

Ehrenfried Bulka, Klaus-Dieter Ahlers, Hannelore Ewert, Wilfried Haase, Peter Meier und Wolfgang Pilz

Über Selenazole, VI<sup>1)</sup>

## Darstellung von 2-Arylamino-selenazolen<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 8. Dezember 1967)

Durch Kondensation von monosubstituierten *N*-Aryl-selenoharnstoffen mit  $\alpha$ -Halogen-carbonylverbindungen erhält man die 2-Arylamino-selenazole **1–6**.

In Weiterführung der Untersuchungen über Selenazole wurde, ausgehend von den nunmehr gut zugänglichen monosubstituierten *N*-Aryl-selenoharnstoffen<sup>3)</sup>, eine Reihe von 2-Arylamino-selenazolen synthetisiert, um in der Folge ihr reaktives Verhalten zu prüfen. Derartige Verbindungen waren bisher nicht bekannt. Zingaro, Bennett jr. und Hammar<sup>4)</sup> beschreiben lediglich, daß sie bei einstündigem Erhitzen von *N*-Phenyl-selenoharnstoff mit Chloraceton in Äthanol auf Zugabe von Äther das 2-Anilino-4-methyl-selenazol als Öl isolieren konnten und es durch das Pikrat charakterisiert haben.

*N*-Aryl-selenoharnstoffe und  $\alpha$ -Halogen-carbonylverbindung setzen sich bereits bei wesentlich kürzeren Reaktionszeiten im Sinne einer Hantzschschen Synthese zu wohldefinierten Verbindungen um. So konnten durch Kondensation von *N*-Phenyl-selenoharnstoff mit [ $\alpha,\beta$ -Dichlor(brom)-äthyl]-acetat bzw. Chloracetaldehyd-diäthylacetal, Chlor(Brom)-aceton, 1-Chlor-butanon-(2),  $\omega$ -Brom(Chlor)-acetophenon, *p*-Methyl-, *p*-Methoxy-, *p*-Chlor- sowie *p*-Nitro- $\omega$ -brom(chlor)-acetophenon,  $\alpha$ -Brom-propionaldehyd, 3-Chlor-butanon-(2),  $\alpha$ -Chlor-acetessigester und Desylchlorid die 2-Anilino-selenazole **1a–m** erhalten werden. Die bei den Kondensationen nie ganz zu vermeidende Selenabscheidung ist bei den gewählten Reaktionsbedingungen auf ein Minimum reduziert. **1a–m** scheiden sich beim Abkühlen der Reaktionslösungen entweder kristallin in Form der entsprechenden Hydrohalogenide ab oder werden durch Zugabe schwacher Alkalien als freie Basen ausgefällt. Auf diese Weise wurde auch das oben erwähnte 2-Anilino-4-methyl-selenazol (**1b**) als definierte, kristalline Verbindung isoliert.

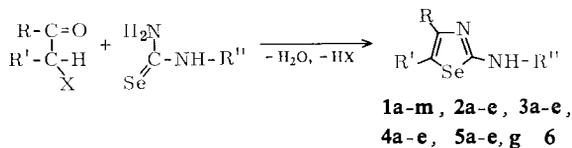
<sup>1)</sup> V. Mittel.: E. Bulka, W. Dietz, H.-G. Patzwaldt und H. Beyer, Chem. Ber. **96**, 1996 (1963).

<sup>2)</sup> Vgl. auch E. Bulka und K.-D. Ahlers, Z. Chem. **3**, 388 (1963).

<sup>3)</sup> E. Bulka, K.-D. Ahlers und E. Tuček, Chem. Ber. **100**, 1459 (1967).

<sup>4)</sup> R. A. Zingaro, F. C. Bennett jr. und G. W. Hammar, J. org. Chemistry **18**, 292 (1953).

