

EHRENFRIED BULKA, GERHARD RODEKIRCH\*) und HANS BEYER

Über Selenazole, IV<sup>1)</sup>

### 1.3-Diaryl-5-[selenazoyl-(2)]-formazane und deren Tetrazoliumsalze

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 10. August 1961)

Durch Umsetzung von Benzaldehyd-selenazoyl-(2)-hydrazonen mit diazotierten Arylaminen erhält man tieffarbige 1.3-Diaryl-5-[selenazoyl-(2)]-formazane. Bei unsubstituierter 5-Stellung im Selenazolring findet neben der Formazanbildung eine Kupplung in 5-Stellung zum entsprechenden Azo-hydrason statt. Die Dehydrierung der Formazane führt zu den 1.3-Diaryl-5-[selenazoyl-(2)]-tetrazoliumsalzen, die als Perbromide isoliert wurden.

Die von uns im Rahmen der Untersuchungen über Selenazole beschriebenen Selenazoyl-(2)-hydrazone<sup>2)</sup> lassen sich mit Diazoniumsalzen zu 1.3-Diaryl-5-[selenazoyl-(2)]-formazanen kuppeln. Von den bisher bekannten Benzaldehyd-selenazoyl-(2)-hydrazonen setzen wir zu diesem Zweck zunächst das Benzaldehyd-[4.5-diphenyl-selenazoyl-(2)-hydrason] und das 4-Methyl-5-carbäthoxy-Derivat ein. Als Diazokomponenten fanden folgende Arylamine Verwendung: Anilin, *o*- und *p*-Toluidin, *o*- und *p*-Anisidin, *o*- und *p*-Phenetidin sowie  $\beta$ -Naphthylamin. Die Reaktionen wurden in einem Gemisch Methanol/Pyridin (1:1 bzw. 4:1) z. T. unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat bzw. Natronlauge durchgeführt. In den Tab. 1 und 2 sind die so dargestellten 1.3-Diaryl-5-[selenazoyl-(2)]-formazane mit ihren wichtigsten Eigenschaften zusammengefaßt. Der umgekehrte Syntheseweg, die entsprechenden Arylhydrazone mit den diazotierten 2-Amino-selenazolen umzusetzen, war in diesem Fall nicht gangbar, da die 2-Amino-selenazole bei der Einwirkung von salpetriger Säure Ringaufspaltung erleiden<sup>3)</sup>.

Die Verbindungen Ia—h und IIa—h sind gut kristallisiert und weisen z. T. einen starken Oberflächenglanz auf. Sie lösen sich in organischen Solventien mit rotvioletter bis tiefblauer Farbe. Beim Umkristallisieren aus Alkoholen lagern die Formazane Ia, b, f und II b je 1 Mol. Alkohol zu mehr oder minder beständigen Addukten an. Abgesehen von ihrer Dehydrierbarkeit zu Tetrazoliumverbindungen zeigen die Formazane bei Belichtung in Benzol-Lösung eine charakteristische Farbaufhellung. Diese Erscheinung ist schon früher<sup>4)</sup> an einer Reihe von Formazanen eingehend studiert worden.

\*) Vgl. G. RODEKIRCH, Diplomarb. Univ. Greifswald 1959.

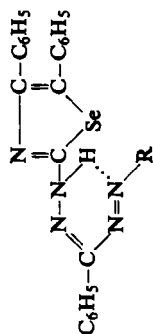
1) III. Mittel.: E. BULKA, M. MÖRNER und H. BEYER, Chem. Ber. 94, 2763 [1961].

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

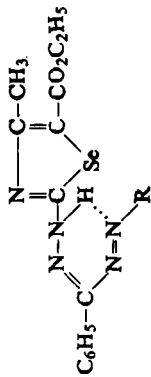
3) J. HAGINIWA, J. Pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] 68, 191 [1948]; J. METZGER und P. BAILLY, Bull. Soc. chim. France 1955, 1249.

4) I. HAUSSER, D. JBRCHL und R. KUHN, Chem. Ber. 82, 195, 515 [1949].

