

Parachor, Dipolmoment, und Molrefraktion des Selenophens.

Von Bun-ichi TAMAMUSHI, Hajime AKIYAMA, und Sumio UMEZAWA.

(Eingegangen am 25. Juli 1939.)

Die physikalischen Konstanten des Selenophens—Dichte, Brechungsindex, Dampfdruck, Ausdehnungskoeffizient, Oberflächenspannung und Parachor—wurden von Briscoe und Peel⁽¹⁾ angegeben, die dieses Material durch Einwirkung von Acetylen auf Selen dargestellt haben. Einer von uns (S. U.), der nach der Angaben der genannten Autoren diese Darstellungsmethode bearbeitete,⁽²⁾ erhielt das Material mit guter Ausbeute. Die Darstellungsmethode lautet folgenderweise: man lässt das Acetylen auf 20 g. Selen bei 350–370°C einwirken, das sich in einem Porzellanschiffe in einem Porzellanrohr befindet. Nach der Reaktion bleibt eine schwarze, teerartige Substanz im Schiffe. Man fraktioniert das rohe Öl mittels eines Ladenburgschen Kölbchens zweimal, wobei der Hauptanteil bei 110°C übergeht und darauf erhält man aus 192 g. rohem Öl 110 g. reines Selenophen. Durch mehrmalige Destillationen erhält man eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, deren Siedepunkt 110.3–111.2°C/754.2 mm. Dichte $d_4^{25} = 1.6003$ und Brechungsindex $n_D^{25} = 1.57689$ sind. Da dieses

(1) H. V. A. Briscoe und J. B. Peel, *J. Chem. Soc.*, (London), **1928**, 1741.

(2) H. Suginome und S. Umezawa, Dieses Bulletin, **11** (1936), 157.

Präparat eine hohe Reinheit besitzen soll, was man aus den hohen Werten von Dichte und Brechungsindex ersehen kann,⁽³⁾ kam es uns lohnend vor daran die physikalischen Konstanten neu zu bestimmen.

Oberflächenspannung und Parachor. Mit diesem Präparat versuchten wir zuerst die Kapillaritätskonstanten zu bestimmen. Die Oberflächenspannung wurde mittels der von einem von uns (B. T.) früher bearbeiteten Steighöhe-Methode⁽⁴⁾ gemessen zwischen den Temperaturen von 25°C und 110°C. Der Durchmesser des gebrauchten Rohrs war bei dem engen Rohr 0,0370 cm und bei dem weiten 2 cm. Den Kontaktwinkel konnte man dadurch praktisch als null annehmen, dass man das Kapillarrohr bei jeder Messung mit Hilfe eines Magnets in die Flüssigkeit vollkommen hineintauchte. Der Messapparat befand sich in einem Wasser- bzw. Dampf-Thermostat. Die Steighöhe las man mittels eines Kathetometers mit Masstab-Ablesung von 0,005 cm ab. Die nach der Formel $\sigma = \frac{1}{2} rhg(D-d)$ berechnete Oberflächenspannung wurde nach den Tabellen korrigiert, die von Sugden⁽⁵⁾ angegeben sind. Die Ergebnisse werden in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1. Spezifische Kohäsion (a^2) und Oberflächenspannung (σ) des Selenophens.

t C	h (cm.)	$D - d$	a^2 (mm. ²)	σ (dyn./cm.)
25.0	2.476	1.6026	4.591	36.05
35.1	2.403	1.5861	4.457	34.63
56.4	2.262	1.5550	4.196	31.96
63.6	2.214	1.5420	4.107	31.02
77.5	2.100	1.5153	3.895	28.92
94.5	1.998	1.4837	3.707	26.95
110.2	1.895	1.4581	3.517	25.12

Man berechnete hierauf die Molaroberflächenenergie $\sigma \left(\frac{M}{D-d} \right)^{2/3}$ und deren Temperaturabhängigkeit (k), indem man die bekannte Katayama-Gleichung:⁽⁶⁾

$$\sigma \left(\frac{M}{D-d} \right)^{2/3} = k(T_k - T)$$

anwendete. Der Mittelwert der Temperaturabhängigkeit ergab sich als 2,08 (Selenophen ist eine normale Flüssigkeit!), und unter Benutzung von diesem Wert berechnete man die kritische Temperatur, die sich im Mittelwert als 624.3°K ergab. Ferner bestimmte man das Parachor

(3) Vgl. mit Briscoe und Peelschen Daten: $d_4^{15} = 1.5301$ und $n_D^{15} = 1.568$.

(4) B. Tamamushi, Dieses Bulletin, **1** (1926), 173.

