

JOACHIM GOERDELER, DIETMAR GROSS und HANS KLINKE

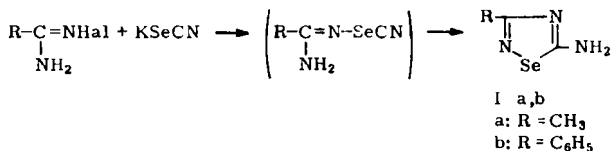
## Zwei 5-Amino-1.2.4-selenadiazole

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 20. November 1962)

Umsetzung von Kalium-selenocyanat mit *N*-Halogen-benzamidin und -acetamidin gibt in Ausbeuten von 30–50% 5-Amino-1.2.4-selenadiazole, die näher charakterisiert werden.

Die Übertragung der Thiodiazolsynthesen aus *N*-Halogen-amidinen und anorganischen Rhodaniden<sup>1)</sup> in die Selenreihe sollte zu folgendem Reaktionsablauf führen:



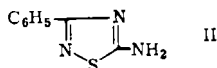
Wir fanden, daß derartige Synthesen stattfinden, daß sie aber viel empfindlicher gegenüber Änderung der Bedingungen sind (pH, Lösungsmittel, Temperatur) als die schwefelanalogen Umsetzungen. Die besten Ausbeuten wurden in absol. Äthanol bei 5° erhalten. In anderem Medium schied sich mehr oder weniger Selen aus. Auch bei anderer Reihenfolge, die sich im Fall der Thiodiazol-Synthesen bewährt hat — Brom und Alkohol werden zum vorgelegten Bromamidin-Selenocyanat-Gemisch gleichzeitig getropft —, entstanden nur rote Schmierer.

Diese Ergebnisse zeigen also, daß neben Austausch und Cyclisierung Spaltungen der SeCN-Gruppe das Reaktionsbild beherrschen. In jedem Fall wird das Halogen (Chlor oder Brom; Jod gibt schlechte Ergebnisse) quantitativ in anorganisches Halogenid übergeführt.

Das hier genannte Ringsystem ist bisher nur einmal in der Literatur erwähnt: Durch Oxydation von Selenobenzamid und seinem *p*-Methylderivat erhielten W. BEKKER und J. MEYER<sup>2)</sup> zwei 3.5-Diaryl-1.2.4-selenadiazole (ohne Ausbeutenangabe), die reduktiv abgebaut wurden. Sie bildeten beständige, farblose Kristalle.

Unsere Amine sind kristalline, annähernd farblose Verbindungen, die unter Zersetzung schmelzen. Das IR-Spektrum von Ib zeigt erwartungsgemäß Ähnlichkeit mit dem des 5-Amino-3-phenyl-thiodiazols (II).

Ib und II besitzen (im festen Zustand) 3 NH-Banden oberhalb von 3100/cm und starke Ringschwingungsbanden bei 1630 und 1525–1540/cm. Nur bei Ib findet sich eine sehr starke Bande bei 1345/cm, deren Deutung zweifelhaft ist.



<sup>1)</sup> J. GOERDELER, Chem. Ber. 87, 57 [1954].

<sup>2)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 2551 [1904]; vgl. auch F. VON DECHEND, ebenda 7, 1273 [1874].

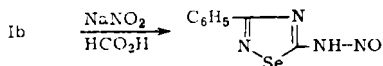
Das UV-Spektrum von Ib ist durch zwei Maxima (280  $\mu$ ,  $\log \epsilon$  3.78 und 232  $\mu$ ,  $\log \epsilon$  4.36 in Methanol) gekennzeichnet, die, leicht verschoben, auch bei II (271  $\mu$ ,  $\log \epsilon$  4.48 und 233  $\mu$ ,  $\log \epsilon$  4.48) vorkommen.

Die Methylverbindung Ia verfärbt sich bereits nach einigen Tagen (Licht beschleunigt), während die Phenylverbindung Ib einige Monate haltbar ist. Entsprechend differenziert ist auch ihre Empfindlichkeit gegenüber Säuren und Reduktionsmitteln (die Phenylverbindung kann einige Zeit in mäßig konzentrierten Säuren unverändert erhitzt werden). Hydrochloride und Pikrate sind von beiden darstellbar.

Behandeln mit starkem Alkali bewirkt schnelle Zerstörung; bei anschließendem Ansäuern fällt elementares Selen fast quantitativ aus.

Acetylierung gibt Monoacetylderivate.

