

Dipolmoment und Struktur der isomeren Selenophthene.

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

(Eingegangen am 25. Juli 1939.)

In den synthetischen Untersuchungen in der Selenophengruppe gelang es einem von uns (S. U.) drei isomere Selenophthene $C_6H_4Se_2$ rein zu gewinnen, die folgenderweise entstanden sind.

Destilliert man das durch die Einwirkung von Acetylen auf Selen entstandene schwarzbraune Oel, so gewinnt man Selenophen im Destillat, während sich aus dem Rückstand nach langer Zeit (über einen Monat) eine Substanz auskristallisiert, die aus Alkohol rekristallisiert wird. Diese Substanz, eine Form der Selenophthene, mit dem Schmelzpunkt 123–124.5° wird im folgenden mit dem Buchstaben (B) gekennzeichnet.

Das Filtrat teilt man durch Wasserdampfdestillation in zwei Teile, ein Pikrat-bildender Anteil und ein anderer Pikrat-nichtbildender. Der erste Anteil wird durch Ammoniak zersetzt und dann wird das dadurch wiedergewonnene Oel unter Vakuum destilliert. Nach wiederholter Rekristallisation mit Pikrat und Vakuumdestillation erhält man eine kristalline Substanz, die aus Alkohol rekristallisiert wird. Die Ausbeute ist zwar sehr gering. Diese Substanz, eine andere Form der Selenophthene, mit dem Schmelzpunkt 51–51.5° wird mit dem Buchstaben (A) bezeichnet.

Der Pikrat-nichtbildende Anteil wird nach mehrmaligen Wasserdampfdestillationen unter Vakuum destilliert, wobei man ein Oel von dem Siedepunkt 93°/14 mm. gewinnt. Diese Substanz, eine dritte Form der Selenophthene, wird im folgenden mit (C) gekennzeichnet.

Die Eigenschaften dieser drei Isomeren und ihrer Derivate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

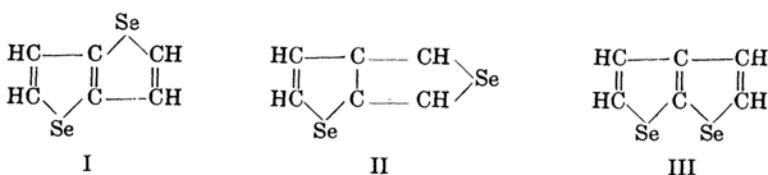
Tabelle 1. Konstanten der isomeren Selenophthene und ihrer Derivate.

Selenophthen	Pikrat	Tetrabrom-Selenophthen
(A) Schmp. 51–51.5°	Schmp. 154–155.5°	Schmp. 252.5–253° (korrig.)
(B) Schmp. 123–124.5°	Schmp. 163–165°	Schmp. 246–247.5° (korrig.)
(C) Sdp. 90–93°/14 mm.	—	Schmp. 271–272° (korrig.)

In Anbetracht der Challenger und Harrisonschen Untersuchungen⁽²⁾ über die isomeren Thiophthene, könnte man nun für die oben isolierten Selenophthen-Isomeren folgende möglichen Strukturen aufstellen:

(1) S. Umezawa, Dieses Bulletin, **11** (1936), 197; **11** (1936), 775; **12** (1937), 4; **14** (1939), 155.

(2) F. Challenger und J. B. Harrison, *J. Inst. Petroleum Technologists*, **21** (1935), 135.



Es ist unsere Aufgabe zu bestimmen, welche von diesen Strukturen je einem von den oben erhaltenen drei Isomeren entspricht. Zu diesem Zweck haben wir die Methode der Dipolmoment-Bestimmung angewandt, die sich tatsächlich als zweckdienlich erwies.

Die Methode der Bestimmung des elektrischen Dipolmoments war dieselbe, die in der vorangehenden Arbeit⁽³⁾ beschrieben worden ist. Die DK-Messungsapparatur arbeitete bei Frequenz von 200 m und die Messungen wurden bei 25°C und zwar in binären Gemischen in Benzol ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabellen 2–4 angegeben, wobei f_2 den Molenbruch des gelösten Stoffes, d_4^{25} die Dichte der Lösung, ϵ die Dielektrizitätskonstante, $P_{1,2}$ die Molekularpolarisation der Lösung, P_2 die Molekularpolarisation des gelösten Stoffes, $MR_{1,2}$ die Molrefraktion der Lösung und MR_2 die Molrefraktion des gelösten Stoffes bedeutet.

