EHRENFRIED BULKA, WERNER DIETZ¹⁾, HANS-GEORG PATZWALDT²⁾ und HANS BEYER

Über Selenazole, V3)

Darstellung von 1-[Selenazolyl-(2)]-3-alkyl-pyrazolonen-(5) und deren Azomethinfarbstoffen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 12. Februar 1963)

Die Kondensation von Selenazolyl-(2)-hydrazinen oder Aceton-[selenazolyl-(2)-hydrazonen] mit β-Ketosäureestern führt zu 1-[Selenazolyl-(2)]-3-alkyl-pyrazolonen-(5). Diese lassen sich andererseits auch aus β-Ketosäureester-selenosemicarbazonen über die 1-Selenocarbamoyl-3-alkyl-pyrazolone-(5) durch Umsetzung mit α-Halogenketoverbindungen synthetisieren. Bei der Kondensation der Pyrazolone mit p-Nitroso-dialkylanilinen bilden sich die entsprechenden Azomethinfarbstoffe, deren Absorptionsmaxima bestimmt wurden.

Die von uns im Rahmen der Untersuchungen über Selenazole aufgefundene Stoffklasse der Selenazolyl-(2)-hydrazine⁴⁾ bot die Möglichkeit, sie zur Darstellung von 1-[Selenazolyl-(2)]-3-alkyl-pyrazolonen-(5) heranzuziehen. In 1-Stellung substituierte Pyrazolone-(5) haben nicht nur pharmakologische Bedeutung, sondern lassen sich auch als Purpurkuppler bei der chromogenen Entwicklung verwenden. Gleichzeitig konnte mit dieser Reaktion ein weiterer Beweis für die Hydrazin-Struktur dieser Selenazol-Verbindungen erbracht werden.

Ausgehend vom 4-Phenyl,- 4.5-Diphenyl-, 4-Phenyl-5-carbäthoxy-, 4-Methyl-5-carbäthoxy-, 4-[p-Brom-phenyl]-, 4-[p-Tolyl]-, 4-[p-Methoxy-phenyl]-, 4.5-Dimethyl-und 5-Methyl-selenazolyl-(2)-hydrazin, gelang es, durch Kondensation mit Acetessigester in Eisessig nach Knorr das 1-[4-Phenyl-selenazolyl-(2)]-3-methyl-pyrazolon-(5) (Ia) sowie die im Selenazolring entsprechend substituierten Derivate Ib, c, d, e, f, g, h und i zu synthetisieren (Verfahren A, Tab. 1). Hierbei ist es nicht unbedingt notwendig, die freien Hydrazine einzusetzen, sondern man kann z. Tl. direkt die Aceton-[selenazolyl-(2)-hydrazone] mit Acetessigester kondensieren, wie sich am Beispiel des Aceton-[4-(p-tolyl)- und -[4-(p-methoxy-phenyl)-selenazolyl-(2)-hydrazons] zeigen ließ.

Das 4-Phenyl-, 4.5-Diphenyl- und 4-Methyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)-hydrazin wurden darüber hinaus auch mit Stearoylessigsäure-methylester umgesetzt und so die in 3-Stellung mit dem Heptadecyl-Rest substituierten Pyrazolone IIa, b und d erhalten (vgl. Tab. 1).

Für die Darstellung der 1-[Selenazolyl-(2)]-3-alkyl-pyrazolone-(5) konnte noch ein zweites Verfahren ausgearbeitet und erfolgreich angewendet werden, bei dem im Gegen-

¹⁾ Vgl. W. Dietz, Diplomarb. Univ. Greifswald 1959.

²⁾ Teil der Dissertat. H.-G. PATZWALDT, Univ. Greifswald 1959.

³⁾ IV. Mitteil.: E. BULKA, G. RODEKIRCH und H. BEYER, Chem. Ber. 95, 658 [1962].

⁴⁾ E. Bulka, H.-G. Patzwaldt, F.-K. Peper und H. Beyer, Chem. Ber. 94, 1127 [1961].

satz zur Knorrschen Synthese primär der Pyrazolonring geschlossen wird. Man geht hierbei von β -Ketosäureester-selenosemicarbazonen aus und cyclisiert sie zunächst zu den entsprechenden 1-Selenocarbamoyl-3-alkyl-pyrazolonen-(5).

Tab. 1. 1-[Selenazolyl-(2)]-3-alkyl-pyrazolone-(5)

Zur Gewinnung von Selenosemicarbazonen ist es nicht immer erforderlich, vom Selenosemicarbazid, das aus Aceton-selenosemicarbazon durch Hydrazinolyse erhalten wird, auszugehen. Vielfach kann man eine Reaktionsstufe einsparen und sie direkt durch Umhydrazonisierung des Aceton-selenosemicarbazons darstellen⁵⁾. Relativ leicht gelingt der Austausch mit Aldehyden, während Ketone dieser Reaktion schwieriger oder gar nicht zugänglich sind. Eigene Versuche ergaben, daß bei der Einwirkung von Acetessigester auf Aceton-selenosemicarbazon in essigsaurer Lösung mit guter Ausbeute das Acetessigester-selenosemicarbazon (IIIa) resultiert.