Ausgehend vom *N*-*o*-Tolyl- sowie *N*-*p*-Tolyl- und *N*-[*o*-Methoxy-phenyl]- sowie *N*-[*p*-Methoxy-phenyl]-selenoharnstoff ließen sich analog die 2-*o*-Toluidino-selenazole **2a—e**, 2-*p*-Toluidino-selenazole **3a—e**, 2-*o*-Anisidino-selenazole **4a—e** und 2-*p*-Anisidino-selenazole **5a—e, g** darstellen. Die Umsetzung des *N*-[*p*-Chlor-phenyl]-selenoharnstoffs mit *p*-Chlor- $\omega$ -brom-acetophenon führte entsprechend zum 2-[*p*-Chlor-anilino]-4-[*p*-chlor-phenyl]-selenazol (**6**).



	R	R'	R''	
<b>1a</b>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>2a-e:</b> R und R' wie in <b>1a-e</b> , R'' = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> -( <i>o</i> )
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
<b>c</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>3a-e:</b> R und R' wie in <b>1a-e</b> , R'' = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> -( <i>p</i> )
<b>d</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
<b>e</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> -( <i>p</i> )	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>4a-e:</b> R und R' wie in <b>1a-e</b> , R'' = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> -( <i>o</i> )
<b>f</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> -( <i>p</i> )	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
<b>g</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl-( <i>p</i> )	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>5a-e, g:</b> R und R' wie in <b>1a-e, g</b> R'' = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> -( <i>p</i> )
<b>h</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> -( <i>p</i> )	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
<b>i</b>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>6:</b> R = R'' = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl-( <i>p</i> ), R' = H
<b>k</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
<b>l</b>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
<b>m</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	

Die synthetisierten 2-Arylamino-selenazole **1—6** failen in guten Ausbeuten an und sind mit wenigen Ausnahmen farblose bis bräunlichgelbe Verbindungen. Sie kristallisieren gut — die im 2-Phenylring *p*-substituierten im allgemeinen besser als die *o*-substituierten —, sind stabil und in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich. In reinem Zustand sind sie lange Zeit unzerstört haltbar, beim Stehenlassen am Licht verfärben sie sich lediglich oberflächlich durch geringe Selenabscheidung. Relativ am empfindlichsten sind die in 4- und 5-Stellung unsubstituierten sowie die in 4-Stellung alkylsubstituierten Verbindungen.

Zur weiteren Charakterisierung wurden die 2-Arylamino-selenazole entweder durch kurzzeitiges Erhitzen in Acetanhydrid in die meist gut kristallisierenden Acetylderivate oder, sofern diese als Öle anfielen, die nicht zur Kristallisation zu bringen waren, in Pikrate übergeführt.

Dem Direktor des Instituts für Organische Chemie der Universität Greifswald, Herrn Prof. Dr. H. Beyer, sagen wir auch an dieser Stelle für die gewährte Unterstützung besten Dank.

## Beschreibung der Versuche

*2-Anilino-selenazol (1a)* (vgl. Tab. 1): 20.0 g (100 mMol + geringer Überschuß) [ $\alpha,\beta$ -Dichlor-äthyl]-acetat werden tropfenweise mit einer warmen Lösung von 19.9 g (100 mMol) *N-Phenyl-selenoharnstoff* in 25 ccm Äthanol und 25 ccm Wasser versetzt. Die Mischung wird 2 Std. auf dem Wasserbad erhitzt, heiß filtriert und abgekühlt. Unter starkem Rühren und Kühlen mit Eis versetzt man mit 50 ccm konz. Natronlauge. Der dabei ausfallende Niederschlag wird abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen.

