

SYNTHETISCHE VERSUCHE IN DER SELENOPHEN-GRUPPE.

II. NITRIERUNG UND SULFONIERUNG.

Von Sumio UMEZAWA.

Eingegangen am 24. Oktober 1936. Ausgegeben am 28. Dezember 1936.

Wie wir schon konstatierten⁽¹⁾, verhält sich das Selenophen weniger aromatisch als das Thiophen, dennoch haben das Selenophen und seine Derivate grosse Ähnlichkeit mit den Abkömmlingen des Benzols, besonders dem Thiophen. Um womöglich zu der dem Anilin oder Thiophenin korrespondierenden Base zu gelangen, habe ich sie zu nitrieren und zu sulfonieren versucht. In vorliegender Mitteilung möchte ich über die Darstellung der Nitro- und Sulfonsäure-derivate des Selenophens und des Halogenselenophens⁽²⁾ berichten.

Auf Selenophen selbst wirkt die konzentrierte oder rauchende Salpetersäure mit grosser Heftigkeit oxydierend; doch gelang die direkte Nitrierung bei der Verdünnung mit Essigsäureanhydrid und Eisessig bei tiefer Temperatur, allerdings in nur mässiger Ausbeute. Merkwürdig ist, dass bei diesem Verfahren das dabei entstandene 2-Nitroselenophen vom Schmelzp. 45-46° weiter nicht nitriert wird und das Reaktionsprodukt mit Methanol und Kalilauge keine Farbenreaktion⁽³⁾ zeigt (siehe später).

Obgleich das α -Nitroselenophen (I) ziemlich unbeständig ist und sich am Lichte sehr bald rot färbt, scheint es, dass die Einführung einer solchen negativen Gruppe in das Selenophen—auch bei den Halogenen wie später erwähnt wird—dasselbe gegenüber oxydierenden Reagenzien beständiger und der Nitrierung fähig macht⁽⁴⁾. Das α -Nitroselenophen lässt sich mit Nitriersäure zum 2,4-Dinitroselenophen vom Schmelzp. 77-79° (II) nitrieren. Bei dieser Überführung konnte kein Ortsisomer erhalten werden, der beim Thiophen⁽⁵⁾ gefunden wurde. In der Methanolösung zeigt das 2,4-Dinitroselenophen beim Versetzen der Kalilauge schöne Rotfärbung, die beim Mononitroselenophen nicht beobachtet wird.

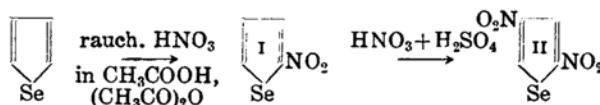
(1) Suginome u. Umezawa, dieses Bulletin, **11** (1936), 160.

(2) Suginome u. Umezawa, *loc. cit.*, **11** (1936), 162.

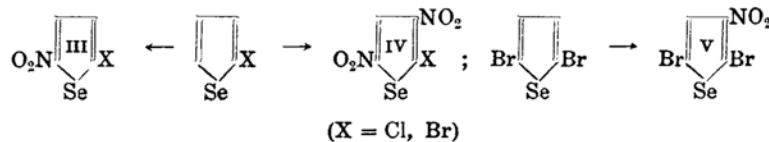
(3) Vgl. Steinkopf, *Ann.*, **513** (1934), 285; V. Meyer, „Die Thiophengruppe“, S. 100, Braunschweig (1888).

(4) Vergleich die Thiophenderivate. V. S. Babasinian, *J. Am. Chem. Soc.*, **50** (1928), 2751.

(5) Bei der Darstellung von Dinitrothiophen entsteht mindestens 20 Proz. ortsisomeres. Siehe Steinkopf u. Höpner, *Ann.*, **501** (1933), 177.