Wie ein Vergleich zeigt, ist IIIa in der Reihe der Carbazone des Acetessigesters die stabilste Verbindung. Während das Acetessigester-semicarbazon beim Erhitzen in Wasser unter Abspaltung von Äthanol, Ammoniak und Kohlendioxyd das 3-Methylpyrazolon-(5)6) und das Acetessigester-thiosemicarbazon unter diesen Bedingungen

⁵⁾ R. Huls und M. Renson, Bull. Soc. chim. belges 65, 684 [1956].

⁶⁾ J. Thiele und O. Stange, Liebigs Ann. Chem. 283, 29 [1894].

ebenfalls ein Pyrazolon-Derivat bildet⁷⁾, läßt sich das Acetessigester-selenosemicarbazon (IIIa) aus siedendem Wasser ohne Veränderung umkristallisieren.

Die Umhydrazonisierung des Aceton-selenosemicarbazons mit Stearoylessigsäuremethylester führte zu keinem einheitlichen Produkt. Das Stearoylessigsäure-methylester-selenosemicarbazon (IIIb) wurde daher aus Selenosemicarbazid und dem Ester dargestellt. IIIb zersetzt sich bei längerem Aufbewahren unter Rotfärbung. Ferner bewirkt der Heptadecyl-Rest in IIIb neben einer verminderten Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln ein deutliches Absinken der Kristallisationstendenz.

Die beiden Selenosemicarbazone IIIa und b lassen sich in alkalischem Medium in Anlehnung an die von J. Thiele und O. Stange⁶⁾ angegebene Methode mit guten Ausbeuten zum 1-Selenocarbamoyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (IVa) und dem entsprechenden Heptadecyl-Derivat IVb cyclisieren.

IVa ist gegen hydrolytische Einflüsse sehr stabil, und auch IVb neigt in reinem Zustand im Gegensatz zum Stearoylessigester-selenosemicarbazon (IIIb) nicht zur Zersetzung. Der Austausch der Methyl- gegen die Heptadecyl-Gruppe macht sich bei den Pyrazolonen IVa und b durch ein starkes Absinken des Schmelzpunktes — von 219° bei IVa auf 146—149° bei IVb — und eine paraffinartige Beschaffenheit von IVb bemerkbar. IVa und b geben mit Eisen(III)-chlorid eine für Pyrazolone typische Farbreaktion.

In der Folge wurden die beiden 1-Selenocarbamoyl-3-alkyl-pyrazolone-(5) IV a und b bei der Kondensation mit α-Halogencarbonylverbindungen im Sinne einer Hantzschschen Synthese als Selenocarbonamid-Komponenten eingesetzt und damit erst in zweiter Reaktionsstufe der Selenazolring geschlossen. T. Ekstrand⁸⁾ hatte diese Reaktion in der Thiazolreihe untersucht und dabei festgestellt, daß die Kondensation von 1-Thiocarbamoyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit α-Halogenketonen nicht allgemein durchführbar ist, da in einigen Fällen die Thiocarbamoyl-Gruppe abgespalten wird und z. B. bei der Umsetzung mit Desylchlorid oder ω-Chlor-acetophenon die entsprechenden Rhodanketone entstehen. Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen zeigte sich, daß aus ω-Chlor-acetophenon, Desylchlorid, α-Chlor-benzoyl- und α-Chloracetessigester bei der Kondensation mit IVa in absol. Äthanol das 1-[4-Phenylselenazolyl-(2)]-3-methyl-pyrazolon-(5) (Ia) sowie die Pyrazolone Ib, c und d entstehen (Verfahren B, Tab. 1), die sich als identisch mit den nach Verfahren A erhaltenen Verbindungen erweisen. Analog läßt sich IV b mit den angeführten α-Halogencarbonylverbindungen zu den Pyrazolon-Derivaten IIa, b, c und d umsetzen.

Die Verbindungen Id, h und i sowie IId geben in äthanolischer Lösung eine für Pyrazolone charakteristische Eisen(III)-chlorid-Reaktion. Bei den im Selenazolring aromatisch substituierten Derivaten Ia, b, c, e, f, g und IIa, b sowie c tritt die Farbreaktion erst in acetonischer Lösung auf. Ein genereller Unterschied besteht weiterhin zwischen den 3-methyl-substituierten (Ia-i) und den 3-heptadecyl-substituierten Pyrazolonen-(5) (IIa-d). Letztere sind wesentlich schwerer kristallin zu erhalten, haben paraffinartige Beschaffenheit und schmelzen durchschnittlich 110° tiefer als Ia-d. Außerdem erweichen die Verbindungen IIa-d bereits etwa 40° unterhalb der

⁷⁾ S. C. DE, J. Indian chem. Soc. 3, 30 [1926].

⁸⁾ Acta chem. scand. 2, 294 [1948].

eigentlichen Schmelztemperatur, so daß eine genaue Ermittlung der Schmelzpunkte sehr erschwert ist.

$$\begin{array}{c} H_2N \\ C-NH-N=C \\ CH_3 \\ -CH_3-CO-CH_3 \\ +OC-CH_2-CO_2C_2H_4 \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ -CH_3-CO-CH_3 \\ +OC-CH_2-CO_2C_2H_4 \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} H_2N \\ -R''OH \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R'' \\ -R'$$

Durch Umsetzung der 1-[Selenazolyl-(2)]-3-methyl-pyrazolone-(5) Ia—i mit p-Nitroso-diäthyl- und -dimethylanilin wurden die in Tab. 2 aufgeführten 1-[Selenazolyl-(2)]-3-methyl-4-[p-dialkylamino-phenylimino]-5-oxo-pyrazoline Va—i und VIa—g erhalten. Bei der chromogenen Entwicklung bilden sich derartige Azomethine aus dem Entwickleroxydationsprodukt und dem Pyrazolon-(5)-Derivat⁹⁾.

