

Synthetische Versuche in der Selenophen-Gruppe. III. β -Nitroselenophen und die Orientierung im Selenophen-Kern.

Von Sumio UMEZAWA.

(Eingegangen am 14, November 1936.)

Wenn in ein Monosubstitutionsprodukt des Selenophens ein zweiter Substituent eingeführt wird, so hängt es, wie beim Furan⁽¹⁾ und Thiophen⁽²⁾, von der Konkurrenz zweier Faktoren ab, in welche Stelle der zweite Substituent dirigiert wird, d. h. einmal von der Natur des vorhandenen Substituenten, die auch in der Benzolreihe vorherrschend ist, dann aber auch von der grösseren Reaktionsfähigkeit der α - gegenüber den β -Wasserstoffatomen, mit anderen Worten von der nach den α -Stellen dirigierenden Kraft des Hetero-atoms.

Auf Grund dieses Satzes ist man imstande zu erschliessen, welche Isomeren sich als Haupt- und Nebenprodukte bilden müssen, wenn ein Substituent in ein mit einem solchen erster Ordnung substituiertes Selenophen eintritt. Wenn also ein 2-Halogenselenophen⁽³⁾ weiter halogeniert oder nitriert wird, so entsteht 2,5-Dihalogenselenophen⁽³⁾ oder 2-Halogen-5-nitroselenophen⁽⁴⁾; denn die Einflüsse des vorhandenen Halogen- und Selen-atoms liegen in derselben Richtung. Ebenso kann das 2-Halogen-3,5-dinitroselenophen⁽⁴⁾ beim weiteren Nitrieren des 2-Halogen-5-nitroselenophens dargestellt werden. In demselben Sinne kann man die Bildung der 3,5-substituierten Selenophene eindeutig erschliessen, wenn an einer β -Stelle mit einem Substituenten zweiter Ordnung substituierte Selenophene weiter substituiert werden. Bei der weiteren Nitrierung des 3-Nitroselenophens entsteht also das 3,5-Dinitroselenophen (III) (siehe später).

Was aber die Orientierung des zweiten Substituenten betrifft, welcher in ein an einer α -Stelle mit einem Substituenten zweiter Ordnung besetztes Selenophen eingeführt ist, so muss man es experimentell nachweisen.

Ich habe mich deshalb mit Selenophen-2-sulfochlorid⁽⁴⁾ und ihren Nitroprodukten weiter beschäftigt, einerseits um über die Substitutionsregeln in der Selenophenreihe klarer zu sehen, andererseits um die Konstitutionsbeweise klar zu stellen.

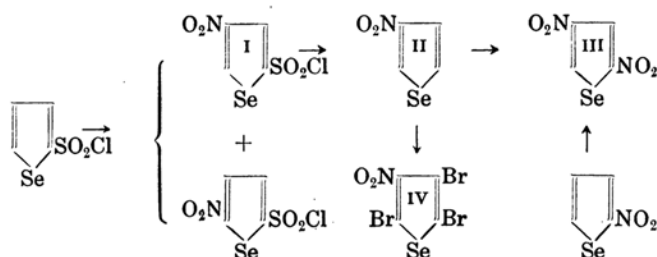
(1) H. Gilman und G. F. Wright, *Chem. Rev.*, **11** (1932), 323.

(2) W. Steinkopf und T. Höpner, *Ann.*, **501** (1933), 180; I. J. Rinks, *Rec. trav. chim.*, **53** (1934), 643.

(3) H. Sugimoto und S. Umezawa, dieses Bulletin, **11** (1936), 160.

(4) S. Umezawa, II. Mitteilung, dieses Bulletin, **11** (1936), 775.

Nitriert man bei tiefer Temperatur das Selenophen-2-sulfochlorid mit rauchender Salpetersäure, so entstehen Nitrosulfochloride, die aus zwei Ortsisomeren bestehen, von denen ich nur den höher schmelzenden einheitlich trennen konnte. Wenn man dann das letztere, 3-Nitroselenophen-5-sulfochlorid vom Schmelzp. $71-73.5^{\circ}$ (I) nach der Spaltungsmethode, bei der Steinkopf und Höpner⁽²⁾ in der Thiophenreihe schönen Erfolg hatten, in starker Schwefelsäurelösung bei $130-140^{\circ}$ mit überhitztem Wasserdampf behandelt, so entsteht das β -Nitroselenophen vom Schmelzp. $77-78.5^{\circ}$ (II) durch Abspaltung der α -Sulfonsäuregruppe. Bemerkenswert ist, dass, trotz der bisher bekannten Unbeständigkeit des Selenophenkerns gegenüber thermischer Behandlung, diese Reaktion sehr glatt verläuft und die Ausbeute 79 Proz. beträgt.



Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure lässt das β -Nitroselenophen sich zum 3,5-Dinitroselenophen nitrieren, welches mit dem bei weiterer Nitrierung aus α -Nitroselenophen entstandenen Dinitroderivat identisch ist.