*2-Anilino-selenazole 1b–m* (vgl. Tab. 1) (allgemeine Vorschrift)

*Hydrohalogenide*: 19.9 g (100 mMol) *N-Phenyl-selenoharnstoff* werden mit 100 mMol der entsprechenden  $\alpha$ -Halogen-carbonylverbindung in 120 ccm Äthanol 10–15 Min. unter Rückfluß erhitzt und heiß filtriert. Beim Abkühlen fällt entweder direkt ein Niederschlag aus (**1d**, **e**, **f** und **m**) oder erst nach Einengen und Anreiben (**1b**, **c**, **k** und **l**). Die Hydrobromide von **1g** und **h** wurden zu Vergleichszwecken durch Zugabe von Bromwasserstoffsäure zu einer Lösung der freien Basen in *n*-Butanol dargestellt.

*Freie Basen*

*Methode A*: Eine Lösung des *Hydrohalogenids* in Äthanol/Wasser (1 : 1) wird mit gesättigter *Natriumacetat*-Lösung versetzt, bis keine Fällung mehr erfolgt, **1d** und **e**.

*Methode B*: Die *Hydrohalogenide* werden nicht isoliert, sondern bei den obigen Ansätzen wird die Äthanolmenge auf 200 ccm erhöht und von vornherein etwas festes *Natriumacetat* zugegeben. Man filtriert heiß und fällt mit gesättigter *Natriumacetat*-Lösung **1a**, **b**, **c**, **g**, **h**, **i**, **k** und **l**. Auch bei **1f** und **m** erhält man auf diese Weise höhere Ausbeuten.

*2-o-Toluidino-selenazol (2a)* (vgl. Tab. 2): 10.7 g (50 mMol) *N-o-Tolyl-selenoharnstoff* werden mit 7.65 g (50 mMol) *Chloracetaldehyd-diäthylacetal* in 10 ccm Äthanol unter Zusatz von 3 Tropfen konz. *Salzsäure* 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird heiß filtriert und mit gesättigter *Natriumacetat*-Lösung versetzt.

*2-o-Toluidino-selenazole 2b–e* (vgl. Tab. 2) (allgemeine Vorschrift)

*Hydrohalogenide*: 10.7 g (50 mMol) *N-o-Tolyl-selenoharnstoff* werden mit 50 mMol der entsprechenden  $\alpha$ -Halogen-carbonylverbindung in 50 ccm Äthanol 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fallen kristalline Niederschläge aus, **2b**, **d** und **e**.

*Freie Basen*: Wie bei **1** unter Methode A beschrieben, **2b** und **d**. Mit obigen Mengenangaben in 100 ccm Äthanol wie bei **1** unter Methode B beschrieben, **2a** und **c**. Bei **2e** liegt die Ausb. nach diesem Verfahren wesentlich höher.

*2-p-Toluidino-selenazol (3a)* (vgl. Tab. 3): Aus 10.7 g (50 mMol) *N-p-Tolyl-selenoharnstoff*, wie bei **2a** beschrieben.

*2-p-Toluidino-selenazole 3b–e* (vgl. Tab. 3) (allgemeine Vorschrift)

*Hydrohalogenide*: Aus 10.7 g (50 mMol) *N-p-Tolyl-selenoharnstoff*, wie bei **2** beschrieben, **3c**, **d** und **e**.

*Freie Basen*: Wie bei **1** unter Methode A beschrieben, **3c**, **d** und **e**. Mit obigen Mengenangaben in 100 ccm Äthanol wie bei **1** unter Methode B beschrieben, **3a**. **3b** wird mit verd. *Ammoniak*-Lösung gefällt.

