

EHRENFRIED BULKA, HANS-GEORG PATZWALDT,  
FRIEDRICH-KARL PEPER und HANS BEYER

Über Selenazole, I<sup>1)</sup>

Synthese von Selenazolyl-(2)-hydrazenen und  
Selenazolyl-(2)-hydrazinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 14. November 1960)

Durch Kondensation von Selenosemicarbazonen mit  $\alpha$ -Halogenketoverbindungen lassen sich die Selenazolyl-(2)-hydrazone darstellen. Die saure Hydrolyse der Aceton-selenazolyl-(2)-hydrazone ermöglichte die Isolierung der Selenazolyl-(2)-hydrazine, deren Struktur durch eine Reihe von Umsetzungen bewiesen wurde.

Im Zusammenhang mit Arbeiten über heterocyclische Hydrazine interessierte uns die bisher unbekannte Stoffklasse der Selenazolyl-(2)-hydrazine. Unter den verschiedenen Darstellungsmethoden erschien wegen des reaktiven Verhaltens des Selenazolrings<sup>2)</sup> und aus Analogieschlüssen zur Thiazolreihe der Weg über das Selenosemicarbazid bzw. über die Selenosemicarbazone erfolgversprechend. Diese Annahme wurde besonders durch zwei Befunde gestützt. Einmal ist bekannt, daß Selenoharnstoff<sup>3)</sup>, seine Monoalkyl- oder Dialkyl-Derivate<sup>4)</sup> sowie Selenocarbon-säureamide<sup>5)</sup> mit  $\alpha$ -Halogenketoverbindungen relativ glatt zu den in 2-Stellung entsprechend substituierten Selenazolen reagieren. Zum anderen geht aus den Arbeiten von H. BEYER und Mitarbb. hervor, daß die Kondensation von Thiosemicarbazonen mit  $\alpha$ -Halogen carbonylverbindungen nach der HANTZSCHSchen Synthese zu Thiazolyl-(2)-hydrazenen<sup>6)</sup> führt.

Für unsere Untersuchungen setzten wir als Selenocarbonamidkomponente zunächst das Aceton-selenosemicarbazid ein, das nach einem Verfahren von R. HULS und M. RENSON<sup>7)</sup> zugänglich ist. Die Kondensationen mit den verschiedenen  $\alpha$ -Halogenketoverbindungen, die keinesfalls freie Halogenwasserstoffsäure enthalten dürfen,

<sup>1)</sup> Vgl. F.-K. PEPER, Diplomarb. Univ. Greifswald 1958 und H.-G. PATZWALDT, Dissertation. Univ. Greifswald 1959.

<sup>2)</sup> J. HAGINIWA, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] 68, 191 [1948].

<sup>3)</sup> G. HOFMANN, Liebigs Ann. Chem. 250, 304 [1889]; H. J. BACKER und H. Bos, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 62, 580 [1943]; A. N. Roy und P. C. GUHA, J. Indian chem. Soc. 22, 82 [1945]; J. METZGER und P. BAILLY, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 237, 906 [1953].

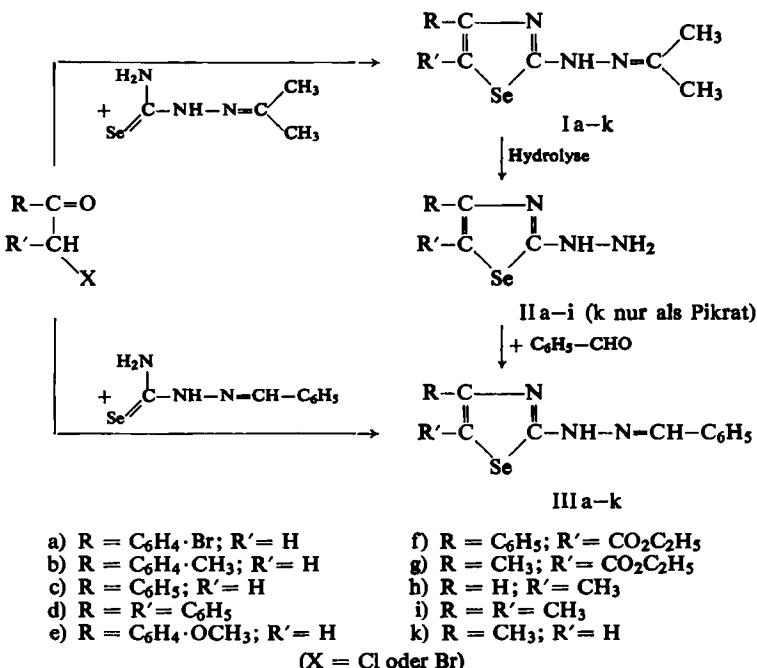
<sup>4)</sup> R. A. ZINGARO, F. C. BENNETT JR. und G. W. HAMMAR, J. org. Chemistry 18, 292 [1953].

<sup>5)</sup> G. HOFMANN, Liebigs Ann. Chem. 250, 316 [1889]; L. G. S. BROOKER, G. H. KEYES und F. L. WHITE, J. Amer. chem. Soc. 57, 2492 [1935].

<sup>6)</sup> H. BEYER, H. HÖHN und W. LÄSSIG, Chem. Ber. 85, 1122 [1952]; H. BEYER, W. LÄSSIG, E. BULKA und D. BEHRENS, ebenda 87, 1392 [1954]; H. BEYER, CH. BISCHOFF und G. WOLTER, ebenda 89, 1602 [1956]; vgl. auch P. K. BOSE, J. Indian chem. Soc. 1, 51 [1924] und ebenda 2, 95 [1925]; J. MCLEAN und F. J. WILSON, J. chem. Soc. [London] 1937, 556.

<sup>7)</sup> Bull. Soc. chim. belges 65, 511 und 684 [1956].

sind auch in neutraler Lösung immer von einer mehr oder weniger starken Selenabscheidung begleitet, die sich nur durch Wahl geeigneter Versuchsbedingungen in Grenzen halten läßt.



