

Ehrenfried Bulka, Klaus-Dieter Ahlers und Eberhard Tuček

## Darstellung substituierter Selenosemicarbazide und Selenosemicarbazone<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 2. November 1966)

4-Aryl-selenosemicarbazide (**1a–f**) lassen sich durch Addition von Hydrazin an Aryl-isoselenocyanate synthetisieren und mit Carbonylverbindungen in die entsprechenden 4-Aryl-selenosemicarbazone (**2–4**) überführen. 2,4-Disubstituierte Selenosemicarbazide (**6a–f**), die gleichfalls durch Carbazonbildung charakterisiert wurden, werden bei der Einwirkung von Methylhydrazin auf Aryl-isoselenocyanate erhalten. Mit Phenylhydrazin entstehen dagegen unter den verschiedensten Bedingungen ausschließlich 1,4-disubstituierte Selenosemicarbazide (**8a–f**).

Das reaktive Verhalten der in vorstehender Mittelteil.<sup>2)</sup> beschriebenen Aryl-isoselenocyanate wird durch den elektrophilen Charakter des C-Atoms der  $-\text{N}=\text{C}=\text{Se}$ -Gruppe bestimmt, der durch die Doppelbindungen zu den beiden benachbarten elektronegativen Elementen bedingt ist. In Analogie zu den Senfölen war daher zu erwarten, daß die Isoselenocyanate gleichfalls zur Addition von Nucleophilen befähigt sind. Erste Hinweise dafür fanden sich in einigen Literaturangaben<sup>3–7)</sup>, in denen die Anlagerung von Hydrazin und Phenylhydrazin an Phenyl-isoselenocyanat und an einige aliphatische Isoselenocyanate erwähnt wird. Ausgehend von den nunmehr in guter Ausbeute erhältlichen Aryl-isoselenocyanaten eröffnete sich damit die Möglichkeit, entsprechend substituierte Selenosemicarbazide darzustellen.

Zu diesem Zweck wurden das Phenyl-, *o*- sowie *p*-Tolyl-, *o*- sowie *p*-Methoxyphenyl- und *p*-Chlor-phenyl-isoselenocyanat<sup>2)</sup> zunächst mit Hydrazinhydrat umgesetzt. Bei Gegenwart eines organischen Lösungsmittels (Methanol, Äthanol, Petroläther oder Chloroform) entstehen dabei in glatter Reaktion mit 77–98-proz. Ausbeute die farb- und geruchlosen, gut kristallisierenden 4-Aryl-selenosemicarbazide **1a–f**. Bei ihrer Darstellung empfiehlt es sich, die Aryl-isoselenocyanat-Lösung jeweils in die gekühlte Hydrazinhydrat-Lösung einzutragen, da andernfalls infolge erheblicher positiver Wärmetönung stärkere Zersetzung erfolgt und damit eine geringere Ausbeute verbunden ist. Zudem erwies es sich als zweckmäßig, einen geringen Überschuß an Hydrazin zu verwenden.

1) Vgl. auch E. Bulka und K.-D. Ahlers, Z. Chem. 3, 348 (1963).

2) E. Bulka, K.-D. Ahlers und E. Tuček, Chem. Ber. 100, 1367 (1967), vorstehend.

3) K. A. Jensen und E. Frederiksen, Z. anorg. allg. Chem. 230, 31 (1936).

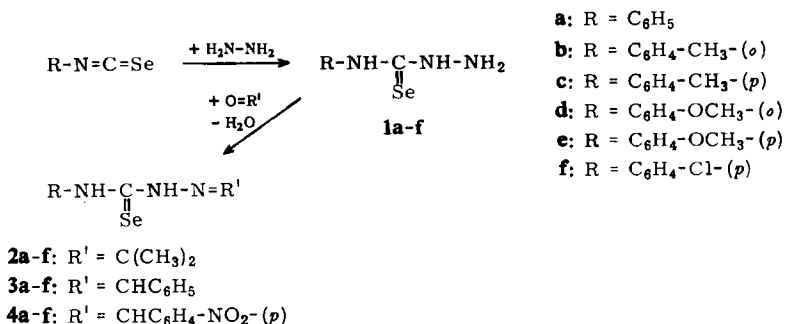
4) R. Huls und M. Renson, Bull. Soc. chim. belges 65, 684 (1956).

5) C. Collard-Charon, R. Huls und M. Renson, Bull. Soc. chim. belges 71, 541 (1962).