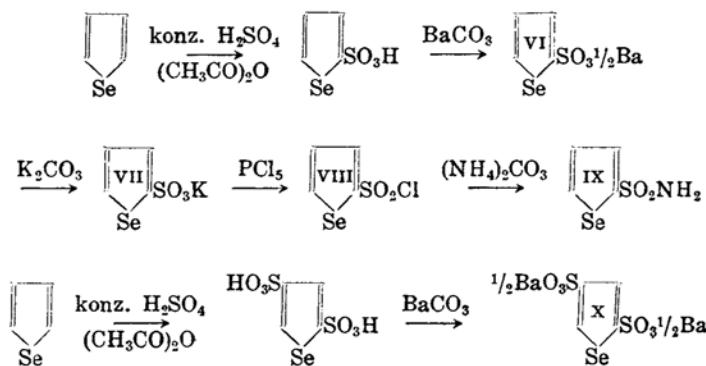


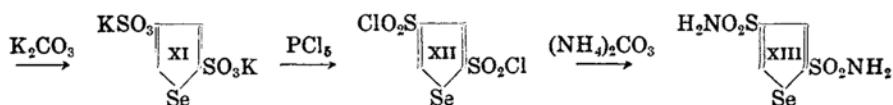
Das Nitrieren des halogenierten Selenophens verlief glatter als beim Selenophen selbst. Behandelt man 2-Bromselenophen in Essigsäureanhydrid mit rauchender Salpetersäure, so wird 2-Brom-5-nitroselenophen (III) erhalten, während bei der Reaktion ohne Lösungsmittel, infolge des weiteren Nitrierens 2-Chlor- oder 2-Brom-3,5-dinitroselenophen (IV) entstehen, die mit Methanol und Kalilauge ganz dem 2,4-Dinitroselenophen ähnliche, schöne Rotfärbung zeigen. Auch habe ich gelegentlich das 2,5-Dibrom-3-nitroselenophen (V) durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure aus 2,5-Dibromselenophen erhalten.



Substituiertes α -Nitroselenophen wurde durch Halogenierung des α -Nitroselenophens nicht erhalten, da das letztere gegenüber Einwirkung von Halogenen unbeständig ist.

Auf Selenophen wirkt konzentrierte Schwefelsäure zersetzend unter Bildung einer unlöslichen, amorphen Masse. Wenn man aber das Selenophen in Essigsäureanhydrid mit der berechneten Menge konzentrierter Schwefelsäure bei tiefer Temperatur behandelt, so gelingt die Sulfonierung glatt. Die Selenophen-2-sulfonsäure und die Selenophen-2,4-disulfonsäure wurden in Sulfochloride und Sulfamide übergeführt, wie schematisch im folgenden dargestellt wird.





Wie bei der Nitrierung stellten sich Selenophen-disulfochlorid und disulfamid als scheinbar einheitlich dar. Die oben gegebenen Orientierungen der Nitro- und Sulfonsäuregruppen werden in einer folgenden Mitteilung behandelt.

Es sei mir an dieser Stelle erlaubt, Herrn Prof. H. Suginome für die Überlassung dieser Arbeit, sowie für Anregungen und Ratschläge meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Gleichzeitig bin ich für Unterstützung der Kaiserlichen Akademie zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

I. Nitrierung von Selenophen und seinen Halogenderivaten. α -Nitroselenophen (I). Zu einem Gemische von 3 c.c. Selenophen und 13 c.c. Essigsäureanhydrid lässt man eine Lösung von 20 c.c. Eisessig und 2 c.c. rauchender Salpetersäure im Laufe von etwa 30 Minuten unter Schütteln im Eiswasser zutropfen. Das Reaktionsgemisch färbt sich bald braun. Ist das ganze Nitriergemisch eingetragen, so lässt man es bei gleicher Temperatur noch etwa 10 Minuten stehen, giesst es dann in Eiswasser und lässt es zwecks Lösung des Essigsäureanhydrids in der Dunkelkammer einige Zeit stehen. Ein sich zu Boden setzendes, dunkles Öl wird vom wässerigen Anteil getrennt, mit sehr verdünnter Natriumkarbonatlösung gewaschen und mit Wasserdampf destilliert. Man erhält so das α -Nitroselenophen in Form einer gelben Krystallmasse, die auf Ton getrocknet wird. Ausbeute 0.9 g., etwa 15% der Theorie. Das Rohnitroselenophen, schmelzend bei etwa 38–42°, wird umkristallisiert aus Petroläther (40–60°). Schwach-gelbe, schöne, prismatische Säulen. Schmp. 45–46°. (Gef.: N, 7.70; Se, 45.38. Ber. für $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{NSe}$: N, 7.95; Se, 44.89%).