Ib ließ sich ferner in ein gelbes Nitrosamin<sup>3)</sup> verwandeln:



Dieses kuppelt, auch in Säuren, nicht mit  $\beta$ -Naphthol. Ebenso wenig ließ sich das Amin direkt diazotieren und kuppeln. Hierin unterscheidet sich das Ringsystem scharf von den analogen Thiodiazolen, deren Diazoniumsalze offenbar stärker (resonanz-)stabilisiert sind. In diesem Sinn ist also ein deutlicher Gang der Aromatizität festzustellen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für Unterstützung der Arbeit.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>4)</sup>

*5-Amino-3-methyl-1.2.4-selenadiazol (Ia)*: In die Lösung von 0.94 g (0.01 Mol) *Acetamidinhydrochlorid* in 20 ccm absol. Äthanol wurden unter Kühlung mit Eis/Kochsalz aus zwei Tropftrichtern gleichzeitig 0.57 ccm (= 1.6 g, entspr. 0.02 Mol) *Brom* und 15 ccm einer Natriumäthylatlösung, enthaltend 0.46 g (0.02 Mol) Natrium getropft. Dabei wurde gerührt und ständig ein kleiner Überschuß von *Brom* vorgelegt, so daß die Lösung immer etwas gelb blieb. Nach Zugabe allen Äthylats entfärbte sich die Lösung wieder. Dann gab man unter starker Kühlung 1.44 g (0.01 Mol) *Kaliumselenocyanat* in 20 ccm Äthanol tropfenweise zu. Es trat eine rötliche Färbung auf. Das Reaktionsgefäß blieb 24 Stdn. im Kühlschrank. Dann wurde i. Vak. zur Trockne eingedampft und der Rückstand im Soxhlet-Gerät mit über KOH getrocknetem Methylenchlorid extrahiert. Aus dem Extrakt kristallisierte die gewünschte Substanz, die noch mehrfach aus Methylenchlorid mit Aktivkohle umkristallisiert und über KOH getrocknet wurde. Ausb. 0.6 g (36% d. Th.). Leicht rötlich gefärbte Nadeln, die sich innerhalb weniger Tage unter Rotfärbung zu zersetzen beginnen. Schmp. 130–132° (ab 110° starke Rotfärbung). Die Verbindung ist leicht in Äthanol und Aceton, mäßig in Wasser, Benzol und Chloroform, schlecht in Petroläther löslich.

$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{Se}$  (162.1) Ber. C 22.23 H 3.15 N 25.90

Gef. C 23.05 H 3.48 N 25.89 Mol.-Gew. (kryoskop. in Dioxan) 168

<sup>3)</sup> Diese Struktur wird in Analogie zu der der Nitrosamino-thiodiazole (J. GOERDELER und K. DESELAERS, Chem. Ber. 91, 1025 [1958]) angenommen.

<sup>4)</sup> Die Zersetzungspunkte wurden, falls nicht anders angegeben, auf der Kofler-Heizbank 3 Sek. nach dem Aufstreuen bestimmt.

*Hydrochlorid*: 0.32 g (0.002 Mol) *Ia* wurden in 30 ccm Äther gelöst. Unter starker Kühlung mit Eis/Kochsalz wurde gut getrockneter *Chlorwasserstoff* eingeleitet, bis sich beim weiteren Einleiten keine Trübung mehr zeigte (Überschuß an HCl vermeiden!). Es fiel ein schwach rötlich gefärbter Niederschlag aus, der zur Reinigung in absol. Äthanol gelöst und unter starker Kühlung (Methanol/CO<sub>2</sub>) auskristallisiert wurde. Fast farblose, kristalline Substanz; Schmp. ab 70° unter starker Rotfärbung.

C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Se·HCl (198.5) Ber. N 21.15 Gef. N 22.22

*Pikrat*: 0.32 g (0.002 Mol) *Ia* wurden in 10 ccm absol. Äthanol gelöst und mit 10 ccm einer gesättigten äthanol. *Pikrinsäure*-Lösung versetzt. In der Kälte erfolgte unter Zusatz von einigen Tropfen Äther die Ausscheidung des Pikrats, das aus Wasser umkristallisiert wurde. Gelbe, ganz leicht rötlich gefärbte Nadeln, Schmp. 92° (Zers.).

C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Se·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (391.2) Ber. N 21.48 Gef. N 22.24

*5-Acetamino-3-methyl-1.2.4-selenadiazol*: 0.16 g (0.001 Mol) *Ia* wurden in 10 ccm Pyridin mit 0.1 g (0.001 Mol) *Acetanhydrid* vorsichtig auf dem Wasserbad bis etwa 50° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden 10 ccm Wasser zugesetzt und erneut erwärmt. Im Kühlschrank fielen nach etwa 24 Stdn. leicht rötlich gefärbte Kristalle aus, die aus Aceton umkristallisiert wurden. Ausb. 0.07 g (35% d. Th.). Fast farblose Kristalle, Schmp. 102° (Zers., Kofler-Heizbank).