Tab. 1. Dargestellte 2-Anilino-selenazole 1a–m

2-Anilino-	Ausb. %	Kristallform (Lösungsmittel)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
					Ber.	Gef.
1a -selenazol	80	braungelbe Blättchen (verd. Äthanol)	145°	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Se (223.1)	N 12.56 Se 35.39	N 12.29 Se 35.33
Acetylverbindung	63	farblose, unregelmäßige Kristalle (verd. Äthanol)	105°	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> OSe (265.2)	N 10.57	N 10.46
1b -4-methyl-selenazol	93	farblose Säulen (verd. Äthanol)	103°	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> Se (237.2)	N 11.81	N 11.67
Hydrochlorid	—	farblose Säulen (verd. Salzsäure)	154°	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> Se]Cl (273.6)	N 10.24 Se 12.96	N 10.34 Se 12.80
Acetylverbindung	81	blaßgelbe Rhomben (Äthanol)	91°	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> OSe (279.2)	N 10.03	N 9.95
1c -4-äthyl-selenazol	90	gelbe Blättchen (verd. Äthanol)	78°	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> Se (251.2)	N 11.16 Se 31.43	N 10.99 Se 31.27
Hydrochlorid	—	farblose Nadeln (verd. Salzsäure)	143°	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> Se]Cl (287.7)	N 9.74 Cl 12.33	N 9.53 Cl 12.39
Acetylverbindung	78	gefiederte Blättchen (verd. Essigsäure)	98°	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OSe (293.2)	N 9.56	N 9.62
1d -4-phenyl-selenazol	—	farblose, glänzende Blättchen (Äthanol)	132°	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> Se (299.2)	N 9.36 Se 26.39	N 9.30 Se 26.26
Hydrobromid	95	farblose Nadeln (Äthanol)	191°	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> Se]Br (380.2)	N 7.37	N 7.26
Acetylverbindung	88	farblose Nadeln (Eisessig)	134°	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OSe (341.3)	N 8.21	N 8.38
1e -4-p-tolyl-selenazol	—	farblose Prismen (verd. Äthanol)	128°	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Se (313.3)	N 8.94 Se 25.21	N 8.76 Se 25.42
Hydrochlorid	72	farblose, unregelmäßige Kristalle (Äthanol)	198° (Zers.)	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> Se]Cl (349.7)	N 8.01	N 7.93
Acetylverbindung	90	farblose Stäbchen (Äthanol)	160°	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> OSe (355.3)	N 7.89 Se 22.22	N 7.89 Se 22.40
1f -4-[p-methoxy-phenyl]- selenazol	82	farblose, unregelmäßige Kristalle (Methanol)	149°	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OSe (329.3)	N 8.51 Se 23.98	N 8.76 Se 23.84
Hydrochlorid	33	farblose, verfilzte Nadeln (Äthanol)	243° (Zers.)	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> OSe]Cl (365.7)	N 7.66	N 7.81
Acetylverbindung	76	blaßrosa, unregelmäßige Kristalle (verd. Äthanol)	93°	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> OSe (371.3)	N 7.55	N 7.73
1g -4-[p-chlor-phenyl]- selenazol	86	farblose Säulen (Äthanol)	175°	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> Se (333.7)	N 8.40 Se 23.66	N 8.28 Se 23.72
Hydrobromid	—	farblose, wattige Nadeln (n-Butanol)	238° (Zers.)	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>2</sub> Se]Br (414.6)	N 6.76	N 6.84
Acetylverbindung	82	farblose, glänzende Stäbchen (Äthanol)	148°	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> OSe (375.7)	N 7.46	N 7.40
1h -4-[p-nitro-phenyl]- selenazol	81	orangefarbene Plättchen (n-Butanol)	231°	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Se (344.2)	N 12.21 Se 22.94	N 12.16 Se 22.80
Hydrobromid	—	blaßgelbe, wattige Nadeln (n-Butanol)	251°	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Se]Br (425.2)	N 9.88	N 10.00
Acetylverbindung	87	blaßgelbe, unregelmäßige Kristalle (Äthanol)	132°	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Se (386.3)	N 10.88	N 10.78
1i -5-methyl-selenazol	60	farblose Nadeln (verd. Äthanol)	132°	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> Se (237.2)	N 11.81	N 12.08
Acetylverbindung	81	farblose Nadeln (Äthanol)	120°	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> OSe (279.2)	N 10.03	N 9.86
1k -4.5-dimethyl-selenazol	50	orangefarbene Blättchen (Äthanol)	81°	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> Se (251.2)	N 11.16	N 10.98
Hydrochlorid	—	farblose Nadeln (Aceton)	129°	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> Se]Cl (287.7)	N 9.74 Cl 12.33	N 9.60 Cl 12.52
Acetylverbindung	62	farblose, unregelmäßige Kristalle (verd. Essigsäure)	121°	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OSe (293.2)	N 9.56	N 9.66
1l -4-methyl-5-äthoxy- carbonyl-selenazol	65	farblose Säulen (verd. Äthanol)	144°	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Se (309.2)	N 9.06	N 9.25
Hydrochlorid	—	farblose Blättchen (Aceton)	185°	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Se]Cl (345.7)	N 8.10	N 8.14
Acetylverbindung	84	farblose Rhomben (Äthanol/Eisessig)	172°	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Se (351.3)	N 7.98	N 8.05
1m -4.5-diphenyl-selenazol	75	blaßgelbe Nadeln (Äthanol)	162°	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> Se (375.3)	N 7.46 Se 21.04	N 7.50 Se 21.01
Hydrochlorid	—	farblose Nadeln (verd. Salzsäure)	196°	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> Se]Cl (411.8)	N 6.80 Cl 8.61	N 6.82 Cl 8.21
Acetylverbindung	87	farblose Nadeln (Eisessig)	187°	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> OSe (417.4)	N 6.71	N 6.67

