

Synthese der kondensierten Selenophene durch Einwirkung von Acetylen auf Selen.

Von Sumio UMEZAWA.

(Eingegangen am 24. August 1939.)

Unter den mehrkernigen kondensierten Selenophen-Systemen ist nur das Selenonaphthen, d.h. Benzoselenophen bekannt, über das zuerst von Mazza und Solazzo⁽¹⁾ in ihren Untersuchungen über die Einwirkung von Acetylen auf Selen berichtet wurde und dessen Darstellung dann kürzlich von Komppa und Nyman⁽²⁾ durch Reduktion des 3-Oxyselenonaphthens sicher gestellt worden ist. Da vor einiger Zeit Challenger und Harrison⁽³⁾ durch die Einwirkung von Acetylen auf Schwefeldampf die isomeren Thiophthene erhalten haben, und da weiterhin bei der Reaktion zwischen Acetylen und Selen Briscoe und seine Mitarbeiter⁽⁴⁾ eine himmelblaue Flüssigkeit vom Siedep. 240–250° mit etwa 20 Prozent Selen abgetrennt haben, die sie als das unreine Selenophthen vermuteten, ist es von Interesse, den hochsiedenden Anteil des Reaktionsprodukts, das bei der Einwirkung von Acetylen auf Selen in einem elektrischen Ofen gewonnen wurde, auf seine Bestandteile hin zu untersuchen.

Wenn man unter bestimmten Bedingungen⁽⁵⁾ gereinigtes Acetylen auf Selen einwirken liess, so wurde ein unangenehm riechendes Öl vom spez. Gew. 1.47 erhalten, welches 57 prozentiges Selenophen enthielt. Liess man den höhersiedenden Anteil, der durch Destillation unter atmosphärischem Druck vom Selenophen so vollständig wie möglich abgetrennt wurde, von einigen Tagen bis zu einem Monat lang in der Dunkelkammer stehen, so kristallisierten zahlreiche grosse Nadeln nach und nach heraus, welche 6.7 Prozenten des Ausgangsöls entsprachen. Nach Umkrystallisierung aus Alkohol zeigten sie den Schmelzp. 123–124.5° und ergaben schöne Indophenin-Reaktion beim Zusammenbringen mit Isatin und konzentrierter Schwefelsäure. Aus Alkohol kamen sie in Rautenform heraus. (Abb. 2) Die Ergebnisse ihrer Molekulargewichtsbestimmungen und Analysen lassen mit aller Deutlichkeit das Selenophthen $C_6H_4Se_2$ erkennen. Wie die meisten kernkondensierten Verbindungen wird das Selenophthen leicht in sein Pikrat, $C_6H_4Se_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, vom Schmelzp. 163–5° übergeführt, das beim Behandeln mit ziemlich konzentriertem wässrigem Ammoniak leicht zerlegt wird. Beim Behandeln des Selenophthens mit überschüssigem Brom in einer Schwefelkohlenstofflösung bei tiefer Temperatur kann man die flüchtige Entstehung des schönen gelben krystallinischen Bromadditionsprodukts,

(1) F. P. Mazza und L. Solazzo, *Chem. Zentr.*, **100** (1929), I, 1454; *Rend. Accad. Sci. (Napoli)*, Serie 3a, **33** (1927), 236.

(2) G. Komppa und G. A. Nyman, *J. prak. Chem.*, **139** (1934), 229.

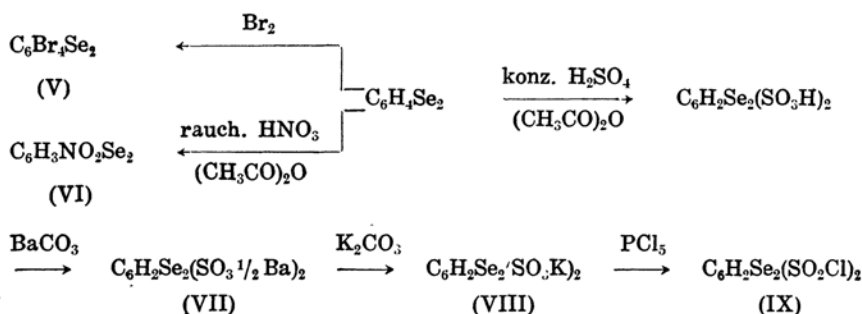
(3) F. Challenger und J. B. Harrison, *J. Inst. Petroleum Technologists*, **21** (1935), 135; *Chem. Zentr.*, **1935**, II, 1548.

(4) H. V. A. Briscoe, J. B. Peel und P. L. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 2628.

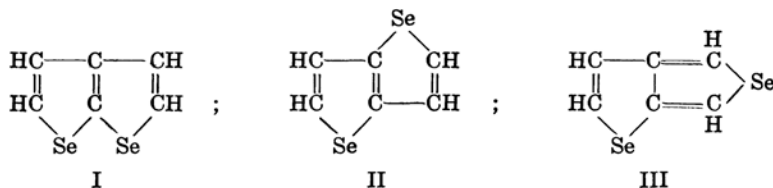
(5) H. Sugimoto und S. Umezawa, *dies Bulletin*, **11** (1936), 162.

wie bei derselben Behandlung des Selenophens⁽⁶⁾, bemerken und kann schliesslich das Tetrabromselenophthen $C_6Br_4Se_2$ (V) vom Schmelz. 247.5° (korr.) erhalten.