(5) S. Sugden, *J. Chem. Soc., (London)* **1921**, 1483.

(6) M. Katayama, *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, **4** (1915), 373.

$P = \frac{M}{D-d} \sigma^{\frac{1}{4}}$. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt. Die hierbei verwendeten Dampfdichten wurden mittels der von Briscoe und Peel⁽¹⁾ angegebenen Daten von Dampfdruck berechnet.

Tabelle 2. Molaroberflächenenergie $\left(\sigma \left(\frac{M}{D-d}\right)^{2/3}\right)$, Temperaturkoeffizient (k), Parachor (P), und kritische Temperatur (T_k).

$t^\circ\text{K}$	$\sigma \left(\frac{M}{D-d}\right)^{2/3}$	k	P	$T_k^\circ\text{K}$
298.0	679.1	2.20	200.3	624.7
308.1	656.9	2.00	200.4	623.9
329.4	614.3	2.04	200.4	624.2
336.6	599.6	2.44	200.5	625.3
350.5	565.6	1.83	200.5	622.4
367.5	534.4	1.94	201.2	624.3
383.2	504.0	(2.08)	201.2 (200.6)	625.5 (624.3)

Aus den grösseren Werten von Oberflächenspannung und Dichte folgt der kleinere Wert von Parachor im Vergleich mit den Briscoe und Peelschen Resultaten. Berechnet man aus diesen Werten von Parachor den Wert von Atomparachor des Selens, so bekommt man bei uns 58.3, während man dafür 68.0 bei Briscoe und Peel erhält, wobei man die folgenden Atom- bzw. Gruppen-Parachore verwendet.

$$\text{C} = 4.8 \quad \text{H} = 17.1 \quad \text{F} = 23.2 \quad \square = 8.5$$

Unter Benutzung der Messungsdaten an den fünf organischen Selen-Verbindungen (Diphenyl-Selenid usw.) hat zwar Sugden⁽⁷⁾ für das Atomparachor des Selens den Wert 62.5 (im Mittelwert) angenommen, woraus man das Parachor des Selenophens berechnet und dabei 205.0 erhält. Dieser Wert liegt gerade zwischen dem von uns beobachteten Wert und dem von Briscoe und Peel beobachteten (210.6): die Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten ist jedoch bei uns näher, und zwar tritt bei uns eine Depression des Parachors hervor, dagegen eine Exaltation bei Briscoe und Peel. Es scheint noch fraglich, ob man zwischen der Depression des Parachors und dem aromatischen Charakter des Selenophenringes auf einen Zusammenhang schliessen kann, denn eine solche Depression lässt sich in anderen aromatischen Verbindungen noch nicht allgemeingültig erkennen.

Dipolmoment. Das Dipolmoment wurde durch die Messung der Dielektrizitätskonstante und Dichte der binären Flüssigkeitsgemische bestimmt, indem man für die dipolfreie Flüssigkeit einmal Benzol und

(7) S. Sugden, "The Parachor and Valency," S. 126 London (1930).

ein anderesmal Hexan verwendete. Die beiden Lösungsmittel waren sorgfältig gereinigte Präparate. Der für die Dielektrizitätskonstante (DK)-Messung gebrauchte Apparat war der elektrische Schwebungsapparat, dessen Sender auf einer Grundschwingung von 200 m arbeitete. Die Kapazität des Präzisionskondensators war 150 mmf. mit Feinregulierung von 0,06 mmf. Den Messkondensator baute man nach Estermann⁽⁸⁾, indem man ein Platinblech in einem Glasrohr anlötete, und stellte ihn in einen Paraffin-Thermostat. Die ganze Apparatur war durch geerdete Metallumhüllung geschützt, durch welche nur das Führrohr des Messkondensators, die Feineinstellung der veränderlichen Kapazität und die Leitung des Telefons geführt waren.

Die Apparatur wurde empirisch geeicht und zwar zunächst mit Hilfe der verdünnten Lösungen von Äthyläther in Benzol: die Ergebnisse sind in folgender Tabelle angegeben, wobei man als DK des Benzols den von Williams⁽⁹⁾ angegebenen Wert 2.282 (später unten 2.276) bei 25°C anwendete.