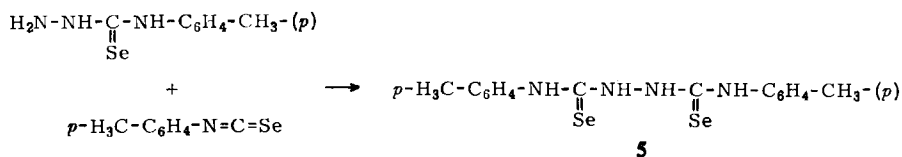
6) C. Th. Pedersen, Acta chem. scand. 17, 1459 (1963).

7) M. Lipp, F. Dallacker und I. Meier zu Köcker, Mh. Chem. 90, 41 (1959).

Zur Charakterisierung wurden **1a–f** durch Kondensation mit Aceton, Benzaldehyd und *p*-Nitro-benzaldehyd in die entsprechenden Selenosemicarbazone **2a–f**, **3a–f** und **4a–f** übergeführt. Die Umsetzung der Komponenten erfolgt durch Erhitzen in wenig Äthanol in Gegenwart von etwas Eisessig mit nahezu quantitativen Ausbeuten. **2a–f** und **3a–f** sind farblose bis blaßgelbe, kristalline Verbindungen, während die *p*-Nitro-benzal-Derivate **4a–f** intensiv gelbe bis orangefarbene Substanzen sind, die sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer lösen.



Eine weitergehende Reaktion der Selenosenföle mit Hydrazinhydrat unter Bildung von Bis-selenoharnstoff-Derivaten konnte in keinem Falle beobachtet werden. Derartige Hydrazin-*N,N'*-bis-selenocarbonamide erhält man dagegen, wie sich am Beispiel des Hydrazin-*N,N'*-diselenocarbonsäure-di-*p*-toluidids (**5**) zeigen ließ, wenn man molare Mengen an **1c** mit *p*-Tolyl-isoselenocyanat<sup>2)</sup> in äthanolischer Lösung erhitzt.

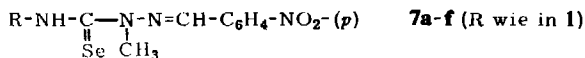
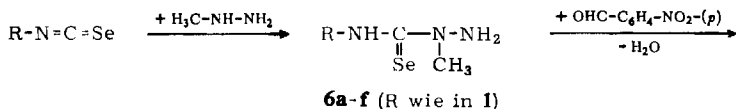


Während bei der Reaktion der Selenosenföle mit Hydrazin unter den angewandten Bedingungen keine Komplikationen eingetreten waren, mußte bei der Umsetzung mit substituierten Hydrazinen in Abhängigkeit vom Substituenten mit der Bildung von 1,4- oder 2,4-disubstituierten Selenosemicarbaziden gerechnet werden.

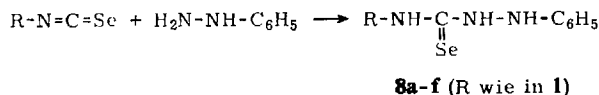
Zunächst wurde die Addition von Methylhydrazin an die obengenannten Aryl-isoselenocyanate untersucht. Die Umsetzungen erfolgen wie die mit Hydrazinhydrat wiederum am zweckmäßigsten, indem man die Isoselenocyanat-Lösungen in eine gekühlte Methylhydrazin-Lösung einfließen läßt. In Analogie zu den Umsetzungen von Isothiocyanaten mit Methylhydrazin<sup>8)</sup> werden hierbei in Ausbeuten bis zu 90% ausschließlich die 2,4-disubstituierten Selenosemicarbazide **6a–f** gebildet. Zur Charakterisierung wurden sie mit *p*-Nitro-benzaldehyd zu den *p*-Nitro-benzaldehyd-[2-methyl-4-aryl-selenosemicarbazonen] **7a–f** kondensiert. Damit ist gleichzeitig für **6a–f** die Konstitution als 2,4-disubstituierte Verbindung bewiesen und die Möglichkeit einer Substitution in 1-Stellung ausgeschlossen. Die Umsetzungen von **6a–f**

<sup>8)</sup> Vgl. M. Bögemann, S. Petersen, O.-E. Schultz und H. Söll in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4 Aufl., Bd. IX, S. 907, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

mit *p*-Nitro-benzaldehyd erfolgen bei genügend hoher Säurekonzentration praktisch quantitativ. Ist diese zu niedrig, verläuft die Kondensation unvollständig.



