

EHRENFRIED BULKA, HANS-GEORG PATZWALDT, FRIEDRICH-KARL PEPPER UND HANS BEYER

Über Selenazole, II¹⁾

Chinoide Azomethinfarbstoffe aus Selenazolyl-(2)-hydrazonen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 4. April 1961)

In 5-Stellung unsubstituierte Selenazolyl-(2)-hydrazone kondensieren mit *p*-Nitroso-dialkylanilinen zu tieffarbigem Azomethinen, deren Absorptionsmaxima bestimmt wurden.

Die in der I. Mitteil.¹⁾ beschriebenen Selenazolyl-(2)-hydrazone regten uns zu Untersuchungen über die Reaktivität der 5-Stellung in Selenazolen an. Aus der Thiazolreihe ist bekannt, daß Substituenten in 2-Stellung des Thiazolrings, die einen -E-Effekt ausüben, das C-5-Atom für elektrophile Substitutionen aktivieren²⁾. Nach J. HAGIWA³⁾ ist die Reaktionsfähigkeit der 5-Stellung in 2-Amino-selenazolen gegenüber den Thiazolen noch verstärkt, jedoch soll zugleich eine leichtere Aufspaltung des Selenazolrings erfolgen. Es war daher interessant festzustellen, inwieweit in 5-Stellung unsubstituierte Selenazolyl-(2)-hydrazone bei der Kondensation mit *p*-Nitroso-dialkylanilinen zur Bildung stabiler Azomethine befähigt sind und somit einen Vergleich mit den entsprechenden Thiazolverbindungen⁴⁾ zulassen.

Die Umsetzungen der Selenazolyl-(2)-hydrazone mit *p*-Nitroso-dialkylanilinen wurden in Aceton, Methanol und Äthanol unter Zusatz von Eisessig oder in Pyridin vorgenommen. Auf diese Weise erhielten wir aus dem Aceton-[4-phenyl-selenazolyl-(2)-hydrazon] mit *p*-Nitroso-diäthylanilin das 4-Phenyl-5-[*p*-diäthylamino-phenylimino]-selenazol-(2)-isopropylidenhydrazon (Ia) und mit *p*-Nitroso-dimethylanilin das *p*-Dimethylamino-Derivat Ib. Analog ließen sich aus den in 4-Stellung verschieden substituierten Benzaldehyd-[selenazolyl-(2)-hydrazonen] das 4-Phenyl-5-[*p*-diäthylamino-phenylimino]-selenazol-(2)-benzylidenhydrazon (Ic), das *p*-Dimethylamino-Derivat Id sowie die Azomethine Ie, If, Ig, Ih, Ii und Ik darstellen.

Die Azomethinfarbstoffe sind gut kristallisierende, im auffallenden Licht dunkelviolett- bis blauschwarzfarbene Verbindungen mit z. T. starkem Oberflächenglanz. Für die Kristallisationstendenz scheint allerdings die Substitution der 4-Stellung des Selenazolrings durch aromatische Reste entscheidend zu sein. Die in 4-Stellung aliphatisch substituierten Farbstoffe fielen trotz Variation der Versuchsbedingungen nur amorph an und ließen sich nicht zur Kristallisation bringen.

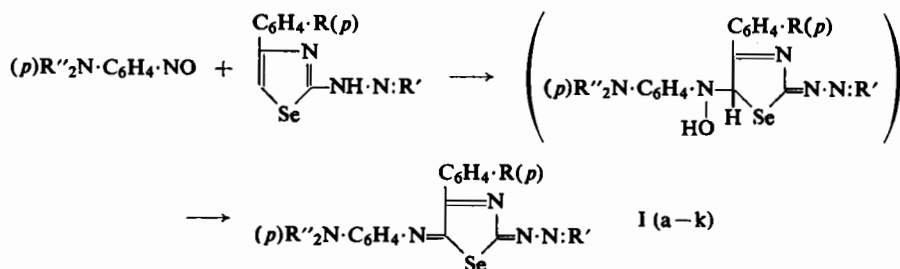
¹⁾ I. Mitteil.: E. BULKA, H.-G. PATZWALDT, F.-K. PEPPER und H. BEYER, Chem. Ber. **94**, 1127 [1961].

²⁾ E. OCHIAI und F. NAGASAWA, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1470 [1939].

³⁾ J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] **68**, 197 [1948].