Tab. 1. 1.3-Diaryl-5-[selenazolyl-(2)]-formazane I, a — h



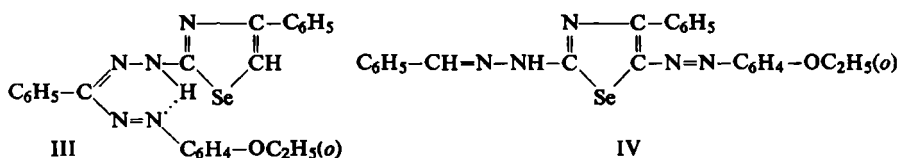
Nr.	Formazan	R	Methanol/ Pyridin	Ausb. %	um- kristalli- siert aus	Farbe und Kristallform	Schmp. °C	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analysen N
Ia	1.3-Diphenyl-5-[4.5-diphenyl- selenazolyl-(2)]-formazan	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1:1	60	Essigester	blauviolette Stäbchen mit goldenem Oberflächenglanz	176	C <sub>28</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> Se (506.4)	Ber. 13.83 Gef. 13.50
Ib	1- <i>p</i> -Tolyl-3-phenyl- 5-[4.5-diphenyl-selen- azolyl-(2)]-formazan	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> ( <i>p</i> )	4:1	70	Propanol-(1)	schwarzviolette Prismen	175	C <sub>29</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> Se (520.5)	Ber. 13.46 Gef. 13.59
Ic	1- <i>o</i> -Tolyl-3-phenyl- 5-[4.5-diphenyl-selen- azolyl-(2)]-formazan	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> ( <i>o</i> )	4:1	71	Butanol-(1)	Prismen mit violetter Oberflächenglanz	185	C <sub>29</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> Se (520.5)	Ber. 13.46 Gef. 13.52
Id	1-[ <i>p</i> -Methoxy-phenyl]-3-phenyl- 5-[4.5-diphenyl-selenazolyl- (2)]-formazan	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> ( <i>p</i> )	4:1	75	Propanol-(1)	violette Prismen mit messingfarbem Oberflächenglanz	184	C <sub>28</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> OSe (536.5)	Ber. 13.06 Gef. 13.12
Ie	1-[ <i>o</i> -Methoxy-phenyl]-3-phenyl- 5-[4.5-diphenyl-selen- azolyl-(2)]-formazan	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> ( <i>o</i> )	4:1	67	Butanol-(1)	violette Stäbchen mit grünem Oberflächenglanz	200	C <sub>29</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> OSe (536.5)	Ber. 13.06 Gef. 13.09
If	1-[ <i>p</i> -Äthoxy-phenyl]-3-phenyl- 5-[4.5-diphenyl-selen- azolyl-(2)]-formazan	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ( <i>p</i> )	1:1	61	Butanol-(1)	rotviolette Nadeln mit goldenem Oberflächenglanz	172	C <sub>30</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> OSe (550.5)	Ber. 12.72 Gef. 12.67
Ig	1-[ <i>o</i> -Äthoxy-phenyl]-3-phenyl- 5-[4.5-diphenyl-selen- azolyl-(2)]-formazan	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ( <i>o</i> )	4:1	83	Butanol-(1)	violette, glänzende Stäbchen	193	C <sub>30</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> OSe (550.5)	Ber. 12.72 Gef. 12.47
Ih	1-β-Naphthyl-3-phenyl- 5-[4.5-diphenyl-selen- azolyl-(2)]-formazan	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	4:1	79	Butanon	blauviolette, glänzende Stäbchen	201	C <sub>32</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> Se (556.5)	Ber. 12.59 Gef. 12.74



Tab. 2. 1,3-Diaryl-5-[selenazolyl-(2)]-formazane II, a - h

Nr.	Formazan	R	Ausb. %	umkristallisiert aus	Farbe und Kristallform	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen N
IIa	1,3-Diphenyl-5-[4-methyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)]-formazan	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	68	Butanon	dunkelrote Prismen mit grünem Oberflächenglanz	184	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Se (440.4)	Ber. 15.90 Gef. 16.06
IIb	1-p-Tolyl-3-phenyl-5-[4-methyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)]-formazan	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> (p)	75	Propanol-(1)	rotbraune Stäbchen	175	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Se (454.4)	Ber. 15.41 Gef. 15.31
IIc	1-o-Tolyl-3-phenyl-5-[4-methyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)]-formazan	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> (o)	53	Butanon	rote Prismen mit grünem Oberflächenglanz	187	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Se (454.4)	Ber. 15.41 Gef. 15.41
II d	1-p-Methoxy-phenyl-3-phenyl-5-[4-methyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)]-formazan	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> (p)	68	Butanon	rote Prismen mit messigfarbenem Oberflächenglanz	173	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> Se (470.4)	Ber. 14.89 Gef. 14.91
IIe	1-o-Methoxy-phenyl-3-phenyl-5-[4-methyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)]-formazan	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> (o)	68	Butanon	rote Prismen mit dunkelgrünem Oberflächenglanz	192	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> Se (470.4)	Ber. 14.89 Gef. 14.57
IIg	1-[o-Äthoxy-phenyl]-3-phenyl-5-[4-methyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)]-formazan	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (o)	57	Butanon	rotbraune Nadeln mit grünem Oberflächenglanz	198	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> Se (484.4)	Ber. 14.46 Gef. 14.75
IIh	1-β-Naphthyl-3-phenyl-5-[4-methyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)]-formazan	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	77	Butanol-(1)	unregelmäßige Kristalle mit grünem Oberflächenglanz	183	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Se (490.4)	Ber. 14.28 Gef. 14.35