Am Lichte färbt sich das α -Nitroselenophen allmählich rot. Mit wässerigen Alkalien gekocht, die es in der Kälte nicht auflösen, löst es sich in braunroter Färbung auf. Die Methanolösung desselben zeigt keine Rotfärbung in verdünnter Kalilauge. Auch zeigt sich keine Indophenin-Reaktion. Es gelang mir nicht durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure—eine bei der Thiophenreihe⁽⁶⁾ glatt gehende Reaktion—die Nitroselenophensulfonsäure zu erhalten.

2,4-Dinitroselenophen (II). 0.2 g. α -Nitroselenophen werden mit der Nitriersäure (aus 2.5 c.c. konz. HNO_3 und 3 c.c. konz. H_2SO_4) nach und nach bei ungefähr -17° zur Lösung versetzt. Man lässt das klare Reaktionsgemisch bei gleicher Temperatur etwa 30 Minuten stehen, giesst es dann in Eiswasser, wobei sich ein schwach-gelber, krystallinischer Körper ausscheidet. Ausbeute 0.22 g., 88% der Theorie. Schmp. 70–78°. Umkristallisiert aus Petroläther (40–60°). Schwach-gelbe, winzige Nadeln. Schmp. 77–79°. (Gef.: N, 12.61. Ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2\text{Se}$: N, 12.67%).

Das 2,4-Dinitroselenophen ist ziemlich löslich in Alkohol und Methanol, leicht löslich

(6) V. Meyer, „Die Thiophengruppe“, S. 125, Braunschweig (1888).

in Benzol und schwer in Petroläther (unter 40°) sogar in der Wärme. Alkalien zersetzen dasselbe allmählich unter Kofärbung. Löst man dasselbe in Methanol auf und fügt zu der Flüssigkeit ein Tröpfchen (nicht mehr!) Kalilösung, so erhält man eine schöne, rosarot gefärbte Lösung. Überschüsse von Alkali sowie Salzsäure heben die Färbung auf, welche indes bei vorsichtiger Neutralisation zurückkehrt. Wenn Spuren von Dinitroselenophen in die Nase gelangen, wie dies z.B. beim Ablösen vom Filter leicht vorkommt, so bewirken sie lebhaften Reiz zum Niesen. Am Lichte färbt sich das Dinitroselenophen nur sehr allmählich, aber es erweist sich weitaus beständiger als α -Nitroselenophen.

2-Brom 5-nitroselenophen (III). Man lässt eine Lösung von 0.5 c.c. rauchender Salpetersäure und 2 c.c. Essigsäureanhydrid zu einem Gemische von 0.5 c.c. 2-Bromselenophen und 2 c.c. Essigsäureanhydrid unter Umschütteln im Eiswasser allmählich zutropfen. Ist das ganze Nitriergemisch eingetragen, so lässt man es noch etwa 30 Minuten in Eiswasser stehen, giesst es dann in Eiswasser, und lässt es zur Lösung des Essigsäureanhydrids wieder einige Zeit stehen. Ausscheidung eines ölhaltigen, gelbfarbenen Körpers. Lässt man sich diesen in Petroläther (40–60°) auflösen, so wird ein harziger Teil unlöslich beseitigt. Nach Eindampfen des Lösungsmittels scheiden sich gelbe Nadelchen aus. Umkristallisiert aus Ligroin. Schmp. 57–59°. (Gef.: N, 5.90. Ber. für $C_4H_2O_2NBrSe$: N, 5.49%).