Wir fanden, daß sich das Aceton-selenosemicarbazon recht gut in äthanol. Lösung mit *p*, $\omega$ -Dibrom-acetophenon zum Aceton-[4-(*p*-brom-phenyl)-selenazolyl-(2)]-hydrazon (Ia) umsetzen läßt. Dagegen waren bei den Kondensationen von *p*-Brom- $\omega$ -chlor-acetophenon, *p*-Tolyl- $\omega$ -chlor-acetophenon,  $\omega$ -Chlor(Brom)-acetophenon und Desylchlorid mit Aceton-selenosemicarbazon nur bei Anwendung eines Gemisches Äthanol/Aceton als Reaktionsmedium gute Ausbeuten zu erzielen. Auf diese Weise wurden relativ reines Ia, Aceton-[4-(*p*-tolyl)-selenazolyl-(2)]-hydrazon (Ib), 4-Phenyl- (Ic) und 4,5-Diphenyl-Derivat (Id) hergestellt.

Die Umsetzungen von *p*-Methoxy- $\omega$ -chlor-acetophenon,  $\alpha$ -Chlor-benzoylessigester und  $\alpha$ -Chlor-acetessigester mit Aceton-selenosemicarbazon führen zum Aceton-[4-(*p*-methoxy-phenyl)-selenazolyl-(2)]-hydrazon (Ie), zur 4-Phenyl-5-carbäthoxy- (If) und 4-Methyl-5-carbäthoxy-Verbindung (Ig). Hierbei erweist es sich als zweckmäßig, in Aceton unter Zusatz von Methanol als Lösungsmittel zu arbeiten, um optimale Bedingungen zu erreichen.

Die Hydrohalogenide der aliphatisch substituierten Aceton-selenazolyl-(2)-hydrazone sind in Wasser und den niederen Alkoholen leicht löslich. Daher verwendet man zu ihrer Synthese am besten nur Aceton als Reaktionsmedium, zumal auch die Selenabscheidung in Aceton am geringsten ist. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache wurden durch Kondensation von Aceton-selenosemicarbazon mit  $\alpha$ -Brom-propion-

aldehyd-hydrat, 3-Chlor-butanon-(2) und Chloraceton das Aceton-[5-methyl-selenazolyl-(2)]-hydrazon (Ih), das 4,5-Dimethyl- (Ii) und das 4-Methyl-Derivat (Ik) dargestellt.

Die Aceton-selenazolyl-(2)-hydrazone Ia-c und Ie-k fallen zunächst als Hydrohalogenide an, aus deren wäsr. oder verd. alkohol. Lösungen mit Natriumacetat die freien Basen der Hydrazone zugänglich sind. Die Basizität von Id ist so gering, daß es sich nicht mehr als Hydrochlorid abscheiden läßt. Man versetzt daher die filtrierte Reaktionslösung gleich mit Natriumacetat, wobei das Hydrazon kristallin ausfällt. Die Hydrazone Ia-h sind stabile Verbindungen, die sich gut umkristallisieren lassen. Im Gegensatz dazu sind IIi und Ik relativ instabil und zersetzen sich auch in reinem Zustand nach 1 bis 2 Tagen unter Braunfärbung.

In analoger Weise können die obigen  $\alpha$ -Halogenketoverbindungen mit Benzaldehyd-selenosemicarbazon<sup>7)</sup> zu den entsprechenden Benzaldehyd-selenazolyl-(2)-hydrazonen IIIa-k umgesetzt werden (Verfahren a). Hierbei bewährte sich in den meisten Fällen absolut. Äthanol als Reaktionsmedium, jedoch ließen sich auch bei diesen Kondensationen Selenabscheidungen nicht ganz verhindern. Bis auf IIId und IIIf fallen die Benzaldehyd-selenazolyl-(2)-hydrazone zunächst als Hydrohalogenide an, aus deren wäsr./alkohol. Lösungen die freien Basen mit Natriumacetat erhalten werden. Sie sind gut kristallisierende Verbindungen und wurden z. T. durch Monoacetyl-Derivate charakterisiert.

Im allgemeinen zeigen die Selenazolyl-(2)-hydrazone gegenüber den entsprechenden Thiazolverbindungen<sup>6)</sup> in ihren Eigenschaften keine generellen Unterschiede. Allerdings liegen die Ausbeuten — bedingt durch die Selenabscheidungen bei den Kondensationen — durchweg niedriger. Die Benzaldehyd-selenazolyl-(2)-hydrazone IIIa-k sind sehr schwach basisch, und besonders die Hydrohalogenide der aromatisch substituierten Verbindungen hydrolyseren in wäsr. Lösung leicht unter Abscheidung der freien Basen. Diese sind gegen H<sup>+</sup>-Ionen durchaus stabil und erleiden auch bei längerem Aufbewahren keine Zersetzung. Im Gegensatz dazu sind die Aceton-selenazolyl-(2)-hydrazone Ia-k nur als Hydrohalogenide längere Zeit haltbar und einer Hydrolyse durch H<sup>+</sup>-Ionen leicht zugänglich. Wir versuchten daher, die Aceton-selenazolyl-(2)-hydrazone Ia-k als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Selenazolyl-(2)-hydrazine einzusetzen.