Weiterhin untersuchten wir die Reaktion des Benzaldehyd-[4-phenyl-selenazolyl-(2)-hydrazons] mit einer Diazoniumsalzlösung. Während bei der Umsetzung der in 4.5-Stellung des Selenazolrings disubstituierten Hydrazone mit diazotierten Arylaminen nur die Formazanbildung eintreten kann, steht in diesem Fall dem Diazonium-Kation die freie 5-Stellung des Selenazolrings, deren Reaktivität gegenüber elektrophilen Reagenzien bekannt ist<sup>1,5)</sup>, als weiteres Angriffszentrum zur Verfügung. Tatsächlich erhielten wir bei der Kupplung des Benzaldehyd-[4-phenyl-selenazolyl-(2)-hydrazons] mit diazotiertem *o*-Phenetidin unter den oben beschriebenen Bedingungen zwei Verbindungen, die sich in benzolischer Lösung an Aluminiumoxyd chromatographisch trennen ließen. Das Hauptprodukt wurde als Benzaldehyd-[4-phenyl-5-(*o*-äthoxybenzylazo)-selenazolyl-(2)-hydrazon] (IV) identifiziert, während als Nebenprodukt das 1-[*o*-Äthoxy-phenyl]-3-phenyl-5-[4-phenyl-selenazolyl-(2)]-formazan (III) anfällt.



III und IV unterscheiden sich einmal in ihren Absorptionsspektren, wobei das von IV gute Übereinstimmung mit den Absorptionskurven bekannter Azohydrazone<sup>6)</sup> aufweist. Zum anderen läßt sich III zu einem Tetrazoliumsalz dehydrieren und zeigt beim Belichten in benzolischer Lösung die charakteristische Farbaufhellung. Zur besseren Übersicht sind die Eigenschaften der beiden Verbindungen in Tab. 3 einander gegenübergestellt.

Die Dehydrierung der Formazane zu Tetrazoliumverbindungen führten wir in Eisessig bzw. Eisessig/Äther mit Isoamylnitrit durch und konnten dabei in zwei Fällen an Stelle der erwarteten Acetate die entsprechenden Tetrazoliumhydroxyde isolieren. Es erwies sich als zweckmäßig, mit einem Überschuß an Isoamylnitrit zu dehydrieren, da dann auf Zugabe von Bromwasserstoffsäure z. T. spontan die kristallinen Tetrazoliumbromid-perbromide ausfallen. Das hierfür notwendige freie Brom entsteht durch Oxydation der Bromwasserstoffsäure mit dem im Überschuß vorhandenen Isoamylnitrit. Die große Neigung, Perbromide zu bilden, dürfte eine Besonderheit der Selenazolyl-formazane sein, denn bei der zum Vergleich durchgeführten Dehydrierung des 1.3.5-Triphenyl-formazans fiel unter analogen Bedingungen das entsprechende Perbromid<sup>7)</sup> nicht aus. Die synthetisierten Tetrazoliumperbromide zeigen die Tab. 4 und 5.

Der Nachweis, daß es sich um Perbromide und nicht um Bromid-hydrobromide, wie sie von H. BEYER und TH. PYL<sup>8)</sup> in der Thiazol-Reihe beschrieben sind, handelt, konnte nach D. JERCHEL und H. FISCHER<sup>7)</sup> erbracht werden. Wir verwendeten die Perbromide als Dehydrierungsmittel für die Formazane, und es gelang auf diese Weise

<sup>5)</sup> J. HAGIWA, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] **68**, 197 [1948]; E. BULKA, H.-G. PATZWALDT, F.-K. PEPPER und H. BEYER, Chem. Ber. **94**, 2759 [1961].

