

SYNTHETISCHE VERSUCHE IN DER SELENOPHENGGRUPPE.
I. EINWIRKUNG VON CHLOR UND BROM AUF
SELENOPHEN.

Von Harusada SUGINOME und Sumio UMEZAWA.

Eingegangen am 29. Oktober 1935. Ausgegeben am 28. März 1936.

Das Selenophen (I), das dem Thiophen entsprechende Selenderivat, ist von Foa⁽¹⁾ aus bernsteinsaurem Natrium durch Erhitzen mit Phosphortriselenid in schlechter Ausbeute als ein Öl, Sdp. 147–149°/250 mm., erhalten worden. Nach ihm haben Bogert und Andersen⁽²⁾ durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit Phosphorpentaselenid ein Öl erhalten, das dem von Foa beschriebenen Selenophen sehr ähnlich war. Kürzlich veröffentlichten Briscoe und seine Mitarbeiter⁽³⁾ eine schöne Darstellungsmethode von Selenophen aus Acetylen und Selen bei ca. 400°. Selenophen wird als schweres gelbes Öl, Sdp. 109.9–110.1°/752.1 mm., mit nicht angenehmem, an Benzol und Schwefelkohlenstoff erinnerndem Geruch erhalten.

(1) *Chem. Zentr.*, **81** (1910), I, 837; *Gazz. chim. ital.*, **39** (1909), II, 527.

(2) *J. Am. Chem. Soc.*, **48** (1926), 225.

(3) H. V. A. Briscoe und J. B. Peel, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 1741. H. V. A. Briscoe und P. L. Robinson, *ibid.*, **1928**, 2628. McMahon, T. G. Pearson und P. L. Robinson, *ibid.*, **1933**, 1644.

Die Einwirkung von Acetylen auf Selen wurde auch von Mazza und Solazzo⁽⁴⁾ untersucht. Sie liessen reines Acetylen auf Selen bei 250–300° einwirken und isolierten durch fraktionierte Destillation ein bei 113–114° siedendes Öl, Selenophen. Die Angaben über das Selenophen in der Literatur⁽⁵⁾ sind also sehr verschieden, und es scheint uns, als ob noch nicht viele seiner Derivate synthetisch hergestellt worden seien. Da in unserem Land verhältnismässig reichlich Selen produziert wird—die Sumitomo-Bessiberg-Aktiengesellschaft stellte uns freundlicherweise eine ziemlich grosse Menge von Selendioxyd und Kammerschwamm zur Verfügung, wofür wir nochmals an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten—so haben wir die vorliegende Arbeit unternommen.

Auch wir liessen Acetylen auf Selen in einem Porzellanrohr bei 350–370° einwirken. Die Resultate haben die Beschreibung von Briscoe und seinen Mitarbeitern⁽³⁾ bestätigt und zwar fanden wir, dass die Ausbeute, wenn man die Reaktion unter bestimmten Bedingungen ausführt, etwa 35% der Theorie erreichen kann.

Führt man bei tiefer Temperatur wasserfreies Chlor in das mit Schwefelkohlenstoff verdünnte Selenophen ein, so tritt Selenophen-2, 3, 4, 5-tetrachlorid (VI), ohne Chlorwasserstoffentwicklung, als einheitlich gelbe Krystalle auf. Lässt man dasselbe sich thermisch zersetzen, so bildet sich das 2, 5-Dichlorselenophen (III) welches mit demjenigen identisch ist, das durch direkte Einwirkung von Chlor auf Selenophen erhalten wurde. Bei der thermischen Behandlung verwandelt sich das Tetrachlorid (VI) in einen sehr beständigen Isomer, 2, 2, 5, 5-Tetrachlortetrahydroselenophen (VIII).

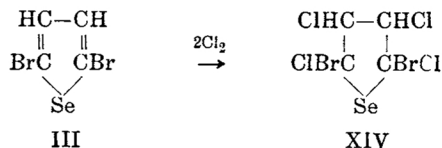
Wenn man bei Zimmertemperatur dieselbe Lösung mit einer berechneten Menge Chlor behandelt, so entstehen unter Chlorwasserstoffentwicklung 2-Chlorselenophen (II), 2, 5-Dichlorselenophen (III) und Selenophentetrachlorid (VI), während sich mit überschüssigem Chlor 2, 5-Dichlorselenophen-2, 3, 4, 5-tetrachlorid $C_4H_2Cl_6Se$ (X) neben den oben erwähnten drei Chlorderivaten (II, III, VI) bildet. Die Hexachlorverbindung wurde auch aus 2, 5-Dichlorselenophen (III) durch vorsichtige Behandlung mit Chlor gewonnen. Lässt man aber bei 50–60° Chlor auf Selenophen ohne Lösungsmittel einwirken, treten keine gelben Krystalle auf, sondern Monochlor- (II), Dichlor-selenophen (III) und Dichlorselenophentetrachlorid (X) sind dargestellt. Die Bildung von einem solchen Dihalogenselenophentetrachlorid wurde beim Behandeln des 2, 5-Dibromselenophen (III) mit Chlor bestätigt und dabei erhielten wir das dem

(4) *Chem. Zentr.*, **100** (1929), I, 1454; *Rend. accad. sci. (Napoli)*, Serie 3a, **33** (1927), 236.

(5) Die Konstanten des Selenophens von Foa sind von Richter-Anschütz, „Chemie der Kohlenstoffverbindungen“ (12 Auflage, 1931, Bd. III) angenommen worden.