Zu diesem Zweck wurden die Hydrazone Ia-i in der Wärme mit 1-2n HCl hydrolysiert. Das hierbei freiwerdende Aceton konnte durch Einleiten von Wasserdampf oder durch gelindes Sieden in einem offenen Kolben entfernt werden. Aus den filtrierten Reaktionslösungen kristallisierten nach dem Abkühlen die Hydrochloride des 4-[p-Brom-phenyl]- (IIa), des 4-[p-Tolyl]- (IIb), des 4-Phenyl- (IIc), des 4-[p-Methoxy-phenyl]- (IId), des 4-Phenyl-5-carbäthoxy- (IIIf), des 4-Methyl-5-carbäthoxy- (IIg), des 5-Methyl- (IIh) und des 4,5-Dimethyl-selenazolyl-(2)-hydrazins (IIi). Das 4,5-Diphenyl-selenazolyl-(2)-hydrazin (IIId) ist so schwach basisch, daß es kein stabiles Hydrochlorid mehr zu bilden vermag und durch Zugabe von Natriumacetat zur filtrierten Reaktionslösung direkt als freie Base gefällt wird. Die freien Basen von IIa-c und IIe-g lassen sich ebenfalls mit Natriumacetat aus den Hydrochloriden darstellen. Dagegen ist die Basizität der Hydrazine IIh und IIi wesentlich stärker, so

daß sich die Hydrazine erst mit konz. Ammoniak aus den wäbr. Lösungen der Hydrochloride in Freiheit setzen lassen.

Die Verbindungen IIa–i zeigen die typischen Eigenschaften von Hydrazinen. So reduzieren sie in der Wärme Fehlingsche Lösung, und aus ammoniakalischer Silber-nitratlösung wird bereits in der Kälte Silber abgeschieden. Weiterhin reagieren sie mit Carbonylverbindungen; z. B. bilden sich mit Benzaldehyd in äthanol. Lösung die Benzaldehyd-selenazolyl-(2)-hydrazone IIIa–i (Verfahren b), die mit den nach Verfahren a erhaltenen Hydrazonen identisch sind. Damit dürfte die Konstitution der Verbindungen IIa–i als Hydrazine hinreichend bewiesen sein. Gleichzeitig findet auch der von uns im Sinne einer HANTZSCHSchen Synthese formulierte Reaktionsablauf seine Bestätigung.

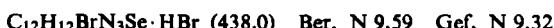
Alle Versuche, durch Hydrolyse von I<sub>k</sub> das 4-Methyl-selenazolyl-(2)-hydrazin (II<sub>k</sub>) zu erhalten, schlugen bisher fehl, da sich weder beim Abkühlen noch durch Zugabe von Natriumacetat- oder Ammoniaklösung ein definiertes Produkt isolieren ließ. Jedoch konnte mit Pikrinsäure aus der Reaktionslösung eine Verbindung gefällt werden, deren Analysenwerte mit einem Pikrat von II<sub>k</sub> übereinstimmen. Allerdings bestanden in diesem Fall hinsichtlich der Struktur der Verbindung gewisse Zweifel. Aus der Thiazolreihe ist nämlich bekannt, daß das 4-Methyl-thiazolyl-(2)-hydrazin im Vergleich zu anderen aliphatisch substituierten Thiazolyl-(2)-hydrazinen besonders leicht befähigt ist, sich bei Einwirkung von H<sup>+</sup>-Ionen in das isomere 3-Amino-4-methyl-thiazolon-(2)-imid umzulagern<sup>8)</sup>. Eine Unterscheidungsmöglichkeit beider Strukturisomerer besteht im Verhalten gegenüber Benzaldehyd, wobei nur das Hydrazin-Derivat reagiert. Zu diesem Zweck versetzten wir die hydrolysierte Lösung von I<sub>k</sub> mit Benzaldehyd. Die hierbei anfallende Verbindung erwies sich als identisch mit dem nach Verfahren a aus Benzaldehyd-selenosemicarbazone und Chloraceton dargestellten Benzaldehyd-[4-methyl-selenazolyl-(2)]-hydrazone (III<sub>k</sub>). Demnach dürfte unter den angewandten Bedingungen eine Umlagerung im obigen Sinne ausgeschlossen sein und das Pikrat des Hydrazin-Derivats vorliegen.

Andererseits haben wir jedoch Anhaltspunkte dafür, daß durch höhere Säurekonzentration eine Isomerisierung erfolgt, worüber wir demnächst berichten werden.

Für die Unterstützung dieser Arbeit durch den VEB FILMFABRIK AGFA, Wolfen, möchten wir auch an dieser Stelle den Herren Prof. Dr.-Ing. habil. K. MEYER und Dr. H. PIETRZOK unseren besten Dank sagen. Unserer technischen Assistentin, Fräulein JOHANNA SCHMIDT, danken wir für tatkräftige Hilfe bei den Versuchen.

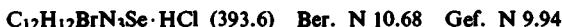
#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Aceton-[4-(p-brom-phenyl)-selenazolyl-(2)]-hydrazone (Ia):* a) 8.9 g (0.05 Mol) *Aceton-selenosemicarbazone* werden in 75 ccm heißem Äthanol gelöst, mit einer Lösung von 13.9 g (0.05 Mol) *p,w-Dibrom-acetophenon* in 100 ccm Äthanol versetzt und 15 Min. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten saugt man den Niederschlag ab und wäscht ihn mit wenig Aceton nach. Ausb. 18.6 g (85% d. Th.). Durch Umkristallisieren aus Äthanol unter Zusatz einiger Tropfen Bromwasserstoffsäure erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 227° (Zers.).

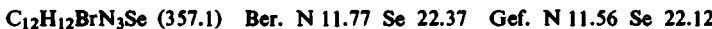


<sup>8)</sup> H. BEYER, W. LÄSSIG und E. BULKA, Chem. Ber. 87, 1385 [1954].

b) 8.9 g (0.05 Mol) *Aceton-selenosemicarbazon*, in 75 ccm siedendem Äthanol gelöst, werden mit einer Lösung von 11.7 g (0.05 Mol) *p-Brom- $\omega$ -chlor-acetophenon* in 25 ccm Aceton versetzt und 30 Min. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Bereits nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung eines krist. Niederschages, der nach dem Abkühlen abgesaugt wird. Ausb. 16.3 g (83% d.Th.). Blaßgelbe Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 216° (Zers.).