Tab. 2. Dargestellte 2-*o*-Toluidino-selenazole 2a – e

	2- <i>o</i> -Toluidino-	Ausb. %	Kristallform (Lösungsmittel)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
						Ber.	Gef.
2a	-selenazol	92	farblose Nadeln (verd. Methanol)	123°	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> Se (237.2)	N 11.81 Se 33.29	N 11.90 Se 33.35
	Acetylverbindung	71	farblose Nadeln (verd. Äthanol)	80°	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> OSe (279.2)	N 10.03	N 9.98
2b	-4-methyl-selenazol	—	gelbe, unregelmäßige Kristalle (verd. Äthanol)	127° (Zers.)	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> Se (251.2)	N 11.15	N 11.08
	Hydrochlorid	68	kurze, farblose Nadeln (Dioxan)	176° (Zers.)	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> Se Cl (287.7)	N 9.74 Se 27.45	N 9.67 Se 27.37
	Acetylderivat	97	farblose Stäbchen (verd. Äthanol)	89°	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OSe (293.2)	N 9.56	N 9.46
2c	-4-äthyl-selenazol	89	blaßgelbe Prismen (Äthanol)	118°	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Se (265.2)	N 10.56 Se 29.77	N 10.63 Se 30.09
	Pikrat	98	gelbe Prismen (Äthanol/n-Propanol)	206° (Zers.)	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> Se C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (494.3)	N 14.17	N 14.32
2d	-4-phenyl-selenazol	—	silberglänzende Schuppen (Äthanol)	135°	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Se (313.3)	N 8.94 Se 25.21	N 9.17 Se 25.16
	Hydrobromid	94	blaßgelbe, derbe Stäbchen (Äthanol)	202°	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> Se Br (394.2)	N 7.11	N 6.94
	Acetylverbindung	90	farblose Nadeln (Eisessig)	130°	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> OSe (355.3)	N 7.89	N 7.89
2e	-4- <i>p</i> -tolyl-selenazol	98	gelbe Nadeln (Äthanol)	143°	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> Se (327.3)	N 8.56	N 8.40
	Hydrochlorid	73	gelbe Nadeln (Äthanol)	188° (Zers.)	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> Se Cl (363.8)	N 7.70 Se 21.71	N 7.64 Se 21.99
	Acetylverbindung	97	hellgelbe, unregelmäßige Kristalle (verd. n-Propanol)	128°	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> OSe (369.3)	N 7.59 Se 21.38	N 7.38 Se 21.26