⁴⁾ H. BEYER, W. SCHINDLER und K. LEVERENZ, Chem. Ber. **91**, 2438 [1958].

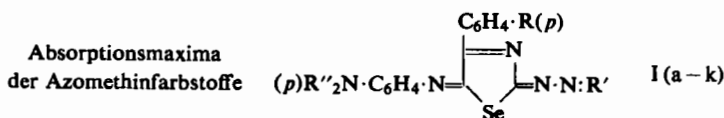
Der Reaktionsablauf ist in Analogie zu den entsprechenden Thiazolverbindungen⁴⁾ so zu deuten, daß die NH-Gruppe des Hydrazonrestes in 2-Stellung des Selenazolsringes durch den -E-Effekt eine Negativierung auf das C-5-Atom ausübt. Das dadurch



- a) R = H; R' = C(CH₃)₂; R'' = C₂H₅ f) R = Br; R' = CH-C₆H₅; R'' = CH₃
 b) R = H; R' = C(CH₃)₂; R'' = CH₃ g) R = CH₃; R' = CH-C₆H₅; R'' = C₂H₅
 c) R = H; R' = CH-C₆H₅; R'' = C₂H₅ h) R = CH₃; R' = CH-C₆H₅; R'' = CH₃
 d) R = H; R' = CH-C₆H₅; R'' = CH₃ i) R = OCH₃; R' = CH-C₆H₅; R'' = C₂H₅
 e) R = Br; R' = CH-C₆H₅; R'' = C₂H₅ k) R = OCH₃; R' = CH-C₆H₅; R'' = CH₃

an diesem lokalisierte Elektronenpaar schiebt sich in die Elektronenlücke des N-Atoms der polarisierten Nitrosogruppe des *p*-Nitroso-dialkylanilins ein unter Ausbildung der C-N-Bindung. Gleichzeitig wandert das H-Atom vom N-Atom in der 2-Stellung an den Sauerstoff, anschließend erfolgt Wasserabspaltung zum chinoiden Azomethinfarbstoff.

Wie aus den Werten für die Absorptionsmaxima in der Tab. ersichtlich, absorbieren die *p*-Diäthylamino-Verbindungen grundsätzlich längerwellig als die entsprechenden *p*-Dimethylamino-Derivate. Weiterhin tritt beim Austausch des Isopropylidenrestes in Ia und b gegen den Benzalrest (Ic und d) durch die erweiterte Konjugation eine bathochrome Verschiebung auf, die durch Substitution der *p*-Stellung des 4-Phenyl-



Nr.	R	R'	R''	λ_{max} in m μ			$\epsilon \cdot 10^{-4}$		
				Äthanol	Aceton	Benzol	Äthanol	Aceton	Benzol
Ia	H	C(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	541	535	530	2.12	2.00	1.84
Ib	H	C(CH ₃) ₂	CH ₃	528	521	517	1.82	1.72	1.57
Ic	H	CH-C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	569	559	553	2.21	2.14	1.91
Id	H	CH-C ₆ H ₅	CH ₃	554	545	539	1.85	1.81	1.62
Ie	Br	CH-C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	580	569	562	2.31	2.19	1.99
If	Br	CH-C ₆ H ₅	CH ₃	565	555	549	1.99	1.89	1.73
Ig	CH ₃	CH-C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	568	556	550	2.21	2.11	1.86
Ih	CH ₃	CH-C ₆ H ₅	CH ₃	552	540	535	1.78	1.70	1.48
Ii	OCH ₃	CH-C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	566	555	545	2.06	2.00	1.75
Ik	OCH ₃	CH-C ₆ H ₅	CH ₃	547	540	535	1.69	1.65	1.45

rings mit Brom (Ie und f) noch verstärkt wird. Damit verbunden ist eine Zunahme der Extinktionen. Bei der Substitution der *p*-Stellung des 4-Phenylrings durch die CH₃- oder CH₃O-Gruppe (Ig–k) ist dagegen eine leichte hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima gegenüber den unsubstituierten Verbindungen Ic und d und ein Abfall der Extinktionen festzustellen. Die Absorption der Azomethinfarbstoffe ist ferner in geringem Maße von der Polarität des Lösungsmittels abhängig. Aus der positiven Solvatochromie beim Übergang zu Lösungsmitteln mit größerer Dielektrizitätskonstante ist darauf zu schließen, daß die Verbindungen vorwiegend unpolaren Charakter besitzen. Im übrigen ähnelt der Verlauf der Absorptionskurven der Farbstoffe Ia–k dem von Phenolblau-Derivaten⁵⁾, jedoch sind die Maxima durchweg nach kürzeren Wellen verschoben.

