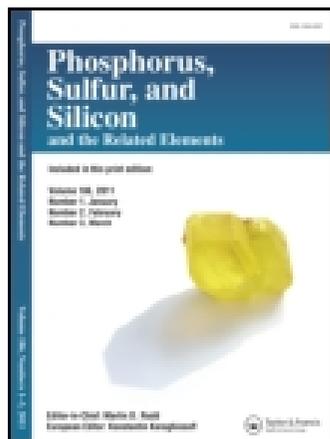


This article was downloaded by: [University of Saskatchewan Library]
On: 11 January 2015, At: 05:49
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH,
UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for
authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gpss20>

SYNTHESE ET PROPRIETES DE 2-HYDRAZONOPHENYL- SELENOACETAMIDES

J. Gil^a, A. Reliquet^a, F. Reliquet^a & J. C. Meslin^a

^a Laboratoire de Synthèse Organique, UMR C.N.R.S.
6513 2, rue de la Houssinière, 44072, Nantes Cedex,
(France)

Published online: 27 Oct 2006.

To cite this article: J. Gil, A. Reliquet, F. Reliquet & J. C. Meslin (2006) SYNTHESE ET PROPRIETES DE 2-HYDRAZONOPHENYL-SELENOACETAMIDES, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 164:1, 161-172, DOI: [10.1080/10426500008045242](https://doi.org/10.1080/10426500008045242)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500008045242>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

SYNTHESE ET PROPRIETES DE 2-HYDRAZONOPHENYL- SELENOACETAMIDES

M.J. GIL, A. RELIQUET, F. RELIQUET et J.C. MESLIN*

*Laboratoire de Synthèse Organique, UMR C.N.R.S. 6513, 2, rue de la Houssinière,
44072 Nantes Cedex (France)*

(soumis le December 11, 1997 ; accepté le February 03, 1998)

The two steps synthesis of 2-hydrazonephenylselenoacetamides is described starting from sulfur analogs. Depending on the substitution of hydrazone and selenamide groups they allow the preparation of a 1,2,3-selenadiazolium salt, a 5-imino- Δ^3 -1,2,3-selenadiazoline, 3,6-dihydro-2H-1,3,4-selenadiazines and a 5-selenoxo-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazin-3-one.

Les 2-hydrazonephénylsénoacétamides sont obtenus en deux étapes à partir de leurs analogues soufrés. Selon le degré de substitution de l'atome d'azote du groupement hydrazone et de celui du sélénamide, ils permettent d'accéder à un sel de 1,2,3-sénoadiazolium, à une 5-imino- Δ^3 -1,2,3-sénoadiazoline, aux 3,6-dihydro-2H-1,3,4-sénoadiazines ou à une 5-sénooxo-2,3,4,5-tétrahydro-1,2,4-triazin-3-one.

Keywords: 2-Hydrazonephenylselenoacetamides; 1,2,3-selenadiazolium salt; 5-imino- Δ^3 -1,2,3-selenadiazoline; 3,6-dihydro-2H-1,3,4-selenadiazines; 5-selenoxo-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazin-3-one

INTRODUCTION

Depuis plusieurs années, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'enchaînements hétéroatomiques soufrés et azotés ainsi qu'à leur utilisation en chimie hétérocyclique. Les 4-amino-1-thiabutadiènes¹ (vinylogues de thioamide), les 4-amino-1-thia-3-azabutadiènes² (N'-thioacylformamides) ont été largement utilisés dans la construction d'hétérocycles à 5 ou 6 chaînons (thiophènes³, thiazoles⁴, thiopyranes⁵, thiazines⁶ par exemple).

* Corresponding Author.