Tab. 3. Dargestellte 2-*p*-Toluidino-selenazole 3a – e

	2- <i>p</i> -Toluidino-	Ausb. %	Kristallform (Lösungsmittel)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
						Ber.	Gef.
3a	-selenazol	90	farblose Nadeln (verd. n-Propanol)	127°	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> Se (237.2)	N 11.81	N 11.92
	Pikrat	—	gelbe, verfilzte Nadeln (Äthanol)	207°	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> Se C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (466.3)	N 15.02	N 15.03
3b	-4-methyl-selenazol	70	fast farblose, unregelmäßige Kristalle (n-Propanol)	105°	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> Se (251.2)	N 11.15 Se 31.44	N 11.57 Se 31.40
	Acetylverbindung	71	farblose Blättchen (verd. Äthanol)	102°	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OSe (293.2)	N 9.56	N 9.56
3c	-4-äthyl-selenazol	—	gelbe, unregelmäßige Kristalle (n-Propanol)	106°	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Se (265.2)	N 10.56	N 10.66
	Hydrochlorid	71	farblose, unregelmäßige Kristalle (verd. Salzsäure/Äthanol)	105°	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> Se Cl (301.7)	N 9.28	N 9.45
	Acetylverbindung	67	farblose Stäbchen (verd. Äthanol)	106°	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> OSe (307.2)	N 9.12	N 9.22
3d	-4-phenyl-selenazol	—	blaßgelbe, derbe Prismen (Äthanol)	138°	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Se (313.3)	N 8.94 Se 25.21	N 8.71 Se 25.21
	Hydrobromid	76	farblose Nadeln (Äthanol)	199°	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> Se Br (394.2)	N 7.11	N 7.10
	Acetylverbindung	82	farblose Nadeln (Eisessig)	147°	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> OSe (355.3)	N 7.89	N 7.93
3e	-4- <i>p</i> -tolyl-selenazol	—	blaßgelbe Blättchen (Äthanol)	141°	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> Se (327.3)	N 8.56 Se 24.13	N 8.46 Se 24.23
	Hydrochlorid	86	farblose Nadeln (Methanol)	218° (Zers.)	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> Se Cl (363.7)	N 7.70	N 7.75
	Acetylverbindung	89	farblose Rhomben (Äthanol)	167°	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> OSe (369.3)	N 7.59	N 7.74

2-*o*-Anisidino-selenazol (**4a**) (vgl. Tab. 4): Aus 11.5 g (50 mMol) *N*-[*o*-Methoxy-phenyl]-selenoharnstoff, wie bei **2a** beschrieben. Es wird mit 2*n* NaOH gefällt.

Tab. 4. Dargestellte 2-*o*-Anisidino-selenazole **4a**—**e**

2- <i>o</i> -Anisidino-	Ausb. %	Kristallform (Lösungsmittel)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
					Ber.	Gef.	
<b>4a</b> -selenazol	69	farblose Nadeln (Methanol)	80°	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> OSe (253.2)	N 11.07 Se 31.19	N 11.30 Se 31.44	
	Pikrat	98	gelbe Stäbchen (Äthanol)	195° (Zers.)	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> OSe]C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (482.3)	N 14.52 Se 14.30	
<b>4b</b> -4-methyl-selenazol	61	schwach orangefarbene Blättchen (verd. Äthanol)	99° (Zers.)	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> OSe (267.2)	N 10.49	N 10.38	
	Hydrobromid	—	farblose Stäbchen (Äthanol)	208° (Zers.)	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> OSe]Br (348.1)	N 8.05 Se 22.68	N 8.05 Se 22.71
	Acetylverbindung	65	farblose, unregelmäßige Kristalle (verd. Äthanol)	101°	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Se (309.2)	N 9.06	N 8.89
<b>4c</b> -4-äthyl-selenazol	71	schwach orangefarbene Blättchen (verd. Äthanol)	54°	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OSe (281.2)	N 9.96	N 9.84	
	Acetylverbindung	86	farblose Plättchen (verd. Äthanol)	104°	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Se (323.3)	N 8.67 Se 24.43	N 8.78 Se 24.42
<b>4d</b> -4-phenyl-selenazol	—	gelbe Nadeln (Äthanol)	74°	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OSe (329.3)	N 8.51	N 8.58	
	Hydrobromid	93	bläugelbe Prismen (Äthanol)	208°	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> OSe]Br (410.2)	N 6.83 Se 19.25	N 6.78 Se 19.24
	Acetylverbindung	97	farblose Blättchen (Äthanol)	147°	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Se (371.3)	N 7.55	N 7.54
<b>4e</b> -4- <i>p</i> -tolyl-selenazol	77	farblose Nadeln (Äthanol)	159°	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> OSe (343.3)	N 8.16	N 8.17	
	Hydrochlorid	—	bläugelbe Prismen (Äthanol)	202°	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> OSe]Cl (379.8)	N 7.38 Se 20.79	N 7.37 Se 20.65
	Acetylverbindung	94	farblose Blättchen (Äthanol)	151°	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Se (385.3)	N 7.27	N 6.90