Um die Ähnlichkeit der chemischen Eigenschaften mit denen des Selenophens weiter klar zu stellen, versuchte ich das Selenophthen zu nitrieren und zu sulfonieren. Auf Selenophthen wirkt konzentrierte oder rauchende Salpetersäure mit grosser Heftigkeit oxydierend wie beim Selenophen⁽⁷⁾, doch gelang die direkte Nitrierung bei der Verdünnung mit Essigsäureanhydrid bei tiefer Temperatur und mit berechneter Menge der rauchenden Salpetersäure wurde ein Mononitroselenophthen (VI), $C_6H_3Se_2NO_2$, vom Schmelzp. $108-109.5^\circ$ gewonnen, allerdings in nur mässiger Ausbeute, welches mit Methanol und Kalilauge keine Farbenreaktion ergibt. Auch wirkt konzentrierte Schwefelsäure zersetzend auf Selenophthen. Wenn man aber das Selenophthen in Essigsäureanhydrid mit berechneter Menge konzentrierter Schwefelsäure behandelt, so bildet sich eine Selenophthendisulfonsäure, welche in Bariumsalz (VII), Kaliumsalz (VIII) und in Sulfochlorid (IX) vom Schmelzp. $234-6^\circ$ übergeführt wurde, wie im folgenden dargestellt wird.



Auf Grund der oben beschriebenen Tatsachen wird einwandfrei festgestellt, dass diese Verbindung vom Schmelzp. $123-124.5^\circ$, die aus dem Reaktionsprodukt zwischen Acetylen und Selen isoliert wurde, eine dem Thiophthen entsprechende Selenverbindung, d.h. ein Selenophthen ist. Handelt es sich um die Struktur des Selenophthens, so sind jedoch die Formeln I, II und III in Betracht zu ziehen.



Ich konzentrierte mein Interesse besonders darauf, aus dem höher-siedenden Anteil, der von Selenophen und einem festen Selenophthen abgetrennt wurde, noch weiter die Strukturisomeren des Selenophthens zu isolieren. Wie zu erwarten ist, kann man in der Tat noch zwei Selenophthene gewinnen.

(6) H. Sugimoto und S. Umezawa, a. a. O., S. 164.

(7) S. Umezawa, dies Bulletin, **11** (1936), 775.

Der übrigbleibende, unangenehm riechende Teer (110 g.) wurde der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei die folgenden schwachgelb gefärbten Fraktionen erhalten wurden:

Tabelle 1.

	Sdp. (bei 14 mm.)	Gewicht	Se-Gehalt in %
1	93-100°	30 g.	61.6
2	100-113°	30 g.	63.2
3	123-130°	9 g.	42.2

Hier schien die erste und zweite Fraktion hauptsächlich aus Selenophthen und wenig Selenonaphthen und Naphthalin zu bestehen. Wie schon bekannt, bilden Selenonaphthen und Naphthalin gut krystallisierende Pikrate mit Pikrinsäure, während das flüssige Selenophthen kein beständiges Pikrat ergibt, obgleich in alkoholischer Lösung eine Vertiefung der Lösungsfarbe stattfindet. Destilliert man die zweite Fraktion im Vakuum nach Beseitigung des Selenonaphthens und Naphthalins durch Pikratbildung, so ging fast das Ganze bei 90°–93° unter 14 mm. über.

Dieses fast farblose, starklichtbrechende Öl ergibt die Indophenin-Reaktion in ausgezeichneter Weise und verändert sich beim Schütteln mit wässriger Quecksilberacetatlösung in eine schwachgelbe amorphe Substanz, die wahrscheinlich ein Selenophthen-quecksilberacetat ist. Auch scheidet es sofort beim Schütteln mit alkoholischer wässriger Sublimatlösung einen für ein Selenophthen-quecksilberchlorid gehaltenen krystallinischen Körper heraus. Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung und der Analyse dieses Öls lassen mit aller Deutlichkeit auch ein Selenophthen $C_6H_4Se_2$ erkennen.

Dafür sprechen neben dem chemischen Verhalten besonders auch die Ergebnisse der optischen Untersuchung. Für das Selenophthen berechnet sich aus den im experimentellen Teil beschriebenen Konstanten unter Anwendung der Lorenz-Lorentzschen Formel die Molekularrefraktion für Natriumlicht, MR_D , zu 44.55. Für die Formel $C_6H_4Se_2$ des Selenophthens berechnet sich MR_D zu 45.33. Bei dieser Berechnung ist die Differenz zwischen der aus den Konstanten von Morgan und Burstall⁽⁸⁾ abgeleiteten MR_D des Tetrahydroselenophthens und dem Wert für $C_4H_8Se_2$ als wahrscheinlichste Atomrefraktion des Selens gebraucht. Da es schon von v. Auwers,⁽⁹⁾ Brühl und anderen einwandfrei klar gestellt worden ist, dass sich bei den heterocyclischen Verbindungen Furan, Thiophen und Pyrrol eine Depression der Molekularrefraktion findet, könnte man die hier gefundene Depression der Molekularrefraktion ($E\Sigma_D = -0.33$) der besonderen Konstitution des Selenophthens zur Last legen. In diesem Selenophthen auch würde der Selenophthenkern seine spektrochemische

(8) G. T. Morgan und F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 1098.

(9) Zusammenstellung bei K. v. Auwers, *Ann.*, **408** (1915), 257.

Eigenart in ausgesprochener Weise geltend machen, wie v. Auwers⁽¹⁰⁾ beim Cumaron und Thionaphthen klar gefunden hat.