Bei der Umsetzung von Phenylhydrazin mit den Aryl-isoselenocyanaten wurden die Lösungen der Selenosenföle in Methanol, Äthanol oder Chloroform mit einer äthanolischen Lösung von Phenylhydrazin vereinigt. In einigen Fällen schied sich sofort ein Niederschlag ab, während ansonsten kurze Zeit erhitzt werden mußte. Die dabei erhaltenen 1-Phenyl-4-aryl-selenosemicarbazide **8a-f** sind wie die in 4-Stellung monosubstituierten Selenosemicarbazide **1a-f** und die 2-Methyl-4-aryl-selenosemicarbazide **6a-f** kristalline, haltbare Substanzen, die unter Zersetzung schmelzen. Daß den Verbindungen **8a-f** die Struktur von 1.4-disubstituierten Selenosemicarbaziden zugeschrieben werden muß, resultiert vor allem aus ihrem Verhalten gegenüber Carbonylverbindungen, mit denen sie im Gegensatz zu **1a-f** und **6a-f** keine Kondensation eingehen. Analoge Beobachtungen sind auch von anderen Autoren beschrieben worden<sup>5,7)</sup>.



Von den Isothiocyanaten ist bekannt, daß sie bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin sowohl 1.4- als auch 2.4-disubstituierte Thiosemicarbazide bilden<sup>8)</sup>, wobei Temperatur und Lösungsmittel großen Einfluß darauf haben, ob das  $\alpha$ - oder das  $\beta$ -N-Atom reagiert. Trotz starker Variation der Versuchsbedingungen — Arbeiten in Äthanol, Petroläther, Chloroform sowie essigsaurer äthanolischer Lösung sowohl in der Kälte als auch bei höheren Temperaturen — konnte keine Abweichung von dem geschilderten Reaktionsverlauf festgestellt werden. In allen Fällen wurden eindeutig nur die 1.4-disubstituierten Verbindungen **8a-f** isoliert.

Dem Direktor des Instituts für Organische Chemie, Herrn Prof. Dr. H. Beyer, möchten wir für die großzügige Förderung der Arbeit bestens danken.

### Beschreibung der Versuche

*4-Aryl-selenosemicarbazide 1a-f (allgemeine Vorschrift) (vgl. Tab. 1):* 5.5 g (100 mMol + geringer Überschuß) 100-proz. *Hydrazinhydrat* werden mit 50 ccm absol. Äthanol versetzt und mit Eis gekühlt. Zu dieser Mischung läßt man langsam unter Rühren eine Lösung von 100 mMol des entsprechenden *Aryl-isoselenocyanats*<sup>2)</sup> in 50–60 ccm Chloroform zutropfen. Dabei soll die Temperatur +10° nicht überschreiten. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein kristalliner Niederschlag ab. Das Reaktionsgemisch läßt man noch ca. 1 Stde. bei Raumtemp. stehen, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit wenig eiskaltem Äthanol nach. Die Verbindungen werden aus Äthanol umkristallisiert.

Tab. 1. Dargestellte 4-Aryl-selenosemicarbazide

-selenosemicarbazid	Ausb. %	Farbe und Kristallform	Schmp. (Zers.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
					Ber.	Gef.
<b>1a</b> 4-Phenyl-	98	farblose Schuppen	157° <sup>a)</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> Se (214.1)	N 19.63	N 19.80
<b>1b</b> 4- <i>o</i> -Tolyl-	97	farblose Plättchen	165°	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> Se (228.2)	N 18.42	N 18.41
<b>1c</b> 4- <i>p</i> -Tolyl-	97	blaßgelbe Plättchen	140°	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> Se (228.2)	N 18.42	N 18.27
<b>1d</b> 4-[ <i>o</i> -Methoxy- phenyl]-	82	farblose Nadeln	158°	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OSe (244.2)	N 17.21 Se 32.34	N 17.48 Se 32.15
<b>1e</b> 4-[ <i>p</i> -Methoxy- phenyl]-	77	farblose Plättchen	161°	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OSe (244.2)	N 17.21 Se 32.34	N 17.38 Se 32.27
<b>1f</b> 4-[ <i>p</i> -Chlor- phenyl]-	86	farblose Nadeln	174°	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>3</sub> Se (248.6)	N 16.91 Se 31.76	N 16.82 Se 31.77

<sup>a)</sup> Lit.<sup>5)</sup>: 157°.