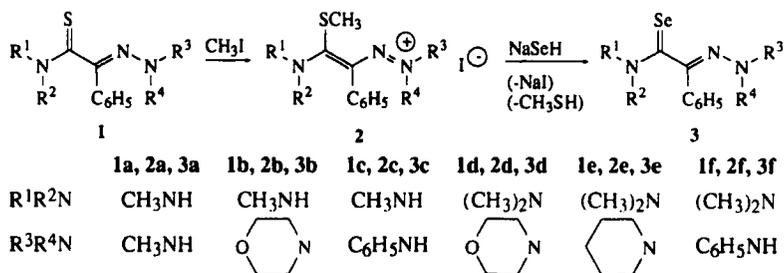
On peut déjà signaler ici que, dans une large mesure, les résultats obtenus à partir de ces synthons soufrés ont été reproduits en série séléniée.⁷⁻⁹

Plus récemment, nous avons entrepris l'étude de deux familles de 4-amino-1-thia-4-azabutadiènes originaux : les 2-hydrazonothioacétophénones¹⁰ et les 2-hydrazonophénylthioacétamides¹¹⁻¹³ **1**. Si le comportement des premières est assez comparable à ce qui a été décrit auparavant, les seconds possèdent une réactivité tout à fait différente ce qui nous a permis de décrire de nouvelles synthèses d'hétérocycles comme les thiadiazines¹⁴ ou les triazines¹⁵ par exemple.

Nous décrirons ici la préparation des 2-hydrazonophénylsélénocétamides **3**, analogues séléniés des 2-hydrazonophénylthioacétamides, ainsi que leur implication en synthèse hétérocyclique.

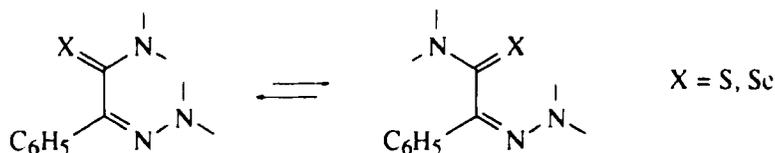
RESULTATS

Les 2-hydrazonophénylsélénocétamides **3** sont obtenus en deux étapes à partir des composés soufrés correspondants. Les 2-hydrazonophénylthioacétamides sont méthylés par l'iodure de méthyle pour donner les iodures S-méthylés¹² **2** qui réagissent ensuite avec l'hydrogénosélénure de sodium.¹⁶



Les composés **3b, c, d** se présentent sous deux formes isomères, les isomères de **3b** et **3d** sont séparables par chromatographie. Nous les noterons **F₁** et **F₂**, **F₁** étant l'isomère élué le plus rapidement. Nous avons déjà rencontré ce phénomène pour les composés soufrés **1**. Dans cette série, les isomères correspondent à deux conformations du groupement thioamide,

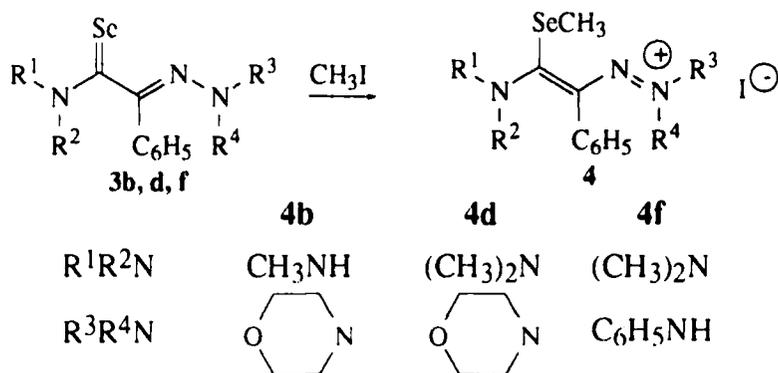
la double liaison C=N étant toujours de configuration syn.¹³ Nous admettons le même comportement en série sélénée.



Nous donnons en partie expérimentale les constantes physiques et les spectres de RMN ^1H et ^{13}C des isomères. Enfin, on peut signaler qu'un isomère laissé en solution dans CDCl_3 quelques heures redonne le mélange initial et que deux isomères ont strictement les mêmes fragments en spectrométrie de masse et, bien sûr, la même réactivité.