Weiterhin konnte man noch das andere Selenophthen krystallinisch erhalten, welches sich in seinen Eigenschaften dem zuerst krystallinisch gewonnenen Selenophthen bzw. dem Thiophthen als nahe stehend ergeben hat. Aus später beschriebenen Gründen schlage ich hier für dieses die Bezeichnung *trans*-Selenophthen vor. Die Isolierung des *trans*-Selenophthens aus dem Rückstand, welchen die Gewinnung von Selenophen und Selenophthen vom Schmelzp. 123–124.5° zurückliess, gelingt wie folgt. Wenn man den schwach gefärbten Rückstand, der vorher mit Wasserdampf destilliert wurde, der fraktionierten Vakuumdestillation unterwirft, so geht, wie oben erwähnt, ein Hauptanteil zwischen ungefähr 93°–100° unter 14 mm. über (siehe Tabelle 1), der natürlich eine grosse Menge von flüssigem Selenophthen enthält, das bei etwas höherer Temperatur überzudestillieren scheint. Die Fraktion wurde deshalb über Pikrat gereinigt, das der fraktionierten Krystallisation unterworfen wurde, wobei ein grosser Anteil konstant bei 155.5–156.5° (korr.) schmolz. Ich glaubte anfangs Selenonaphthen-pikrat⁽²⁾ in Händen zu haben, der Mischschmelzpunkt mit diesem vom Schmelzp. 156–7° (korr.) zeigte aber eine auffallende Depression. Die Zerlegung des Pikrats mit Ammoniak ergab farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 51–51.5°. Deren Analyse und Molekulargewichtsbestimmung stimmten gut für ein Selenophthen. Merkwürdig ist es hier, dass das *trans*-Selenophthen einen dem Selenonaphthen, über dessen Gewinnung aus der dritten Fraktion später beschrieben wird, überraschend nahe liegenden Schmelzpunkt zeigt.

Was Krystallformen des *trans*-Selenophthens und des bei 123–124.5° schmelzenden Selenophthens anbelangt, so wurde das erstere aus absolutem Alkohol in zwei Spitzen auslaufende Nadeln (Abb. 1), das letztere aus demselben Lösungsmitteln in Rauten (Abb. 2) erhalten.

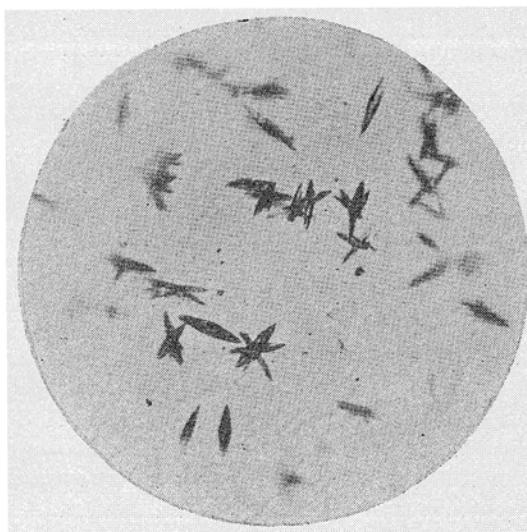


Abb. 1. *trans*-Selenophthen.
Vergrösserung 50-fach.

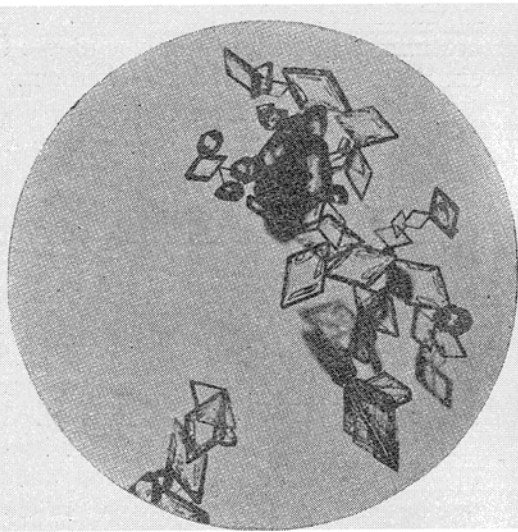


Abb. 2. Iso-Selenophthen vom Schmp.
123–124.5°. Vergrösserung 100-fach.

(10) K. v. Auwers, a. a. O., S. 263.

Um solche strukturisomere Zusammenhänge der Selenophthene klarer zu stellen, wurden die letzteren jeder für sich im Schwefelkohlenstoff erschöpfend bromiert, wobei drei Tetrabromselenophthene abgeleitet wurden. Ihre Schmelzpunkte sind zusammen mit den Pikraten in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Selenophthene	Schmp. der Pikrate	Schmp. der Tetrabromselenophthene
Selenophthen vom Schmp. 123–124.5°	163–165°	V. 246–247.5° (korr.)
Selenophthen vom Sdp. 90–93°/14 mm.	—	X. 271–272° (korr.)
<i>trans</i> -Selenophthen Schmp. 51–51.5°	154–155.5°	XI. 252.5–253° (korr.)

Wir⁽¹¹⁾ haben die Dipolmomentmessungen der Selenophthene ausgeführt, die in diesem Falle das am leichtesten zugängliche Mittel darstellen, um die Strukturbeziehungen der drei Isomere klar zu stellen.

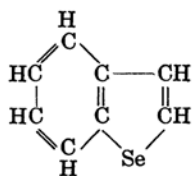
Das Ergebnis dieser Untersuchung ist, dass das *trans*-Selenophthen vom Schmelzpunkt 51–51.5°, wie im Falle des Thiophthens vom Schmelzpunkt 56°, das Challenger und Harrison⁽³⁾ gewonnen hat, das Moment $\mu \approx 0$ hat. Daraus kann man für das *trans*-Selenophthen mit Sicherheit auf Formel II schliessen. Für das Selenophthen vom Schmelzpunkt 123–124.5° und das flüssige Isomer werden die Momente $\mu = 1.07 \times 10^{-18}$ e.s.E. (Benzol-Lösung) bzw. $\mu = 1.52 \times 10^{-18}$ e.s.E. (Benzol-Lösung) gefunden. Da sich auch ergeben hat, dass das Selenophthen ein Moment von $\mu = 0.78 \times 10^{-18}$ e.s.E. (Benzol- und Hexan-Lösung) hat, kann man durch vektorielle Addition die Momente für Struktur I und II näherungsweise vorausberechnen—als Moment der Struktur I errechnet sich so $\mu = 1.48 \times 10^{-18}$ e.s.E. und für das der Struktur III $\mu = 0.92 \times 10^{-18}$ e.s.E. Auf Grund der Grösse der Dipolmomente ergeben sich damit als wahrscheinlichste Formeln für Selenophthen vom Schmelzp. 123–124.5° die Formel III und für das flüssige Isomer die Formel I d.h. die der *cis*-Form. Das erstere von der Formel III bezeichne ich als *iso*-Selenophthen.