Die entsprechenden in 3-Stellung mit dem Heptadecyl-Rest substituierten Pyrazolone-(5) IIa—d geben in Lösung zwar auch eine positive Farbreaktion mit p-Nitrosodialkylanilinen, jedoch gelang es bisher nicht, die Farbstoffe in Substanz zu isolieren.

Die Azomethine sind in Lösung purpur bis violett gefärbt. Im auffallenden Licht besitzen die gut kristallisierenden Farbstoffe teilweise einen starken grünen oder bläulichen Oberflächenglanz, der die Eigenfarbe vollkommen überdeckt.

In ihrem Verhalten gegenüber Säuren unterscheiden sich die Azomethine der Pyrazolone-(5) von denen der Selenazolyl-(2)-hydrazone ¹⁰⁾. Versetzt man die acetonischen Lösungen der Pyrazolonfarbstoffe mit verdünnten Mineralsäuren, so tritt ein Farbumschlag nach Blau auf, und nach kurzer Zeit werden die Lösungen farblos. Bei Zugabe von konzentrierten Säuren entfärben sich die Lösungen sofort. Laugen rufen dagegen einen langsamen Farbwechsel nach Gelb hervor. Diese Farbwechsel sind nicht reversibel und lassen sich nur durch eine hydrolytische Spaltung der Azomethine erklären, wie sie allgemein von Schiffschen Basen her bekannt ist ¹¹⁾. Von K. Meyer und A. Bettesch ist auf eine derartige Hydrolyse bei Agfacolor-Bildfarbstoffen hingewiesen worden ¹²⁾.

In der Tab. 2 sind die Werte für die Absorptionsmaxima der dargestellten Azomethinfarbstoffe zusammengestellt. Die Kurven im sichtbaren Gebiet wurden in

⁹⁾ G. I. Arbusow, J. angew. Chem. [russ.] 23, 886 [1950].

¹⁰⁾ E. Bulka, H.-G. Patzwaldt, F.-K. Peper und H. Beyer, Chem. Ber. 94, 2759 [1961].

¹¹⁾ F. Sachs und H. Barschall, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 1437 [1902].

¹²⁾ Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 45, 226 [1950].

(0.7)5.0

(1.0)6.5

(1.0)4.6

(436)547

(435) 537

(437) 527

C2H5 C2H5 C2H5 C2H5

(435)541

(436) 534 (436) 539

(436) 526

 $C_6H_4-OCH_3(p)$

CH3

٧'n

C₆H₄—CH₃(p)

(437) 521 (436) 523 (437) 524 (437) 524 (437) 529 (437) 527

(0.9) 5.0

(0.8) 4.6 (0.7) 5.4

(437) 541 (435) 550

(435) 534 (435) 538 (435) 545 (435) 547

СН3 СН3 СН3

 CH_3

C₆H₅ C₆H₅ C₆H₅

VIa VIb

<u>.</u>

(437) 541

(0.8) 5.1 (0.8) 4.2

(1.2)5.6

(0.7) 4.9 (0.9) 5.0

(1.1)4.7

(435) 549

(1.1)4.5

(436) 543 (436) 536

(435) 536 (435) 532

(436) 524

CH₃

CO₂C₂H₅ CO₂C₂H₅ (1.1)4.4

(1.0)4.7

(435) 537

(436) 531

(436) 522

436) 522

(0.8) 5.3 (1.0) 4.7

(0.9) 5.6 (0.8) 4.1

(1.0)4.3

(0.9) 3.6 (0.9) 4.2

(0.7)4.6

(1.0) 6.1

(1.2)4.6

(436) 541 (436) 543 (437) 539

Äthanol (0.7)5.9(0.8)6.4(0.8) 6.0 (0.7)5.8(0.8) 5.7 E.10-4*) Aceton (0.9)5.6(0.8)6.1(0.7)5.7(0.8) 5.9 (0.8)4.6(1.0) 5.1 (1.0) 5.1 Benzol (1.0)4.7(1.1)6.7Va-i; VI a-g und Absorptionsmaxima (436) 546 (436)547(436) 549 (436) 554 Äthanol λ_{max} mμ^{*)} Aceton (436) 540 (436) 543 (435)551(436) 552 (436) 542 N-C6H4-N(R")2 (436) 534 (436) 530 436) 527 (437)531(436)537Benzol C_2H_5 C_2H_5 C_2H_5 C_2H_5 Ψ, Tab. 2. Azomethinfarbstoffe CO₂C₂H₅ CO2C2H5 ì C_6H_5 $C_6H_4-\mathbf{Br}(p)$ 2 C_6H_5 C_6H_5 CH_3

ż

*) Die Werte in Klammern geben die Lage und Extinktion des Vormaximums an.