Die tiefviolette Farbe der acetonischen Lösungen der Farbstoffe schlägt bei Zusatz von Mineralsäure nach Gelb um, kehrt aber auf Zugabe von Laugen wieder zurück. Dieser Effekt läßt sich damit erklären, daß die Mesomerie durch Salzbildung weitgehend eingeschränkt wird. Interessant ist ferner, daß der Austausch von Schwefel gegen Selen sich auf die Absorption nur durch eine geringfügige bathochrome Verschiebung von λ_{\max} auswirkt, wie ein Vergleich der Werte von Ic und d mit denen der entsprechenden Thiazolverbindungen zeigt:

	λ_{\max} m μ
4-Phenyl-5-[<i>p</i> -diäthylamino-phenylimino]-selenazol-(2)-benzylidenhydrazon (Ic)	553
4-Phenyl-5-[<i>p</i> -diäthylamino-phenylimino]-thiazolon-(2)-benzylidenhydrazon	550
4-Phenyl-5-[<i>p</i> -dimethylamino-phenylimino]-selenazol-(2)-benzylidenhydrazon (Id)	539
4-Phenyl-5-[<i>p</i> -dimethylamino-phenylimino]-thiazolon-(2)-benzylidenhydrazon	535

Es ist somit erwiesen, daß in 5-Stellung unsubstituierte Selenazolyl-(2)-hydrazone unter relativ milden Bedingungen mit *p*-Nitroso-dialkylanilinen stabile, tieffarbige Azomethine bilden, ohne daß eine Selenabscheidung eintritt, die auf eine eventuelle Ringaufspaltung hindeuten würde. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Für die Unterstützung der 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.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

4-Phenyl-5-[*p*-diäthylamino-phenylimino]-selenazol-(2)-isopropylidenhydrazon (Ia): 2.8 g (0.01 Mol) Aceton-[4-phenyl-selenazolyl-(2)-hydrazon] werden mit 1.8 g (0.01 Mol) *p*-Nitroso-diäthylanilin in 30 ccm Methanol unter Zusatz von 1 ccm Eisessig 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich tiefviolette Kristalle ab, die man nach 24stdg. Stehenlassen absaugt. Ausb. 2.5 g (57% d. Th.). Derbe, violette Nadeln mit messingfarbenem Oberflächenglanz (aus Methanol) vom Schmp. 125°.

C₂₂H₂₅N₅Se (438.4) Ber. C 60.27 H 5.75 N 15.98 Gef. C 60.29 H 5.88 N 16.08

4-Phenyl-5-[*p*-dimethylamino-phenylimino]-selenazol-(2)-isopropylidenhydrazon (Ib): 1.4 g (0.005 Mol) Aceton-[4-phenyl-selenazolyl-(2)-hydrazon] werden mit 0.75 g (0.005 Mol) *p*-Nitroso-dimethylanilin in 30 ccm Aceton/Eisessig (1:1) 30 Min. unter Rückfluß erhitzt.

⁵⁾ P. VITUM und G. H. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 68, 2235 [1946].

Der in der Kälte ausgefallene krist. Niederschlag wird nach einigen Stdn. abgesaugt. Ausb. 1.4 g (68% d. Th.). Rotviolette, glänzende Nadeln (aus Aceton) vom Schmp. 154—155°.

$C_{20}H_{21}N_5Se$ (410.4) Ber. N 17.07 Gef. N 17.23

4-Phenyl-5-[*p*-diäthylamino-phenylimino]-selenazol-(2)-benzylidenhydrizon (Ic): 1.6 g (0.005 Mol) Benzaldehyd-[4-phenyl-selenazolyl-(2)-hydrizon] werden mit 0.9 g (0.005 Mol) *p*-Nitroso-diäthylanilin in 20 ccm Äthanol/Eisessig (3:1) 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Der in der Kälte ausgefallene krist. Niederschlag wird abgesaugt. Ausb. 1.1 g (45% d. Th.). Blauviolette, glänzende Blättchen (aus *n*-Propanol) vom Schmp. 166—167°.