Was die Synthese des Selenonaphthens betrifft, so ist sie schon von Mazza und Solazzo⁽¹⁾ durch Einwirkung von Acetylen auf Selen versucht worden und der Schmelzpunkt des Selenonaphthens wird von ihnen zu 53–4° angegeben. Sie haben jedoch für die Konstitution ihres Selenonaphthens keinen Beweis geliefert und irgendwelche Derivate beschrieben. Danach haben Komppa und Nyman⁽²⁾ im Jahre 1933 das Selenonaphthen mit Sicherheit synthetisiert und es einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Die Synthese von Komppa und Nyman besteht darin, dass man das 3-Oxy-selenonaphthen, das nach dem Verfahren von Lesser und Weiss⁽¹²⁾ erhalten wurde, mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung reduziert.

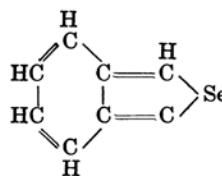
(11) B. Tamamushi, S. Umezawa und H. Akiyama, dies Bulletin **14** (1939), 318.

(12) R. Lesser und R. Weiss, *Ber.* **45** (1912), 1835; **46** (1913), 2640.

Wenn man nun die Struktur des Selenonaphthens, im Falle dass es bei der Einwirkung von Acetylen auf Selen gewonnen wird, überlegt, so sind jedoch die folgenden zwei Formeln möglich.



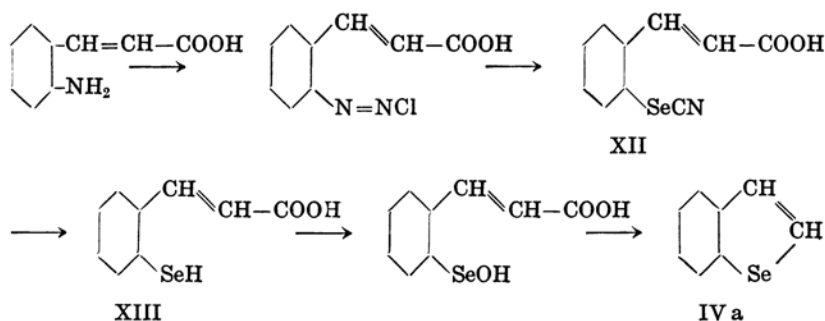
IV a



IV b

Es wurde schon von Komppa und Nyman⁽²⁾ bemerkt, dass die Identität ihres Präparats vom Schmelzpunkt 50–51° (korr.) mit der Substanz, die von Mazza und Solazzo⁽¹⁾ gewonnen wurde, zweifelhaft erscheinen muss.

Wie ich schon beschrieb, zeigt der Selengehalt beim Übergang von der zweiten zur dritten Fraktion der Vakuum-Destillation des rohen Öls wieder eine Abnahme (siehe Tabelle 1). Gelegentlich konnte ich aus dem bei 123–130° unter 14 mm. übergehenden Destillat ein Pikrat vom Schmelzpunkt 154.5–156° erhalten, aus dem das Selenonaphthen vom Schmelzpunkt 50–51° (korr.) durch Zerlegung mit Ammoniak gewonnen wurde. Zur Feststellung der betreffenden Struktur habe ich das Selenonaphthen von der Formel IV a dargestellt. Die neue Selenonaphthensynthese ist völlig von der von Komppa und Nyman⁽²⁾ verschieden und schlägt von *o*-Amino-zimtsäure ausgehend, den folgenden leicht verständlichen Weg ein.



Nach Diazotierung der *o*-Amino-zimtsäure wurde in üblicher Weise die überschüssige Mineralsäure mit Natriumacetat neutralisiert und die Diazoverbindung mit Selencyankalium umgesetzt. Charakteristisch für die bisher noch nicht beschriebene *o*-Selencyan-zimtsäure (XII) ist die Leichtigkeit, mit der sie sich schon in der Kälte durch Alkalien zu der entsprechenden *o*-Selenolzimtsäure (XIII) aufspalten lässt, die in alkalischer Lösung anders wie die Selensalicylsäure keine Neigung zeigt, sich zu den Diseleniden zu oxydieren. Da im allgemeinen⁽¹³⁾ die Selenophenole durch Oxydation an der Luft sich leicht zu polymerisieren scheinen,

(13) Z. B.: H. Bauer, *Ber.*, **46** (1913), 93; S. Keimatsu u. I. Satoda, *J. Pharm. Soc. Japan*, **55** (1935), 19.

könnte man die Beständigkeit der *o*-Selenolzimtsäure von der Affinitätswirkung des Orthosubstituenten auf die Reaktionsfähigkeit der benachbarten Selenol-gruppe herleiten. Die alkalische Lösung der *o*-Selenolzimtsäure trübt sich schon in der Kälte durch Einwirkung von rotem Blutlaugensalz und die Bildung von Selenonaphthen (IVa) ist schon bei der Anwendung von ausserordentlich geringen Mengen durch den charakteristischen Geruch zu erkennen. Das hier erhaltene bei 50–51° (korr.) schmelzende Selenonaphthen zeigte keine Depression beim Mischen mit dem Präparat, das durch Einwirkung von Acetylen auf Selen erhalten wurde.