Tabelle 2. Molekulare Polarisation des Selenophthens (C).
In Benzol bei Temp. 25°C.

f_2 (%)	d_4^{25}	ϵ	$P_{1,2}$	P_2
0.000	0.8731	2.276	26.71	(92.6)
1.070	0.8896	2.316	27.35	86.9
2.039	0.9033	2.337	27.76	79.4
3.374	0.9221	2.367	28.30	73.8

$$P''_2(MR_D) = 44.6 \quad P'_2 = 48.0 \quad \mu = 1.52 \cdot 10^{-18}$$

Tabelle 3. Molekulare Polarisation des Selenophthens (B).
In Benzol bei Temp. 25°C.

f_2 (%)	d_4^{25}	ϵ	$P_{1,2}$	P_2	n_D^{25}	$MR_{1,2}$	MR_2
0.000	0.8731	2.276	26.71	(75)	1.49664	26.17	(51)
0.680	0.8841	2.295	27.00	70.5	1.49912	26.29	45.5
0.879	0.8861	2.299	27.13	76.2	1.50004	26.40	52.3
1.074	0.8882	2.306	27.27	76.3	1.50054	26.46	54.0
1.308	0.8930	2.309	27.27	71.1	1.50117	26.46	48.2
2.172	0.9062	2.327	27.60	67.7	1.50490	26.69	50.2

$$P''_2(MR_D) = 51 \quad P'_2 = 24 \quad \mu = 1.07 \cdot 10^{-18}$$

(3) Dieses Bulletin, Diese Heft, S. 310.

Tabelle 4. Molekulare Polarisation des Selenophthens (A).
In Benzol bei Temp. 25°C.

$f_2 (\%)$	d_4^{25}	ϵ	$P_{1,2}$	P_2	n_D^{25}	$MR_{1,2}$	MR_2
0.000	0.8731	2.276	26.71	(52)	1.49664	26.17	(56)
0.811	0.8855	2.282	26.85	43	1.50172	26.43	59
1.589	0.8950	2.292	27.11	52	1.50415	26.67	59
2.479	0.9131	2.329	27.58	62	1.50684	26.73	49

$$P''(MR_D) = 56$$

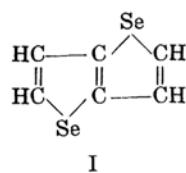
$$P'_2 \cong 0$$

$$\mu \cong 0$$

Die Bestimmung der Molrefraktion wurde bei dem flüssigen Selenophthen (C) an der reinen Flüssigkeit durchgeführt mit dem Ergebnis: $n_D^{25} = 1.6586$, $d_4^{25} = 1.9354$ und demnach $MR_D = 44.6$, während sie bei den festen Präparaten (A) und (B) in benzoligen Lösungen ausgeführt wurde: die erhaltenen Daten sind in Kolonnen 6, 7, 8 in Tabelle 3 und 4 angegeben. In den letzten zwei Fällen liefert Extrapolation für die Konzentration null die Molrefraktion des gelösten Stoffes. Infolge der sehr geringen Ausbeute des erhaltenen Präparates bei den festen Isomeren, besonders bei der Form (A), war es schwierig die DK-Messungen sowie Brechungsindex-Messungen mit genügender Genauigkeit durchzuführen, man konnte sogar nicht die Messung wiederholen. Mit dem Präparat (B) konnte man indessen sowohl P_2 als auch MR_2 durch Extrapolation feststellen, während man mit dem Präparat (A) den Wert von P_2 sowie MR_2 nur als Mittelwert annähernd abschätzen konnte, indem man als Mittelwert sowohl von P_2 als auch von MR_2 einen gleichen Wert, etwa 50, aufnahm.

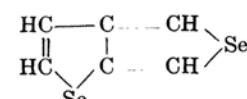
Wir stellten in dieser Weise das Dipolmoment folgendermassen fest: für den flüssigen Isomer (C) $\mu = 1.52 \cdot 10^{-18}$, für den einen festen Isomer (B) $\mu = 1.07 \cdot 10^{-18}$ und für den andern festen Isomer (A) $\mu \cong 0$.

Wir nehmen nun an, dass ein Selenophthen-Molekül durch Kondensation von zwei regulär pentagonalen Selenophen-Ringen aufgebaut ist. Berechnet man unter dieser Annahme das elektrische Moment des Selenophthen-Moleküls, wobei man das in der vorangehenden Arbeit⁽³⁾ festgestellte Gruppenmoment des Selenophen-Ringes benutzt, so erhält man folgende Dipolmomente je nach der Strukturformel (I), (II) und (III).



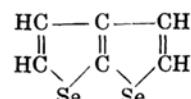
$$\mu_{\text{ber.}} = 0$$

$$\mu_{\text{geo.}} = 0$$



$$\mu_{\text{ber.}} = 0.92 \cdot 10^{-18}$$

$$\mu_{\text{geo.}} = 1.07 \cdot 10^{-18}$$



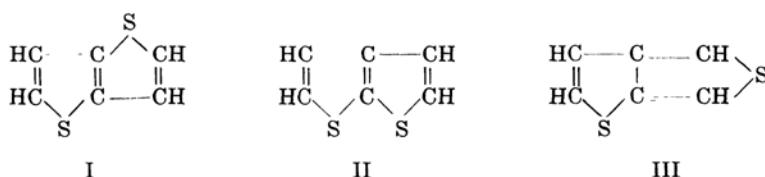
$$\mu_{\text{ber.}} = 1.48 \cdot 10^{-18}$$

$$\mu_{\text{geo.}} = 1.52 \cdot 10^{-18}$$

Hiernach findet man eine deutliche Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Dipolmomenten. Es folgt nämlich, dass

der erste Isomer(A) der Struktur (I) d. h. eine trans-Form, der zweite Isomer(B) der Struktur (II) d. h. eine andere trans-Form und der dritte Isomer (C) der Struktur (III) d. h. eine cis-Form entspricht.