Les 2-hydrazonephénylthioacétamides **1** qui sont obtenus par sulfuration des composés oxygénés correspondants apparaissent comme les intermédiaires indispensables de la synthèse des produits sélénés. En effet, les 2-hydrazonephénylacétamides ne peuvent pas être méthylés sur l'atome d'oxygène.

Par contre les composés **3** traités par l'iodure de méthyle conduisent bien aux iodures de 4-méthylséléno-1,2,5-triazapentadiénium **4**

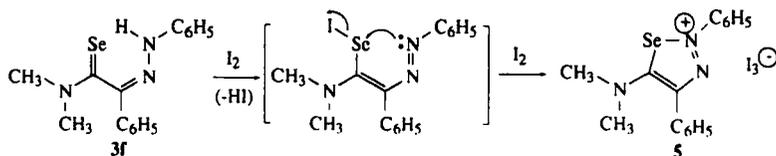


Dans la suite de ce travail, nous avons tenté de reproduire en série sélénée les résultats que nous avons obtenus à partir des composés

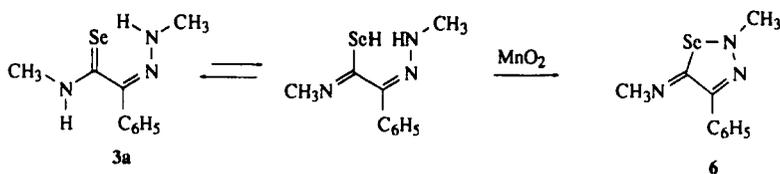
soufrés correspondants. On remarquera que les propriétés des 2-hydrazonophénylsélénocétamides dépendent essentiellement du degré de substitution des atomes d'azote sp^3 . Les composés ayant les applications les plus intéressantes en synthèse hétérocyclique possèdent soit un motif sélénamide ou un groupement hydrazono N-monosubstitué, soit les deux.

Préparation d'un sel de 1,2,3-sélénadiazolium et d'une 5-imino- Δ^3 -1,2,3-sélénadiazoline

Le 2-hydrazonophénylsélénocétamide **3f** qui possède un groupement hydrazono N-monosubstitué est oxydé par l'iode et fournit le sel de 1,2,3-sélénadiazolium. L'iodure n'est pas isolé, la réaction est menée dans l'éthanol en présence de deux équivalents d'iode et l'on obtient le triiodure **5**.

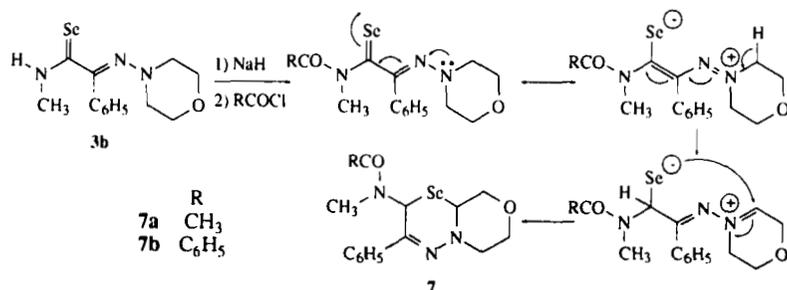


La sélénadiazoline **6** a été obtenue en oxydant le composé **3a** par le dioxyde de manganèse.



Préparation de 3,6-dihydro-2H-1,3,4-sélénadiazines

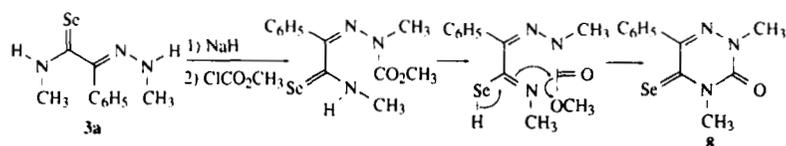
Le 2-hydrazonophénylsélénocétamide **3b** qui possède un motif sélénamide N-monosubstitué peut être déprotoné par l'hydrure de sodium et acylé par le chlorure d'acétyle ou le chlorure de benzoyle. Les composés acylés formés ne sont pas isolés, ils se cyclisent spontanément en 6-acylamino-3,6-dihydro-2H-1,3,4-sélénadiazines **7**.