Dichlorselenophentetrachlorid (X) ähnliche 2, 5-Dibromselenophen-2, 3, 4, 5-tetrachlorid (XIV).

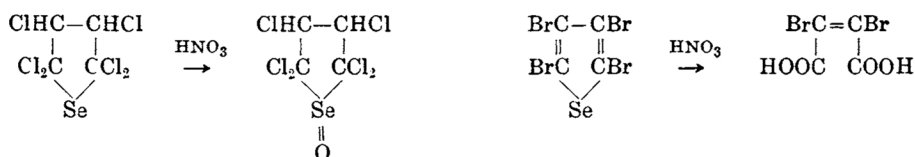
Die Einwirkung von Brom auf Selenophen wurde wie beim Chlor untersucht und gewannen wir dabei Substitutions- wie auch Additions-produkte. Unter diesen



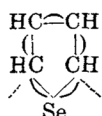
Selenophenderivaten sind 2,3,5-Tribrom- (IV), Tetrabromselenophen (V), und 2,2,5,5-Tetrabromtetrahydroselenophen-1,1-dibromid (IX), welche beim Chlor nicht erhalten wurden. Beim Behandeln des Selenophens mit überschüssigem Brom bei tiefer Temperatur konnten wir Selenophen-2,3,4,5-tetrabromid und Hexabromverbindung, welche beim Chlor erhalten wurden, nicht gewinnen. Das oben beschriebene Dibromid (IX), färbt sich gelblich, wird mit Wasser, besonders mit wässrigem Alkali zersetzt, indem die Bromatome am Selen sich spalten, wobei das farblose 2,2,5,5-Tetrabromtetrahydroselenophen (VIII) gebildet wurde. Unter den mit Wasser zersetzten Produkten konnten wir auch ein Selenoxyd $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_4\text{SeO}$ (XI) isolieren, das durch Oxydation des Tetrabromtetrahydroselenophen (VIII) mit rauchender Salpetersäure gewonnen wurde. Neuerdings haben Morgan und Burstall⁽⁶⁾ von einem mit dem oben beschriebenen Selenoxyd (XI) nahe verwandten Tetrahydroselenophen-1,1-dihydroxyd (XIII) Mitteilung gemacht. Diese Verfasser haben das interessante Dihydroxyd durch Behandlung des Tetrahydroselenophen-1,1-dibromids mit Silberoxyd dargestellt. Es scheint uns nicht ohne Interesse, dass das Dihydroxyd des halogenierten Tetrahydroselenophens unbeständig ist und Wasser abspaltet. Wir haben noch einen Beweis für die Bildung eines solchen Selenoxyd gefunden. Beim Kochen des Selenoxyds mit Cyclohexanol entsteht nämlich das Tetrabromtetrahydroselenophen (VIII). Das letztere wurde durch Anlagerung des Broms an Selenatom ins Dibromid (IX) eingeführt, welches beim Kochen mit Toluol umkehrbar ist.

Was die Orientierungen der Halogene in den oben beschriebenen Selenophenderivaten betrifft, so können wir schliessen, dass, wie beim Thiophen oder Furan, α -ständige Wasserstoffatome leichter als β -ständige angegriffen werden. Zum Zweck des direkten Beweises für die Orientierungen der Halogene oxydierten wir natürlich die oben erhaltenen Derivate mit rauchender Salpetersäure. Dabei fanden wir, dass die Tetrahydroselenophenringe ausserordentlich widerstandsfähig gegen das Oxydationsmittel sind und Selenoxyden als Oxydationsprodukt liefern. Die halogensubstituierten Selenophenringe sind im Gegenteil gegen Salpetersäure unbeständig und geben halogenierte Maleinsäure. Zum Beispiel:

(6) *J. Chem. Soc.*, 1929, 1096.



Vor kurzem haben Gilman und Wright⁽⁷⁾ berichtet, dass das Furan ein dynamisches Gleichgewicht von mehreren Strukturformeln zu sein scheint. Hinsberg⁽⁸⁾ hat über die Thiophenformel eine aufgestellt, die freie Valenzkräfte am Schwefel annimmt. Danach stellte Steinkopf⁽⁹⁾, der sich eingehend mit der Thiophengruppe beschäftigt hat, durch Anwendung der Partialvalenzentheorie eine vortreffliche Thiophenformel auf. Wir können infolgedessen die Steinkopfsche Formel ohne weiteres auf das Selenophen anwenden, womit man die Einwirkungen der Halogene auf das Selenophen genügend erklären



kann. Der Grund des ungesättigten Charakters des Selenophens beruht wahrscheinlich darauf, dass die inaktive Doppelbindung zwischen C und Se offenbar einen geringeren Grad Festigkeit besitzt als die zwischen C und C, und dass, infolge der kleineren Partialvalenzen am Se diese nicht genügen, die der benachbarten C-atome völlig abzusättigen, so dass an letzteren geringe Affinitätsbeträge übrig bleiben und sich das Bild der nebenstehenden Formel ergibt.