2-*o*-Anisidino-selenazole **4b**—**e** (vgl. Tab. 4) (allgemeine Vorschrift)

*Hydrohalogenide*: Aus 11.5 g (50 mMol) *N*-[*o*-Methoxy-phenyl]-selenoharnstoff, wie bei **2** beschrieben, **4b**, **d** und **e**.

*Freie Basen*: Wie bei **1** unter Methode A beschrieben, **4d**. Mit obigen Mengenangaben in 100 ccm Äthanol, wie bei **1** unter Methode B beschrieben, **4b**, **c** und **e**. Bei **4b** und **e** liegen die Ausbeuten nach diesem Verfahren höher.

2-*p*-Anisidino-selenazol (**5a**) (vgl. Tab. 5): Aus 11.5 g (50 mMol) *N*-[*p*-Methoxy-phenyl]-selenoharnstoff, wie bei **2a** beschrieben.

2-*p*-Anisidino-selenazole **5b**—**e**, **g** (vgl. Tab. 5) (allgemeine Vorschrift)

*Hydrohalogenide*: Aus 11.5 g (50 mMol) *N*-[*p*-Methoxy-phenyl]-selenoharnstoff, wie bei **2** beschrieben, **5b**, **c**, **d** und **e**. Das Hydrobromid von **5g** wurde zu Vergleichszwecken durch Zugabe von Bromwasserstoffsäure zu einer Lösung der freien Base in *n*-Butanol dargestellt.

*Freie Basen*: Wie bei **1** unter Methode A beschrieben, **5b**, **c**, **d** und **e**. Mit obigen Mengenangaben in 100 ccm Äthanol, wie bei **1** unter Methode B beschrieben, **5a** und **g**.

*Acetylverbindungen*: 10 mMol der freien Base werden in 10 ccm Acetanhydrid 5 Min. unter Rückfluß erhitzt, filtriert und in Wasser eingetragen. Die Niederschläge fallen teilweise zunächst ölig an und werden erst nach Anreiben fest.

*Pikrate*: Eine Lösung von 5 mMol der freien Base in Äthanol wird tropfenweise mit einer äthanolischen Pikrinsäure-Lösung versetzt und kurz erwärmt. Eventuell muß durch Zugabe von etwas Wasser oder Anreiben die Kristallisation eingeleitet werden.