<sup>6)</sup> I. HAUSSER, D. JERCHEL und R. KUHN, Chem. Ber. **84**, 651 [1951].

<sup>7)</sup> D. JERCHEL und H. FISCHER, Liebigs Ann. Chem. **590**, 216 [1954].

<sup>8)</sup> Chem. Ber. **87**, 1505 [1954].

Tab. 3. Übersicht über die Eigenschaften der isomeren Verbindungen III und IV

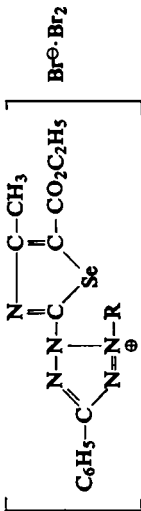
Nr.	Ausb. %	Farbe und Kristallform	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. N Gef. N	$\lambda_{\max}$	$\lambda_{\max}$ belicht.
III	12	violette, glänzende Nadeln	208°	$C_{24}H_{21}N_5Se$ (474.4)	14.76 14.74	595 m $\mu$	540 m $\mu$
IV	67	rubinrote Prismen mit grünem Oberflächenglanz	206°		14.91	488 m $\mu$	—

$C_6H_5-C \begin{matrix} \diagup N-N-C \\ \diagdown N-N-R \end{matrix} \begin{matrix} \diagup N-C-C_6H_5 \\ \diagdown C-C_6H_5 \end{matrix} Se$   $Br^- \cdot Br_2$

Tab. 4. Perbromide V der aus I erhaltenen Tetrazoliumverbindungen

Nr.	-tetrazoliumbromid-perbromid	R	Ausb. %	Farbe und Kristallform	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen Br N
Va	1.3-Diphenyl-5-[4.5-diphenyl-selenazoly]-(2)-	$C_6H_5$	80	gelbe, glänzende Blättchen	177	$C_{28}H_{20}N_5Se \cdot Br_3$ (745.2)	Ber. 32.17 9.40 Gef. 32.06 9.86
Vb	1-p-Tolyl-3-phenyl-5-[4.5-diphenyl-selenazoly]-(2)-	$C_6H_4-CH_3(p)$	64	rote Prismen	158	$C_{29}H_{22}N_5Se \cdot Br_3$ (759.2)	Ber. 31.58 9.23 Gef. 31.10 9.30
Vc	1-o-Tolyl-3-phenyl-5-[4.5-diphenyl-selenazoly]-(2)-	$C_6H_4-CH_3(o)$	39	orangegelbe Prismen	156	$C_{29}H_{22}N_5Se \cdot Br_3$ (759.2)	Ber. 31.58 9.23 Gef. 31.82 9.28
Vd	1-[p-Methoxy-phenyl]-3-phenyl-5-[4.5-diphenyl-selenazoly]-(2)-	$C_6H_4-OCH_3(p)$	47	orangegelbe Stäbchen	156	$C_{29}H_{22}N_5OSe \cdot Br_3$ (775.2)	Ber. 30.93 9.03 Gef. 30.63 9.08
Ve	1-[o-Methoxy-phenyl]-3-phenyl-5-[4.5-diphenyl-selenazoly]-(2)-	$C_6H_4-OCH_3(o)$	51	braungelbe Nadeln	161	$C_{29}H_{22}N_5OSe \cdot Br_3$ (775.2)	Ber. 30.93 9.03 Gef. 30.97 9.11
Vf	1-[p-Äthoxy-phenyl]-3-phenyl-5-[4.5-diphenyl-selenazoly]-(2)-	$C_6H_4-OC_2H_5(p)$	49	orangerote Prismen	150	$C_{30}H_{24}N_5OSe \cdot Br_3$ (789.2)	Ber. 30.38 8.87 Gef. 30.43 8.89
Vg	1-[o-Äthoxy-phenyl]-3-phenyl-5-[4.5-diphenyl-selenazoly]-(2)-	$C_6H_4-OC_2H_5(o)$	59	gelbe, unregelmäßige Kristalle	173	$C_{30}H_{24}N_5OSe \cdot Br_3$ (789.2)	Ber. 30.38 8.87 Gef. 30.58 8.65
Vh	1- $\beta$ -Naphthyl-3-phenyl-5-[4.5-diphenyl-selenazoly]-(2)-	$C_{10}H_7$	20	orangegelbe Prismen	156	$C_{32}H_{22}N_5Se \cdot Br_3$ (795.2)	Ber. — 8.81 Gef. — 8.67