*Aceton-[4-aryl-selenosemicarbazone] 2a–f* (allgemeine Vorschrift) (vgl. Tab. 2): 10 mMol des entsprechenden *Selenosemicarbazids* **1a–f** werden in 30 ccm *Aceton* 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert heiß und rührt langsam in 100 ccm Wasser ein. Nach anfänglicher Trübung scheidet sich bald ein kristalliner Niederschlag ab, der abgesaugt und aus 96-proz. bzw. verd. Methanol oder Äthanol umkristallisiert wird.

*Benzaldehyd-[4-aryl-selenosemicarbazone] 3a–f* (allgemeine Vorschrift) (vgl. Tab. 2): 10 mMol **1a–f** werden mit 1.1 g (10 mMol) frisch dest. *Benzaldehyd* in 50 ccm Äthanol unter Zusatz von einigen Tropfen *Eisessig* 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Aus der heiß filtrierten Lösung scheidet sich beim Abkühlen ein kristalliner Niederschlag ab, der aus Äthanol (**3e** aus *n*-Butanol) umkristallisiert wird.

*p*-Nitro-benzaldehyd-[4-aryl-selenosemicarbazone] **4a–f** (allgemeine Vorschrift) (vgl. Tab. 2): 10 mMol **1a–f** werden mit 1.6 g (10 mMol) *p*-Nitro-benzaldehyd in 25 ccm Äthanol unter Zusatz von etwas *Eisessig* 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Bereits beim Sieden fällt ein gelber Niederschlag aus, der nach dem Erkalten abgesaugt und umkristallisiert wird (**4a** und **c** aus Äthylglykol-monomethyläther, **4b** aus Dioxan, **4d** und **f** aus Essigester und **4e** aus *n*-Butanol).

*Hydrazin-N,N'-diselenocarbonsäure-di-p-toluidid (5)*: 2.0 g (10 mMol) *p*-Tolyl-isoselenocyanat<sup>2)</sup> und 2.3 g (10 mMol) **1c** werden in 20 ccm Äthanol 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Bereits in der Hitze beginnt sich ein kristalliner Niederschlag abzuscheiden, der sich beim Abkühlen der Lösung vermehrt. Es wird abgesaugt und aus *n*-Butanol umkristallisiert. Ausb. 2.5 g (59%). Farblose Blättchen vom Schmp. 218°.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>Se (424.3) Ber. N 13.21 Gef. N 13.33

*2-Methyl-4-aryl-selenosemicarbazide 6a–f* (allgemeine Vorschrift) (vgl. Tab. 3): Eine Lösung von 20 mMol des entsprechenden *4-Aryl-isoselenocyanats*<sup>2)</sup> in Chloroform wird vorsichtig unter Rühren in eine eisgekühlte Lösung von 1.0 g (20 mMol) *Methylhydrazin* eingetragen. Bereits nach kurzer Zeit beginnen sich Kristalle abzuscheiden. Man läßt 30 Min. stehen, saugt den Niederschlag ab und kristallisiert aus Äthanol (**6d** aus *n*-Butanol) um.

Zur Darstellung von **6f** eignete sich nicht die *p*-Chlor-phenyl-selenosenföhl-Lösung, die nach der allgemeinen Vorschrift<sup>2)</sup> gewonnen wurde. Es erwies sich als notwendig, das *p*-Chlor-phenyl-isonitril vor der Umsetzung mit Selen zu isolieren und durch Umkristallisieren aus Äther zu reinigen.