Das 2-Brom-5-nitroselenophen färbt sich allmählich im Lichte und zeigt keine Farbenreaktion mit Methanol und Alkali.

2-Brom-3,5-dinitroselenophen (IV). 5 c.c. rauchender Salpetersäure lässt man in 1 g. 2-Bromselenophen bei -15° unter Umschütteln langsam zutropfen. Dabei tritt eine heftige Reaktion ein. Das Reaktionsgemisch wird dann in Eiswasser gegossen, wobei, wie beim Nitrieren aromatischer Kohlenwasserstoffe, ein intensiver Bittermandelölgeruch auftritt und der Nitrokörper sofort zu braunen Klumpen erstarrt. Diese werden abfiltriert und ausgewaschen. Ausbeute 0.6 g. Umkristallisiert aus Ligroin. Gelbe, federförmige Krystalle. Schmp. 126–128°. (Gef.: C, 16.63; H, 0.66; Br, 27.11; N, 9.56; Se, 26.22. Ber. für $C_4HO_4N_2BrSe$: C, 16.00; H, 0.84; Br, 26.67; N, 9.34; Se, 26.37%).

Das Bromdinitroselenophen ist leicht löslich in Benzol, schwer in Petroläther (40–60°) und färbt sich allmählich beim Aufbewahren.

2-Chlor-3,5-dinitroselenophen (IV). 1 g. 2-Chlorselenophen wird mit rauchender Salpetersäure bei -15° nitriert und wie beim entsprechenden Bromderivat aufgearbeitet. Ausbeute 0.4 g. Schwach-gelbe, federförmige Krystalle. Schmp. 119°. (Gef.: Cl, 14.13. Ber. für $C_4HO_4N_2ClSe$: Cl, 13.90%).

Dies ist leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Äther und dem 2-Brom-3,5-dinitroselenophen in jeder Hinsicht sehr ähnlich.

2,5-Dibrom-3-nitroselenophen (V). 2 g. 2,5-Dibromselenophen werden in rauchender Salpetersäure unter Umschütteln nach und nach bei -17° aufgelöst und das Reaktionsgemisch sofort in Eiswasser gegossen, wobei das Produkt zu einem festen Krystallkuchen erstarrt. Er wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, und nach Trocknung aus Ligroin umkristallisiert. Hell gelbe Nadelchen. Schmp. 83–85°. Ausbeute 0.7 g. (Gef.: N, 4.30. Ber. für C_4HO_2NBrSe : N, 4.19%). Dies erweist sich als lichtbeständig und zeigt keine Farbenreaktion mit Methanol und Alkali.

II. Sulfonierung von Selenophen. *Bariumsalz der Selenophen-2-sulfonsäure (VI).* $C_4H_3SeSO_3Ba \cdot SO_3C_4H_3Se \cdot H_2O$. 1.3 c.c. konzentrierter Schwefelsäure (1.84) werden zu einer Lösung von 3 g. Selenophen und 8 c.c. Essigsäureanhydrid unter Umschütteln im

Eiswasser nach und nach versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich allmählich braun. Man lässt dies bei gleicher Temperatur noch 1-2 Stunden stehen, giesst es dann in Eiswasser und lässt es wieder einige Zeit stehen. Zwecks Beseitigung der Essigsäure unterwirft man die wässerige Lösung der Wasserdampfdestillation. Die dabei erhaltene, rohe Selenophensulfonsäurelösung wird mit Bariumkarbonat gesättigt, von überschüssigem Bariumkarbonat abfiltriert und mit Tierkohle entfärbt. Zur farblosen Lösung wird dann eine kleine Menge Alkohol zugesetzt, indem das beigemengte disulfonsaure Barium, das in wässrigem Alkohol schwerlöslich ist, sich niederschlägt. Aus dem Filtrat kristallisiert sich im Vakuum das Salz über Schwefelsäure aus. Nachdem sich das Salz zum grössten Teile in Warzen ausgeschieden hatte, wurde es abgesaugt, über Chlorkalzium im Vakuum getrocknet und analysiert. Ausbeute 6.05 g., 95% der Theorie. (Gef.: H_2O , 3.17. Ber. für $(C_4H_3SeSO_3)_2Ba \cdot H_2O$: H_2O , 3.13%. Gef.: Ba. 24.79. Ber. für $C_8H_6O_6S_2Se_2Ba$: Ba, 24.64%).