*Freie Base:* Das *Hydrobromid oder -chlorid* von *Ia* wird in heißem Äthanol gelöst und bis zur bleibenden Trübung mit gesätt. Natriumacetatlösung versetzt. Der nach dem Erkalten ausgefallene Niederschlag bildet beim Umlösen aus Äthanol hellbraune Stäbchen vom Schmp. 152°.



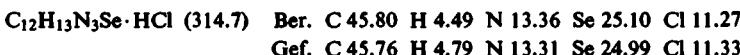
*Aceton-[4-(*p*-tolyl)-selenazolyl-(2)]-hydrazone (Ib):* 8.9 g (0.05 Mol) *Aceton-selenosemicarbazon* in 75 ccm absol. Äthanol und 8.4 g (0.05 Mol) *p-Methyl- $\omega$ -chlor-acetophenon* in 25 ccm Aceton werden 15 Min. erhitzt. Ausb. 14.2 g (86% d.Th.). Farblose Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 220° (Zers.).



*Freie Base:* Aus dem *Hydrochlorid* von *Ib* in Äthanol mit Natriumacetat. Hellbraune Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 129°.



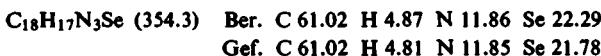
*Aceton-[4-phenyl-selenazolyl-(2)]-hydrazone (Ic):* 8.9 g (0.05 Mol) *Aceton-selenosemicarbazon* in 80 ccm Äthanol und 8.5 g (0.05 Mol)  *$\omega$ -Chlor-acetophenon* in 20 ccm Aceton werden 10 Min. erhitzt. Ausb. 14.5 g (92% d.Th.). Farblose Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 187° (Zers.).



*Freie Base:* Aus dem *Hydrochlorid* von *Ic* in Äthanol mit Natriumacetat. Blaßgelbe Nadeln (aus verd. Äthanol) vom Schmp. 108–109°.



*Aceton-[4,5-diphenyl-selenazolyl-(2)]-hydrazone (Id):* 8.9 g (0.05 Mol) *Aceton-selenosemicarbazon* in 80 ccm Äthanol mit 11.5 g (0.05 Mol) *Desylchlorid* in 20 ccm Aceton werden 20 Min. erhitzt, die Lösung heiß filtriert und das Filtrat nach dem Abkühlen mit gesätt. Natriumacetatlösung versetzt. Ausb. 11.2 g (63% d.Th.). Blaßgelbe Stäbchen (aus Äthanol) vom Schmp. 172° (Zers.).



*Aceton-[4-(*p*-methoxy-phenyl)-selenazolyl-(2)]-hydrazone<sup>9)</sup> (Ie):* 8.9 g (0.05 Mol) *Aceton-selenosemicarbazon* und 9.2 g (0.05 Mol) *p-Methoxy- $\omega$ -chlor-acetophenon* in 45 ccm Aceton und 20 ccm Methanol werden 15 Min. erhitzt. Ausb. 14.3 g (83% d.Th.). Farblose, verfilzte Nadeln (aus Methanol) vom Schmp. 207°.



*Freie Base:* Aus dem *Hydrochlorid* von *Ie* in verd. Methanol mit Natriumacetat. Gelbe Nadeln (aus verd. Äthanol) vom Schmp. 125°.



<sup>9)</sup> Vgl. H. FINCKE, Diplomarb. Univ. Greifswald 1960.

*Aceton-[4-phenyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)]-hydrazon*<sup>9)</sup> (*If*): 8.9 g (0.05 Mol) *Aceton-selenosemicarbazone* in 30 ccm Aceton und 3 ccm Methanol mit 11.3 g (0.05 Mol)  $\alpha$ -Chlor-benzoylessigester werden 30 Min. erhitzt. Ausb. 6 g (31% d.Th.). Farblose Nadeln (aus Aceton) vom Schmp. 194°.

$C_{15}H_{17}N_3O_2Se \cdot HCl$  (386.7) Ber. N 10.87 Se 20.42 Gef. N 10.98 Se 20.70

*Freie Base:* Aus dem *Hydrochlorid von If* in Methanol mit Natriumacetat. Farblose Blättchen (aus Äthanol) vom Schmp. 150°.

$C_{15}H_{17}N_3O_2Se$  (350.3) Ber. N 12.00 Gef. N 11.86

*Aceton-[4-methyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)]-hydrazon* (*Ig*): 8.9 g (0.05 Mol) *Aceton-selenosemicarbazone* und 8.2 g (0.05 Mol)  $\alpha$ -Chlor-acetessigester in 30 ccm Aceton und 3 ccm Methanol werden 30 Min. erhitzt. Ausb. 7 g (44% d.Th.). Farblose Nadeln (aus Aceton/Methanol) vom Schmp. 169—170° (Zers.).

$C_{10}H_{15}N_3O_2Se \cdot HCl$  (324.7) Ber. C 36.99 H 4.97 N 12.94 Se 24.32 Cl 10.92  
Gef. C 36.87 H 4.94 N 12.91 Se 23.89 Cl 10.39

*Freie Base:* Aus dem *Hydrochlorid von Ig* in verd. Methanol mit Natriumacetat. Blaßgelbe, breite Nadeln (aus verd. Methanol) vom Schmp. 154—155° (Zers.).

$C_{10}H_{15}N_3O_2Se$  (288.2) Ber. N 14.58 Gef. N 14.47

*Aceton-[5-methyl-selenazolyl-(2)]-hydrazon* (*Ih*): 8.9 g (0.05 Mol) *Aceton-selenosemicarbazone* und 7.5 g (0.05 Mol)  $\alpha$ -Brom-propionaldehyd-hydrat in 10 ccm Aceton werden 30 Min. erhitzt. Ausb. 8.5 g (57% d.Th.). Farblose Blättchen (aus Aceton) vom Schmp. 156—157° (Zers.).