Tabelle 3. Molekulare Polarisation des Äthyläthers.
In Benzol bei Temp. 25°C.

f_2 (%)	d_4^{25}	ϵ	$P_{1,2}$	P_2
0	0.8733	2.282	26.77	56.7
25	0.8312	2.752	34.11	56.4
50	0.7907	3.225	41.00	55.2
75	0.7494	3.809	48.45	55.7
100	0.7089	4.330	54.96	55.0

Die Kolonnen der Tabelle bedeuten von links nach rechts: f_2 den Molenbruch des gelösten Stoffes, d_4^{25} die Dichte der Lösung, ϵ die gemessene DK, $P_{1,2} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{f_1 M_1 + f_2 M_2}{d}$ die Molekularpolarisation der Lösung

und $P_2 = \frac{P_{1,2} - f_1 P_1}{f_2}$ die Molekularpolarisation des gelösten Stoffes.

Man kann mit Hilfe von der bekannten Debyeschen Grundformel aus der Molekularpolarisation P_2 das elektrische Dipolmoment des gelösten Stoffes folgendermassen berechnen. Die Molekularpolarisation besteht aus zwei Teilen, nämlich der Polarisation infolge Ladungsverschiebungen P''_2 und der Polarisation infolge der Orientierung festiger Dipole $P'_2 = \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3kT}$ und demnach bekommen wir $P'_2 = P_2 - P''_2$.

P''_2 wird nun annähernd berechnet nach der Lorenz-Lorentzschen Formel: $P''_2 = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$, wobei n_0 den Brechungsindex des gelösten Stoffes, extrapoliert für die Frequenz 0, bedeutet. Diese Extrapolation

(8) J. Estermann, *Ergeb. Exakt. Wiss.*, **8** (1929), 279.

(9) J. W. Williams, *Physik. Z.*, **29** (1928), 174; ebenda **32** (1931), 27.

kann zwar nur ausgeführt werden, wenn die Substanz keine ultraroten Absorptionen zeigt. Wenn dieses Vorgehen infolgedessen auch nicht als ganz exakt angesehen werden darf, so ergibt es doch manchmal einen genügend genauen Wert für den Teil P_2'' . Der Einfachheit wegen nehmen wir noch für P_2'' , $\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$ statt $\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$, was auch manchmal der Fall ist.

Für den Fall von Äthyläther fanden wir $P_2'' = 22.5$, woraus sich das Dipolmoment folgenderweise ausrechnen liess:

$$P'_2 = P_2 - P_2'' = 55.8 - 22.5 = 33.3 \text{ cm.}^3$$

$$P'_2 = \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3kT} = 33.3 \text{ cm.}^3$$

$$\mu = 1.26 \cdot 10^{-18} \text{ e. s. E.}$$

Tabelle 4 und 5 zeigen die Ergebnisse der Messung der Molekularpolarisation mit Selenophen. Man ermittelt hieraus nach der oben geschilderten Methode das elektrische Moment des Selenophens einmal in Benzol-Lösungen mit dem Ergebnis: $\mu = 0.78 \cdot 10^{-18}$, und ein andermal in Hexan-Lösungen mit dem Ergebnis: $\mu = 0.77 \cdot 10^{-18}$.

Tabelle 4. Molekulare Polarisation des Selenophens.
In Benzol bei Temp. 25°C.

f_2 (%)	d_4^{25}	ϵ	$P_{1,2}$	P_2
0.000	0.8731	2.276	26.68	(39.9)
2.684	0.8908	2.305	27.05	40.6
4.058	0.8997	2.314	27.17	38.7
5.578	0.9101	2.324	27.27	37.1
7.427	0.9226	2.344	27.50	37.8
10.260	0.9424	2.370	27.77	37.3
24.670	1.0419	2.422	28.13	32.6

$$P_2'' = 27.1 \quad P'_2 = 12.8 \quad \mu = 0.78 \cdot 10^{-18}$$

Tabelle 5. Molekulare Polarisation des Selenophens.
In Hexan bei Temp. 25°C.

f_2 (%)	d_4^{25}	ϵ	$P_{1,2}$	P_2
0.000	0.6691	1.880	29.19	(39.6)
3.997	0.6924	1.908	29.50	36.8
7.324	0.7069	1.917	29.67	35.6
9.198	0.7246	1.936	29.62	33.8

$$P_2'' = 27.1 \quad P'_2 = 12.5 \quad \mu = 0.77 \cdot 10^{-18}$$

Zum Vergleich tragen wir das oben bestimmte Dipolmoment des Selenophens mit den Dipolmomenten von Furan und Thiophen in die folgende Tabelle ein, woraus man sieht, dass das Dipolmoment des Selenophens etwas grösser als diejenigen von Furan oder Thiophen ist. Solange man aber die Bestimmungsmethode, die auf eine Vernachlässigung von Atompolarisation hinausläuft, anwendet, kann man einen Fehler kaum umgehen. Zur Bestimmung des genaueren Dipolmoments des Selenophens wäre es wünschenswert, wie Kubo⁽¹⁴⁾ mit Thiophen getan hat, die Messung im Dampfzustand auszuführen.