Kaliumsalz der Selenophen-2-sulfonsäure (VII). $C_4H_3SeSO_3K \cdot \frac{1}{4}H_2O$. Die wässerige Lösung des selenophen-2-sulfonsauren Bariums wird mit einer äquivalenten Menge Kaliumkarbonatlösung versetzt und vom Bariumkarbonat abfiltriert. Die Lösung des selenophen-2-sulfonsaure Kaliums lässt man sich im Vakuum über Schwefelsäure krystallisieren. Nachdem sich das Salz zum grössten Teile krystallin ausgeschieden hatte, wurde es abgesaugt, über Chlorkalzium im Vakuum getrocknet und analysiert. (Gef.: H_2O , 1.40; Ber. für $C_4H_3SeSO_3K \cdot \frac{1}{4}H_2O$: H_2O , 1.78%. Gef.: K, 15.83, 15.85. Ber. für $C_4H_3O_3SSeK$: K, 15.66%).

Das monosulfonsaure Kalium ist ziemlich löslich im Alkohol und 100 Teile Alkohol lösen 2.33 g. Kaliumsalz, d.h. Löslichkeit = 2.33.

Selenophen-2-sulfochlorid (VIII). 4.6 g. gepulvertes und wohlgetrocknetes selenophensulfonsaures Kalium werden mit 5 g. Phosphorpentachlorid verrieben. Das Gemisch erwärmt sich, wird flüssig, und der Chlorwasserstoff entwickelt sich sehr heftig. Nachdem das meiste Phosphoroxychlorid verjagt ist, wird das Reaktionsgemisch in Eiswasser gebracht. Das Chlorid scheidet sich in halbfestem Zustande ab, äthert sich aus (Tiekohle) und wird über Glaubersalz getrocknet. Die ätherische Lösung wird freiwilligem Verdunsten überlassen. Ausbeute 3.7 g. Umkrystallisiert aus Ligroin. Schmp. 31-32.5°. Das Sulfochlorid hat einen charakteristischen Geruch, ist löslich in gewöhnlichen, organischen Lösungsmitteln und zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren.

Selenophen-2-sulfamid (IX). Zur Darstellung desselben werden 3 g. Selenophen-2-sulfochlorid mit 3 g. Ammoniumkarbonat unter zeitweiligem Erwärmen zerrieben, bis die Masse ganz fest geworden. Man wäscht dann mit kaltem Wasser aus, löst in heissem auf, kocht mit Tierkohle und filtriert heiss. Beim Erkalten entsteht ein Brei von feinen, weissen Krystallchen, aber beim Stehenlassen der heissen Lösung scheiden sich schöne, farblose, tafelförmige Krystallchen aus. Abgesaugt, nochmals umkrystallisiert, getrocknet und analysiert. Ausbeute 1.5 g. Schmp. 157-159°. (Gef.: C, 22.93; H, 2.59; N, 6.59. Ber. für $C_4H_5O_2NSe$: C, 22.88; H, 2.40; N, 6.66%).

Selenophen-2-sulfamid ist schwer löslich in Äther; mit Isatin und konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, ergibt es schön-violette Färbung.