Zur Strukturbestimmung der isomeren Thiophthene haben auch Challenger und Harrison⁽²⁾ die Methode der Dipolmoment-Messung in Betracht gezogen. Von drei Thiophthen-Isomeren wurden dabei einer im festen Zustand und die anderen im flüssigen, gewonnen. Das Dipolmoment des ersten war gleich null (Messung von Goss) gefunden, wodurch dieser der Struktur (I) entspricht, während die Dipolmomente der anderen flüssigen Isomeren gleich $1.16 \cdot 10^{-18}$ bzw. $1.03 \cdot 10^{-18}$ waren, welche demnach der Struktur (II) oder (III) zuzuordnen sind. Es scheint aber, dass die beiden flüssigen Verbindungen damals noch nicht ganz rein getrennt waren.



Bemerkenswert sind die analogen Beziehungen in den Thiophthen-Isomeren und in den Selenophthen-Isomeren. Es gibt indessen bei Selenophthenen zwei feste (trans) und eine flüssige (cis) Verbindung, während bei Thiophthenen eine feste (trans) und zwei flüssige (cis und trans) Verbindungen existieren. Die Schlussfolgerung aus Dipolmoment-Bestimmung über die Struktur dieser Verbindungen scheinen in den beiden Fällen schon sehr bedeutsam. Zur Struktur-Feststellung dieser Isomeren wäre es immerhin wünschenswert, weitere Kenntnisse zu erwerben sowohl bei Thiophthenen als auch bei Selenophthenen.⁽⁴⁾ Die chemische Untersuchung in bezug auf die Selenophthene wird von einem von uns (S. U.) noch an anderer Stelle berichtet werden.

Die Molrefraktion des oben gewonnenen flüssigen Selenophthens (C) ist nach den Daten $n_D^{25} = 1.6586$, $d_4^{25} = 1.9354$ gleich 44.55 gesetzt. Die unter Anwendung von Atomrefraktion des Selens Se = 10.61 (ermittelt aus der Molrefraktion des Tetrahydroselenophens⁽⁵⁾) berechnete Molrefraktion des Selenophthens ist anderseits gleich 45.33. Demnach ist die molekulare Exaltation $EM_D = -0.78$ und die spezifische Exaltation E $E\Sigma_D = -0.33$. Es kommt also hier eine Depression hervor.

Bekanntlich zeigt Naphthalin eine deutliche Exaltation,⁽⁶⁾ nämlich $EM_D = 2.28$, während Thionaphthen eine kleinere Exaltation $EM_D = 0.93$ aufweist, was wahrscheinlich darauf beruht, dass der Einfluss der Exaltation in kondensierten Ringen durch den Einfluss der Depression im Thiophenring kompensiert wird. Bei Selenophthenen, wo eher eine Depres-

(4) Bei Thiophthenen sind auch die Kenntnisse röntgenographischer Analyse an dem festen Isomer zur Struktur-Bestimmung benutzt worden (Challenger und Harrison).

(5) G. T. Morgan und F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.*, (London), **1929**, 2197. Vgl. unsere vorangehende Arbeit, Diese Heft, S. 317.

(6) R. Kremann, "Physikalische Eigenschaften und chemische Konstitution," S. 78, Dresden (1937).

sion stattfindet, müssten die Einflüsse der Depression in den Selenophenringen superponiert stark zur Wirkung gelangen. Tabelle 5 gibt die molekulare- bzw. spezifische Exaltation der oben erwähnten kondensierten Ringverbindungen wieder.

Tabelle 5. Molekulare- und spezifische Exaltation von Naphthalin, Thionaphthen und Selenophthenen.

Substanz	EM_D	$E\Sigma_D$
Naphthalin	+2.28	+1.78
Thionaphthen	+0.93	+0.69
Selenophthen (cis)	-0.78	-0.33

Das Selenophthen stellt jedenfalls ein interessantes Beispiel der kondensierten Ringverbindungen dar, in welchem eine Depression in Molrefraktion zur Erscheinung kommt.

Zusammenfassung.

Die Struktur der drei rein isolierten Isomeren des Selenophthens wurde mit Hilfe der Dipolmoment-Bestimmung festgestellt. Ein fester Isomer (Schmp. 51–51.5°) mit dem Dipolmoment $\mu = 0$ entspricht der trans-Form, ein anderer fester Isomer (Schmp. 123–124.5°) mit dem Dipolmoment $\mu = 1.07 \cdot 10^{-18}$ der anderen trans-Form und ein flüssiger Isomer mit dem Dipolmoment $\mu = 1.52 \cdot 10^{-18}$ der cis-Form.

Es wurde auf die Depression in Molrefraktion des flüssigen Selenophthens aufmerksam gemacht.

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