

Die Raumgruppe $P\bar{1}$ (C_1^1) wurde angenommen und durch die Analyse bestätigt. b wurde aus einer Rotationsaufnahme, a^* , c^* , α^* und β^* aus WEISSENBERG- und Präzessions-Aufnahmen, γ aus dem Winkelunterschied zwischen den b^*c^* - und a^*c^* -Ebenen bestimmt. Die beobachtete Dichte von $1,40 \text{ g/cm}^3$ zeigt, dass in der Einheitszelle 2 Molekeln $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{ON}_3\text{J}$ vorhanden sein müssen (berechnete Dichte $1,49 \text{ g/cm}^3$).

2.2. *Intensitätsmessungen.* Die relativ kurze b -Achse legte nahe, mit der (010)-Projektion zu arbeiten. Es wurden WEISSENBERG-Aufnahmen der Netzebene ($h0l$) gemacht unter Verwendung von CuK_α -Strahlung ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$). Die ca. 250 Intensitäten wurden visuell geschätzt, die üblichen Korrekturen angebracht und die korrigierten Intensitäten in relative Strukturamplituden umgewandelt. Absorptionskorrekturen wurden keine verwendet.

2.3. *Strukturanalyse.* Die graphisch dargestellte PATTERSON-Funktion $P(u, w)$ zeigt die Lage der Jod-Ionen. Bereits die erste FOURIER-Transformation zeigt, dass es sich bei der untersuchten Verbindung um das Jodmethylat des 1-[N-Methylpiperidyl-(4')]-4-benzyl-5-phenyl-pyrazol-3-ons handelt. Der Piperidinring besitzt Sesselform und ist gegen die Projektionsebene um ca. 70° geneigt. Die Ebenen der beiden Benzolringe stehen steil zur Projektionsebene.

Physikalisch-chemische Laboratorien
der pharmazeutischen Abteilung,
SANDOZ AG., Basel

21. Über Fluoroselensäure

von H. Bartels und E. Class

(1. XII. 61)

Es ist bekannt, dass die der Perchlorsäure HClO_4 zugrunde liegende Wertigkeit in der Reihe der Bromverbindungen bisher nicht realisiert werden konnte¹⁾. In der Chemie des Jods hingegen sind die Verbindungen vom Typus XJO_4 wieder bekannt.

Durch die Untersuchungen von W. LANGE²⁾ ist andererseits bekannt geworden, dass die Salze der Fluoroschwefelsäure HSO_3F in bezug auf Löslichkeit eine auffallende Ähnlichkeit mit den entsprechenden Perchloraten aufweisen³⁾. Diese Ähnlichkeitsbeziehung wird durch die Elektronengleichheit der beiden Ionen verständlich. Diese Beobachtung führt zur Frage nach den Eigenschaften der Salze der Fluoroselensäure HSeO_3F , die bisher noch nicht beschrieben wurde und die isoster mit der unbekanntenen Perbromsäure ist.

Über Fluor-Verbindungen der Selensäure haben WEINLAND & ALFA⁴⁾ berichtet. Durch die Einwirkung von wässriger Fluorwasserstoffsäure auf verschiedene Sele-

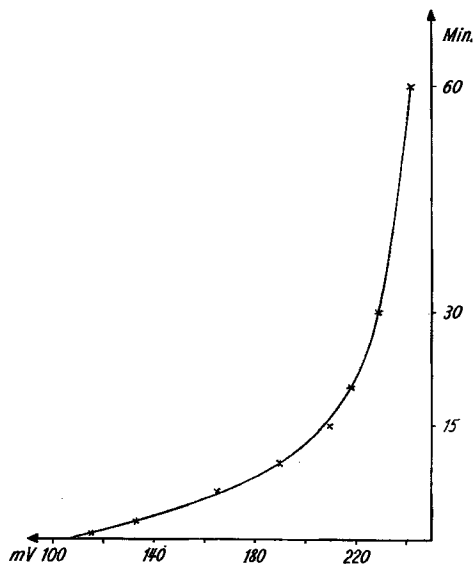
¹⁾ K. FAJANS & N. BAUER, J. chem. Physics 10, 410 (1942); R. S. NYHOLM, Proc. chem. Soc. 1961, 273, 277; s. aber V. KIREEV, Acta physico-chim. U.R.S.S. 20, 905 (1945).