Bariumsalz der Selenophen-2,4-disulfonsäure (X). $C_4H_2Se(SO_3)_2Ba \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$. Zur Lösung von 3 g. Selenophen und 8 c.c. Essigsäureanhydrid werden 3 c.c. konzentrierter Schwefelsäure wie beim Darstellen der Monosulfonsäure versetzt. Man lässt das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur noch 30 Minuten stehen und giesst es dann in Wasser

ein. Nach Lösen des Essigsäureanhydrids arbeitet man es wie bei der Monosulfonsäure auf. Die mit Tierkohle entfärbte Lösung des selenophendisulfonsauren Bariums versetzt man mit dem gleichen Volumen Alkohol und lässt es einige Zeit stehen. Das Salz kommt aus der Lösung in schönen, farblosen, winzigen Krystallen heraus. Man saugt sie ab, löst sie im Wasser auf und fällt das Salz mit Alkohol um. Abgesaugt, gewaschen mit Alkohol und getrocknet im Vakuum über Chlorkalzium. Ausbeute 8.1 g. (Gef.: H_2O , 9.19. Ber. für $C_4H_2(SO_3)_2Ba \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$: H_2O , 9.56. Gef.: Ba, 33.02. Ber. für $C_4H_2O_8S_2SeBa$: Ba, 32.24%).

Kaliumsalz der Selenophen-2,4-disulfonsäure (XI). $C_4H_2Se(SO_3K)_2 \cdot \frac{1}{4}H_2O$. Man versetzt das selenophendisulfonsaure Barium mit der äquivalenten Menge Kaliumkarbonatlösung und filtriert es vom Bariumkarbonat ab. Wird dann die Lösung des selenophendisulfonsauren Kaliums mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, so scheiden sich farblose, winzige Krystalle aus, welche abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, über Chlorkalzium im Vakuum getrocknet werden. (Gef.: H_2O , 1.24. Ber. für $C_4H_2Se(SO_3)_2K_2 \cdot \frac{1}{4}H_2O$: H_2O , 1.20%. Gef.: K, 21.04. Ber. für $C_4H_2O_8S_2SeK_2$: K, 21.31%).

Das Kaliumsalz der Selenophendisulfonsäure ist schwerer löslich in Alkohol als das der Selenophenmonosulfonsäure und 100 Teile Alkohol lösen 0.17 g. Kaliumsalz, d.h. Löslichkeit = 0.17.

Selenophen-2,4-disulfochlorid (XII). 1 g. gepulvertes und wohlgetrocknetes Kaliumsalz wird mit 1.5 g. Phosphorpentachlorid in einer Porzellanschale unter mässigem Erwärmen zusammengerieben. Wird dabei entstandenes Phosphoroxychlorid durch gelindes, weiteres Erwärmen verjagt, so erstarrt die Masse beim Erkalten. Sie wird mit Äther ausgezogen, mit Tierkohle behandelt und getrocknet. Beim freiwilligen Verdunsten erhält man das Chlorid in schönen, weissen Täfelchen. Ausbeute 0.7 g. Umkristallisiert dreimal aus Ligroin. Schmp. 70-72°. (Gef.: Cl, 21.20. Ber. für $C_4H_2O_4Cl_2S_2Se$: Cl, 21.62%). Das Disulfochlorid ist leicht löslich in Benzol und zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren.

Selenophen-2,4-disulfamid (XIII). 0.6 g. soeben beschriebenen Chlorids werden mit 0.5 g. Ammoniumkarbonat unter Erhitzen auf dem Wasserbade zerrieben, bis die Masse ganz fest geworden. Die Reaktionsmasse wird mit heissem Wasser aufgenommen, mit Tierkohle aufgekocht; das Filtrat wird zur Krystallisation stehen gelassen. Schöne, weisse Nadelchen. Ausbeute 0.4 g. Umkristallisiert nochmals aus Wasser. Schmp. 237-239° unter Zersetzung. (Gef.: N, 9.61. Ber. für $C_4H_6O_4N_2S_2Se$: N, 9.69%).

*Chemisches Institut der Kaiserlichen
Hokkaido-Universität, Sapporo.*