Auf Grund der oben beschriebenen Tatsachen ist man imstande, für Substituenten zweiter Ordnung folgende Substitutionsregel beim Selenophen anzugeben: Wenn in einem an 2-Stelle besetzten Selenophen ein zweiter Substituent eingeführt wird, so tritt der letztere überwiegend in die 4-Stelle ein. Dabei entsteht keine oder nur in sehr geringer Menge eine 2,5-Verbindung. Infolgedessen ist durchaus wahrscheinlich, dass in der Selenophendisulfonsäure⁽⁴⁾, die durch direkte Sulfonierung aus Selenophen erhalten ist, die Sulfonsäuregruppen die 2- und 4-Stellen einnehmen.

Es scheint hier von Interesse, die Orientierungseinflüsse der Heteroatome in Furan, Thiophen und Selenophen zu vergleichen. Nach Gilman und Wright⁽¹⁾ führt die direkte Kernsubstitution eines Mono- α -derivats des Furans zur Bildung eines α,α -Derivats, anscheinend unter Ausschluss eines α,β -Derivats. In Bezug auf die Substitutionsregeln beim Thiophen haben Steinkopf und Höpner⁽²⁾ für Substituenten zweiter Ordnung geschlossen, dass bei besetzter 2-Stelle ein neuer Substituent in 4- und 5-Stelle eintritt, wobei 2,4-Verbindung meist an Menge überwiegt. Beim Selenophen tritt, wie schon erwähnt, der zweite Substituent hauptsächlich in die 4-Stelle ein. Dabei

kann man die 2,5-Verbindung nicht oder nur in sehr geringer Menge finden. Besonders entsteht kein 2,5-Dinitroselenophen beim Nitrieren von 2-Nitroselenophen. Es ist also bemerkenswert, dass eine Neigung über die Grösse der Orientierungseinflüsse von Hetero-atomen: Furan » Thiophen > Selenophen, in Übereinstimmung mit periodischer Beziehung, beobachtet wird⁽⁶⁾.

Das β -Nitroselenophen ist der einzige β -substituierte Selenophenkörper, der weitaus beständiger als das α -Nitroselenophen ist und sich am Lichte nicht färbt. Mit Alkohol und Alkali zeigt es keine Farbenreaktion wie das α -Nitroselenophen. Daraus folgt, dass diese Farbenreaktion nicht von der Stelle der Nitrogruppe, sondern von der Zahl abhängt. Das β -Nitroselenophen lässt sich zum 2,3,5-Tribrom-4-nitroselenophen vom Schmelzp. 100.5–102° (IV) erschöpfend bromieren, beim α -Nitroselenophen aber gelang es mir infolge seiner Unbeständigkeit nicht.

Beim Reduzieren der 2,4-Disulfonsäure mit Natriumamalgam—eine von Steinkopf⁽⁵⁾ in der Thiophenreihe ausgeführte Reaktion—wurde die α -ständige SO_3H -Gruppe nicht eliminiert, es fand nur Zersetzung statt.

Was das α -Nitroselenophen anbelangt, so habe ich schon in der zweiten Mitteilung⁽⁴⁾ mitgeteilt, dass durch direkte Nitrierung des Selenophens Rohnitroselenophen vom Schmelzp. 38–42° gewonnen wurde. Bei der Behandlung des letzteren mit überschüssigem Brom wurde das 2,3,5-Tribrom-4-nitroselenophen (IV) isoliert. Infolgedessen zeigt es sich, dass wie beim Thiophen⁽²⁾ der erste Substituent zweiter Ordnung nicht nur überwiegend in einer α -Stelle, sondern auch in geringer Menge in einer β -Stelle zu finden ist.

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

Beschreibung der Versuche.

4-Nitroselenophen-2-sulfochlorid (I). 6 g. Selenophen-2-sulfochlorid werden in 20 c.c. rauchender Salpetersäure unter Umschütteln im Eiswasser nach und nach eingetragen. Die klare Reaktionslösung wird bei Zimmertemperatur etwa 20 Minuten stehen gelassen und dann in Eiswasser gegossen, wobei das Rohprodukt zu einem halbfesten Zustande erstarrt. Abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 6.6 g. Schmp. 35–59°. Vor dem Umkrystallisieren wurden es analysiert. (Gef.: N, 5.25. Ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{NClS}_2$: N, 5.10%.) Es wurde dabei klar, dass in dieser Reaktion das 4-Nitroselenophen-2-sulfochlorid mit einem Ortsisomer, 5-Nitroselenophen-2-sulfochlorid beigemengt entsteht.

(5) W. Steinkopf, H. Jacob und H. Penz, *Ann.*, **512** (1934), 149.

(6) Siehe auch Suter, McKenzie und Maxwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **58** (1936), 717.

3 g. des Präparats wurden aus Schwefelkohlenstoff viermal umkrystallisiert und nochmals analysiert. Prächtige, schwach-gelbe, säulenförmige Kryställchen. Schmp. 71–73.5°. Ausbeute 0.6 g. (Gef.: C, 17.45; H, 0.98; N, 5.19. Ber. für $C_4H_2O_4NCISse$: C, 17.49; H, 0.73; N, 5.10%.)