Tab. 5. Dargestellte 2-*p*-Anisidino-selenazole 5a–e, g

2- <i>p</i> -Anisidino-	Ausb. %	Kristallform (Lösungsmittel)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
					Ber.	Gef.
5a	-selenazol	70 cremefarbene Prismen (n-Butanol)	125°	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> OSe (253.2)	N 11.07 Se 31.19	N 11.00 Se 31.23
	Pikrat	— gelbe Nadeln (Äthanol)	180°	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> OSe]C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (482.3)	N 14.52	N 14.67
5b	-4-methyl-selenazol	— ockerfarbene Rhomben (verd. Methanol)	118°	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> OSe (267.2)	N 10.49	N 10.44
	Hydrochlorid	74 farblose Nadeln (Äthanol)	203° (Zers.)	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> OSe]Cl (303.7)	N 9.23	N 8.99
	Acetylverbindung	60 farblose Stäbchen (verd. Äthanol)	135°	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Se (309.2)	N 9.06	N 8.83
5c	-4-äthyl-selenazol	— blaßgelbe Stäbchen (n-Propanol)	144°	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OSe (281.2)	N 9.96 Se 28.08	N 9.92 Se 29.32
	Hydrochlorid	88 farblose, kurze Stäbchen (Äthanol)	109°	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> OSe]Cl (317.7)	N 8.82 Se 24.86	N 8.69 Se 24.77
	Acetylverbindung	81 farblose Säulen (verd. Äthanol)	122°	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Se (323.3)	N 8.67	N 8.64
5d	-4-phenyl-selenazol	— blaßgelbe Blättchen (Äthanol)	188°	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OSe (329.3)	N 8.51 Se 23.98	N 8.48 Se 24.32
	Hydrochlorid	87 farblose, verfilzte Nadeln (Äthanol)	201°	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> OSe]Cl (365.7)	N 7.66 Se 21.59	N 7.77 Se 21.77
	Acetylverbindung	78 farblose Stäbchen (Äthanol)	176°	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Se (371.3)	N 7.55	N 7.85
5e	-4- <i>p</i> -tolyl-selenazol	— farblose Blättchen (Äthanol)	180°	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> OSe (343.3)	N 8.16	N 7.93
	Hydrochlorid	92 farblose, verfilzte Nadeln (Äthanol)	214°	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> OSe]Cl (379.8)	N 7.38 Se 20.79	N 7.37 Se 21.02
	Acetylverbindung	65 blaßrosa Blättchen (verd. Äthanol)	160°	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Se (385.3)	N 7.27	N 7.42
5g	-4-[ <i>p</i> -chlor-phenyl]- selenazol	76 farblose, glänzende Schuppen (n-Butanol)	219°	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> OSe (363.7)	N 7.70 Se 21.71	N 7.82 Se 21.67
	Hydrobromid	— farblose, verfilzte Nadeln (n-Butanol)	248° (Zers.)	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>2</sub> OSe]Br (444.6)	N 6.30	N 6.56
	Acetylverbindung	83 farblose Nadeln (Äthanol)	158°	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Se (405.8)	N 6.90	N 6.85

2-[*p*-Chlor-anilino]-4-[*p*-chlor-phenyl]-selenazol (6): 18.0 g (77 mMol) *N*-[*p*-Chlor-phenyl]-selenoharnstoff und 18.0 g (77 mMol) *p*-Chlor-*o*-brom-acetophenon werden in 60 ccm Äthanol unter Zusatz von wenig festem *Natriumacetat* 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Der nach dem Erkalten ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, in Äthanol/Wasser (2:1) gelöst und mit gesättigter *Natriumacetat*-Lösung versetzt. Es wird abgesaugt und getrocknet. Ausb. 24.0 g (85%). Farblose, feine Nadeln (aus Eisessig) vom Schmp. 175°.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Se (368.1) Ber. N 7.61 Se 21.45 Gef. N 7.72 Se 21.45

*Hydrobromid*: Eine Lösung der *Base* in n-Butanol wird bis zur schwach sauren Reaktion mit *Bromwasserstoffsäure* versetzt, dabei fällt ein Niederschlag aus. Farblose, wattige Nadeln (aus n-Butanol) vom Schmp. 236–237° (Zers.).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Se]Br (449.1) Ber. N 6.24 Gef. N 6.17

*Acetylverbindung*: Farblose Stäbchen (aus Äthanol) vom Schmp. 178°.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>OSe (410.2) Ber. N 6.83 Gef. N 6.78