Tab. 5. Perbromide VI der aus II erhaltenen Tetrazoliumverbindungen



Nr.	-tetrazoliumbromid-perbromid	R	Ausb. %	Farbe und Kristallform	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen Br N
VIa	1,3-Diphenyl-5-[4-methyl-5-carbäthoxy-selenazolyli-(2)]-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	90	gelbe Stäbchen	129	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Se·Br <sub>3</sub> (679.1)	Ber. 35.31 10.31 Gef. 35.07 10.60
VIb	1- <i>p</i> -Tolyl-3-phenyl-5-[4-methyl-5-carbäthoxy-selenazolyli-(2)]-	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> ( <i>p</i> )	31	gelbe Nadeln	121	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Se·Br <sub>3</sub> (693.1)	Ber. 34.59 10.10 Gef. 34.16 10.24
VIc	1- <i>o</i> -Tolyl-3-phenyl-5-[4-methyl-5-carbäthoxy-selenazolyli-(2)]-	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> ( <i>o</i> )	57	gelbe Prismen	128	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Se·Br <sub>3</sub> (693.1)	Ber. 34.59 10.10 Gef. 35.01 9.88
VI d	1-[ <i>p</i> -Methoxy-phenyl]-3-phenyl-5-[4-methyl-5-carbäthoxy-selenazolyli-(2)]-	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> ( <i>p</i> )	49	gelbe Stäbchen	108	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> Se·Br <sub>3</sub> (709.1)	Ber. 33.81 9.88 Gef. 33.50 9.94
VIe	1-[ <i>o</i> -Methoxy-phenyl]-3-phenyl-5-[4-methyl-5-carbäthoxy-selenazolyli-(2)]-	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> ( <i>o</i> )	69	bläufgelbe, unregelmäßige Plättchen	121	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> Se·Br <sub>3</sub> (709.1)	Ber. 33.81 9.88 Gef. 33.67 9.90
VIg	1-[ <i>o</i> -Äthoxy-phenyl]-3-phenyl-5-[4-methyl-5-carbäthoxy-selenazolyli-(2)]-	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ( <i>o</i> )	55	orangefarbene, unregelmäßige Kristalle	120	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> Se·Br <sub>3</sub> (723.1)	Ber. 33.15 9.69 Gef. 33.60 9.96
VIh	1-β-Naphthyl-3-phenyl-5-[4-methyl-5-carbäthoxy-selenazolyli-(2)]-	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	51	gelbe Prismen	108	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Se·Br <sub>3</sub> (729.2)	Ber. 32.88 9.61 Gef. 32.45 9.71

z. B., aus Ia mit Va in Eisessig in der Wärme das 1.3-Diphenyl-5-[4.5-diphenyl-selenazolyl-(2)]-tetrazoliumbromid und aus Ig mit Vg das 1-[*o*-Äthoxy-phenyl]-3-phenyl-5-[4.5-diphenyl-selenazolyl-(2)]-tetrazoliumbromid darzustellen, die in methanolischer Lösung mit Bromwasser wieder in die Perbromide Va und Vg übergehen.

Die Perbromide Va—h sind stabile, rotorangefarbene, kristalline Verbindungen, die sich in Alkoholen und Chloroform lösen; in Äther sind sie unlöslich und in Wasser sehr schwer löslich. Das Brom haftet in diesen Verbindungen sehr fest und kann z. B. nicht zur Bromierung von Aceton herangezogen werden<sup>7)</sup>. Im Gegensatz dazu sind die gelben, ebenfalls kristallinen Perbromide VIa—h relativ unbeständig und zersetzen sich bei längerem Aufbewahren; beim Erhitzen in Aceton erleiden sie gleichfalls Zersetzung, wobei ein intensiver Geruch nach Bromaceton auftritt.

Bei der Dehydrierung von III mit Isoamylnitrit scheidet sich auf Zugabe von Bromwasserstoffsäure das 1-[*o*-Äthoxy-phenyl]-3-phenyl-5-[4-phenyl-selenazolyl-(2)]-tetrazoliumbromid-perbromid ab. Beim Erhitzen in Aceton geht es unter Bromacetonbildung in das entsprechende Tetrazoliumbromid über, das sich andererseits in methanolischer Lösung mit Bromwasser wieder in das Perbromid umwandeln läßt. Eine Nitrosierung in 5-Stellung des Selenazol-Rings, wie sie in der Thiazol-Reihe beobachtet wurde<sup>8)</sup>, trat nicht ein.