Hier ist folglich mit Sicherheit festgestellt, dass unter den Produkten der thermischen Reaktion zwischen Acetylen und Selen ausser dem Selenophen und strukturisomeren Selenophthenen sich noch das Selenonaphthen vom Formel IVa bildet.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. Dr. H. Suginome für die Überlassung dieser Arbeit, sowie für Anregungen und Ratschläge meinen verbindlichsten Dank aussprechen. Gleichzeitig bin ich der Kaiserlichen Akademie für die Gewährung eines Stipendiums zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Iso-Selenophthen (III) und seine Derivate. *Isolierung des iso-Selenophthens* (III). Der unangenehm riechende Teer, der durch Einwirkung von Acetylen auf Selen in einem elektrischen Ofen erhalten wird, ist dunkel rotbraun leichtflüssig und enthält wenig freien Kohlenstoff. 317 g. Teer wurden unter gewöhnlichem Druck destilliert, wobei am Anfang das Selenophen bei ungefähr 110° schwach gefärbt überging. Sobald das Selenophen grösstenteils überdestilliert ist, stieg die Temperatur schnell an. Die Destillation unter gewöhnlichem Druck wurde dann eingestellt, weil das übergegangene Öl sich dunkel braun zu färben anfang. Der hier erhaltene ölige Rückstand betrug ungefähr 150 g. Liess man ihn eine Woche bis einen Monat lang in der Dunkelkammer stehen, so schieden sich viele dunkel gefärbte grosse Nadeln aus, die von dem öligen Anteil abgetrennt und auf Ton sorgfältig getrocknet wurden. Das noch nicht umkrystallisierte Präparat schmolz bei 115–120°. Ausbeute, 21 g., d.h. 6.7% des Ausgangsteers. Sie wurde aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle mehrmal umkrystallisiert. Aus Alkohol kommen kleine rautenförmige Krystalle (Abb. 2.), Schmp. 123–124.5°. Gefunden: C, 30.81, 31.09; H, 1.96 2.11; Se, 67.19 Berechnet für $C_6H_4Se_2$: C, 30.77; H, 1.72; Se, 67.52%. 0.263 mg. Subst. in 2.377 mg. Campher: $\Delta = 18.5^\circ$. Gef. *M*, 239. Ber. *M*, 234.

Das Selenophthen ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer in heissem Alkohol, schwer in Aether und kaltem Alkohol. Beim Zusammenbringen mit Isatin und konzentrierter Schwefelsäure fand Violettfärbung in schöner Weise statt. Das Selenophthen hat einen charakteristischen Geruch, der einigermaßen am Naphthalin erinnert.

Pikrat. 0.52 g. des oben beschriebenen festen Selenophthens wurden in wenig Benzol gelöst und in die kalte Lösung wurde kalt gesättigte Benzol-Lösung von Pikrinsäure (0.51 g.) eingetropft. Nach einiger Zeit krystallisierte das Pikrat in schönen, langen, gelben Nadeln aus. Es wurde aus heissem Benzol und dann aus einer geringen Menge von heissem Methylalkohol umkrystallisiert. Gelbe Nadelbüschel. Schmp 163–5°. Gefunden: N, 9.27. Berechnet für $C_6H_4Se_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$: 9.07%. Das Pikrat des festen Selenophthens ist sehr leicht löslich in Alkohol und wird durch ziemlich konzentriertes Ammoniak leicht zerlegt.

Iso-Tetrabromselenophthen (V). 1.5 g. Selenophthen wurden in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst und in die Lösung wurde eine 30%-ige Lösung von 8 c.c. Brom unter Umschütteln im Eiswasser aus dem Tropftrichter nach und nach eingetropft. Am

Anfang schieden gelbe Krystalle, vermutlich⁹⁾ ein Bromadditionsprodukt, ohne Bromwasserstoffentwicklung aus. Wenn ungefähr ein Drittel der Bromlösung versetzt war, verschwand das gelbe Bromadditionsprodukt und es entwickelte sich heftig Bromwasserstoff. Die Lösung wurde unter Feuchtigkeitsausschluss bei Zimmertemperatur zur vollständigen Einwirkung des Broms einige Tage stehen gelassen, wobei sich schwer lösliche säulenförmige Krystalle nach und nach ausschieden. Das ganze Reaktionsgemisch wurde dann mit verdünnter Kalilauge genügend gewaschen. Die ausgeschiedenen Säulen wurden abgesaugt und das Filtrat wurde getrocknet und dann verdunstet, wobei eine kleine Menge des gebromten Selenophthens gewonnen wurde. Die gesammte Ausbeute war 3.1 g. Sie wurde aus ungefähr 200 c.c. Benzol umkrystallisiert. Farblose Nadeln. Schmp. 247.5° (korr.) ohne Zersetzung. Gefunden: C, 13.28; H, 0.20; Br, 58.62. Berechnet für $C_6Br_4Se_2$: C, 13.10; H, 0.00; Br, 58.15%. Die Analyse zeigt, dass alle vier Wasserstoffatome des Selenophthens durch Brom ersetzt sind. Das Tetra-bromselenophthen wird durch alkoholisches Kali nicht verändert; in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und kaltem Benzol ist es schwerlöslich.

Iso-Mononitroselenophthen (VI). 1 g. Selenophthen wurde in ungefähr 10 c.c. Essigsäureanhydrid suspendiert und in das Gemisch wurde eine Lösung von 0.5 c.c. rauchender Salpetersäure in 8 c.c. Essigsäureanhydrid unter Umschütteln bei ungefähr -18° nach und nach eingetropft, wobei das suspendierte Selenophthen allmählich in Lösung ging. Nachdem das ganze Nitriergemisch eingetragen war, wurde die ganze dunkelbraun gefärbte Lösung in Eiswasser gegossen und zwecks Lösung des Essigsäureanhydrids in der Dunkelkammer einige Zeit stehen gelassen. Das ganze Reaktionsgemisch wurde dann der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei zuerst grösstenteils Essigsäure überdestilliert wurde und dann die Nitroverbindung sich in Form einer gelben Krystallmasse im Kühler ausschied, die sofort abgesaugt wurde. Das Filtrat wurde mit verdünntem Natriumcarbonat neutralisiert, ausgeäthert und dann wurde das Lösungsmittel eingedampft, aus dem noch etwas Nitroverbindung gewonnen wurde. Die gesammte Ausbeute betrug 0.3 g. Umkrystallisiert zweimal aus Alkohol; hell gelbe Säulen. Schmp. 108–9.5°. Gefunden C, 25.60; H, 0.89; N, 4.95. Berechnet für $C_6H_3O_2NSe_2$: C, 25.81; H, 1.08; N, 5.02%. Die Analyse zeigt, dass die erhaltene Nitroverbindung ein Mononitroselenophthen ist. Das Mononitroselenophthen ist weit beständiger als α -Nitroselenophthen⁽⁷⁾ und kann im gefärbten Exsiccator aufbewahrt werden.