Bemerkenswert ist, dass Selenophen sich viel weniger aromatisch als Thiophen verhält, indem das erstere bei Einwirkung von Halogenen die Additionsprodukte leicht ergibt. Diese verlieren freiwillig oder leicht durch die thermische Behandlung Halogenwasserstoffe und so entstehen die Substitutionsprodukte. Bei den Olefinen aber bleiben die Reaktionen meist bei der ersten Phase der Addition stehen. Was die Mechanismen der Substitution von Thiophenen oder Benzolen betrifft, so könnten sie wie beim Selenophen erklärt werden, die Anlagerung an die Doppelbindungen tritt nämlich als primärer Vorgang auf und es entstehen durch nachfolgende Abspaltung substituierte Substanzen. Diesen Schluss haben schon Steinkopf⁽⁹⁾, Wieland und Bettag⁽¹⁰⁾ aus ihren Beobachtungen gezogen. Sie scheinen sie aber noch nicht an Thiophenen oder an Benzolen experimentell nachgewiesen zu haben. Doch scheint sich die Reihenfolge: Olefine, Selenophene, Thiophene, Benzole, und Furane zu ergeben.

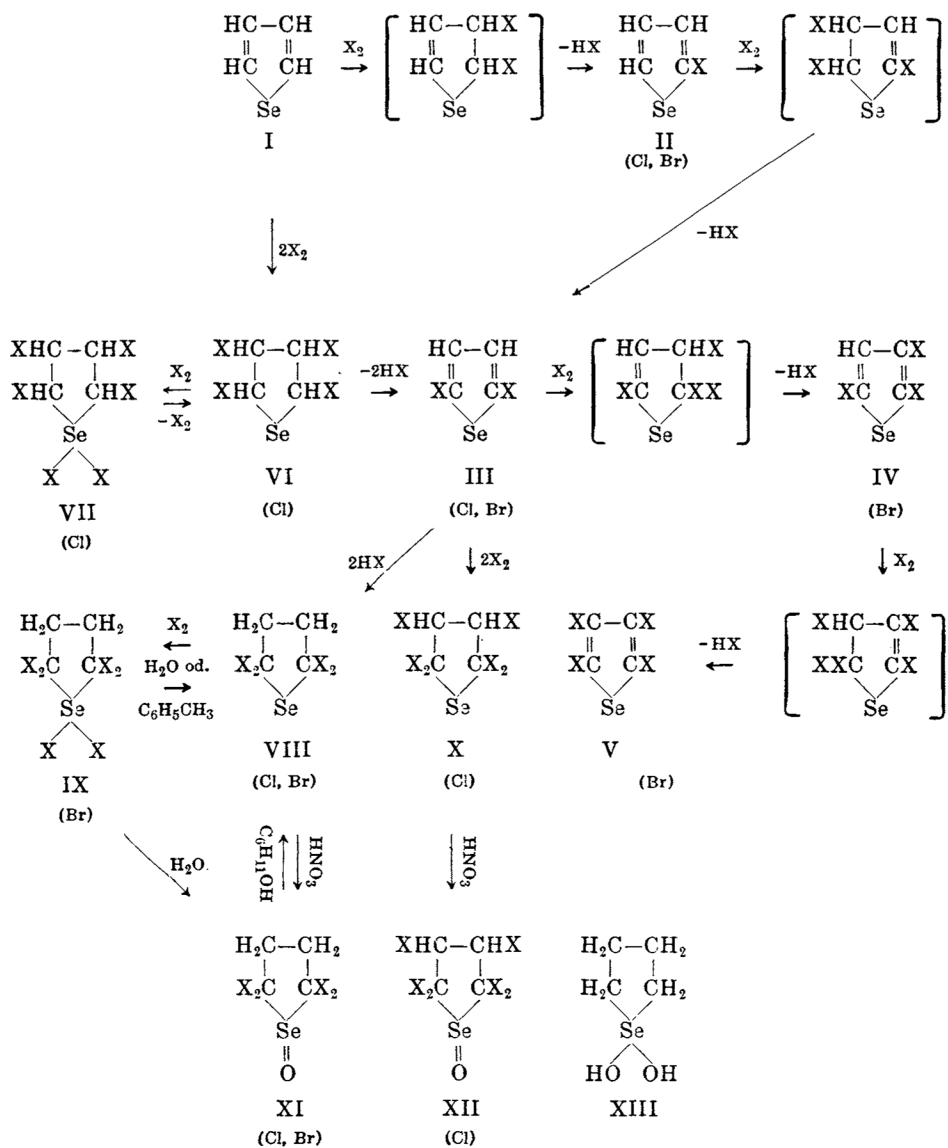
(7) *Chem. Rev.*, **11** (1932), 323.

(8) *J. prak. Chem.*, (2), **93** (1916), 302.

(9) *Ann.*, **430** (1923), 94.

(10) *Ber.*, **55** (1922), 2246.

Die folgende Übersicht erklärt wohl die Einwirkungsmechanismen der Halogene auf Selenophen.



Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung des Selenophens. Im wesentlichen wurde nach den Angaben von Briscoe und seinen Mitarbeitern⁽³⁾ gearbeitet. Gereinigtes Acetylen liess man auf 20 g. Selen bei 350–370° einwirken, welches sich in einem Porzellanschiffe innerhalb eines Porzellanrohres befand. Nach der Reaktion war eine schwarze, teerartige Substanz im Schiffe geblieben. Dieser Rückstand, wie Briscoe und seine Mitarbeiter schon bemerkten, wirkt als Katalysator und zwar fanden wir, dass die Ausbeute von Selenophen durch Mischung des Selen mit dem Katalysator ziemlich zunimmt. Ferner hängt die Ausbeute von der Geschwindigkeit des Gases ab; deshalb muss man die Reaktion in ungefähr 24 Stunden zu Ende kommen lassen. Bei der Ausführung kann man die gleiche Menge dunkelbraunes Öls (Sp. Gew. = 1.47) mit derselben des angewandten Selen erhalten. Man fraktioniert das rohe Öl mittelst eines Ladenburgschen Kölbchens zweimal, wobei der Hauptanteil bei 110° überging und aus 192 g. rohem Öl 110 g. reines Selenophen erhalten wurden. Die Ausbeute des Selenophens beträgt 57% der rohen Flüssigkeit und 35% des Selen. d_4^{15} 1.5301; n_D^{15} 1.568. Gef.: C, 36.33; H, 3.14; Se, 60.01. Ber. für C_4H_4Se : C, 36.60; H, 3.08; Se, 60.36%.

Selenophen ist beständig gegen konzentrierte Salzsäure wie auch gegen Alkalien, reagiert aber auf konzentrierte Schwefelsäure sofort, wobei sich ein dunkelgrüner Niederschlag bildet, ebenso heftig ist die Reaktion auf konz. Salpetersäure.

I. Einwirkung von Chlor auf Selenophen.

2-Chlorselenophen (II). In 4 g. erwärmtes Selenophen werden 2 g. Chlor langsam bei 50–60° geleitet, wobei sich sehr heftig Chlorwasserstoff entwickelt und die Lösung dunkelbraun gefärbt ist. Nach 2 stündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird das Reaktionsgemisch mit Äther verdünnt, mit verdünntem Natriumcarbonat gewaschen und zuletzt über Glaubersalz getrocknet. Das Lösungsmittel wurde dann eingedampft und der Vakuumdestillation unterworfen. Sdp. 42°/12.5 mm. Ausbeute 3.5 g., d_4^{14} 1.6621; n_D^{20} 1.594. Gef.: C, 28.68; H, 2.14; Cl, 20.94; Se, 47.46. Ber. für C_4H_3ClSe : C, 23.97; H, 1.83; Cl, 21.36; Se, 47.71%.

Bei der Reaktion erhält man höher siedendes 2, 5 Dichlorselenophen als Nebenprodukt. Das Chlorselenophen bildet eine farblose Flüssigkeit, hat dem Chlorbenzol ähnlichen Geruch und zeigt deutlich Indopheninreaktion.

2,5-Dichlorselenophen (III). Zu 4 g. Selenophen werden 4 g. Chlor langsam bei 50–60° eingeleitet. Nach 2 stündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird das hierbei erhaltene dunkelbraune Öl mit Äther verdünnt, mit verdünntem Natriumcarbonat gewaschen und dann über Chlorcalcium getrocknet. Nach Verdunsten des Äthers wurde im Vakuum destilliert, wobei vorläufig geht Chlorselenophen über und dann wird das 2,5-Dichlorselenophen als der Hauptanteil erhalten. Sdp. 67°/12 mm. oder 71°/18 mm. Ausbeute 3.0 g. d_4^{14} 1.8372; n_D^{14} 1.606. Gef.: C, 23.83; H, 1.33; Cl, 35.48. Ber. für $C_4H_2Cl_2Se$: C, 23.95; H, 1.06; Cl, 35.33%.

Das Dichlorselenophen ist fast farblos und stark lichtbrechend, hat einen charakteristischen Geruch und zeigt Indopheninreaktion beim Erwärmen. Die bei der Fraktionierung im Kolben zurückbleibenden Anteile scheiden beim Erkalten im Eisschranke eine kleine Menge von farblosen Krystallen aus. Nach Umkrystallisation wurde sie als 2, 5-Dichlorselenophen-2, 3, 4, 5-tetrachlorid (X) identifiziert.

2, 5-Dichlorselenophen-2, 3, 4, 5-tetrachlorid (X). In ein Reagenzglas bringt man 3 g. Selenophen, erwärmt es auf 60° und leitet dann überschüssiges Chlor langsam ein, wobei sich eine etwas zähige Flüssigkeit bildet. Nach 2 stündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde sie wie oben beschrieben aufgearbeitet. Das braungefärbte, dickflüssige Öl wird im Vakuum destilliert, wobei sich eine kleine Menge noch flüssiger Anteile abdestilliert und der Rückstand beim Erkalten krystallin erstarrt. Ausbeute 3.0 g. Dieser wird aus Alkohol dreimal umkrystallisiert, wobei sich die Substanz in Rosetten ausscheidet. Schmp. 55° . Gef.: C, 14.44, 14.13; H, 0.88, 0.85; Cl, 62.09. Ber. für $C_4H_2Cl_6Se$: C, 14.04; H, 0.59; Cl, 62.21%.

Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther und Schwefelkohlenstoff, aber unlöslich in Wasser.

Oxydation von Dichlorselenophen-2, 3, 4, 5-tetrachlorid (X) mit rauchender Salpetersäure. In auf -21° abgekühlte, rauchende Salpetersäure versetzt man 0.1 g. Dichlorselenophen-2, 3, 4, 5-tetrachlorid und lässt die Temperatur des Reaktionsgemisches allmählich auf $+15^{\circ}$ steigen. Verdünnt man die dabei gebildete, klare Lösung sofort mit ca. 50 c.c. kaltem Wasser, so scheidet sich ein farbloser krystallinischer Körper aus. Man saugt diesen ab und wäscht ihn mit Alkohol und Äther. Ausbeute 0.1 g. Umkrystallisiert aus Ligroin. Feine Nadeln. Schmp. $172-172.5^{\circ}$ unter heftigem Aufschäumen. Gef.: Cl, 59.33. Ber. für $C_4H_2Cl_6SeO$: Cl, 59.43%.