$C_7H_{11}N_3Se \cdot HBr$  (297.1) Ber. C 28.30 H 4.07 N 14.15 Se 26.58 Br 26.91  
Gef. C 28.49 H 4.10 N 14.29 Se 26.66 Br 26.42

*Freie Base:* Aus dem *Hydrobromid von Ih* in währ. Aceton mit Natriumacetat. Blaßgelbe, derbe Nadeln (aus Methanol) vom Schmp. 156—157° (Zers.).

$C_7H_{11}N_3Se$  (216.1) Ber. N 19.44 Gef. N 19.68

*Aceton-[4,5-dimethyl-selenazolyl-(2)]-hydrazon* (*Ii*): 8.9 g (0.05 Mol) *Aceton-selenosemicarbazone* und 5.5 g (0.05 Mol) 3-Chlor-butanon-(2) in 50 ccm Aceton erhitzt man 30 Min. Ausb. 9.4 g (70% d.Th.). Derbe, farblose Nadeln (aus Aceton) vom Schmp. 173—175° (Zers.).

$C_8H_{13}N_3Se \cdot HCl$  (266.6) Ber. C 36.04 H 5.30 N 15.76 Se 29.62 Cl 13.30  
Gef. C 35.90 H 5.43 N 15.84 Se 29.48 Cl 13.12

*Freie Base:* Aus dem *Hydrochlorid von Ii* in Wasser mit Natriumacetat. Fast farblose Stäbchen, die nach Sintern bei 138° (Zers.) schmelzen und sich nach 1—2 Tagen unter Braunfärbung zersetzen.

$C_8H_{13}N_3Se$  (230.2) Ber. N 18.26 Gef. N 18.47

*Aceton-[4-methyl-selenazolyl-(2)]-hydrazon* (*Ik*): 8.9 g (0.05 Mol) *Aceton-selenosemicarbazone* mit 4.6 g (0.05 Mol) Chloraceton in 100 ccm Aceton werden 30 Min. erhitzt. Ausb. 11 g (88% d.Th.). Farblose Nadeln (aus Methanol) vom Schmp. 171—172° (Zers.).

$C_7H_{11}N_3Se \cdot HCl$  (252.6) Ber. N 16.64 Se 31.26 Cl 14.04 Gef. N 16.62 Se 31.64 Cl 14.16

*Freie Base:* Aus dem *Hydrochlorid von Ik* in Wasser mit Natriumacetat. Blaßgelbe, unregelmäßige Kristalle vom Schmp. 101°, die sich bereits nach einigen Std. zersetzen.

$C_7H_{11}N_3Se$  (216.1) Ber. N 19.44 Gef. N 19.75

*4-[p-Brom-phenyl]-selenazolyl-(2)-hydrazin* (*IIa*): 15.7 g (0.04 Mol) *Hydrochlorid von Ia* werden in 125 ccm konz. Salzsäure/Wasser (1 : 3) suspendiert und 30 Min. mit Wasser-

dampf destilliert. Aus der noch heiß filtrierten Lösung scheidet sich beim Abkühlen ein Niederschlag ab. Ausb. 5 g (35% d. Th.). Farblose Stäbchen bzw. Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 162° (Zers.).



*Freie Base:* Das *Hydrochlorid von IIa* wird in heißem Äthanol gelöst und bis zur bleibenden Trübung mit gesätt. Natriumacetatlösung versetzt. Hellbraune Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 180°.



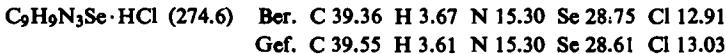
*4-[p-Tolyl]-selenazolyl-(2)-hydrazin (IIb):* 13.2 g (0.04 Mol) *Hydrochlorid von Ib* in 150 ccm konz. Salzsäure/Wasser (1 : 3) werden 20 Min. einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Ausb. 6 g (52% d. Th.). Farblose Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 150°.



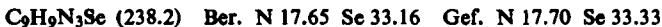
*Freie Base:* Aus dem *Hydrochlorid von IIb* in Äthanol mit Natriumacetat. Blaßgelbe Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 169°.



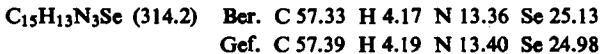
*4-Phenyl-selenazolyl-(2)-hydrazin (IIc):* 3.2 g (0.01 Mol) *Hydrochlorid von Ic* in 20 ccm 1–2 n HCl werden 20 Min. unter Einleiten von Wasserdampf erhitzt. Ausb. 1.9 g (69% d. Th.). Farblose Nadeln (aus 1–2 n HCl) vom Schmp. 166–167° (Zers.).



*Freie Base:* Aus dem *Hydrochlorid von IIc* in verd. Äthanol mit Natriumacetat. Goldgelbe, derbe Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 144–145°.



*4,5-Diphenyl-selenazolyl-(2)-hydrazin (IId):* 3.5 g (0.01 Mol) *Id* werden in 20 ccm 1–2 n HCl suspendiert und mit Wasserdampf destilliert. Nach 40–50 Min. wird filtriert und gesätt. Natriumacetatlösung zugegeben. Ausb. 2.9 g (92% d. Th.). Grau schimmernde Nadeln (aus n-Butanol), die bei 199° (Zers.) schmelzen.

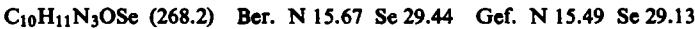


*4-[p-Methoxy-phenyl]-selenazolyl-(2)-hydrazin<sup>9) (IIe)</sup>*:

6.9 g (0.02 Mol) *Hydrochlorid von Ie* werden in einem Weithals-Erlenmeyerkolben mit 90 ccm 2 n HCl 20 Min. gelinde zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Ausb. 2.1 g (34% d. Th.). Hellige Nadeln (aus Wasser mit einigen Tropfen verd. Salzsäure) vom Schmp. 170° (Zers.).