Bariumsalz der iso-Selenophthen-disulfonsäure (VII). $C_6H_2Se_2(SO_3)_2Ba \cdot 3H_2O$. Ungefähr 250 c.c. Essigsäureanhydrid wurden mit 3 g. Selenophthen bei Zimmertemperatur gesättigt und in die Lösung wurde ein abgekühltes Gemisch von 1.7 c.c. konzentrierter Schwefelsäure und 10 c.c. Essigsäureanhydrid unter Umschütteln bei Zimmertemperatur nach und nach eingetragen. Nachdem die ganze Schwefelsäurelösung eingetragen war, wurde die braun gefärbte Reaktionslösung weiter bis auf 70° erwärmt. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde sofort in Eiswasser gegossen und einige Zeit stehen gelassen. Zwecks Beseitigung der Essigsäure wurde die wässrige Lösung der Wasserdampfdestillation unterworfen, was ungefähr sieben Stunden in Anspruch nahm. Die rückständige rohe Selenophthensulfonsäurelösung wurde mit Bariumcarbonat gesättigt, von überschüssigem Bariumcarbonat abfiltriert, mit Tierkohle entfärbt und bis auf ein kleines Volumen im Vakuum eingengt. Zur farblosen Lösung wurde dann das fünffache Volumen Alkohol zugesetzt, wobei sich das Bariumsalz der Selenophthendisulfonsäure, das in wässrigem Alkohol schwer löslich ist, niederschlug. Das Salz wurde abgesaugt, in Wasser aufgelöst und wieder mit Alkohol umgefällt. Abgesaugt, gewaschen mit Alkohol und Äther und getrocknet im Vakuum über Chlorkalzium und Paraffin. Ausbeute 2.8 g. Gefunden: H_2O , 0.91. Berechnet für $C_6H_2Se_2(SO_3)_2Ba \cdot 3H_2O$: H_2O , 0.92%. Gefunden: Ba, 25.18. Berechnet für $C_6H_2Se_2(SO_3)_2Ba \cdot 3H_2O$: Ba, 25.88%.

Kaliumsalz der iso-Selenophthen-disulfonsäure (VIII). $C_6H_2Se_2(SO_3K)_2 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$. Die wässrige Lösung des selenophthen-disulfonsauren Bariums wurde mit einer äquivalenten Menge Kaliumcarbonatlösung versetzt und vom Bariumcarbonat abfiltriert. Das Filtrat wurde bis auf ein kleines Volumen im Vakuum eingengt und mit Alkohol umgefällt. Abgesaugt, gewaschen mit Alkohol, getrocknet über Chlorkalzium im Vakuum und analysiert. Gefunden: H_2O , 4.66. Berechnet für $C_6H_2Se_2(SO_3K)_2 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$: H_2O , 4.30%. Gefunden: K, 16.52. Berechnet für $C_6H_2Se_2(SO_3K)_2$: K, 16.63%.

Iso-Selenophthen-disulfochlorid (IX). 0.7 g. gepulvertes und wohlgetrocknetes Kaliumsalz der Selenophthen-disulfonsäure wurden mit 1 g. Phosphorpentachlorid verrieben und ungefähr bei 90–100° zehn Minuten lang erhitzt. Das schwach braungefärbte Reaktionsgemisch wurde mit Äther und dann Wasser genügend gewaschen. Ausbeute 0.5 g. Umkrystallisiert zweimal aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle. Farblose rautenförmige Kryställchen. Zersetzt sich bei 234–6° unter Aufschäumen. Gefunden: Cl, 16.40. Berechnet für $C_6H_2Se_2(SO_2Cl)_2$: Cl, 16.45%. Das Selenophthen-disulfochlorid ist schwer löslich in Äther und ziemlich löslich in heissem Benzol.