C6H4-OCH3(p)

C₆H₄--CH₃(p)

 $C_6H_4-Br(p)$

VId

Benzol, Aceton und Äthanol gemessen. Wie alle bisher bekannten Pyrazolon-Azomethine weisen auch die hier beschriebenen Verbindungen zwei Absorptionsbereiche unterschiedlicher Extinktion auf. Das Hauptmaximum der Lichtabsorption ist von der Polarität des Lösungsmittels abhängig und wird mit steigender Dielektrizitätskonstante bathochrom verschoben. Diese positive Solvatochromie läßt auf den vorwiegend unpolaren Charakter der Farbstoffe schließen. Die Lage des Vormaximums ist dagegen praktisch konstant, liegt allerdings beim Vergleich mit anderen Verbindungen dieses Typs bei den 1-[Selenazolyl-(2)]-pyrazolon-Azomethinen relativ kurzwellig. Diese Tatsachen stehen in guter Übereinstimmung mit den Angaben von G. H. Brown und Mitarbb. 13) über die Farbe und Konstitution von Pyrazolon-Azomethinen.

Prinzipiell absorbieren die Diäthylamino-Derivate Va—g etwas langwelliger als die entsprechenden Dimethylamino-Verbindungen VIa—g und besitzen höhere Extinktionen. Weiterhin ist, wie zu erwarten, der Einfluß der Substituenten am Selenazolring auf die Lage der Absorptionsmaxima sehr gering. Lediglich die Anwesenheit einer Carbäthoxygruppe in 5-Stellung des Selenazolrings (Vc und d bzw. VIc und d) macht sich durch eine um ca. 10 mµ starke bathochrome Verschiebung der Absorption gegenüber der unsubstituierten Verbindung (Va bzw. VIa) bemerkbar. Andererseits ist bei Substitution der 4- und (oder) 5-Stellung mit Methylgruppen (Vh und i) eine leichte hypsochrome Verschiebung gegenüber dem 4-Phenyl-Derivat (Va) zu beobachten.

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 Dank sagen. Gleichfalls danken wir unserer techn. Assistentin, Fräulein JOHANNA SCHMIDT, für ihre geschickte experimentelle Hilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-[4-Phenyl-selenazolyl-(2)]-3-methyl-pyrazolon-(5) (Ia): a) 2.4 g (0.01 Mol) 4-Phenyl-selenazolyl-(2)-hydrazin und 1.3 g (0.01 Mol) Acetessigester werden in 15 ccm Eisessig 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten erstarrt die Reaktionslösung zu einem Brei farbloser Kristalle, die mit wenig Äthanol gewaschen werden. Ausb. 2.3 g (76% d. Th.). Farblose Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 212° (Zers.).

C₁₃H₁₁N₃OSe (304.2) Ber. C 51.32 H 3.65 N 13.81 Gef. C 51.55 H 3.68 N 13.90

b) Zu einer Suspension von 2.0 g (0.01 Mol) IVa in 20 ccm absol. Äthanol werden eine Lösung von 1.6 g (0.01 Mol) ω -Chlor-acetophenon in 10 ccm absol. Äthanol und 0.8 g (0.01 Mol) wasserfreies Natriumacetat gegeben und 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Aus der heiß filtrierten Lösung scheidet sich beim Abkühlen ein krist. Produkt ab. Ausb. 1.0 g (33 % d. Th.). Farblose Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 211° (Zers.).

Der Misch-Schmp. mit dem nach a) erhaltenen Produkt zeigt keine Depression. Ia gibt in Aceton eine rotbraune Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

1-[4.5-Diphenyl-selenazolyl-(2)]-3-methyl-pyrazolon-(5) (Ib): a) Aus 3.1 g (0.01 Mol) 4.5-Diphenyl-selenazolyl-(2)-hydrazin und 1.3 g (0.01 Mol) Acetessigester in 20 ccm Eisessig

¹³⁾ G. H. Brown, B. Graham, P. W. VITTUM und A. Weissberger, J. Amer. chem. Soc. 73, 919 [1951].

wie bei Ia unter a) beschrieben. Ausb. 3.2 g (84 % d. Th.). Fast farblose Nadeln (aus Toluol) vom Schmp. 180-181° (Zers.).

b) Aus 2.0 g (0.01 Mol) *IVa* und 2.3 g (0.01 Mol) *Desylchlorid* in 12 ccm heißem absol. Äthanol wie bei Ia unter b) beschrieben. Ausb. 1.2 g (32% d. Th.). Fast farblose Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 181° (Zers.).

Der Misch-Schmp. mit dem nach a) hergestellten Produkt zeigt keine Depression. *Ib* gibt in Aceton eine braune Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

1-[4-Phenyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)]-3-methyl-pyrazolon-(5) (Ic): a) Aus 1.2 g (0.004 Mol) 4-Phenyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)-hydrazin und 0.6 g (0.004 Mol) Acetessigester in 3 ccm Eisessig wie bei Ia unter a) beschrieben. Ausb. 0.6 g (41 % d. Th.). Farblose Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 220° (Zers.).

b) Aus 2.0 g (0.01 Mol) IVa und 2.3 g (0.01 Mol) a-Chlor-benzoylessigester in 8 ccm absol. Äthanol wie bei Ia unter b) beschrieben. Ausb. 1.2 g (32% d. Th.). Farblose Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 221° (Zers.).

Der Misch-Schmp. mit der nach a) dargestellten Verbindung zeigt keine Depression. *Ic* gibt in Aceton eine braune Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

1-[4-Methyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)]-3-methyl-pyrazolon-(5) (Id): a) Aus 2.5 g (0.01 Mol) 4-Methyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)-hydrazin und 1.3 g (0.01 Mol) Acetessigester wie bei Ia unter a) beschrieben. Ausb. 1.6 g (50% d. Th.). Farblose Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 208-209° (Zers.).

b) Aus 2.0 g (0.01 Mol) IVa und 1.6 g (0.01 Mol) a-Chlor-acetessigester in 15 ccm absol. Äthanol wie bei Ia unter b) beschrieben. Ausb. 1.1 g (35% d. Th.). Farblose Nadeln (aus Äthanol oder Aceton) vom Schmp. 209° (Zers.).