C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>OSe (204.1) Ber. N 20.65 Gef. N 20.26

*5-Amino-3-phenyl-1.2.4-selenadiazol (Ib)*

a) aus *N-Brom-benzamidin* und *Kaliumselenocyanat*: 1.45 g (0.01 Mol) *Kaliumselenocyanat* wurden in 18 ccm absol. Äthanol gelöst und unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser im Verlauf von ca. 15 Min. mit einer Lösung von 2.0 g (0.01 Mol) *N-Brom-benzamidin* in 20 ccm absol. Äthanol versetzt. Es entstand eine leicht gelblich gefärbte Lösung mit einem weißen Niederschlag (KBr); sie blieb 24 Stdn. im Kühlschrank. Dann wurden 100 ccm Wasser zugesetzt, wobei sich der weiße Niederschlag auflöste und ein neuer, flockiger Niederschlag allmählich ausfiel. Nach 24stdg. Stehenlassen im Kühlschrank wurde dieser abfiltriert und aus 50 ccm Chloroform umkristallisiert. Ausb. 1.1 g (49% d. Th.), schwach gelbstichige Nadeln. Schmp. 168–170° (Zers., Heizmikroskop).

b) ohne *Zwischenisolierung des N-Brom-benzamidins*: Zu einer Lösung von 1.56 g (0.01 Mol) *Benzamidin-hydrochlorid* in 20 ccm absol. Äthanol wurden unter guter Kühlung (Eis/Kochsalz) gleichzeitig 1.6 g (0.57 ccm = 0.02 Mol) *Brom* und eine Lösung von 15 ccm Natriumäthylat (enthaltend 0.46 g Na = 0.02 Mol) wie bei *Ia* zugetropft. Dann gab man unter guter Kühlung eine Lösung von 1.44 g (0.01 Mol) *Kaliumselenocyanat* in 20 ccm absol. Äthanol tropfenweise zu, wobei sich das Gemisch allmählich gelb färbte. Das Reaktionsgefäß blieb noch etwa 2 Stdn. unter Rühren im Eisbad stehen und wurde dann 24 Stdn. in den Kühlschrank gestellt. Nach Einengen i. Vak. auf etwa 25 ccm fällte man mit 100 ccm Wasser. Der Niederschlag war leicht rötlich gefärbt. Nach 24stdg. Stehenlassen im Kühlschrank wurde er abfiltriert, über KOH getrocknet und aus 50 ccm Chloroform umkristallisiert. Ausb. 1.2 g (54% d. Th.). Die Verbindung ist leicht löslich in Methanol, Aceton und Äther, mäßig in Dioxan, Chloroform, schwer in Wasser, Benzol, Petroläther.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>Se (224.1) Ber. C 42.60 H 3.14 N 18.75

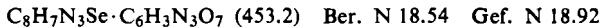
Gef. C 42.63 H 3.16 N 18.76 Mol.-Gew. (kryoskop. in Dioxan) 228

*Hydrochlorid*: In eine Lösung von 0.45 g (0.002 Mol) *Ib* in 15 ccm absol. Äther wurde unter starker Kühlung (Eis/Kochsalz) gut getrockneter *Chlorwasserstoff* bis zur Sättigung eingeleitet. Es fiel ein Niederschlag aus, der abfiltriert und über Calciumchlorid getrocknet

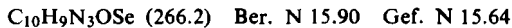
wurde. Farblose kristalline Substanz, die sich nach mehreren Wochen im geschlossenen Gefäß rot zu färben beginnt. Die Verbindung zersetzt sich ab 95° unter Rotfärbung.



*Pikrat*: 0.45 g (0.002 Mol) *Ib* wurden in 10 ccm absol. Äthanol gelöst und mit 10 ccm einer gesättigten, alkohol. *Pikrinsäure*-Lösung versetzt. Nach Zusatz einiger Tropfen Äther erfolgte in der Kälte Ausscheidung feiner gelber Kristalle, die aus heißem Wasser umkristallisiert wurden. Gelbe Nadeln, Schmp. 198° (Zers.).



*5-Acetamino-3-phenyl-1.2.4-selenadiazol*: 0.45 g (0.002 Mol) *Ib* wurden mit 10 ccm *Acetanhydrid*  $\frac{1}{2}$  Stde. auf siedendem Wasserbad erhitzt, dann mit Wasser gefällt. Farblose Kristalle (aus Aceton), Schmp. 235—238° (Zers., Heizmikroskop).



*5-Nitrosamino-3-phenyl-1.2.4-selenadiazol*: 2.2 g (0.01 Mol) *Ib* wurden in 85-proz. Ameisensäure unter Kühlung gelöst. Nach Zugabe einer Lösung von 0.8 g (0.01 Mol) *Natriumnitrit* in 5 ccm Wasser fiel ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert und getrocknet wurde. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mit Methanol aufgenommen und mit Wasser ausgefällt. Ausb. 0.7 g (32% d. Th.). Die gelbe Verbindung verpufft auf der Heizbank bei Temperaturen oberhalb von 100° unter Entwicklung von braunen Dämpfen.