Das Oxyd ist löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol, aber schwerlöslich in Petroläther.

Selenophen-2, 3, 4, 5-tetrachlorid (VI). Man löst 3 g. Selenophen in 12 c.c. Schwefelkohlenstoff und leitet dazu 4 g. Chlor langsam bei -15° ein. Es entstehen sofort gelbe, tafelförmige Krystalle, während sich der Chlorwasserstoff noch nicht entwickelt. Es ist deutlich, dass diese Krystalle, ein Chloranlagerungsprodukt, Selenophen-2, 3, 4, 5-tetrachlorid-1, 1-dichlorid (VII) sind. Dieses Chlorderivat ist aber so unbeständig, dass sich beim Absaugen explosivartig Chlor entwickelt und sich in Selenophen-2, 3, 4, 5-tetrachlorid (VI) verändert. Beim Stehenlassen des Reaktionsgemisches bei -15° entfärbt es sich, indem die ausgeschiedenen gelben Krystalle Chloratome am Selen abspalten. Das dabei entstandene, farblose Tetrachlorid wird schnell abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff gründlich gewaschen. Ausbeute 2 g. Es schmilzt bei 97° unter Aufschäumen und Bräunung. Es ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Das Tetrachlorid ist ohne Zersetzung nicht umkrystallisierbar. Gef.: C, 17.66, 17.77; H, 1.64, 1.54; Cl, 52.27. Ber. für $C_4H_2Cl_4Se$: C, 17.53; H, 1.48; Cl, 52.00%.

Briscoe und Peel⁽¹¹⁾ haben auch eine Tetrachlorverbindung nach denselben Bedingungen erhalten und sie nahmen an, dass diese Chlorverbindung statt des Anlagerungsprodukts ein Substitutionsprodukt, nämlich Tetrachlorselenophen, wäre.

Ferner untersuchten wir sein Verhalten gegen rauchende Salpetersäure bei tiefer Temperatur und erhielten Oxalsäure als Oxydationsprodukt.

Thermische Zersetzung von Selenophentetrachlorid (VI). Man lässt 4 g. Selenophentetrachlorid bei 95° im Paraffinbade allmählich sich zersetzen, wobei sich heftig Chlorwasserstoff entwickelt. Nach Vollendung der Zersetzung verdünnt man die dabei gebildete, dunkelbraune Flüssigkeit mit Äther, behandelt sie mit Natriumcarbonatlösung und arbeitet sie auf. Das entstandene Öl wurde im Vakuum fraktioniert. Dichlorselenophen (III) destilliert sich bei 70.8° unter 15 mm. Ausbeute 1 g. In jeder Hinsicht ist dies

(11) *J. Chem. Soc.*, 1928, 1741.

farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit identisch mit dem oben beschriebenen 2,5-Dichlorselenophen (III). n_D^{15} 1.606. Gef.: Cl, 35.65. Ber. für $C_4H_2Cl_2Se$: Cl, 35.38%.

Der bei dieser Fraktionierung gebliebene Rückstand scheidet im Eisschranke prachtvolle, farblose Krystalle aus, welche abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 96–98°. Gef.: C, 17.34, 17.16; H, 1.83, 1.83; Cl, 52.17. Ber. für $C_4H_4Cl_4Se$: C, 17.58; H, 1.48; Cl, 52.00%.

Die Tetrachlorverbindung, 2,2,5,5-Tetrachlortetrahydroselenophen (VIII), ist leicht löslich in Lösungsmitteln und weitaus beständiger als das andere, welches sich bei 97° zersetzt.

Diese Tetrachlorverbindung wurde mit rauchender Salpetersäure oxydiert und ein Selenoxyd erhalten. Man versetzt 0.15 g. 2,2,5,5-Tetrachlortetrahydroselenophen in –18° abgekühltem 2 c.c. rauch. Salpetersäure. Nach einigen Minuten verdünnt man diese klare Lösung mit 50 c.c. kaltem Wasser. Es scheidet sich nach einiger Zeit ein farbloser, krystallinischer Körper aus, welcher in organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Ausbeute 0.05 g. Schmp. 149–150° unter heftigem Aufschäumen. Gef.: Cl, 49.33. Ber. für $C_4H_4Cl_4SeO$: Cl, 49.11%.

II. Einwirkung von Brom auf Selenophen.

2, 2, 5, 5 - Tetrabromtetrahydroselenophen - 1, 1 - dibromid (IX). Man verdünnt 2 g. Selenophen mit 5 c.c. Schwefelkohlenstoff und lässt dann unter Schütteln im Kältegemisch bei ca. –15° aus dem Tropftrichter nach und nach eine 20%-ige Lösung von Brom darein eintropfen. Unter gelinder Bromwasserstoffentwicklung scheidet es bei der Reaktion gelbe Krystalle aus. Ist die ganze Bromlösung versetzt, so werden die gelben Krystalle sofort abgezogen und mit Schwefelkohlenstoff genügend gewaschen. Ausbeute 1 g. An der Luft zersetzt sich dieses Präparat allmählich und ist unbeständig gegen Wasser, besonders gegen wässrige Säuren und Alkalien, die dasselbe zu dem unten erwähnten, farblosen Körper sich entfärben lassen. Nach der Umkrystallisierung aus wasserfreiem Benzol schmilzt es bei 152° unter Aufschäumen und Bräunung. Gef.: C, 7.98, 8.03, 8.05; H, 1.03, 0.99, 1.01; Br, 78.10, 78.02, 78.20; Se, 12.54, 12.42, 12.48. Ber. für $C_4H_4Br_6Se$: C, 7.86; H, 0.66; Br, 78.26; Se, 12.97%.