Der Misch-Schmp, mit dem nach a) erhaltenen Produkt zeigt keine Depression. *Id* gibt in Äthanol eine blaugrüne, in Aceton eine violette Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

1-[4-(p-Brom-phenyl)-selenazolyl-(2)]-3-methyl-pyrazolon-(5) (Ie): 6.3 g (0.02 Mol) 4-[p-Brom-phenyl]-selenazolyl-(2)-hydrazin werden mit 2.6 g (0.02 Mol) Acetessigester in 8 ccm Eisessig 10 Min. zum Sieden erhitzt. Bereits nach 5 Min. beginnt sich ein hellgelber Niederschlag abzuscheiden. Ausb. 5.4 g (73 % d. Th.). Blaßgelbe Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 226°.

C13H10BrN3OSe (383.1) Ber. N 10.97 Gef. N 11.01

Ie gibt in Aceton eine dunkelrote Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

1-[4-(p-Tolyl)-selenazolyl-(2)]-3-methyl-pyrazolon-(5) (If): a) Aus 5.0 g (0.02 Mol) 4-[p-Tolyl]-selenazolyl-(2)-hydrazin und 3.0 g (0.02 Mol + geringer Überschuß) Acetessigester wie bei Ie beschrieben. Nach 15 Min. wird abgekühlt, beim Anreiben scheidet sich ein krist. Niederschlag ab. Ausb. 5.5 g (86% d. Th.). Feine, blaßgelbe Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 210°. $C_{14}H_{13}N_{3}OSe$ (318.2) Ber. N 13.21 Gef. N 12.87

b) 5.8 g (0.02 Mol) Aceton-[4-(p-tolyl)-selenazolyl-(2)-hydrazon] werden mit 3.0 g (0.02 Mol + geringer Überschuß) Acetessigester in 7 ccm Eisessig 25 Min. im offenen Kolben gelinde zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich ein Niederschlag ab. Ausb. 6.0 g (94% d. Th.). Feine, blaßgelbe Nadeln (aus n-Propanol) vom Schmp. 208°.

Der Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Verbindung zeigt keine Depression. If gibt in Aceton eine dunkelbraune Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

1-[4-(p-Methoxy-phenyl)-selenazolyl-(2)]-3-methyl-pyrazolon-(5) (Ig): a) 1.6 g (0.006 Mol) 4-[p-Methoxy-phenyl]-selenazolyl-(2)-hydrazin werden mit 0.8 g (0.006 Mol) Acetessigester in 2 ccm Eisessig 45 Min. unter Rückfluß erhitzt und heiß filtriert. Beim Abkühlen und Anreiben erstarrt das Reaktionsgemisch allmählich zu einem Brei gelber Kristalle. Dieser wird mit wenig Methanol aufgenommen und abgesaugt. Ausb. 1.5 g (75% d.Th.). Feine, schwach rosa gefärbte Nadeln (aus Benzol) vom Schmp. 203°.

b) Aus 3.1 g (0.01 Mol) Aceton-[4-(p-methoxy-phenyl)-selenazolyl-(2)-hydrazon] und 1.3 g (0.01 Mol) Acetessigester in 4 ccm Eisessig wie bei If unter b) beschrieben. Ausb. 2.7 g (81 % d. Th.). Feine, rötliche Nadeln (aus n-Propanol) vom Schmp. 206°.

Der Misch-Schmp, mit der nach a) dargestellten Verbindung zeigt keine Depression. Ig gibt in Aceton eine braunrote Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

1-[4.5-Dimethyl-selenazolyl-(2)]-3-methyl-pyrazolon-(5) (Ih): 1.9 g (0.01 Mol) 4.5-Dimethyl-selenazolyl-(2)-hydrazin und 1.3 g (0.01 Mol) Acetessigester werden in 15 ccm Eisessig 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird heiß filtriert und nach dem Erkalten mit der 3-4fachen Menge Wasser versetzt, wobei eine amorphe, orangefarbene Verbindung ausfällt. Ausb. 1.6 g (62% d. Th.). Farblose Blättchen (aus Methanol mit A-Kohle) vom Schmp. 206-208° (Zers.).

Ih gibt in Äthanol eine grüne, in Aceton eine violette Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

1-[5-Methyl-selenazolyl-(2)]-3-methyl-pyrazolon-(5) (Ii): Aus 1.8 g (0.01 Mol) 5-Methyl-selenazolyl-(2)-hydrazin und 1.3 g (0.01 Mol) Acetessigester wie bei Ih beschrieben. Ausb. 1.4 g (58 % d. Th.). Farblose, unregelmäßige Kristalle (aus Methanol mit A-Kohle), die sich ab 180° verfärben und bei 201° vollständig zersetzen.

