Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg.

33. Über die Überführung von Hydrazinderivaten
in heterocyklische Verbindungen;

von

R. Stollé.

XIV. Abhandlung: Über Seleno(bb₁)diazole;

von

Leo Gutmann.¹⁾

Dimethylseleno(bb₁)diazol,

10 g Diacethydrasid wurden mit 30 g Phosphorpentase-
selenid innig verrieben und im Säbelkolben unter verminder-
tem Druck erhitzt.

Schon bei 75° begann lebhafte Selenwasserstoffentwick-
lung und bei höherer Temperatur ging eine zähflüssige
Masse über, welche durch Destillation unter vermindertem
Druck gereinigt wurde. Der flüssig bleibende Vorlauf be-
stand aus Dimethylfurodiazol, während die bei 121° und
23 mm Druck übergehende Fraktion erstarrte, zur Befreiung
von Dimethylfurodiazol auf einem Tonteller abgepreßt und

---

¹⁾ Vgl. L. Gutmann: „Über Abkömmlinge der (bb₁)-Diazole.“
Inaug. Diss. Heidelberg 1903. (Druck von Morrell).

510 Stollé: Überführung von Hydrazinderivaten etc.

mit wenig absolutem Alkohol ausgewaschen wurde. Die Ausbeute an Dimethylselenodiazol betrug 11 %, an Dimethylfurodiazol 45 %.

Dimethylselenodiazol wurde so als kristallinisch erstarrte Masse vom Schmelzpunkt 77° erhalten, ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser. Verändert ammoniakalische Silbernitratlösung nicht, während die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure sich beim Erwärmen grün färbt.

0,0649 g Substanz gaben 10,2 ccm N bei 23,5° und 759 mm Druck.

0,1016 g Substanz gaben 0,0360 g H₂O und 0,1123 g CO₂.

0,1922 g Substanz gaben 0,0919 g Selen.

	Berechnet für C ₄ H ₆ N ₂ Se:	Gefunden:
C	29,81	30,14 %
H	3,73	3,94 „
N	17,39	17,67 „
Se	49,07	47,82 „

Das Selen wurde nach der Methode von P. Jannasch wie folgt bestimmt: Die Substanz wurde in der Bombe mit rauchender Salpetersäure oxydiert und das Oxydationsprodukt unter Zusatz von chemisch reinem Chlornatrium auf dem Wasserbade nicht ganz zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und unter Zusatz von überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin am Rückflußkühler sechs Stunden lang gelinde gekocht. Hierauf wurde die Lösung 24 Stunden lang stehen gelassen. Das sich ausscheidende Selen wurde auf ein bei 100° getrocknetes Filter gebracht und sorgfältig ausgewaschen, dann samt dem Filter bei 100° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen.

Dimethylselenodiazol-Silbernitrat,

Versetzt man eine konzentrierte alkoholische Lösung von Dimethylselenodiazol mit alkoholischer Silbernitratlösung, so

entsteht ein aus mattglänzenden Blättchen bestehender Niederschlag, eine Doppelverbindung von Dimethylseleno(bb₁)diazol mit Silbernitrat.

0,2106 g Substanz gaben 23,3 ccm N bei 19° und 754 mm Druck.

0,1391 g Substanz gaben 0,0453 g Ag.

	Berechnet für C ₄ H ₆ N ₂ SeAgNO ₃ :	Gefunden:
Ag	32,63	32,56 %
N	12,69	12,61 „

Diphenylseleno(bb₁)diazol,

10 g Dibenzhydrazid wurden mit der vierfachen Menge Phosphorpentaselepid innig verrieben und im Vakuum auf etwa 250° erhitzt.

Die Reaktion verlief nicht sehr glatt und lieferte nur geringe Ausbeute an Diphenylselenodiazol, indem durch die wasserentziehende Wirkung des Phosphorpentaselepid der größte Teil des Dibenzhydrazids in Diphenylfurodiazol umgewandelt wurde.

Das Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Natronlauge digeriert, wodurch Phosphorsäure und überschüssiges Phosphorpentaselepid entfernt wurden. Der Rückstand, aus Diphenylfurodiazol und Diphenylselenodiazol bestehend, wurde in Alkohol aufgenommen und zur Entfernung des Diphenylfurodiazols mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, bis kein Niederschlag von Diphenylfurodiazolsilbernitrat mehr entstand. Dann wurde sofort filtriert, und das Filtrat mit viel Wasser versetzt, wobei Diphenylselenodiazol schön weiß ausfiel. Die getrocknete Substanz wurde unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert.

0,1451 g Substanz gaben 13,5 ccm N bei 28° und 750 mm Druck.

0,0832 g Substanz gaben 0,0284 g H₂O und 0,1827 g CO₂.

0,0851 g Substanz gaben 0,0239 g Selen.

512 Stollé: Überführung von Hydrazinderivaten etc.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2Se$:	Gefunden:
C	58,95	59,89 %
H	3,51	3,79 „
N	9,82	10,08 „
Se	27,72	28,08 „.

Diphenylselenodiazol kristallisiert aus Alkohol in glänzenden, Fischschuppen ähnlichen Blättchen vom Schmelzpunkt 156°. Es ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Äther, beständig gegen verdünnte Säuren und Alkalien auch in der Hitze, verändert ammoniakalische Silbernitratlösung auch beim Kochen nicht.