Für die Hilfe bei der Durchführung der Versuche möchten wir unserer techn. Assistentin, FrI. JOHANNA SCHMIDT, bestens danken.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*1.3-Diaryl-5-[4.5-diphenyl-selenazolyl-(2)]-formazane Ia—h* (vgl. Tab. 1): 2 g (0.005 Mol) *Benzaldehyd-[4.5-diphenyl-selenazolyl-(2)-hydrizon]* werden unter Zusatz von 5 g Natriumacetat und 2 ccm konz. Natronlauge in 50 ccm Methanol/Pyridin gelöst. Unter kräftigem Rühren läßt man bei  $-5^{\circ}$  die aus 0.005 Mol des entsprechenden Arylamins hergestellte *Diazoniumacetatlösung* zutropfen. Hierbei färben sich die gelbbraunen Lösungen dunkelrot bis blauviolett. Nach 1- bis 2-tägigem Stehenlassen bei  $0^{\circ}$  werden die tieffarbigten Niederschläge abgesaugt, mit warmem Wasser digeriert, getrocknet und umkristallisiert. Beim Umkristallisieren aus Alkoholen sind die Verbindungen Ia, b und f i. Vak. bei  $80-100^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz zu trocknen.

*1.3-Diaryl-5-[4-methyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)]-formazane IIa—h* (vgl. Tab. 2): 1.7 g (0.005 Mol) *Benzaldehyd-[4-methyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)-hydrizon]* werden unter Zusatz von 5 g Natriumacetat in 50 ccm Methanol/Pyridin (1:1) gelöst. Unter starkem Rühren fügt man bei  $-5^{\circ}$  die aus 0.005 Mol des entsprechenden Arylamins hergestellte *Diazoniumacetatlösung* hinzu. Nach mehrstdg. Stehenlassen bei  $0^{\circ}$  werden die tieffarbigten Niederschläge abgesaugt, mit warmem Wasser digeriert, getrocknet und umkristallisiert. Die Verbindung II b muß beim Umkristallisieren aus Alkoholen i. Vak. bei  $80-100^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden.

*1-[o-Äthoxy-phenyl]-3-phenyl-5-[4-phenyl-selenazolyl-(2)]-formazan (III)* (vgl. Tab. 3): 1.6 g (0.005 Mol) *Benzaldehyd-[4-phenyl-selenazolyl-(2)-hydrizon]* werden in 50 ccm Methanol/Pyridin (1:1) gelöst und unter Rühren bei  $-5^{\circ}$  mit einer aus 1.4 g (0.005 Mol) *o-Phenetidin* dargestellten *Diazoniumacetatlösung* versetzt. Die Lösung färbt sich rotviolett, und es scheidet sich ein Kristallbrei ab, den man nach mehrstdg. Stehenlassen bei  $0^{\circ}$  absaugt, mit Wasser wäscht und trocknet. Der Niederschlag wird in 100 ccm Benzol gelöst und an Aluminium-

oxyd chromatographiert. Im oberen Teil der Säule bildet sich eine rote Zone, im unteren eine blaue Zone. Diese eluiert man mit Benzol, engt die benzol. Lösung zur Trockne ein und kristallisiert den Rückstand aus Butanol um. Ausb. 0.3 g.

*Benzaldehyd-[4-phenyl-5-(o-äthoxy-benzolazo)-selenazolyl-(2)-hydrazon] (IV)* (vgl. Tab. 3): Die bei der Darstellung von III in der Säule hinterbleibende rote Zone wird mit heißem Benzol extrahiert, die Lösung zur Trockne eingengt und der Rückstand aus Butanon umkristallisiert. Ausb. 1.3 g.