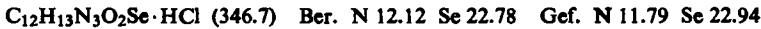


*Freie Base:* Aus dem *Hydrochlorid von IIe* in Wasser mit Natriumacetat. Gelbe, quaderförmige Kristalle (aus Methanol) vom Schmp. 156°.

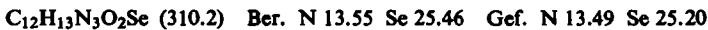


*4-Phenyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)-hydrazin<sup>9) (IIf)</sup>*:

3.9 g (0.01 Mol) *Hydrochlorid von If* in 25 ccm 2 n HCl nach der Vorschrift von *IIe*. Ausb. 2.5 g (71% d. Th.). Blaßgelbe Nadeln (aus 2 n HCl) vom Schmp. 179°.



*Freie Base:* Aus dem *Hydrochlorid von IIf* in währ. Äthanol mit Natriumacetat. Gelbe Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 189° (Zers.).



**4-Methyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)-hydrazin (IIg):** 3.2 g (0.01 Mol) *Hydrochlorid von Ig* in 20 ccm 1–2*n* HCl werden 20 Min. mit Wasserdampf destilliert. Aus der erkaltenen Lösung scheidet sich nach längerer Zeit oder auf Zugabe von konz. Salzsäure ein krist. Niederschlag ab. Ausb. 1.8 g (63% d.Th.). Durch Umkristallisieren aus 1–2*n* HCl unter Zusatz von Tierkohle erhält man farblose Nadeln, die sich ab 170° verfärbten und bei 198 bis 201° zersetzen.

$C_7H_{11}N_3O_2Se \cdot HCl$  (284.6) Ber. C 29.54 H 4.25 N 14.77 Se 27.74 Cl 12.45  
Gef. C 29.69 H 4.29 N 14.64 Se 27.46 Cl 12.81

**Freie Base:** Aus dem *Hydrochlorid von IIg* in Wasser mit Natriumacetat. Blaßgelbe, unregelmäßige Kristalle (aus Äthanol), die sich ab 170° rot färben und bei 187° zersetzen.

$C_7H_{11}N_3O_2Se$  (248.1) Ber. N 16.94 Gef. N 16.77

**5-Methyl-selenazolyl-(2)-hydrazin (IIh):** 2.2 g (0.01 Mol) *Ih* in 20 ccm 1–2*n* HCl werden 20 Min. mit Wasserdampf destilliert. Die Reaktionslösung wird filtriert und mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure versetzt. Nach kurzem Anreiben beginnt die Abscheidung eines krist. Niederschlages. Ausb. 1.2 g (57% d.Th.). Farblose Blättchen (aus Äthanol) vom Schmp. 167–168° (Zers.).

$C_6H_9N_3Se \cdot HCl$  (212.6) Ber. C 22.60 H 3.79 N 19.77 Se 37.15 Cl 16.68  
Gef. C 22.44 H 3.76 N 19.66 Se 37.63 Cl 16.40

**Freie Base:** Aus dem *Hydrochlorid von IIh* in Wasser bei 0° mit konz. Ammoniaklösung. Gelbe, längliche Blättchen (aus Benzol) vom Schmp. 100–102°.

$C_6H_9N_3Se$  (176.1) Ber. N 23.87 Gef. N 23.62

**4,5-Dimethyl-selenazolyl-(2)-hydrazin (IIIi):** 2.6 g (0.01 Mol) *Hydrochlorid von IIi* in 20 ccm 1–2*n* HCl werden 20 Min. mit Wasserdampf destilliert. Ausb. 1.2 g (53% d.Th.). Fast farblose Nadeln (aus 1–2*n* HCl) vom Schmp. 161–162° (Zers.).

$C_5H_9N_3Se \cdot HCl$  (226.6) Ber. C 26.50 H 4.45 N 18.55 Cl 15.65  
Gef. C 26.38 H 4.54 N 18.12 Cl 15.63

**Freie Base:** Aus dem *Hydrochlorid von IIi* in Wasser mit konz. Ammoniak. Zitronengelbe Blättchen (aus Benzol), die bei 115° schmelzen.

$C_5H_9N_3Se$  (190.1) Ber. N 22.11 Gef. N 22.20

**Pikrat des 4-Methyl-selenazolyl-(2)-hydrazins (IIIk):** 2.5 g (0.01 Mol) *Hydrochlorid von Ii* werden in 20 ccm 1–2*n* HCl mit Wasserdampf destilliert. Nach 20 Min. wird die filtrierte Reaktionslösung zu einer äthanol. Lösung von 2.3 g (0.01 Mol) *Pikrinsäure* gegeben. Ausb. 1.4 g (35% d.Th.). Gelbe, derbe Nadeln (aus Glykolmonomethyläther) vom Schmp. 192° (Zers.).

$C_4H_7N_3Se \cdot C_6H_3N_3O_7$  (405.2) Ber. N 20.74 Gef. N 20.99

**Benzaldehyd-[4-(*p*-brom-phenyl)-selenazolyl-(2)]-hydrazon (IIIa):** 2.7 g (0.01 Mol) *p,ω-Dibrom-acetophenon*, in wenig Äthanol gelöst, werden mit einer Lösung von 2.2 g (0.01 Mol) *Benzaldehyd-selenosemicarbazone* in 20 ccm Äthanol versetzt. Dabei scheidet sich sofort eine gelbe Substanz aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wird kurz zum Sieden erhitzt. Ausb. 4.5 g (92% d.Th.). Beim Umkristallisieren aus viel Methanol erhält man blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 216° (Zers.).