Les composés **7** obtenus ne présentent qu'un diastéréomère. Comme pour les thiadiazines homologues, les protons en positions 2 et 6 de la sélénadiazine ne sont pas couplés.¹⁴ Nous les supposons en trans. Les composés **7** seraient donc de configuration absolue 2RS-6SR.

Préparation d'une 5-séléno-2,3,4,5-tétrahydro-1,2,4-triazin-3-one

Le 2-hydrazonephénylsélénoacétamide **3a** qui possède à la fois un groupement hydrazone et un motif sélénamide N-monosubstitués est déprotoné par l'hydruide de sodium et acylé par le chloroformate de méthyle. Dans cette réaction, on suppose, par comparaison avec les travaux effectués antérieurement en série oxygénée ou soufrée¹⁵, que la substitution affecte l'atome d'azote du groupement hydrazone. Cet intermédiaire n'est pas isolé, il se cyclise spontanément avec départ de méthanol en 5-séléno-2,3,4,5-tétrahydro-1,2,4-triazin-3-one **8**. Toutefois, ce composé présente une faible stabilité, il conduit rapidement au composé dicarbonylé correspondant que nous avons déjà obtenu à partir de l'homologue oxygéné de **3a**.¹⁵



CONCLUSION

Les 2-hydrzonophénylsélénocétamides qui sont facilement accessibles à partir de leurs homologues soufrés présentent des propriétés qui dépendent essentiellement de la substitution des deux atomes d'azote sp^3 . Avec un motif hydrazono N-monosubstitué, il est possible d'accéder aux sels de sélénadiazolium. Avec un groupement sélénamide N-monosubstitué, on décrit la synthèse de 3,6-dihydro-2H-1,3,4-sélénadiazines. Si les deux atomes d'azote sp^3 sont monosubstitués, on peut préparer un sélénadiazole et une 5-sélénoxo-2,3,4,5-tétrahydro-1,2,4-triazin-3-one. Ces réactions montrent une totale similitude de réactivité des synthons soufrés et séléniés.

PARTIE EXPERIMENTALE

La structure des différents produits a été confirmée par:

- Leurs spectres de RMN 1H et ^{13}C enregistrés sur un appareil BRUKER AC 200 (200MHz), produit en solution dans $CDCl_3$ (sauf indication contraire) le TMS servant de référence interne.
- Leurs spectres de masse effectués sur un appareil Hewlett Packard 5989 A à impact électronique (70 eV).
- Les points de fusion sont mesurés à l'aide d'un microscope Reichert et ne sont pas corrigés.
- Les chromatographies sont effectuées sur support de gel de silice Merck 60 (70–230 mesh).
- Les chromatographies sur couches minces sont effectuées sur gel de silice Merck 60 F₂₅₄.

2-Hydrzonophénylsélénocétamides 3

Une solution aqueuse (3 mL) de borohydrure de sodium ($8 \cdot 10^{-3}$ mol) est ajoutée à du sélénium en poudre ($4 \cdot 10^{-3}$ mol) en suspension dans l'eau (3 mL)¹⁶. Lorsque le dégagement d'hydrogène est achevé (environ 5 mn), la solution d'hydrogénoséléniure de sodium obtenue est ajoutée à l'iodure de 3-méthylthio-1-azavinamidinium **2** ($2 \cdot 10^{-3}$ mol) en solution dans le DMF (7 mL) sous atmosphère d'azote. Après 3 h d'agitation à la température ordinaire, le résidu est extrait par de l'acétate deéthyle, lavé par de la sau-

mure puis séché sur sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant et chromatographie, l'élution par le solvant ou mélange de solvants approprié fournit les composés **3** sous forme d'huiles rouges (**3a,bF₁**); les composés **3bF_{2,c}**, **dF₁**, **dF₂**, **e**, **f** sont cristallisés dans l'éther diéthylique (cristaux jaunes).