Tabelle 6. Dipolmoment heterocyclischer Verbindungen.

Substanz	Dipolmoment (i. Debye E.)	Autor
Furan	0.63 (Benzol)	Partington ⁽¹⁰⁾
	0.71 (Benzol)	Smyth ⁽¹¹⁾
Thiophen	0.63 (Benzol)	Hassel ⁽¹²⁾
	0.54 (Hexan)	Higashi ⁽¹³⁾
Selenophen	0.58 (Dampf)	Kubo ⁽¹⁴⁾
	0.78 (Benzol)	Tamamushi, Akiyama, und Umezawa
	0.77 (Hexan)	

Unter Annahme, dass im Ringe zwei Doppelbindungen existieren und dass man für den Valenzwinkel des Kohlenstoffes 125°C einsetzen kann, hat Smyth und Walls⁽¹¹⁾ den Valenzwinkel des Sauerstoffes bzw. des Schwefels auf mehr als 140°C abgeschätzt, der mit den kleinen Dipolmomenten dieser Stoffe entspricht. Unter der gleichen Annahme ergibt sich der Valenzwinkel des Selens aus dem beobachteten Dipolmoment als etwa 140°C (kleiner als bei Furan und Thiophen!), indem man für das Gruppenmoment C-Se = 1.1 anwendet.⁽¹⁵⁾ Diese Betrachtungen sind aber nicht am Platz, denn die Feststellung, dass sowohl Furan oder Thiophen als auch Selenophen die gewöhnlichen Doppelbindungen enthalten, ist nach unseren heutigen Kenntnissen sehr unwahrscheinlich. Diese Sachlage wird noch aus der Depression in Molrefraktion dieser Stoffe wahrgenommen, woüber unten berichtet werden soll.

Molrefraktion. Die Molrefraktion des Selenophens wurde bei 25°C bestimmt, indem man den Brechungsindex mittels einem Pulfrichschen Refraktometer mass: die Ergebnisse werden in Tabelle 7 angegeben.

Ermittelt man aus der erhaltenen Molrefraktion (MR_D) die Atomrefraktion des Selens, wobei man die Eisenrohrschen Atom- bzw. Gruppen-Refraktionen, nämlich: C = 2.418, H = 1.100, F = 1.733 anwendet, so

(10) J. Partington und E. C. E. Hunter, *J. Chem. Soc.*, London, **1931**, 2062.

(11) C. P. Smyth und W. S. Walls, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54** (1932), 3230.

(12) O. Hassel und E. Naeshagen, *Chem. Zentr.*, **1930**, 1956.

(13) K. Higashi, *Bull. Inst. Phys. Chem. Res.*, (Tokyo) **11** (1932), 729.

(14) M. Kubo, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, (Tokyo) **29** (1936), 122.

(15) Gruppenmoment: C-Se = 1.08, C-O = 0.94, C-S = 1.16. Siehe N. V. Sidgwick, "The Covalent Link in Chemistry," S. 150, New York (1933).

Tabelle 7. Molrefraktion des Selenophens bei 25°C.

	n_D^{25}	MR_D
C	1.57082	26.90
D	1.57689	27.12
F	1.59218	27.71
G'	1.60578	28.22

ergibt sich die Atomrefraktion: $Se = 9.59$. Dieser Wert der Atomrefraktion ist bedeutend kleiner als die Werte (10–11), die man für die Atomrefraktion des Selens aus den Daten von aliphatischen Seleniden oder von gesättigten cyclischen Selenverbindungen gefunden hat.⁽¹⁶⁾ Dies deutet darauf hin, dass im Selenophen eine bedeutende Depression der Molrefraktion stattfindet. Diese Depression wird z. B. folgenderweise berechnet. Nach den von Morgan und Burstall⁽¹⁷⁾ gewonnenen Daten ($n_D^{18} = 1.5510$, $d_4^{18} = 1.4816$) an Tetrahydroselenophen (eine gesättigte Verbindung des Selenophens), setzt man für die Molrefraktion dieses Stoffes $MR_D = 29.08$, woraus man für die Atomrefraktion des Selens $Se = 10.61$ erhält. Berechnet man nun die Molrefraktion des Selenophens unter Benutzung der hier erhaltenen Atomrefraktion, so bekommt man 28.15, und demnach für die molekulare Exaltation $EM_D = -1.03$ und für die spezifische Exaltation $E\Sigma_D = -0.79$.