²⁾ W. LANGE, Ber. deutsch. chem. Ges. 60, 962 (1927).

³⁾ W. LANGE²⁾: «Der Vergleich der schon bekannten . . . Fluorsulfonate mit den entsprechenden Perchloraten . . . zeigt, dass nicht nur in chemischer, sondern teilweise auch in kristallographischer Hinsicht weitgehende Analogie zwischen den Verbindungsreihen besteht.»

nate erhielten diese Autoren Salze von der Formel $\text{Me}^I_3\text{HSe}_2\text{O}_7\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Diese Salze zeigen aber, wie Kontrollversuche ergaben, keine Hydrolyse, was gegen das Vorliegen einer Se-F-Bindung spricht, so dass wir vermuten, dass es sich bei diesen Verbindungen um ein Doppelsalz handelt, welches – als $2\text{Me}^I\text{HSeO}_4, \text{Me}^I\text{HF}_2$ geschrieben – der obigen Formel entspricht.

Die Synthese von HSeO_3F gelingt – wie wir fanden – mit SeO_3 als Ausgangsmaterial durch Umsatz mit wasserfreiem Fluorwasserstoff.



Hydrolysenkurve von HSeO_3F bei 18°

Fluoroseleensäure. Selentrioxid wurde nach TOUL & DOSTÁL⁵⁾ aus einer Schmelze von Phosphorpentoxid und wasserfreier Selensäure bei 150° und 12 bis 15 Torr durch Sublimation gewonnen.

Der wasserfreie Fluorwasserstoff wurde durch Destillation aus sorgfältig getrocknetem Kaliumhydrogenfluorid bei 500° in einer Kupferapparatur hergestellt und mit SeO_3 im Platintiegel zur Reaktion gebracht. Der Überschuss von HF wird im Vakuum (12 bis 15 Torr) in 8–10 Std. bei Zimmertemperatur entfernt.

Der Rückstand ist eine klare, viskose, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Mit Filterpapier reagiert die Verbindung so heftig, dass es sich spontan entzündet. Auf der Haut ruft sie eitrige Entzündungen hervor.

Den Gehalt an Se^{VI} haben wir nach PAGEL & MIERS⁶⁾ bestimmt: Bei Umsatz mit HCl bildet sich – nach Hydrolyse zu H_2SeO_4 – Chlor nach der Reaktion: $\text{H}_2\text{SeO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{Cl}_2$. Das Chlor wird mit Kohlendioxid in eine Kaliumjodidlösung gespült und das abgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Der Fluorgehalt wurde nach DE BOER⁷⁾ und WILLARD⁸⁾ nach Hydrolyse durch Titration mit Thoriumnitrat gegen Zirkonalizarinsulfonat als Indikator bestimmt.

HSeO_3F Ber. Se^{VI} 53,7 F 12,9% Gef. Se^{VI} 53,1; 54,4; 53,3 F 12,2; 12,5; 12,5%

Die Hydrolyse der Fluoroseleensäure lässt sich am besten durch die Änderung der Hydroxoniumionen-Aktivität verfolgen. In einer Potentiometerschaltung wird das Element plat.

⁴⁾ R. F. WEINLAND & J. ALFA, Z. anorg. Chem. 21, 43 (1899).

⁵⁾ F. TOUL & K. DOSTÁL, Collect. czechosl. chem. Commun. 16/17, 531 (1951/52).

⁶⁾ H. A. PAGEL & J. C. MIERS, J. Ind. Eng. Chemistry, Analyt. Ed. 10, 334 (1938).