Ii gibt in Äthanol eine indigoblaue, in Aceton eine violette Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

1-[4-Phenyl-selenazolyl-(2)]-3-heptadecyl-pyrazolon-(5) (IIa): a) 1.2 g (0.005 Mol) 4-Phenyl-selenazolyl-(2)-hydrazin werden in 15 ccm Eisessig gelöst und nach Zugabe von 1.7 g (0.005 Mol) Stearoylessigsäure-methylester 30 Min. zum Sieden erhitzt. Die erkaltete und filtrierte Lösung versetzt man mit dem gleichen Volumen Äthanol und dekantiert von dem sich zunächst in geringer Menge abscheidenden braunen Öl. Nach ca. 24 Stdn. wird der ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt. Ausb. 1.1 g (42% d. Th.). Farblose, kleine, unregelmäßige Kristalle (aus Methanol) vom Schmp. 90-91°.

b) 4.3 g (0.01 MoI) IVb und 1.5 g (0.01 MoI) ω -Chlor-acetophenon werden in 60 ccm absol. Äthanol 45 Min. zum Sieden erhitzt. Danach wird bis auf 10 ccm eingeengt, filtriert und auf 0° abgekühlt. Zur vollständigen Abscheidung des Reaktionsproduktes wird die Lösung unter Rühren mit ca. 30 ccm kaltem Methanol versetzt. Ausb. 1.8 g (34 % d. Th.). Feine, farblose Nadeln (aus Methanol) vom Schmp. 90–91°.

Der Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Verbindung zeigt keine Depression. IIa gibt in Aceton eine braune Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

1-[4.5-Diphenyl-selenazolyl-(2)]-3-heptadecyl-pyrazolon-(5) (IIb): a) Aus 1.6 g (0.005 Mol) 4.5-Diphenyl-selenazolyl-(2)-hydrazin und 1.7 g (0.005 Mol) Stearoylessigsäure-methylester in 20 ccm Eisessig wie bei II a unter a) beschrieben. Nach 2 Tagen wird von dem ausgeschiedenen schwach rosa gefärbten Niederschlag abgesaugt. Ausb. 1.7 g (56% d. Th.). Farblose Blättchen (aus Petroläther) vom Schmp. 73°.

b) Aus 4.3 g (0.01 Mol) IVb und 2.3 g (0.01 Mol) Desylchlorid wie bei II a unter b) beschrieben. Ausb. 1.4 g (23% d. Th.). Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit Methanol erwärmt und die methanolische Lösung vorsichtig von dem braunen Öl abdekantiert. Die Extraktion des Öls mit heißem Methanol wird fortgesetzt, bis nur noch ein geringer Rückstand vorhanden ist. Aus den vereinigten methanolischen Lösungen kristallisieren in der Kälte feine Nadeln vom Schmp. $71-73^{\circ}$.

Der Misch-Schmp. mit der nach a) dargestellten Verbindung zeigt keine Depression. IIb gibt in Aceton eine rotbraune Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

1-[4-Phenyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)]-3-heptadecyl-pyrazolon-(5)(IIc): 4.3 g (0.01 Mol) IVb werden mit 2.3 g (0.01 Mol) α-Chlor-benzoylessigester in 60 ccm absol. Äthanol 45 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die gelbe Lösung wird anschließend i. Vak. auf ca. 10 ccm eingeengt und filtriert. Nach mehrtägigem Stehenlassen in der Kälte scheidet sich ein bräunlicher Niederschlag ab. Ausb. 0.5 g (8 % d. Th.). Blaßgelbes, amorphes Produkt (aus wenig Methanol) vom Schmp. 118–119°.

IIc gibt in Aceton eine braune Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

1-[4-Methyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)]-3-heptadecyl-pyrazolon-(5) (IId): a) Aus 1.3 g (0.005 Mol) 4-Methyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)-hydrazin und 1.7 g (0.005 Mol) Stearoylessigsäure-methylester wie bei II a unter a) beschrieben. Ausb. 1.2 g (44% d. Th.). Farblose, feine Nadeln (aus Methanol) vom Schmp. 94-95°.

b) Aus 4.3 g (0.01 Mol) IVb und 1.6 g (0.01 Mol) α -Chlor-acetessigester wie bei II c beschrieben. Ausb. 0.5 g (9% d. Th.). Kleine, farblose Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 94-95°.

Der Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Verbindung zeigt keine Depression. IIId gibt in Äthanol eine grüne, in Aceton eine rotbraune Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

Acetessigsäure-äthylester-selenosemicarbazon (IIIa): Eine Lösung von 17.8 g (0.1 Mol) Aceton-selenosemicarbazon in 120 ccm Wasser wird tropfenweise mit 13.0 g (0.1 Mol) frisch dest. Acetessigsäure-äthylester und anschließend mit ca. 10 Tropfen Eisessig versetzt. Nach kurzem Erhitzen zum Sieden wird vom ausgeschiedenen Selen abfiltriert. Beim Abkühlen des Filtrats scheidet sich eine ölige Substanz ab, die beim Anreiben fest wird. Ausb. 20.2 g (81 % d. Th.). Fast farblose Nadeln (aus Wasser oder Benzol) vom Schmp. 104°.

Stearoylessigsäure-methylester-selenosemicarbazon (IIIb): 3.4 g (0.01 Mol) Stearoylessigsäure-methylester und 1.4 g (0.01 Mol) Selenosemicarbazid werden in 30 ccm Äthanol unter Zusatz von ca. 5 Tropfen Eisessig 10 Min. erhitzt. Aus der heiß filtrierten Reaktionslösung scheidet sich in der Kälte ein fast farbloses, amorphes Produkt ab. Ausb. 3.5 g (76% d. Th.). Farblose, amorphe Substanz (aus Äthanol) vom Schmp. 83°. Bei längerem Aufbewahren zersetzt sie sich unter Rotfärbung.