Die Hexabromverbindung ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich und zeigt keine Indopheninreaktion in der Kälte, nur eine undeutliche beim Erhitzen.

Die Brom-ionen und -moleküle, welche aus Tetrabromtetrahydroselenophen-1,1-dibromid (IX) beim Behandeln mit Wasser abgespalten wurden, wurden auf folgende Weise titriert. Das pulverisierte Dibromid 0.3907 g. wurde mit ca. 5 c.c. Wasser versetzt und mit Äther umgeschüttelt. Die Ätherschicht wurde dreimal mit Wasser gewaschen, das gesamte Wasser mit 1 g. Kaliumjodid, das in einer kleinen Menge von Wasser gelöst ist, versetzt, wobei die Jodmoleküle, welche den freien Brommolekülen entsprechen, sich befreien. Sie wurden mit Natriumthiosulfatlösung mittels Indikators von einigen Tröpfchen der Stärkelösung titriert (a). Dann wurde das Reaktionsgemisch noch einmal mit 1 g. Kaliumjodat, das in einer kleinen Menge von Wasser gelöst ist, versetzt und bis zur Entfärbung mit Natriumthiosulfat titriert (b).

Das gesamte Natriumthiosulfat (b) zeigt das gesamte Brom, welches aus dem Dibromid sich spaltet und die Differenz (b–a) entspricht den Bromionen, welche durch Hydrolyse als Bromwasserstoff aus dem Dibromid sich abspalten. Natriumthiosulfatlösung: 0.1004 N. Brom als Brommoleküle = a = 0.82 c.c. = 0.0104 g. Jod = 0.0066 g. Brom = 1.68% des Di-

bromids. $b = 12.55 \text{ c.c.}$ Brom als Bromionen $= b - a = 1.73 \text{ c.c.} = 0.1494 \text{ g.}$ Jod $= 0.0941 \text{ g.}$ Brom $= 24.09\%$ des Dibromids. Gef.: Gesamtes Br, 25.77% des Dibromids. Ber. für $\text{Br}_2/\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_6\text{Se}$: Br, 26.17%.

2, 2, 5, 5-Tetrabromtetrahydroselenophen (VIII). Versetzt man 3 g. gelbe Hexabromverbindung (IX) mit überschüssigem kaltem Wasser und schüttelt es, so entfärbt sich dies allmählich. Nach vollständiger Entfärbung wird das Reaktionsgemisch mit Äther wieder umgeschüttelt, wobei ein Anteil des farblosen Körpers in die Oberschicht geht, während der Rest noch unlöslich vorhanden ist. Man trennt die Ätherschicht und trocknet sie über Chlorcalcium. Verdampft man das Lösungsmittel im Vakuum bei Zimmertemperatur, bleibt ein farbloses, krystallinisches Produkt zurück, welches in Lösungsmitteln leicht löslich ist. Ausbeute 0.2 g. Aus Alkohol umkrystallisiert. Tafelförmige Krystalle. Schmp. 97° (ohne Zersetzung). Gef.: C, 10.59, 10.66; H, 1.15, 1.08; Br, 70.83, 70.79; Se, 17.43. Ber. für $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_4\text{Se}$: C, 10.64; H, 0.89; Br, 70.85; Se, 17.56%.

Bei langer Aufbewahrung zersetzt sich dies allmählich von selbst unter Färbung.

Man kann das Tetrabromtetrahydroselenophen-1,1-dibromid (IX) aus Tetrabromtetrahydroselenophen (VIII) auf folgende Weise durch Bromanlagerung wiedererzeugen. Man löst 0.1 g. Tetrabromtetrahydroselenophen in 2 c.c. Schwefelkohlenstoff, versetzt es mit 0.5 c.c. Brom und bewahrt die klare Lösung 2 Tage lang bei Raumtemperatur unter Ausschluss von Feuchtigkeit auf. An der Wand des Gefäßes scheiden sich prachtvolle gelbe, tafelförmige Krystalle ab, welche abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff gewaschen werden. Umkrystallisiert aus wasserfreiem Benzol; winzige gelbe Krystalle. Schmp. 152° unter Aufschäumen und Bräunung. Gef.: Br, 78.15; 78.27. Ber. für $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_6\text{Se}$: Br, 78.26%.