cis-Selenophthen (I) und sein Derivat. *Isolierung des cis-Selenophthens* (I). Die ganze Fraktion (16.5 g.) die, wie oben erwähnt, bei 100–113° unter 14 mm. siedete, wurde im wenig Methanol suspendiert und mit kalt gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung im Überschuss versetzt. Nach einiger Zeit wurde das ausgeschiedene Pikrat abfiltriert. Beim Verdunsten des Alkohols im Vakuum blieb ein Gemisch von Pikrat, Pikrinsäure und einer ziemlichen Menge des dunkelbraunen öligen Anteils zurück. Dieser ölige Anteil wurde von krystallinischen Körpern abgetrennt, mit verdünntem Ammoniak behandelt, um das so entstandene, labile Pikrat sicher zu zerlegen, und dann ausgeäthert. Getrocknet über Glaubersalz. Nach Eindampfen des Äthers wurde das zurückbleibende Öl mit Wasserdampf destilliert, wobei eine klare schwachgelbe Flüssigkeit überging, die ausgeäthert und getrocknet wurde. Nach Eindampfen des Lösungsmittels wurde das gewonnene Öl der Vakuum-Destillation unterworfen. Die Hauptfraktion wurde nochmals im Vakuum destilliert, wobei fast die ganze Flüssigkeit zwischen 90–93° bei 14 mm. überging. Ausbeute 4.5 g. Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung und der Analyse dieses Öls lassen ein Selenophthen erkennen. Gefunden: C, 30.91; H, 2.12; Se, 66.90. Berechnet für $C_6H_4Se_2$: C, 30.77; H, 1.72; Se, 67.52%. 0.257 mg. Subst. in 3.477 mg. Campher: $\Delta = 13$ –13.5°. Gef. M , 222–227. Ber. M , 234. Das flüssige Selenophthen ist ein fast farbloses starklichtbrechendes Öl und färbt sich schönviolett beim Zusammenbringen mit Isatin und konzentrierter Schwefelsäure. Beim Schütteln mit wässriger Quecksilberacetatlösung entsteht eine schwachgelbe amorphe Substanz, die für ein Selenophthen-quecksilberacetat gehalten wird. Auch scheidet es sofort beim Schütteln mit alkoholischer wässriger Sublimatlösung einen krystallinischen Körper aus, der wahrscheinlich ein Selenophthenquecksilberchlorid ist. Neben dem chemischen Verhalten lässt auch die optische Untersuchung ein Selenophthen erkennen. Dieses flüssige Selenophthen zeigt folgende Konstanten: $d_4^{25} = 1.9354$; $n_D^{25} = 1.6586$. Für das flüssige Selenophthen berechnet sich aus den oben angegebenen Konstanten unter Anwendung der Lorenz-Lorentz'schen Formel die Molekularrefraktion für Natriumlicht, MR , zu 44.55. Für die Formel $C_6H_4Se_2$ des Selenophthens berechnet sich MR_D zu 45.33. Bei dieser Berechnung ist die Differenz ($= 10.61$) zwischen dem aus Konstanten des Tetrahydroselenophthens ($n_D^{18} : 1.5510$; $d_4^{18} : 1.4816$) abgeleiteten MR_D des Tetrahydroselenophthens⁽⁶⁾ und dem Wert für $C_6H_8Se_2$ als eine wahrscheinlichste Atomrefraktion des Selen gebraucht.

cis-Tetrabromselenophthen (X). 1 g. flüssiges Selenophthen wurde in wenig Schwefelkohlenstoff mit überschüssigem Brom unter Umschütteln in Eiswasser nach und nach versetzt, wobei sich sehr heftig Bromwasserstoff entwickelt. Lässt man das Reaktionsgemisch einige Tage stehen, so scheidet es krystallinische Körper aus. Aufgearbeitet wie bei der Tetrabromverbindung aus festem Selenophthen. Umkrystallisiert aus viel Benzol unter Zusatz von Tierkohle. Etwas gelb gefärbte kurze Nadeln. Ausbeute 0.6 g. Schmp. 271–272° (korr.) ohne Zersetzung. Die Analyse zeigte, dass alle vier Wasserstoffatome des Selenophthens durch Brom ersetzt sind. Gefunden: C, 13.75; H, 0.19; Br, 58.40. Berechnet für $C_6Br_4Se_2$: C, 13.10; H, 0.00; Br, 58.15%. In Alkohol, Schwefelkohlenstoff und kaltem Benzol ist es schwer löslich, aber die Mischschmelzpunkte mit den anderen beiden Isomeren zeigten auffallende Depression.

trans-Selenophthen (II) und seine Derivate. *Isolierung des trans-Selenophthens* (II). Braunschwarzes Öl, das von Selenophthen und dann auskrystallisiertem Selenophthen abgetrennt wurde, wurde der Vakuumdestillation unterworfen, wobei eine Hauptfraktion ca. 30 g. bei 93–100° unter 14 mm. überging, die einmal mit Wasserdampf destilliert, über Chlorcalcium getrocknet und mit einer kalt gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung im Überschuss versetzt wurde, wodurch ein grosser Anteil zu einer eigelben Masse ca. 17 g. erstarrte. Durch fraktionierte Krystallisation

aus Alkohol wurde ein grosser Anteil, der konstant bei 154–155.5° schmolz, erhalten. Analyse: Gefunden: N, 9.47. Berechnet für $C_6H_4Se_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$: N, 9.07%

trans-Selenophthen (II). Das Pikrat wurde mit ziemlich konzentriertem Ammoniak gut verrieben, eine Zeitlang stehen gelassen, und schliesslich bis 50° erwärmt. Ausgeäthert, und über Chlorcalcium getrocknet. Beim Eindampfen des Lösungsmittels wurde eine fast farblose krystallinische Substanz erhalten, noch einmal mit Wasserdampf destilliert, wobei schon *trans*-Selenophthen fast ganz rein erhalten wurde. Umkrystallisiert aus Alkohol. Schmp. 51–51.5°. Gefunden: C, 30.68; H, 1.83. Berechnet für $C_6H_4Se_2$: C, 30.77; H, 1.72%. 0.237 mg. Subst. in 2.968 mg. Campher: $\Delta = 13$ –13.5°. Gef. M, 237–245. Ber. M, 234. Beim Zusammenbringen mit Isatin und Schwefelsäure fand Braun-Färbung und bald darauf schöne Violettfärbung statt. Das *trans*-Selenophthen scheint im allgemeinen in organischen Lösungsmitteln leichter löslich als das Isomer vom Schmelzp. 123–124.5° zu sein. Auch hat das *trans*-Selenophthen einen nicht unangenehmen Geruch, der einigermaßen am Naphthalin erinnert.

trans-Tetrabromselenophthen (XI). 1 g. *trans*-Selenophthen wurde auf dieselbe Weise wie beim flüssigen Isomer bromiert und aufgearbeitet. Farblose lange Nadeln aus viel Schwefelkohlenstoff. Ausbeute 0.6 g. Schmp. 252.5–253° (korr.) ohne Zersetzung. Die Analyse zeigte, dass alle vier Wasserstoffatome des Selenophthens durch Brom ersetzt sind. Gefunden: C, 13.05; H, 0.00; Br, 58.39. Berechnet für $C_6Br_4Se_2$: C, 13.10; H, 0.00; Br, 58.15%. In Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es auch schwer löslich. Die Mischschmelzpunkte mit den anderen beiden Isomeren zeigten auffallende Erniedrigung.