$C_{26}H_{25}N_5Se$ (486.5) Ber. N 14.40 Gef. N 14.63

4-Phenyl-5-[*p*-dimethylamino-phenylimino]-selenazol-(2)-benzylidenhydrizon (Id): Aus 1.6 g (0.005 Mol) Benzaldehyd-[4-phenyl-selenazolyl-(2)-hydrizon] und 0.75 g (0.005 Mol) *p*-Nitroso-dimethylanilin, wie bei Ic beschrieben. Ausb. 1.1 g (48% d. Th.). Blauschwarze Nadeln (aus Essigester) vom Schmp. 176°.

$C_{24}H_{21}N_5Se$ (458.4) Ber. N 15.28 Gef. N 15.28

4-[*p*-Brom-phenyl]-5-[*p*-diäthylamino-phenylimino]-selenazol-(2)-benzylidenhydrizon (Ie): 2 g (0.005 Mol) Benzaldehyd-[4-(*p*-brom-phenyl)-selenazolyl-(2)-hydrizon] werden mit 0.9 g (0.005 Mol) *p*-Nitroso-diäthylanilin in 30 ccm Methanol unter Zusatz von 1 ccm Eisessig 1½ Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 0° saugt man den ausgeschiedenen krist. Niederschlag ab und wäscht ihn mehrmals mit wenig kaltem Methanol nach. Ausb. 1.5 g (53% d. Th.). Blauschwarze, unregelmäßige Kristalle (aus Aceton) vom Schmp. 163°.

$C_{26}H_{24}BrN_5Se$ (565.4) Ber. N 12.39 Gef. N 12.35

4-[*p*-Brom-phenyl]-5-[*p*-dimethylamino-phenylimino]-selenazol-(2)-benzylidenhydrizon (If): Aus 2 g (0.005 Mol) Benzaldehyd-[4-(*p*-brom-phenyl)-selenazolyl-(2)-hydrizon] und 0.75 g (0.005 Mol) *p*-Nitroso-dimethylanilin, wie bei Ie beschrieben. Ausb. 1.6 g (59% d. Th.). Blättchen mit dunkelgrünem Oberflächenglanz (aus Aceton) vom Schmp. 207°.

$C_{24}H_{20}BrN_5Se$ (537.3) Ber. N 13.04 Gef. N 12.74

4-[*p*-Tolyl]-5-[*p*-diäthylamino-phenylimino]-selenazol-(2)-benzylidenhydrizon (Ig): 1.7 g (0.005 Mol) Benzaldehyd-[4-(*p*-tolyl)-selenazolyl-(2)-hydrizon] werden mit 0.9 g (0.005 Mol) *p*-Nitroso-diäthylanilin in 30 ccm Äthanol unter Zusatz von 5 Tropfen Eisessig 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten saugt man den tieffarbigen krist. Niederschlag ab und wäscht ihn mehrmals mit wenig kaltem Methanol nach. Ausb. 2.3 g (85% d. Th.). Dunkelviolette, glänzende Stäbchen (aus Aceton) vom Schmp. 188°.

$C_{27}H_{27}N_5Se$ (500.5) Ber. N 13.99 Se 15.78 Gef. N 14.21 Se 15.39

4-[*p*-Tolyl]-5-[*p*-dimethylamino-phenylimino]-selenazol-(2)-benzylidenhydrizon (Ih): 1.7 g (0.005 Mol) Benzaldehyd-[4-(*p*-tolyl)-selenazolyl-(2)-hydrizon] werden mit 0.75 g (0.005 Mol) *p*-Nitroso-dimethylanilin in einer Mischung aus 15 ccm Pyridin und 20 ccm Methanol 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Man arbeitet, wie bei Ig beschrieben, auf. Ausb. 1.8 g (76% d. Th.). Stäbchen mit rotbraunem Oberflächenglanz (aus Benzol) vom Schmp. 185—186°.

$C_{25}H_{23}N_5Se$ (472.4) Ber. N 14.83 Se 16.71 Gef. N 14.76 Se 16.40

4-[*p*-Methoxy-phenyl]-5-[*p*-diäthylamino-phenylimino]-selenazol-(2)-benzylidenhydrizon (Ii): 1.8 g (0.005 Mol) Benzaldehyd-[4-(*p*-methoxy-phenyl)-selenazolyl-(2)-hydrizon] werden mit 0.9 g (0.005 Mol) *p*-Nitroso-diäthylanilin in 30 ccm Äthanol unter Zusatz von 5 Tropfen Eisessig 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Man arbeitet, wie bei Ig beschrieben, auf. Ausb. 2 g (77% d. Th.). Schwarzbraune, unregelmäßige Kristalle (aus Aceton) vom Schmp. 121°.