⁷⁾ J. H. DE BOER, Chem. Weekblad 21, 404 (1924).

⁸⁾ H. H. WILLARD, J. Ind. Eng. Chemistry, Analyt. Ed. 5, 7 (1933).

Pt H₂ | Lösung | Hg₂Cl₂(Cl⁻ ges.) mit einer bekannten Spannung kompensiert. Die Messungen mit 0,96 g Säure in 60 ml Wasser bei 18° sind in der Figur wiedergegeben. Verglichen mit der Fluoroschwefelsäure⁹⁾ wird die Fluoroselensäure sehr viel leichter hydrolysiert, so dass die Isolierung reiner Salze in wässriger Lösung nicht erfolgen kann.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. ERLÉNMEYER für die Anregung zu dieser Arbeit und zahlreiche Ratschläge sowie Herrn P. RIES für präparative Hilfe.

SUMMARY

Fluoroselenic acid, a compound isosteric to the unknown perbromic acid, is synthesized by reacting anhydrous hydrogen fluoride with selenium trioxide.

Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel

⁹⁾ W. TRAUBE & E. REUBKE, Ber. deutsch. chem. Ges. 54, 1618 (1921).

22. Über die Cyclisierung polyalkylierter o-Benzoylbenzoesäuren

von A. K. Wick

Herrn Prof. Dr. H. HOPFF zum 65. Geburtstag gewidmet

(2. XII. 61)

Im Zusammenhang mit FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen von Hexaalkylbenzolen wurde in einer früheren Mitteilung¹⁾ über die Darstellung der o-Pentamethylbenzoyl- und o-Pentaäthylbenzoylbenzoesäure berichtet. Bei Cyclisierungsversuchen der letzteren über ihr Säurechlorid mit wasserfreiem Aluminiumchlorid liess sich eine Carbonsäure der Zusammensetzung C₂₄H₂₈O₂ fassen, deren Strukturaufklärung Anlass zur vorliegenden Arbeit gab.

Erneute Cyclisierungen von o-Pentaäthylbenzoyl-benzoesäure (I) bestätigten die früheren Ergebnisse und lieferten die goldgelbe, in Lösung stark fluoreszierende, saure Substanz in 30-proz. Ausbeute. Daneben gelang es nun, aus dem harzigen Neutralteil des Reaktionsgemisches durch Chromatographie eine weitere kristalline Verbindung zu isolieren. Der aus Aceton in gelben Stäbchen kristallisierende Neutralkörper C₂₂H₂₄O₂ (Smp. 109°, Ausbeute 14,8%) liefert mit Natriumdithionit-Natronlauge unter Zusatz von Alkohol eine orangefarbene Küpe. Diese Eigenschaften sowie das UV.- (Fig. 2) und IR.-Spektrum, welches letzteres eine starke Carbonylabsorption bei 6 μ zeigt, sind vereinbar mit der Konstitution des 1,2,3,4-Tetraäthylanthrachinons (III), dessen Bildung bei einem Cyclisierungsverlauf unter Elimination einer Äthylgruppe ursprünglich erwartet wurde.

Für das saure Reaktionsprodukt C₂₄H₂₈O₂ führte die Annahme eines formell der ELBS-Reaktion entsprechenden Cyclisierungsverlaufs – vergleichbar etwa mit der säurekatalysierten Cyclodehydratisierung der o-Benzylphenylketone²⁾ – zur Struktur der 10-Methyl-5,6,7,8-tetraäthyl-anthracen-1-carbonsäure (II). Das UV.-Spektrum

¹⁾ H. HOPFF & A. K. WICK, Helv. 43, 1473 (1960).

²⁾ C. K. BADSHER, J. Amer. chem. Soc. 62, 486 (1940); Chem. Rev. 38, 447 (1946); F. A. VINGIELLO, M. O. L. SPANGLER & J. E. BONDURANT, J. org. Chemistry 25, 2091 (1960).