Tab. 2. Dargestellte 4-Aryl-selenosemicarbazone 2—4

-selenosemicarbazon]	Ausb. %	Farbe und Kristallform	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. N	Gef. N
2a Aceton-[4-phenyl-]	89	farblose Nadeln	130° <sup>a)</sup> (Zers.)	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> Se (254.2)	16.53	16.68
2b Aceton-[4- <i>o</i> -tolyl-]	90	farblose Nadeln	174° (Zers.)	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> Se (268.2)	15.67	15.54
2c Aceton-[4- <i>p</i> -tolyl-]	94	farblose Nadeln	136° (Zers.)	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> Se (268.2)	15.67	15.81
2d Aceton-[4- <i>o</i> -methoxy- phenyl-]	83	farblose Rhomben	155—156° (Zers.)	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> OSe (284.2)	14.79	14.99
2e Aceton-[4- <i>p</i> -methoxy- phenyl-]	90	farblose Prismen	139°	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> OSe (284.2)	14.79	14.55
2f Aceton-[4- <i>p</i> -chlor-phenyl-]	95	farblose Nadeln	108—109°	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub> Se (288.6)	14.56	14.78
3a Benzaldehyd-[4-phenyl-]	93	farblose Nadeln	170° <sup>b)</sup> (Zers.)	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> Se (302.2)	13.90	13.73
3b Benzaldehyd-[4- <i>o</i> -tolyl-]	89	farblose Nadeln	156° (Zers.)	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> Se (316.3)	13.29	13.23
3c Benzaldehyd-[4- <i>p</i> -tolyl-]	92	blaßgelbe Nadeln	166° (Zers.)	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> Se (316.3)	13.29	13.30
3d Benzaldehyd-[4- <i>o</i> -methoxy- phenyl-]	84	blaßgelbe Nadeln	179° (Zers.)	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> OSe (332.3)	12.65	12.73
3e Benzaldehyd-[4- <i>p</i> -methoxy- phenyl-]	96	blaßgelbe Säulen	181° (Zers.)	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> OSe (332.3)	12.65	12.93
3f Benzaldehyd-[4- <i>p</i> -chlor- phenyl-]	94	blaßgelbe, lange Nadeln	187°	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub> Se (336.7)	12.48	12.65
4a <i>p</i> -Nitro-benzaldehyd- [4-phenyl-]	93	gelbe, wattige Nadeln	200° <sup>c)</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Se (347.2)	16.14	16.28
4b <i>p</i> -Nitro-benzaldehyd- [4- <i>o</i> -tolyl-]	93	gelbe Nadeln	192°	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Se (361.3)	15.51	15.34
4c <i>p</i> -Nitro-benzaldehyd- [4- <i>p</i> -tolyl-]	96	gelbe, feine Nadeln	183°	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Se (361.3)	15.51	15.60
4d <i>p</i> -Nitro-benzaldehyd- [4- <i>o</i> -methoxy-phenyl-]	87	gelbe bis orangefarbene Plättchen	205° (Zers.)	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Se (377.3)	14.85	15.12
4e <i>p</i> -Nitro-benzaldehyd- [4- <i>p</i> -methoxy-phenyl-]	96	orangefarbene, verfilzte Nadeln	204° (Zers.)	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Se (377.3)	14.85	14.97
4f <i>p</i> -Nitro-benzaldehyd- [4- <i>p</i> -chlor-phenyl-]	92	verfilzte gelborangefarbene Nadeln	195° (Zers.)	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Se (381.7)	14.68	14.60

a) Lit. 4): 128—129°. b) Lit. 4): 169°. c) Lit. 4): 200°.

Tab. 3. Dargestellte 2-Methyl-4-aryl-selenosemicarbazide

-selenosemicarbazid	Ausb. %	Farbe und Kristallform	Schmp. (Zers.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber.	Gef.
6a 2-Methyl-4-phenyl-	91	farblose Plättchen	151°	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> Se (228.2)	N 18.42 Se 34.61	N 18.27 Se 34.90
6b 2-Methyl-4- <i>o</i> -tolyl-	92	farblose Nadeln	181°	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> Se (242.2)	N 17.35 Se 32.60	N 17.20 Se 32.39
6c 2-Methyl-4- <i>p</i> -tolyl-	83	farblose Nadeln	171°	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> Se (242.2)	N 17.35	N 17.37
6d 2-Methyl-4-[ <i>o</i> -methoxy- phenyl]-	83	farblose, würfelförmige Kristalle	182°	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> OSe (258.2)	N 16.28 Se 30.58	N 16.38 Se 30.06
6e 2-Methyl-4-[ <i>p</i> -methoxy- phenyl]-	85	blaßgelbe, grobe Säulen	168°	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> OSe (258.2)	N 16.28 Se 30.58	N 16.13 Se 30.23
6f 2-Methyl-4-[ <i>p</i> -chlor- phenyl]-	81	blaßgelbe Plättchen	155°	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub> Se (262.6)	N 16.00 Se 30.07	N 16.15 Se 29.59

*p*-Nitro-benzaldehyd-[2-methyl-4-aryl-selenosemicarbazone] **7a—f** (allgemeine Vorschrift) (vgl. Tab. 4): 5 mMol des entsprechenden 2-Methyl-selenosemicarbazids **6a—f** werden mit 0.75 g (5 mMol) *p*-Nitro-benzaldehyd in 40 ccm Äthanol unter Zusatz von Eisessig 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Bereits während des Siedens beginnt sich ein kristalliner Niederschlag abzuscheiden. Er wird nach dem Erkalten abgesaugt und aus *n*-Butanol (**7d** aus Essigester) umkristallisiert.