I-Selenocarbamoyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (IVa): 25.0 g (0.1 Mol) IIIa werden in 100 ccm konz. wäßr. Ammoniak auf 30-40° erwärmt. Nach 15 Min. wird die Lösung filtriert und nach Abkühlen auf Raumtemperatur unter Rühren mit verd. Essigsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Dabei fällt ein voluminöses, farbloses Produkt aus, das sich schnell rötlich färbt. Es wird sofort abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit neutral reagiert. Ausb. 15.5 g (76% d. Th.). Aus Dimethylformamid, das nicht bis zum Sieden erhitzt

werden darf, umkristallisiert, erhält man farblose Nadeln, die sich ab 175-180° dunkel färben und bei 219° vollständig zersetzen.

IVa gibt in Aceton eine braunviolette Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

1-Selenocarbamoyl-3-heptadecyl-pyrazolon-(5) (IVb): 4.6 g (0.01 Mol) IIIb werden in 80 ccm 25-proz. alkohol. Ammoniak unter Rühren auf 40° erwärmt. Nach 30 Min. wird die Lösung filtriert und wie bei IVa aufgearbeitet. Ausb. 3.2 g (74% d. Th.). Farblose, amorphe Substanz (aus Äthanol) vom Schmp. 146–149° (Zers.).

IVb gibt in Aceton eine braunviolette Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

1-[4-Phenyl-selenazolyl-(2)]-3-methyl-4-[p-diäthylamino-phenylimino]-5-oxo-pyrazolin (Va): 1.5 g (0.005 Mol) Ia und 0.9 g (0.005 Mol) p-Nitroso-diäthylanilin werden in 20 ccm n-Butanol 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Aus der erkalteten Lösung saugt man nach einigen Stdn. den ausgeschiedenen Farbstoff ab. Ausb. 1.6 g (69 % d. Th.). Schwarzviolette, glänzende Nadeln (aus Ligroin) vom Schmp. 181°.

1-[4.5-Diphenyl-selenazolyl-(2)]-3-methyl-4-[p-diāthylamino-phenylimino]-5-oxo-pyrazolin (Vb): Aus 1.9 g (0.005 Mol) Ib und 0.9 g (0.005 Mol) p-Nitroso-diāthylanilin in 30 ccm n-Butanol wie bei Va beschrieben. Ausb. 1.3 g (48 % d. Th.). Prismen mit grünem Oberflächenglanz (aus Benzol) vom Schmp. 243-245°.

1-[4-Phenyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)]-3-methyl-4-[p-diäthylamino-phenylimino]-5-oxo-pyrazolin (Vc): 3.8 g (0.01 Mol) Ic und 1.8 g (0.01 Mol) p-Nitroso-diäthylanilin werden in 100 ccm absol. Äthanol 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Aus der bis auf ca. 20 ccm eingeengten Reaktionslösung kristallisiert ein Niederschlag aus. Ausb. 1.9 g (35% d. Th.). Rhomben mit grünem Oberflächenglanz (aus n-Amylalkohol) vom Schmp. 201°.

1-[4-Methyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)]-3-methyl-4-[p-diäthylamino-phenylimino]-5-oxo-pyrazolin (Vd): 0.6 g (0.002 Mol) Id und 0.4 g (0.002 Mol) p-Nitroso-diäthylanilin werden in 15 ccm n-Butanol 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach 12 Stdn. hat sich aus der erkalteten Lösung ein krist. Niederschlag abgeschieden. Ausb. 0.4 g (43 % d. Th.). Feine, braunrote, glänzende Nadeln (aus n-Butanol) vom Schmp. 186°.

1-[4-(p-Brom-phenyl)- selenazolyl-(2)]-3-methyl-4-[p-diäthylamino-phenylimino]-5-oxo-pyrazolin (Ve): 1.9 g (0.005 Mol) Ie und 0.9 g (0.005 Mol) p-Nitroso-diäthylanilin werden in 30 ccm n-Propanol 20 Min. unter Rückfluß erhitzt. Beim Kühlen mit Eis scheidet sich aus der dunkelvioletten Lösung ein tieffarbiger Niederschlag ab. Ausb. 2.0 g (74% d. Th.). Stäbchen mit grüngoldenem Oberflächenglanz (aus Pyridin) vom Schmp. 193°.

1-[4-(p-Tolyl)-selenazolyl-(2)]-3-methyl-4-[p-diāthylamino-phenylimino]-5-oxo-pyrazolin (Vf): Aus 1.6 g (0.005 Mol) If und 0.9 g (0.005 Mol) p-Nitroso-diāthylanilin wie bei Ve beschrieben. Ausb. 1.7 g (71% d. Th.). Rotviolette, glänzende Spieße (aus wenig Pyridin) vom Schmp. 185°.

1-[4-(p-Methoxy-phenyl)-selenazolyl-(2)]-3-methyl-4-[p-diāthylamino-phenylimino]-5-oxo-pyrazolin (Vg): Aus 1.7 g (0.005 Mol) Ig und 0.9 g (0.005 Mol) p-Nitroso-diāthylanilin wie bei Ve beschrieben. Ausb. 2.0 g (80% d. Th.). Schwarzviolette, amorphe Substanz (aus heißem Pyridin mit Methanol gefällt) vom Schmp. 235°.