2,2,5,5-Tetrabromtetrahydroselenophen-1-oxyd (XI). Der bei der Behandlung des Hexabromderivats (IX) mit Wasser entstandene, ätherunlösliche, farblose Anteil wurde abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Er sintert oberhalb 120° und zersetzt sich bei 123° . Unlöslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Benzol, Chloroform, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Kohlenstofftetrachlorid und schwer löslich in Äther, Toluol und Eisessig. Wir probierten die Umkrystallisation aus Toluol erfolglos, weil es zersetzt. Zur Reindarstellung sättigten wir 85 c.c. Eisessig mit 0.1 g. dieser Substanz bei ca. 60° und nach der Abkühlung versetzten mit 30 c.c. Äther. Nach einiger Zeit im Eisschranke scheiden es sich allmählich winzige, farblose Kryställchen aus. Schmp. $128.5\text{--}130^\circ$ unter Aufschäumung. Gef.: C, 10.51, 10.53; H, 1.27, 1.23; Br, 68.69. Ber. für $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_4\text{SeO}$: C, 10.29; H, 0.86; Br, 68.47%.

Dieser Körper ist sehr beständig gegen chemische Reagenzien, sogar gegen erwärmte rauchende Salpetersäure. Dieses Selenoxyd wurde auch durch Oxydation des oben beschriebenen Tetrabromtetrahydroselenophens (VIII) mit rauchender Salpetersäure erhalten.

Oxydation von Tetrabromtetrahydroselenophen zu seinem Oxyd. In der auf -17° abgekühlten 1 c.c. rauchenden Salpetersäure wird 0.1 g. Tetrabromtetrahydroselenophen gelöst. Man lässt die Temperatur des Reaktionsgemisches auf Zimmertemperatur steigen und verdünnt das Gemisch sofort mit 50 c.c. abgekühltem Wasser, wobei sich ein farbloser krystallinischer Körper ausscheidet. Dies wurde abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Das noch nicht umkrystallisierte Präparat zersetzt sich bei 124° unter Aufschäumen. Ausbeute 0.09 g. Umkrystallisiert aus Eisessig und Äther wie oben. Schmp. 129° unter Aufschäumen. Mischschmelzpunkt mit dem Präparat, das aus Tetrabrom-

tetrahydroselenophen-1,1-dibromid abgeleitet wurde, zeigt keine Depression. Gef.: C, 10.46; H, 1.05; Br, 68.08. Ber. für $C_4H_4Br_2SeO$: C, 10.29; H, 0.86; Br, 68.47%.

Reduktion von Tetrabromtetrahydroselenophen-1-oxyd (XI) zum Tetrabromtetrahydroselenophen (VIII). Zu 2 c.c. Cyclohexanol wird 0.1 g. Selenoxyd (XI) versetzt, durch Erhitzen gelöst und die Lösung weiter noch einige Minuten erhitzt. Man bringt sie in einer Krystallisierschale und lässt sie im Vakuumexsiccator über Paraffin einige Tage lang stehen. Es scheiden sich sehr langsam prächtige, tafelförmige Krystalle aus, die aus Alkohol umkrystallisiert sind. Schmp. 96–97.5°. Mischschmelzpunkt mit authentischem Präparat zeigt keine Depression.

Behandlung von Tetrabromtetrahydroselenophen-1,1-dibromid (IX) mit kochendem Toluol. In 2 c.c. Toluol wird 0.1 g. Dibromid durch Erwärmen allmählich gelöst. In der ersten Zeit ist die Lösung braun gefärbt, aber in der Nähe des Siedepunktes entwickeln sich tränenenerregendes, bromiertes Toluol und Bromwasserstoff, während die Lösung sich entfärbt. Nach Vollendung der Bromwasserstoffentwicklung wird sie im Vakuumexsiccator über Paraffin und Alkali eingedunstet. Es scheidet sich 0.08 g. Tetrabromtetrahydroselenophen ab, welches aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 95–96°. Mischschmelzpunkt mit Tetrabromtetrahydroselenophen zeigt keine Depression.

2-Bromselenophen (II). Zu wassergekühlter 10%-iger Schwefelkohlenstofflösung von 4 g. Selenophen tropft man eine 10%-ige Schwefelkohlenstofflösung von 4.8 g. Brom unter Umschütteln ein. Nach 2 stündigem Stehenlassen wird das Reaktionsgemisch mit verdünntem Natriumcarbonat gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach Verdunsten des Lösungsmittels erhält man ein braunes Öl. Ausbeute 7.5 g. Wir versuchten anfangs sie unter atmosphärischem Druck zu destillieren, aber dabei fand die Zersetzung statt. Bei der Vakuumdestillation ging ein fast farbloses Öl über. Sdp. 59°/13 mm. Ausbeute 3.0 g. d_4^{20} 2.1003; n_D^{20} 1.635. Gef.: C, 23.03, 22.77; H, 1.36, 1.72; Br, 37.22, 37.28; Se, 37.46. Ber. für C_4H_3BrSe : C, 22.85; H, 1.44; Br, 38.03; Se, 37.69%.

Das Bromselenophen mischt sich in jedem Verhältnisse mit gewöhnlichen Lösungsmitteln, hat einen dem Brombenzol ähnlichen Geruch und zeigt deutlich Indopheninreaktion.

2, 5-Dibromselenophen (III) und 2, 3, 5-Tribromselenophen (IV). Zu 4 g. Selenophen in 10 c.c. Schwefelkohlenstoff wurden aus einem Tropftrichter 20 g. Brom in 10 c.c. Schwefelkohlenstoff unter Abkühlung und fleissigem Umrühren gebracht. Man lässt das Gemisch über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, und bearbeitet es wie in den anderen Fällen. Das dunkelbraune, dickflüssige Öl wird im Vakuum destilliert. Nachdem das oben erwähnte Bromselenophen ca. 2.7 g. ausdestilliert, wird an zweiter Stelle 2, 5-Dibromselenophen erhalten. Sdp. 42°/0.02 mm. Ausbeute 4.1 g. d_4^{20} 2.5005; n_D^{20} 1.667. Gef.: C, 16.15, 16.62; H, 0.88, 1.24; Br, 55.09. Ber. für $C_4H_2Br_2Se$: C, 16.61; H, 0.70; Br, 55.31%.