$C_{27}H_{27}N_5OSe$ (516.5) Ber. N 13.56 Se 15.29 Gef. N 13.65 Se 15.00

4-[*p*-Methoxy-phenyl]-5-[*p*-dimethylamino-phenylimino]-selenazolon-(2)-benzylidenhydrizon (1k): Aus 1.8 g (0.005 Mol) Benzaldehyd-[4-(*p*-methoxy-phenyl)-selenazolyl-(2)-hydrizon] und 0.75 g (0.005 Mol) *p*-Nitroso-dimethylanilin, wie bei I beschrieben. Ausb. 2 g (82% d. Th.). Violette, glänzende Stäbchen (aus Benzol) vom Schmp. 165°.

C₂₅H₂₃N₅OSe (488.4) Ber. N 14.34 Se 16.17 Gef. N 14.55 Se 16.52

EHRENFRIED BULKA, MANFRED MÖRNER¹⁾ und HANS BEYER

Über Selenazole, III²⁾

Oxydation von Selenazolyl-(2)-hydrazonen zu chinoiden Farbstoffen vom „Selenazolblau“-Typ

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 4. April 1961)

Die Oxydation von Selenazolyl-(2)-hydrazonen, die in 5-Stellung unsubstituiert sind, mit Eisen(III)-chlorid und Wasserstoffperoxyd führt zu tieffarbigen 4.4'-disubstituierten 2.2'-Dioxo- $\Delta^{3,3'}$ -biselenazolinylden-(5.5')-bis-hydrazonen, deren Absorptionsspektren gemessen wurden. Die Konstitution der Farbstoffe ließ sich an einem Beispiel durch Synthese auf anderem Wege beweisen.

In der II. Mitteil.²⁾ haben wir über die elektrophile Substitution der 5-Stellung von Selenazolyl-(2)-hydrazonen berichtet und gezeigt, daß bei der Kondensation mit *p*-Nitroso-dialkylanilinen keine Öffnung des Selenazolrings eintritt. In Weiterführung dieser Arbeiten sollte untersucht werden, ob die Selenazolyl-(2)-hydrazone sich analog den Thiazolyl-(2)-hydrazonen³⁾ zu chinoiden Farbstoffen oxydieren lassen.

Das bisher noch nicht beschriebene Benzaldehyd- und Aceton-[4-(*p*-chlor-phenyl)-selenazolyl-(2)-hydrizon] wurde zu diesem Zweck nach dem von uns in der I. Mitteil.⁴⁾ angegebenen allgemeinen Darstellungsverfahren durch Kondensation der entsprechenden Selenosemicarbazone mit *p*-Chlor- ω -brom-acetophenon synthetisiert. Für das Acetophenon-[4-phenyl-selenazolyl-(2)]-hydrizon wählten wir dagegen den Weg über das 4-Phenyl-selenazolyl-(2)-hydrazin und dessen Umsetzung mit Acetophenon. Die Eigenschaften dieser drei Verbindungen unterscheiden sich nicht von denen der anderen Selenazolyl-(2)-hydrazone⁴⁾.

Zunächst oxydierten wir das Benzaldehyd-[4-phenyl-, -[4-(*p*-chlor-phenyl)-, -[4-(*p*-brom-phenyl)- und -[4-(*p*-tolyl)-selenazolyl-(2)-hydrizon] in acetonischer Lösung mit äquimolekularen Mengen von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid und erhielten dabei

¹⁾ Vgl. M. MÖRNER, Diplomarb. Univ. Greifswald 1959.

²⁾ II. Mitteil.: E. BULKA, H.-G. PATZWALDT, F.-K. PEPPER und H. BEYER, Chem. Ber. 94, 2759 [1961], vorstehend.

³⁾ H. BEYER, C.-F. KRÖGER, G. BERG, CH. BISCHOFF und M. ZANDER, Chem. Ber. 89, 2230 [1956].

⁴⁾ E. BULKA, H.-G. PATZWALDT, F.-K. PEPPER und H. BEYER, Chem. Ber. 94, 1127 [1961].