139–140° schmelzende Additionsprodukt aus Anthrachinon-1-selenenylacetat und Styrol scheint einheitlich zu sein. Ob in sehr geringer Menge noch ein zweites Isomeres entsteht, wurde noch nicht abgeklärt.

Aus dem über 1-Methoxy-anthrachinon-4-selenenylbromid (X) darstellbaren 1-Methoxy-anthrachinon-4-selenenylacetat (XI)³⁾ und Cyclohexen wurde das in roten Nadeln kristallisierende 1-Methoxy-4-(2'-acetoxy-cyclohexyl-selenyl)-anthrachinon (XII) erhalten.

Es wird momentan untersucht, wieweit die beschriebene Reaktion auf unsymmetrische und polarisierte Äthylene übertragbar ist.

Experimenteller Teil⁴⁾.

1-(2'-Brom-cyclohexylmercapto)-anthrachinon (II). 1,0 g Anthrachinon-1-sulfonylbromid⁵⁾, 1,2 g Cyclohexen und 25 cm³ Eisessig wurden 10 Min. am Rückfluss gekocht. Aus der heiss filtrierten Lösung fielen beim Erkalten schöne, gelbe Nadelchen aus. Diese wurden abgesaugt, mit Alkohol und Petroläther gewaschen und im Vakuum bei 60° getrocknet. Ausbeute: 0,85 g; Smp. 174°. Zweite Kristallisation aus 15 cm³ Eis-

¹⁾ Am. Soc. **69**, 1009 (1947).

²⁾ L. c.

³⁾ Helv. **35**, 1433 (1952).

⁴⁾ Die Smp. wurden, wenn nichts weiteres angegeben, auf der *Kofler-Heizbank* (Modell *Reichert*, Wien) bestimmt.

⁵⁾ Dargestellt nach *Fries*, B. **45**, 2967 (1912).

essig ergab 0,57 g gelbe Nadelchen (Smp. 174—175°). Zur Analyse wurde 2 Std. bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

| | | | | |
|----------------------|---------------|---------|---------|-----------|
| $C_{20}H_{17}O_2SBr$ | Ber. C 59,85 | H 4,27 | S 7,99 | Br 19,91% |
| (401,3) | Gef. ,, 59,99 | ,, 4,44 | ,, 7,88 | ,, 20,20% |

1-(2'-Acetoxy-cyclohexylmercapto)-anthrachinon (III). 0,1 g II wurden in 3,0 cm³ heissem Eisessig gelöst, mit 0,1 g Silberacetat versetzt und einige Min. verkocht, erkaltengelassen, 3 Std. stehengelassen, abgesaugt, Filtrat mit Wasser versetzt, abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Aus Äthanol gelbe Nadelchen vom Smp. 168°; Misch-Smp. mit II 148°. Nach nochmaliger Kristallisation aus Äthanol Smp. 169—170° (Kofler-Block). Zur Analyse wurde 2 Std. bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

| | | | |
|--------------------|---------------|---------|----------|
| $C_{22}H_{20}O_4S$ | Ber. C 69,45 | H 5,30 | S 8,43% |
| (380,4) | Gef. ,, 69,61 | ,, 5,33 | ,, 8,11% |

1-(2'-Acetoxy-cyclohexylselenyl)-anthrachinon (VI). 3,45 g Anthrachinon-1-selenensäure-methylester¹⁾ wurden in 100 cm³ Eisessig kurze Zeit gekocht. Dabei schlug die anfänglich rote Farbe der Lösung nach Orange gelb um. Nach Zugabe von 1,0 g Cyclohexen wurde 1 Std. im Sieden gehalten, erkaltengelassen, abfiltriert und Filtrat mit viel Wasser versetzt. Abgesaugt und Rückstand mit Wasser gut gewaschen. Im Vakuum bei 80° getrocknet. Das so erhaltene Pulver (3,67 g) kristallisierte aus 200 cm³ Äthanol (96-proz.) in schönen, schmalen, gelborangefarbenen Blättchen (3,06 g). Smp. 169°; nach zwei weiteren Kristallisationen Smp. 169—170°. Zur Analyse wurde 2 Std. bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

| | | | |
|---------------------|---------------|---------|-----------|
| $C_{22}H_{20}O_4Se$ | Ber. C 61,83 | H 4,72 | Se 18,48% |
| (427,3) | Gef. ,, 62,05 | ,, 4,94 | ,, 18,60% |

Additionsprodukt aus Anthrachinon-1-selenenylacetat und Styrol (VII). 0,16 g Anthrachinon-1-selenensäure-methylester¹⁾ wurden in 10 cm³ Eisessig heiss gelöst. Nach Zugabe von 0,3 g Styrol wurde 5 Min. gekocht, erkaltengelassen, mit Wasser versetzt, gut durchgerührt und abgesaugt. Der mit Wasser gewaschene gelbe Niederschlag kristallisierte aus Äthanol (96-proz.) in goldgelben Nadelchen vom Smp. 139—140° (Kofler-Block). Zur Analyse wurde 2 Std. bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

| | | | |
|---------------------|---------------|---------|-----------|
| $C_{24}H_{18}O_4Se$ | Ber. C 64,15 | H 4,04 | Se 17,57% |
| (449,3) | Gef. ,, 64,06 | ,, 4,08 | ,, 17,37% |