*1.3-Diaryl-5-[4.5-diphenyl-selenazolyl-(2)]-tetrazoliumbromid-perbromide Va—h* (vgl. Tab. 4) und

*1.3-Diaryl-5-[4-methyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)]-tetrazoliumbromid-perbromide VIa—h* (vgl. Tab. 5): Einer Suspension von 0.001 Mol der *Formazane Ia—h* und *IIa—h* in 10 ccm Eisessig läßt man unter Rühren *Isoamylnitrit* zutropfen. Sobald die Farbe des Formazans verschwunden ist, versetzt man mit 10—20 ccm Äther und gibt 2 ccm konz. *Bromwasserstoffsäure* hinzu. Hierbei fallen die Tetrazoliumbromid-perbromide entweder spontan aus oder erst auf Zusatz von Äther. Durch Umkristallisieren aus Methanol erhält man die Substanzen in reiner Form.

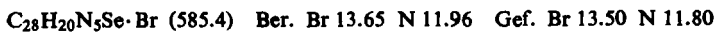
*1.3-Diphenyl-5-[4.5-diphenyl-selenazolyl-(2)]-tetrazoliumhydroxyd*: Nach der Dehydrierung des *Formazans Ia* mit *Isoamylnitrit* entsprechend obigem Ansatz gibt man einen großen Überschuß Äther hinzu, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Ausb. 0.42 g (80% d. Th.). Gelbe Prismen (aus Eisessig/Äther) vom Schmp. 130—131° (Zers.).



*1.3-Diphenyl-5-[4-methyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)]-tetrazoliumhydroxyd*: Beim Versetzen der dehydrierten Lösung des *Formazans IIa* entsprechend obigem Ansatz mit einem großen Überschuß Äther fällt ein krist. Niederschlag aus. Ausb. 0.36 g (79% d. Th.). Gelbe, unregelmäßige Kristalle (aus Eisessig/Äther) vom Schmp. 152—153° (Zers.).



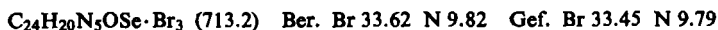
*1.3-Diphenyl-5-[4.5-diphenyl-selenazolyl-(2)]-tetrazoliumbromid*: 0.25 g (0.0005 Mol) *Ia* und 0.37 g (0.0005 Mol) *Va* werden in 15 ccm Eisessig schwach erwärmt. Hierbei hellt sich die Farbe der Lösung auf und geht in Braun über. Man läßt ca. 12 Stdn. stehen und versetzt mit viel Äther; nach einiger Zeit kristallisieren aus der Lösung gelbe, gefiederte Blättchen vom Schmp. 142° aus. Ausb. 0.41 g (70% d. Th.).



*1-[o-Äthoxy-phenyl]-3-phenyl-5-[4.5-diphenyl-selenazolyl-(2)]-tetrazoliumbromid*: 0.27 g (0.0005 Mol) *Ig* und 0.4 g (0.0005 Mol) *Vg* werden in 10 ccm Eisessig schwach erwärmt, dabei verschwindet die Farbe des Formazans, und die Lösung wird gelbbraun. Auf Zusatz von Äther scheidet sich ein Niederschlag ab. Ausb. 0.5 g (79% d. Th.). Grünlichgelbe, unregelmäßige Kristalle (aus Aceton) vom Schmp. 196° (Zers.).



*1-[o-Äthoxy-phenyl]-3-phenyl-5-[4-phenyl-selenazolyl-(2)]-tetrazoliumbromid-perbromid*: 0.47 g (0.001 Mol) *III* werden in 10 ccm Eisessig mit *Isoamylnitrit* versetzt und ca. 24 Stdn. stehengelassen. Auf Zusatz von 2 ccm konz. *Bromwasserstoffsäure* fällt nach einiger Zeit ein rotorangefarbener Niederschlag aus. Ausb. 0.27 g (35% d. Th.). Karminrote, schräg abgeschnittene Säulen (aus Methanol) vom Schmp. 127°.





*1-[o-Äthoxy-phenyl]-3-phenyl-5-[4-phenyl-selenazolyl-(2)]-tetrazoliumbromid*: Man erhitzt das *Perbromid* in wenig *Aceton*. Hierbei entfärbt sich die Lösung, und es scheidet sich ein blaßgelber Niederschlag vom Schmp. 201° ab. Das Filtrat riecht stark nach Bromaceton.

$C_{24}H_{20}N_5OSe \cdot Br$  (553.3) Ber. Br 14.44 N 12.66 Gef. Br 14.37 N 12.87

Aus der Lösung dieses *Tetrazoliumbromids* in Methanol fällt nach Zusatz von *Bromwasser* ein roter Niederschlag aus, der nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 127° schmilzt und nach dem Misch-Schmp. mit dem obigen *Perbromid* identisch ist.

---