$C_{16}H_{12}BrN_3Se \cdot HBr$  (486.1) Ber. N 8.64 Gef. N 9.06

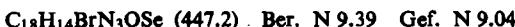
**Freie Base:** a) Aus dem *Hydrobromid von IIIa* in Äthanol/Pyridin mit Natriumacetat. Feine Blättchen (aus Benzol) vom Schmp. 219–220° (Zers.).

$C_{16}H_{12}BrN_3Se$  (405.2) Ber. N 10.37 Gef. N 10.27

b) 1.6 g (0.005 Mol) *IIa* werden in möglichst wenig Methanol unter Erwärmung gelöst und unter Zusatz von 2 Tropfen Eisessig mit 0.5 g (0.005 Mol) frisch destilliertem *Benzaldehyd* versetzt. Beim Abkühlen scheidet sich ein farbloser Kristallbrei ab, der nach dem Umlösen aus Benzol sechseckige Blättchen vom Schmp. 220° (Zers.) bildet. Ausb. 1.7 g (85% d.Th.).

Der Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Verbindung zeigt keine Depression.

*Monoacetylverbindung*: 1 g *IIIa* wird in 10 ccm *Acetanhydrid* erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich seidenglänzende Nadeln ab, die bei 194° (aus Aceton) schmelzen.



*Benzaldehyd-[4-(p-tolyl)-selenazolyl-(2)]-hydrazon (IIIb)*: 11.3 g (0.05 Mol) *Benzaldehyd-selenosemicarbazon* in 100 ccm Äthanol mit 10.7 g (0.05 Mol) *p-Methyl-ω-brom-acetophenon* in 100 ccm Äthanol werden 15 Min. erhitzt. Ausb. 18.7 g (89% d.Th.). Gelbe Stäbchen (aus Äthanol mit einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure) vom Schmp. 206° (Zers.).



*Freie Base*: a) Aus dem *Hydrobromid* von *IIIb* in Äthanol mit Natriumacetat. Helle Prismen (aus Äthanol) vom Schmp. 181°.



b) Aus 1.3 g (0.005 Mol) *IIb* in Äthanol mit 0.5 g (0.005 Mol) *Benzaldehyd*. Ausb. 1.1 g (65% d.Th.). Helle Prismen (aus Äthanol) vom Schmp. 180–181°.

Der Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Verbindung zeigt keine Depression.

*Monoacetylverbindung*: Farblose, verfilzte Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 189°.



*Benzaldehyd-[4-phenyl-selenazolyl-(2)]-hydrazone (IIIc)*: 2.2 g (0.01 Mol) *Benzaldehyd-selenosemicarbazon* in 20 ccm absol. Äthanol mit 1.5 g (0.01 Mol) *ω-Chlor-acetophenon* in 10 ccm absol. Äthanol werden 5 Min. erhitzt. Ausb. 2.8 g (78% d.Th.). Gelbliche Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 214° (Zers.).



*Freie Base*: a) Aus dem *Hydrochlorid* von *IIIc* in Äthanol mit Natriumacetat. Gelbe Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 188° (Zers.).



b) Aus 1.2 g (0.005 Mol) *IIc* in 15 ccm Äthanol mit 0.5 g (0.05 Mol) *Benzaldehyd*. Ausb. quantitativ. Gelbe Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 188° (Zers.).

Der Misch-Schmp. mit dem nach a) erhaltenen Produkt zeigt keine Depression.

*Monoacetylverbindung*: Gelbgrüne Nadeln (aus Aceton) vom Schmp. 169–170°.



*Benzaldehyd-[4,5-diphenyl-selenazolyl-(2)]-hydrazone (IIId)*: a) 2.2 g (0.01 Mol) *Benzaldehyd-selenosemicarbazon* und 2.3 g (0.01 Mol) *Desylchlorid* in je 25 ccm absol. Äthanol werden 15 Min. erhitzt, filtriert und mit Natriumacetat versetzt. Ausb. 3.1 g (77% d.Th.). Gelbe Nadeln (aus Toluol) vom Schmp. 230° (Zers.).



b) Aus 1.6 g (0.005 Mol) *IIId* in 100 ccm siedendem Äthanol mit 0.5 g (0.005 Mol) *Benzaldehyd*. Ausb. 1.6 g (80% d.Th.). Kleine, gelbe Nadeln (aus Toluol) vom Schmp. 230° (Zers.).

Der Misch-Schmp. mit dem nach a) erhaltenen Produkt zeigt keine Depression.

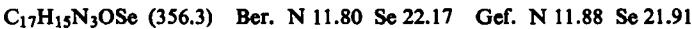
*Monoacetylverbindung*: Farblose Blättchen (aus Eisessig), die bei 150–151° schmelzen.



*Benzaldehyd-[4-(p-methoxy-phenyl)-selenazolyl-(2)-J-hydrazon (IIIe):* a) 2.2 g (0.01 Mol) *Benzaldehyd-selenosemicarbazone* und 1.8 g (0.01 Mol) *p-Methoxy- $\alpha$ -chlor-acetophenon* in 20 ccm Methanol werden 5 Min. erhitzt. Ausb. 3.4 g (86% d.Th.). Farblose Nadeln (aus Propanol mit wenig Salzsäure) vom Schmp. 218° (Zers.).



*Freie Base:* a) Aus dem *Hydrochlorid* von *IIIe* in Methanol mit Natriumacetat. Hellbraune, glänzende Blättchen (aus Propanol) vom Schmp. 196° (Zers.).



b) Aus 1.3 g (0.005 Mol) *IIe* und 0.5 g (0.005 Mol) *Benzaldehyd* in 15 ccm Äthanol. Ausb. 1.5 g (84% d.Th.). Hellbraune, glänzende Blättchen (aus Propanol) vom Schmp. 196° (Zers.).

Der Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Verbindung zeigt keine Depression.

*Monoacetylverbindung:* Farblose Stäbchen (aus Äthanol) vom Schmp. 156°.