Tab. 4. Dargestellte *p*-Nitro-benzaldehyd-[2-methyl-4-aryl-selenosemicarbazone]

-selenosemicarbazone]	Ausb. %	Farbe und Kristallform	Schmp. (Zers.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. N Gef. N	
7a <i>p</i> -Nitro-benzaldehyd-[2-methyl-4-phenyl-]	98	gelbe Nadeln	216°	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Se (361.3)	15.51	15.83
7b <i>p</i> -Nitro-benzaldehyd-[2-methyl-4- <i>o</i> -tolyl-]	89	gelbe, verfilzte Nadeln	218°	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Se (375.3)	14.93	15.16
7c <i>p</i> -Nitro-benzaldehyd-[2-methyl-4- <i>p</i> -tolyl-]	91	gelbe, verfilzte Nadeln	209°	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Se (375.3)	14.93	15.03
7d <i>p</i> -Nitro-benzaldehyd-[2-methyl-4-( <i>o</i> -methoxy-phenyl)-]	90	gelbe, verfilzte Nadeln	216–217°	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Se (391.3)	14.32	14.29
7e <i>p</i> -Nitro-benzaldehyd-[2-methyl-4-( <i>p</i> -methoxy-phenyl)-]	96	orangefarbene Plättchen	202°	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Se (391.3)	14.32	14.43
7f <i>p</i> -Nitro-benzaldehyd-[2-methyl-4-( <i>p</i> -chlor-phenyl)-]	96	gelbe, verfilzte Nadeln	209°	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Se (395.7)	14.16	14.22

1-Phenyl-4-aryl-selenosemicarbazide **8a–f** (allgemeine Vorschrift) (vgl. Tab. 5): 10 mMol des entsprechenden *Aryl-isoselenocyanats*<sup>2)</sup> werden in 20 ccm Chloroform oder 10 ccm Methanol bzw. Äthanol mit einer Lösung von 1.1 g (10 mMol) *Phenylhydrazin* in 10 ccm Äthanol versetzt. Meist beginnen sich bereits beim Zusammengeben der Lösungen unter leichter Selbsterwärmung Kristalle abzuschcheiden. Zur Vervollständigung der Reaktion wird kurze Zeit zum Sieden erhitzt und der sich nach dem Abkühlen bildende Niederschlag abgesaugt und aus Äthanol (**8d** und **8e** aus *n*-Butanol) umkristallisiert.

Tab. 5. Dargestellte 1-Phenyl-4-aryl-selenosemicarbazide

-selenosemicarbazid	Ausb. %	Farbe und Kristallform	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. Gef.	
8a 1,4-Diphenyl-	93	farblose Plättchen	148° <sup>a)</sup>	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> Se (290.2)	N 14.48	N 14.30
8b 1-Phenyl-4- <i>o</i> -tolyl-	96	farblose Plättchen	153°	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> Se (304.3)	N 13.81	N 14.04
8c 1-Phenyl-4- <i>p</i> -tolyl-	96	farblose Plättchen	164° <sup>b)</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> Se (304.3)	N 13.81	N 13.61
8d 1-Phenyl-4-[ <i>o</i> -methoxy-phenyl]-	75	farblose Prismen	178–179° (Zers.)	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> OSe (320.3)	N 13.12 Se 24.66	N 13.35 Se 24.42
8e 1-Phenyl-4-[ <i>p</i> -methoxy-phenyl]-	93	verfilzte Nadeln	159–160° (Zers.)	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> OSe (320.3)	N 13.12 Se 24.66	N 13.36 Se 25.08
8f 1-Phenyl-4-[ <i>p</i> -chlor-phenyl]-	84	schwach rosafarbene Plättchen	152° (Zers.)	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub> Se (324.7)	N 12.94 Se 24.32	N 12.99 Se 24.58

a) Lit.<sup>5)</sup>: 149–150°.

b) Lit.<sup>7)</sup>: 165–166°.