Das Selenophen verhält sich also ähnlich wie andere heterocyclischen Verbindungen (Furan, Pyrrol, und Thiophen) oder Benzol, wobei auch die Depression in Molrefraktion mehr oder weniger zutage kommt. Die Tabelle 8 gibt die molekulare- bzw. spezifische Exaltation dieser heterocyclischen Verbindungen wieder.⁽¹⁸⁾

Tabelle 8. Molekulare- und spezifische Exaltation cyclischer Verbindungen.

Substanz	EM_D	$E\Sigma_D$
Benzol	-0.17	-0.22
Furan	-0.75	-1.10
Pyrrol	-0.22	-0.33
Thiophen	-1.08	-1.31
Selenophen	-1.03	-0.79

(16) Atomrefraktion des Selens: z.B. 10.48 (aus Dimethylselenid) Y. Tanaka und Y. Nagai, *J. Soc. Chem. Ind., (Japan)*, **30** (1927), 171 B. 10.94 (aus Diäthylselenid) J. Zopellari, *Gazz. Chim. Ital.*, **24**, II, 396. 10.85 (aus Methyläthylselenid) L. Tschgaeff, *Her.*, **42** (1909), 49. 10.22 (aus Cycloselenohexan), 10.66 (aus Cycloselenopentan), 10.61 (aus Tetrahydroselenophen) G. T. Morgan und F. H. Burstall, *J. Chem. Soc., (London)*, **1929**, 2197, ebenda **1931**, 173.

(17) G. T. Morgan und F. H. Burstall, *J. Chem. Soc., (London)*, **1929**, 2197.

(18) Zusammengestellt von v. Auwers, *Lieb. Ann.*, **408** (1915), 257f.

Die Ursache dieser Depression in Molrefraktion dürfte man darin suchen, wie W. Hückel in seinem Lehrbuch angedeutet hat,⁽¹⁹⁾ dass bei diesen cyclischen Verbindungen die Einflüsse endocyclischer Konjugation und der Störungen ganz anderer Art als bei acyclischen sind. Die Betrachtung, dass das Selenophen wie Thiophen oder Furan im allgemeinen einen aromatischen Charakter besitzen soll, steht mit unseren Erfahrungen die chemischen Eigenschaften dieses Soffes betreffend im Einklang.⁽²⁰⁾ Das Selenophen verhält sich in der Tat sehr ähnlich wie Thiophen in der chemischen Reaktionsweise, obgleich das erstere zuweilen einen mehr ungesättigten Charakter als das zweite aufweist, indem das zweiwertige Selen zum vierwertigen übergeht.

Der aromatische Charakter des Pyrrols, Furans, und Thiophens, worin man eine quantenmechanische Resonanz zwischen zwei Formen annehmen kann, wurde von Bonino⁽²¹⁾ in seinen Untersuchungen der Ramanspektren von diesen Stoffen konstatiert. Es wäre interessant das Ramanspektrum auch mit Selenophen zu untersuchen, was wir noch in Zukunft vornehmen möchten.

Zusammenfassung.

An dem Selenophen-Präparat mit hoher Reinheit wurden die physikalischen Konstanten: Dichte $d_4^{25} = 1.6003$, Brechungsindex $n_D^{25} = 1.57689$, Molrefraktion $MR_D = 27.12$, Oberflächenspannung $\sigma^{25} = 36.05$ dyn./cm., Temperaturabhängigkeit der Molaroberflächenenergie $k = 2.08$, Parachor $P = 200.6$ und elektrisches Dipolmoment $\mu = 0.78 \cdot 10^{-18}$ (in Benzol), $\mu = 0.77 \cdot 10^{-18}$ (in Hexan) bestimmt.

Auf Grund dieser Daten wurde eine Diskussion über die Struktur dieses Stoffes dargelegt, insbesondere in Bezug auf den aromatischen Charakter dieses Stoffes.

*Nedzu Chemisches Laboratorium
der Musashi Hochschule, Tokyo und
Chemisches Institut der Kaiserlichen
Hokkaido Universität, Sapporo.*

(19) W. Hückel, "Theoretische Grundlagen der organischen Chemie," II, S. 99, Leipzig (1931).

(20) S. Umezawa, Dieses Bulletin, **11** (1936), 157; **11** (1936'), 775; **12** (1937), 4; **14** (1939), 155. W. Steinkopf, Lieb. Ann., **532** (1937), 253.

(21) G. B. Bonino, R. Manzoni-Ansidei, und P. Pratesi, Z. physik. Chem. B, **22** (1933), 21; ebenda **25** (1934), 327.