*Benzaldehyd-[4-phenyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)-J-hydrazon (IIIf):* a) 2.2 g (0.01 Mol) *Benzaldehyd-selenosemicarbazone* werden in 15 ccm Methanol suspendiert, mit 2.3 g (0.01 Mol)  *$\alpha$ -Chlor-benzoylessigester* versetzt und mehrmals umgeschüttelt. Nach fast vollständiger Lösung gibt man 10 ccm Wasser zu. Hierbei fällt ein Niederschlag aus. Man erhitzt noch 5 Min. auf dem Wasserbad. Ausb. 2.4 g (60% d.Th.). Farblose Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 213° (Zers.).



b) Aus 1.5 g (0.005 Mol) *IIIf* und 0.5 g (0.005 Mol) *Benzaldehyd* in 20 ccm Äthanol. Ausb. 1.7 g (85% d.Th.). Farblose Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 213° (Zers.).

Der Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Verbindung zeigt keine Depression.

*Monoacetylverbindung:* Farblose, verfilzte Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 148°.



*Benzaldehyd-[4-methyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)-J-hydrazon (IIIf):* 2.2 g (0.01 Mol) *Benzaldehyd-selenosemicarbazone* und 1.6 g (0.01 Mol)  *$\alpha$ -Chlor-acetessigester* in 40 ccm absol. Äthanol werden 30 Min. erhitzt. Ausb. 2 g (53% d.Th.). Gelbliche, büschelförmig angeordnete Prismen (aus absol. Äthanol) vom Schmp. 204° (Zers.).



*Freie Base:* a) Aus dem *Hydrochlorid* von *IIIf* in währ. Äthanol mit Natriumacetat. Gelbe Blättchen (aus absol. Äthanol) vom Schmp. 180° (Zers.).



b) Aus 0.5 g (0.002 Mol) *IIIf* und 0.2 g (0.002 Mol) *Benzaldehyd* in 10 ccm Äthanol unter kurzen Erhitzen. Ausb. 0.6 g (85% d.Th.). Blaßgelbe Blättchen (aus Äthanol) vom Schmp. 180° (Zers.).

Der Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Substanz zeigt keine Depression.

*Monoacetylverbindung:* Farblose Nadeln (aus Eisessig) vom Schmp. 114–115°.



*Benzaldehyd-[5-methyl-selenazolyl-(2)-J-hydrazon (IIIf):* 2.2 g (0.01 Mol) *Benzaldehyd-selenosemicarbazone* und 1.5 g (0.01 Mol)  *$\alpha$ -Brom-propionaldehyd-hydrat* in 10 ccm absol. Äthanol werden 10 Min. erhitzt. Ausb. 1.5 g (43% d.Th.). Aus Äthanol, unter Zusatz einiger Tropfen Bromwasserstoffsäure, umkristallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 197° (Zers.).



*Freie Base:* a) Aus dem *Hydrobromid von IIIh* in Wasser mit Natriumacetat. Breite, hellgelbe Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 209° (Zers.).



b) 0.4 g (0.002 Mol) *IIh* und 0.2 g (0.002 Mol) *Benzaldehyd* in 5 ccm Äthanol werden kurz zum Sieden erhitzt. Ausb. 0.4 g (76% d.Th.). Breite, hellgelbe Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 209–210° (Zers.).

Der Misch-Schmp. mit dem nach a) erhaltenen Produkt zeigt keine Depression.

*Monoacetylverbindung:* Gelbe Nadeln (aus Äthanol), die bei 125° schmelzen.



*Benzaldehyd-[4,5-dimethyl-selenazolyl-(2)]-hydrazon (IIIi):* 2.2 g (0.01 Mol) *Benzaldehyd-selenosemicarbazone* und 1.1 g (0.01 Mol) *3-Chlor-butanon-(2)* in 20 ccm absol. Äthanol werden 5 Min. erhitzt. Ausb. 2.7 g (86% d.Th.). Gelbliche Nadeln (aus Äthanol), die bei 202° (Zers.) schmelzen.



*Freie Base:* a) Aus dem *Hydrochlorid von IIIi* in Äthanol mit Natriumacetat. Gelbe Blättchen (aus Äthanol) vom Schmp. 192° (Zers.).



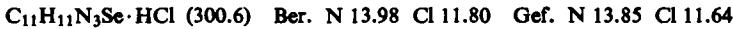
b) 0.4 g (0.002 Mol) *IIi* und 0.2 g (0.002 Mol) *Benzaldehyd* werden in 10 ccm Äthanol kurze Zeit erhitzt. Ausb. 0.4 g (66% d.Th.). Gelbe Blättchen (aus Äthanol) vom Schmp. 192° (Zers.).

Der Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Substanz zeigt keine Depression.

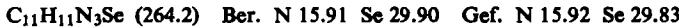
*Monoacetylverbindung:* Farblose Nadeln (aus Äthanol), die bei 112° schmelzen.



*Benzaldehyd-[4-methyl-selenazolyl-(2)]-hydrazon (IIIk):* 2.2 g (0.01 Mol) *Benzaldehyd-selenosemicarbazone* und 0.9 g (0.01 Mol) *Chloraceton* in 20 ccm absol. Äthanol werden 5 Min. erhitzt. Ausb. 2.5 g (83% d.Th.). Feine Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 168°.



*Freie Base:* a) Aus dem *Hydrochlorid von IIIk* in Äthanol mit Natriumacetat. Feine, gelbgrüne Nadeln (aus Äthanol), die bei 176° schmelzen.



b) 2.5 g (0.01 Mol) *Ik* werden in 20 ccm 1–2*n* HCl 20 Min. mit Wasserdampf destilliert. Man filtriert die Lösung und gibt 4 g *Natriumacetat* und 1 g (0.01 Mol) frisch destillierten *Benzaldehyd*, in 20 ccm Äthanol gelöst, hinzu. Ausb. 1.2 g (45% d.Th.). Gelbgrüne Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 176° (Zers.).

Der Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Verbindung zeigt keine Depression.