1-(2'-Oxy-cyclohexylselenyl)-anthrachinon (VIII). 0,1 g VI wurden in 16 cm³ Äthanol (96-proz.) heiss gelöst, mit einer Lösung aus 0,1 g Kaliumhydroxyd, 1,0 g Wasser und 9 cm³ Äthanol (96-proz.) versetzt und 1 Std. auf dem Dampfbad gekocht. Nach dem Erkalten verdünnte man mit viel Wasser, liess einige Std. stehen und sog den schlechtfiltrierenden, goldgelben Niederschlag ab. Der nach dem Trocknen orangefarbene Körper wurde aus wenig Äthanol (96-proz.) umkristallisiert. Kleine, derbe, braunrote Nadelchen vom Smp. 171°. Ausbeute 30 mg. Zur Analyse wurde 2 Std. bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

| | | | |
|---------------------|---------------|---------|-----------|
| $C_{20}H_{18}O_3Se$ | Ber. C 62,34 | H 4,71 | Se 20,49% |
| (385,3) | Gef. ,, 62,61 | ,, 4,91 | ,, 20,4% |

Acetylierung von VIII. 1-(2'-Oxy-cyclohexylselenyl)-anthrachinon (VIII) wurde kurze Zeit in Benzol mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Pyridin auf dem Dampfbad behandelt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser gut durchgeschüttelt, die Benzolschicht abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Den durch Abdestillieren des Benzols erhaltenen Rückstand kristallisierte man aus Äthanol (96-proz.) um. Goldgelbe Nadelchen. Smp. 169°; Misch-Smp. mit VI 169°.

1-Methoxy-4-(2'-acetoxy-cyclohexylselenyl)-anthrachinon (XII). 0,26 g 1-Methoxy-anthrachinon-4-selenenylbromid²⁾, 0,14 g Silberacetat und 15 cm³ Eisessig wurden eine halbe Std. verkocht. Die heiss filtrierte Lösung versetzte man mit 0,1 g

¹⁾ Vgl. Helv. **35**, 849 (1952).

²⁾ Vgl. Helv. **35**, 1432 (1952).

Cyclohexen und kochte weitere 3 Min. am Rückfluss, filtrierte heiss und versetzte kaltes Filtrat mit viel Wasser. Die feine Suspension wurde mit Petroläther gut durchgeschüttelt und zwei Tage stehengelassen. Das ausgefallene rote Pulver wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 90° getrocknet. Ausbeute 0,14 g. Aus sehr wenig Äthanol (96-proz.) kleine, rote Nadelchen vom Smp. 142—143°. Zur Analyse wurde 2 Std. bei 80° getrocknet.

$C_{23}H_{22}O_5Se$ (457,4) Ber. C 60,40 H 4,85% Gef. C 60,67 H 5,06%

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.

Es wird gezeigt, dass sich Anthrachinon-1-selenenylacetat leicht unter Bildung von 1-(2'-Acetoxy-cyclohexylselenyl)-anthrachinon an Cyclohexen addieren lässt. Eine analoge Addition erfolgt zwischen Anthrachinon-1-selenenylacetat und Styrol oder 1-Methoxy-anthrachinon-4-selenenylacetat und Cyclohexen. Es wird die Synthese der entsprechenden Schwefelverbindungen beschrieben. Die Addition von Selenenylacetaten an Olefine, welche zu gut kristallisierenden Verbindungen führt, scheint allgemein anwendbar zu sein.

Wissenschaftliche Laboratorien des Farbendepartements,
CIBA, Aktiengesellschaft, Basel.

160. Die Glykoside der Samen von *Strophanthus wightianus* Wall.

Glykoside und Aglykone, 115. Mitteilung¹⁾

von **S. Rangaswami, T. Reichstein, O. Schindler** und **T. R. Seshadri**.

(4. VII. 53.)

Strophanthus wightianus Wall. ist eine in Indien heimische *Strophanthus*-Art, die besonders in der Gegend von Travancore-Cochin und bewaldeten Stellen der Malabarküste häufig ist. Nach älteren²⁾ und neueren³⁾ Literaturangaben enthalten die Samen herz-wirksame Stoffe, von denen aber, soweit uns bekannt, keiner kristallin isoliert wurde. Wir berichten hier über die Analyse der Samen dieser Art.

Beschaffung des Ausgangsmaterials. Für die im folgenden beschriebene Untersuchung standen uns die folgenden 4 Samenproben

¹⁾ 114. Mitt.: *R. Schnell, J. v. Euw, R. Richter & T. Reichstein*, Pharm. acta Helv. **28**, (1953) (im Druck).

²⁾ *G. Dragendorff*, Die Heilpflanzen, S. 545, Stuttgart 1898.

³⁾ *K. L. Handa, I. C. Chopra & Kartar Singh*, Indian J. Med. Res. **39**, 403 (1951), fanden 2,1% Glykoside. Sie nannten das Präparat Strophanthin-W. Es zeigt an Hunden 66—71% der Wirksamkeit von wasserfreiem Ouabain.