Destilliert man die höher siedenden Anteile weiter, so erhält man noch ein Öl, das unter 0.12 mm. bei 94° kocht, und bei Raumtemperatur krystallinisch erstarrt. Ausbeute 2.9 g. Aus Alkohol kamen farblose Nadeln. Schmp. 38°. Gef.: C, 13.46, 13.31; H, 0.63, 0.75; Br, 65.04. Ber. für C_4HBr_3Se : C, 13.04; H, 0.27; Br, 65.15%.

Das Dibromselenophen ist fast farblos und stark lichtbrechend, mischt sich in jedem Verhältnisse mit organischen Lösungsmitteln und zeigt beim Erhitzen Indopheninreaktion. Auch das Tribromselenophen ist leicht löslich in Lösungsmitteln, zeigt aber beim Erhitzen nur undeutlich Indopheninreaktion.

Tetrabromselenophen (V). Selenophen ist ohne Lösungsmittel mit überschüssigem Brom unter Umschütteln in kaltem Wasser nach und nach versetzt, wobei sich sehr heftig Bromwasserstoff entwickelt. Lässt man das Reaktionsgemisch über Nacht stehen, so scheidet es farblose Nadeln aus. Ausbeute ist fast quantitativ. Schmp. 102°. In jeder Hinsicht stimmte unser Präparat mit der Beschreibung von Briscoe und Peel⁽¹¹⁾ überein. Gef.: C, 10.84, 10.63; H, 0.16; 0.17; Br, 71.48; Se, 17.68. Ber. für C_4Br_4Se : C, 10.74; H, 0.00; Br, 71.49; Se, 17.72%.

Oxydation von Tetrabromselenophen mit rauchender Salpetersäure. Trägt man 1 g. Tetrabromselenophen in 7 c.c. auf -18° abgekühlter, rauchender Salpetersäure (1.52) ein, so sinkt das Pulver grösstenteils unverändert zu Boden. Lässt man die Temperatur des Reaktionsgemisches allmählich steigen, so findet eine vollständige Lösung unter Rotfärbung und Entwicklung von Bromdämpfen statt. Giesst man die Flüssigkeit langsam in abgekühltes Wasser, so bildet sich anfangs eine krystallinische Ausscheidung, welche jedoch alsbald verschwindet. Nach einigen Tagen äthert man aus und erhält Dibrommaleinsäure. Ausbeute 0.53 g. Schmp. 120–123°. Die Säure wurde durch Behandlung mit Acetylchlorid und Schwefelsäure in Anhydrid⁽¹²⁾, Schmp. 116°, abgeleitet und identifiziert. Gef.: Br, 62.09. Ber. für $C_4Br_2O_3$: Br, 62.48%.

2, 5-Dibromselenophen-2, 3, 4, 5-tetrachlorid (XIV) Da Weitz⁽¹³⁾ und Rosenberg⁽¹⁴⁾ 2,5-Dibromthiophen mit überschüssigem Chlor behandelt und Tetrachlorthiophen erlangt hat, probierten wir das Verhalten des Dibromselenophens gegen überschüssiges Chlor und fanden, dass in unserem Falle nur Anlagerung statt Austausch stattfand. Im gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff sind 2 g. Dibromselenophen gelöst und bei Raumtemperatur wird ein Überschuss von Chlor langsam hineingeleitet. Nachdem eine kleine Menge des dabei ausgeschiedenen, gelben, krystallinischen Nebenproduktes abfiltriert ist, wird das Filtrat mit Äther verdünnt und mit Natriumcarbonat behandelt. Nach der Aufarbeitung erhält man ein dickflüssiges braunes Öl. Ausbeute 2 g. Bei der Vakuumdestillation ging nur eine kleine Menge von Öl zwischen 100–105° über, obwohl die Ölbadtemperatur 170° erreichte. Lässt man den Rückstand stehen, so scheiden sich nadelartige, farblose Krystalle aus, welche abgesaugt werden. Aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln. Schmp. 70–72°. Gef.: C, 11.50, 11.36; H, 0.64, 0.62; Cl, 32.40, 33.14; Br, 37.40, 35.81; Se, 17.96. Ber. für $C_4H_2Cl_4Br_2Se$: C, 11.40; H, 0.47; Cl, 32.90; Br, 37.08; Se, 18.37%.

Diese Substanz ist leicht löslich in Lösungsmitteln, dem Dichlorselenophentetrachlorid (X) in mancher Hinsicht ähnlich und zeigt sogar beim Erhitzen keine Indopheninreaktion.

Für Unterstützung der Kaiserlichen Akademie sind wir ihr zu Dank verpflichtet.

*Chemisches Institut der Kaiserlichen
Hokkaido Universität,
Sapporo.*

(12) O. Diels und M. Reinbeck, *Ber.*, **43** (1910), 1274.

(13) *Ber.*, **17** (1884), 795.

(14) *Ibid.*, **19** (1886), 650.