1-[4.5-Dimethyl-selenazolyl-(2)]-3-methyl-4-[p-diäthylamino-phenylimino]-5-oxo-pyrazolin (Vh): 1.3 g (0.005 Mol) Ih und 0.9 g (0.005 Mol) p-Nitroso-diäthylanilin werden in 25 ccm Methanol 30 Min. zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird heiß filtriert, und nach 24 Stdn. saugt man den ausgeschiedenen Niederschlag ab. Ausb. 0.6 g (29 % d. Th.). Rotbraune Blättchen (aus Methanol) vom Schmp. 155—156°.

1-[5-Methyl-selenazolyl-(2)]-3-methyl-4-[p-diäthylamino-phenylimino]-5-oxo-pyrazolin (Vi): 1.2 g (0.005 Mol) Ii und 0.9 g (0.005 Mol) p-Nitroso-diäthylanilin werden in 25 ccm Methanol 30 Min. unter Rückfluß erhitzt und anschließend heiß filtriert. Nach zwei Tagen saugt man den ausgeschiedenen Niederschlag ab. Ausb. 0.3 g (15 % d. Th.). Blauviolette, glänzende Blättchen (aus Methanol) vom Schmp. 158°.

1-[4-Phenyl-selenazolyl-(2)]-3-methyl-4-[p-dimethylamino-phenylimino]-5-oxo-pyrazolin (VIa): Eine heiße Lösung von 3.0 g (0.01 Mol) Ia in 10 ccm absol. Äthanol wird mit 1.5 g (0.01 Mol) p-Nitroso-dimethylanilin, in 5 ccm heißem absol. Äthanol gelöst, versetzt und 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten fällt ein tieffarbenes, amorphes Produkt aus. Ausb. 1.5 g (34% d. Th.). Violette Nadeln mit grünem Oberflächenglanz (aus Dioxan) vom Schmp. 214—215°. C₂₁H₁₉N₅OSe (436.4) Ber. N 16.05 Gef. N 15.72

1-[4.5-Diphenyl-selenazolyl-(2)]-3-methyl-4-[p-dimethylamino-phenylimino]-5-oxo-pyrazolin (VIb): 3.8 g (0.01 Mol) Ib und 1.5 g (0.01 Mol) p-Nitroso-dimethylanilin werden in 20 ccm absol. Äthanol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich ein tieffarbenes Produkt aus. Ausb. 3.1 g (61% d. Th.). Beim Umkristallisieren aus Cyclohexan/Chlorbenzol (2:1) oder Cyclohexan/Dioxan (2:1) erhält man rotviolette, glänzende Nadeln vom Schmp. 238-239°.

C₂₇H₂₃N₅OSe (512.5) Ber. N 13.67 Gef. N 13.68

1-[4-Phenyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)]-3-methyl-4-[p-dimethylamino-phenylimino]-5-oxo-pyrazolin (VIc): Aus 3.8 g (0.01 Mol) Ic und 1.5 g (0.01 Mol) p-Nitroso-dimethylanilin in 25 ccm absol. Äthanol wie bei VIb beschrieben. Ausb. 3.5 g (68% d. Th.). Aus n-Heptan/Chloroform (2:1) umkristallisiert, erhält man feine Nadeln mit grünbraunem Oberflächenglanz vom Schmp. 218°.

1-[4-Methyl-5-carbäthoxy-selenazolyl-(2)]-3-methyl-4-[p-dimethylamino-phenylimino]-5-oxo-pyrazolin (VId): Aus 3.1 g (0.01 Mol) Id und 1.5 g (0.01 Mol) p-Nitroso-dimethylanilin wie bei VIb beschrieben. Ausb. 2.7 g (59 % d. Th.). Nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan/Dioxan (1:1) erhält man moosgrüne Nadeln vom Schmp. 229°.

1-[4-(p-Brom-phenyl)-selenazolyl-(2)]-3-methyl-4-[p-dimethylamino-phenylimino]-5-oxo-pyrazolin (VIe): Aus 1.9 g (0.005 Mol) Ie und 0.75 g (0.005 Mol) p-Nitroso-dimethylanilin wie bei Ve beschrieben. Ausb. 2.4 g (92% d. Th.). Dunkelgrüne, derbe Kristalle mit goldenem Oberflächenglanz (aus wenig Pyridin) vom Schmp. 245°.

1-[4-(p-Tolyl)-selenazolyl-(2)]-3-methyl-4-[p-dimethylamino-phenylimino]-5-oxo-pyrazolin (VIf): Aus 1.6 g (0.005 Mol) If und 0.75 g (0.005 Mol) p-Nitroso-dimethylanilin wie bei Ve beschrieben. Ausb. 2.1 g (91% d. Th.). Dunkelgrüne, derbe Stäbchen mit goldenem Oberflächenglanz (aus wenig Pyridin) vom Schmp. 238°.

C₂₂H₂₁N₅OSe (450.4) Ber. N 15.55 Gef. N 15.83

1-[4-(p-Methoxy-phenyl)-selenazolyl-(2)]-3-methyl-4-[p-dimethylamino-phenylimino]-5-oxo-pyrazolin (VIg): Aus 1.7 g (0.005 Mol) Ig und 0.75 g (0.005 Mol) p-Nitroso-dimethylanilin wie bei Ve beschrieben. Ausb. 2.0 g (86% d. Th.). Stäbchen mit grünem Oberflächenglanz (aus Pyridin) vom Schmp. 237°.

C₂₂H₂₁N₅O₂Se (466.4) Ber. N 15.02 Gef. N 15.28