Selenonaphthen. *Isolierung des Selenonaphthens und seines Pikrats.* Der ölige Anteil, der von auskrystallisiertem, festem Selenophthen abgetrennt wurde, wurde in diesem Zustande der Vakuumdestillation unterworfen, wobei eine Hauptfraktion zwischen ungefähr 123–130° bei 14 mm. überging. Diese Fraktion gab mit Isatin und konzentrierter Schwefelsäure die Indophenin-Reaktion in ausgezeichneter Weise und der Nachweis des Selens⁽¹⁴⁾ in dieser Fraktion war stark positiv. Diese Fraktion wurde nochmals in Vakuum destilliert, aber sie ging bei fast der gleichen Temperatur über. Sie wurde dann der Wasserdampfdestillation und nach Aufarbeiten wieder der Vakuumdestillation unterworfen, wobei der Hauptanteil bei fast der gleichen Temperatur überging. Diese Fraktion enthielt eine grosse Menge des Selens, die nach quantitativer Selenbestimmung ungefähr 40 Prozent betrug. Alle Wahrscheinlichkeit spricht dafür, dass ein Gemisch von Selenophthen, Selenonaphthen und wenig Naphthalin vorlag. In der Tat wurde das Pikrat des Selenonaphthens rein isoliert: Das Öl wurde im Methylalkohol suspendiert und mit einer kalt gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt, wodurch alles zu einer aus feinen Nadelchen bestehenden gelben Masse erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmolz das Pikrat konstant bei 156–157° (korr.). Gefunden: N, 10.25; 10.41; Se, 18.95. Berechnet für $C_6H_4Se \cdot C_6H_5(NO_2)_2OH$: N, 10.25; Se, 19.32%. Das Pikrat ist sehr leicht löslich in Alkohol. Der Rest des Pikrats wurde mit ziemlich konzentriertem Ammoniak zerlegt, dann ausgeäthert und über Glaubersalz getrocknet. Beim Eindampfen des Lösungsmittels wurde eine fast farblose krystallinische Substanz erhalten, die aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert wurde. Sie stellt sich als ein sich fettig anführender Körper dar. Schmp. 50–51° (korr.) Gefunden: Se, 42.85. Berechnet für C_6H_4Se : Se, 43.62%. Das Selenonaphthen ist löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in Benzol und Eisessig. Dieses Selenonaphthen ergibt Indophenin-Reaktion mit Isatin und konzentrierter Schwefelsäure.

Synthese des Selenonaphthens aus o-Nitro-zimtsäure. *o-Selencyan-zimtsäure*, (XII) 10g. *o*-Amino-zimtsäure, die in bekannter Weise durch Reduktion von synthetischer *o*-Nitrozimtsäure (aus *o*-Nitro-benzaldehyd) erhalten wurden, wurden unter Zusatz von Wasser und 13 c.c. konzentrierter Salzsäure warm gelöst und beim Erkalten das zum Teil auskrystallisierende Hydrochlorid durch Zusatz einer Lösung von 3.7 g. Natriumnitrit in die lösliche und ziemlich beständige Diazoniumverbindung übergeführt. Sofort wurde die überschüssige Mineralsäure durch Zusatz von soviel Natriumacetat neutralisiert, dass die Reaktion auf Kongopapier ausbleibt. Dann wurden 7.8 g.

(14) M. J. Horn, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **6** (1934), 34.

Selencyankalium in Wasser gelöst, portionsweise zugegeben. Unter kräftiger Stickstoffentwicklung scheidet sich das gelbe Reaktionsprodukt sofort aus. Nach mehrstündigem Stehen wurde es ausgeäthert. Der nachher mit Glaubersalz getrocknete Auszug hinterliess nach dem Eindampfen von Äther eine gelb gefärbte, in Wasser schwer lösliche Substanz, die aus viel Benzol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystalliert werden konnte. Die Ausbeute betrug etwa 1.5 g. Sie stellte in reinem Zustand fast farblose Büschelchen kurzer Nadeln dar, die bei 171–3° unter Bräunen und Aufschäumen schmolzen. Deren Analyse stimmte wohl auf Selencyanzimtsäure. Gefunden: N, 5.45. Berechnet für $C_{10}H_7O_2SeN$: N, 5.56%. Die *o*-Selencyanzimtsäure ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Äther, schwer in Ligroin.

Selenonaphthen (IVa). 2 g. *o*-Selencyanzimtsäure wurden mit Alkohol benetzt und eine Lösung von 2 g. Kaliumhydroxyd hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde dann unter Rückfluss etwa zwanzig Minuten gekocht, wobei es eine etwas braun gefärbte klare Lösung bildete. Sobald die Lösung der so entstandenen *o*-Selenohydroxylimtsäure mit 2.5 g. Ferricyankalium, in Wasser gelöst, nach Erkalten versetzt wurde, trübte sie sich in der Kälte fast momentan und die Bildung von Selenonaphthen war schon bei sehr kleinen Mengen durch einen charakteristischen Geruch zu erkennen. Seine Isolierung gelang leicht durch Destillation mit Wasserdampf, wobei das Selenonaphthen in sehr reinem Zustande als schon im Kühler erstarrendes Öl überging. Die Ausbeute betrug 0.36 g. Zur Analyse wurde es aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert. Das Selenonaphthen schmolz bei 50–51° (korr.). Gefunden: C, 52.78; H, 3.45. Berechnet für C_8H_6Se : C, 53.04; H, 3.32%. In jeder Hinsicht stimmte unser Präparat mit der Beschreibung von Komppa und Nyman⁽²⁾ überein.

Beim Zusammenbringen mit Isatin und konzentrierter Schwefelsäure fand Braunfärbung in schöner Weise statt. Die Identität mit der Substanz, die durch Einwirkung von Acetylen auf Selen erhalten wurde, wurde durch Mischprobe und die charakteristische Pikrinsäureverbindung festgestellt.

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