Das 4-Nitroselenophen-2-sulfochlorid ist schwer löslich sogar auf dem Siedepunkte in Petroläther (40–60°), wie in Tetrachlorkohlenstoff in der Kälte. Am Lichte ist es ganz beständig und lässt sich im Exsikkator über Chlorcalcium ohne Zersetzung aufbewahren.

β -Nitroselenophen (II). (Konstitutionsermittlung des 4-Nitroselenophen-2-sulfochlorids). 5 g. 4-Nitroselenophen-2-sulfochlorid werden mit 25 c.c. Wasser durch Kochen unter Rückfluss hydrolysiert, was etwa eine Stunde in Anspruch nimmt. Die Lösung der freien 4-Nitroselenophen-2-sulfonsäure wird mit einer Mischung von 35 c.c. konzentrierter Schwefelsäure und 20 c.c. Wasser versetzt, zum Sieden erhitzt, dann mit überhitztem Wasserdampf destilliert. Die Reaktionslösung färbt sich allmählich dunkelbraun und bei 130–140° (in der siedenden Flüssigkeit) scheidet sich allmählich eine grosse Menge von schönen, farblosen Nadelchen im Kühler aus. Diese Spaltung durch überhitzten Wasserdampf nimmt etwa eine Stunde in Anspruch. Man saugt diese Kryställchen ab, wäscht sie mit Wasser und trocknet sie über Chlorcalcium. Schmp. 74–78°. Ausbeute 2.5 g., 79% der Theorie. Umkrystallisiert aus Alkohol. Farblose, aufgeschichtete Tafelchen. Schmp. 77–78.5°. (Gef.: N, 8.01; Se, 45.06. Ber. für $C_4H_3O_2NSe$: N, 7.95, Se, 44.89%.)

Krystallisiert man aus Petroläther (40–60°) um, so scheiden sich Nadelchen aus. β -Nitroselenophen färbt sich nicht am Lichte und ist im allgemeinen weitaus beständiger als α -Nitroselenophen. Mit Isatin und Schwefelsäure zeigt es keine Indopheninreaktion. Wird es mit wässrigen Alkalien gekocht, die es in der Kälte nicht lösen, so löst es sich mit braunroter Färbung auf. Mit Methanol und Kalilauge zeigt es keine Färbung.

2,4-Dinitroselenophen (III) aus 3-Nitroselenophen. 0.7 g. 3-Nitroselenophen werden in 2 c.c. rauchender Salpetersäure unter Umschütteln im Kältegemisch portionsweise eingetragen, wobei eine heftige Reaktion eintritt. Man lässt das Reaktionsgemisch sich auf Zimmertemperatur erwärmen und giesst es dann in Eiswasser ein. Bei richtiger Nitrierung scheiden sich dabei schwach-gelbe Nadelchen aus. Ausbeute 0.5 g. Schmp. 58–68°. Umkrystallisiert 4-malig aus Ligroin. Schmp. 76–78°. (Gef.: N, 12.83. Ber. für $C_4H_2O_4N_2Se$: N, 12.67%.)

Mischschmelzpunkt mit dem Präparate, das durch weitere Nitrierung aus α -Nitroselenophen erhalten wurde, zeigte keine Depression.

Dinitroselenophen verbindet sich wie Dinitrobenzol oder Dinitrothiophen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. Lässt man eine Lösung molekularer Mengen von Naphthalin und Dinitroselenophen in Benzol langsam verdunsten, so scheidet sich ein in schönen, gelben Nadeln krystallisierter Körper aus. Schmp. 50–53°. Er wurde in kaltem Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt. Der Körper konnte unter Zusatz von Naphthalin aus Alkohol ohne Zersetzung umkrystallisiert werden und wurde in einen mit Chlorcalcium und Naphthalin beschickten Exsikkator gebracht. Schmp. 53–55°. (Gef.: N, 8.20. Ber. für $C_{14}H_{10}O_4N_2Se$: 8.0-%.) Mit Methanol und Kalilauge zeigt sich sofort schöne Rotfärbung.

2,3,5-Tribrom-4-nitroselenophen (IV). β -Nitroselenophen wird ohne Lösungsmittel mit überschüssigem Brom unter Umschütteln in Eiswasser nach und nach versetzt, wobei sich sehr heftig Bromwasserstoff entwickelt. Lässt man das Reaktionsgemisch unter Ausschluss von Feuchtigkeit einige Tage stehen, so scheidet es gelbe, säulenförmige Krystalle aus. Nach Abpressen auf die Tonplatte werden sie in Schwefelkohlenstoff

aufgelöst, mit sehr verdünntem Natriumcarbonat gewaschen, über Glaubersalz getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Ausbeute ist fast quantitativ. Umkrystallisiert aus Alkohol. Schwach-gelbe Fadenbüschel. Schmp. 100.5–102°. (Gef.: N, 3.47; Br, 58.24. Ber. für $C_4O_2NBr_3Se$: N, 3.39; Br, 58.08%.)

Dies erwies sich im Lichte beständig und zeigte keine Farbenreaktion mit Methanol und Alkali.

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