Composé 3a

Rdt = 73%; Rf = 0,45 (CH₂Cl₂); RMN ¹H 3,00 (d, 3H, J = 4,2 Hz, CH₃NHN), 3,30 (d, 3H, J = 5,0 Hz, CH₃NHC), 5,55 (s.e., 1H, NHN), 7,13–7,22 et 7,38–7,51 (2m, 5H, C₆H₅), 9,25 (s.e., 1H, NHC); RMN ¹³C 35,0 (q, CH₃NC), 37,3 (q, CH₃NN), 128,3, 128,4, 129,3 (3d, CH_{arom}), 132,4 (s, C_{arom}), 141,1 (s, C=N), 194,7 (s, C=Se); MS C₁₀H₁₃N₃⁸⁰Se 255 M⁺.

Composé 3b

Rdt = 85%; F₁ : Rf = 0,53 (CH₂Cl₂/AcOEt 9/1); F₂ : F = 70°C. F₁; RMN ¹H 2,88–2,93 (m, 4H, N(CH₂)₂), 3,29 (d, 3H, J = 5,1 Hz, CH₃), 3,57–3,62 (m, 4H, O(CH₂)₂), 7,22–7,43 (m, 5H, C₆H₅), 8,98 (s.e., 1H, NH); RMN ¹³C 35,5 (q, CH₃N), 54,8 (t, N(CH₂)₂), 66,4 (t, O(CH₂)₂), 127,8, 128,3, 130,3 (3d, CH_{arom}), 135,5 (s, C_{arom}), 160,4 (s, C=N), 201,9 (s, C=Se). F₂; RMN ¹H 3,07–3,12 (m, 4H, N(CH₂)₂), 3,35 (d, 3H, J = 5,0 Hz, CH₃), 3,74–3,80 (m, 4H, O(CH₂)₂), 7,31–7,40 et 7,71–7,84 (2m, C₆H₅), 8,68 (s.e., 1H, NH); RMN ¹³C 34,8 (q, CH₃N), 54,3 (t, N(CH₂)₂), 66,2 (t, O(CH₂)₂), 127,8, 128,8, 129,6 (3d, CH_{arom}), 136,4 (s, C_{arom}), 147,2 (s, C=N), 197,3 (s, C=Se). MS; C₁₃H₁₇N₃O⁸⁰Se 311 M⁺. Anal. calc. % C : 50,33, H : 5,52, N : 13,54, Se : 25,45 tr. C : 50,15, H : 5,48, N : 13,61, Se : 25,31.

Composé 3c

Rdt = 60%; F₁ et F₂ : F = 120°C. F₁; RMN ¹H 3,27 (s, 3H, CH₃), 7,33–7,45 et 8,18–8,22 (2m, 10H, 2C₆H₅), 10,85 (s.e., 1H, NHC₆H₅); RMN ¹³C 36,0 (q, CH₃N), 114,0, 122,3, 127,1, 129,2, 129,6, 129,8 (6d, CH_{arom}), 132,2, 142,8 (2s, C_{arom}), 143,7 (s, C=N), 195,8 (s, C=Se). F₂; RMN ¹H 3,38 (d, 3H, J = 5,0 Hz, CH₃), 6,93–7,60 (m, 10H, 2C₆H₅), 8,05 (s.e., 1H, NHCH₃), 9,10 (s.e., 1H, NHC₆H₅); RMN ¹³C 35,0 (q, CH₃N), 113,9, 121,5, 128,6, 128,9, 129,4, 129,7 (6d, CH_{arom}), 135,1, 140,0 (2s, C_{arom}), 144,2 (s, C=N), 194,7 (s, C=Se). MS C₁₅H₁₅N₃⁸⁰Se 317 M⁺. Anal. calc. % C : 56,97, H : 4,78, N : 13,29, Se : 24,97 tr. C : 56,93, H : 4,67, N : 13,34, Se : 24,81.

Composé 3d

Rdt = 70%; F₁ : F = 144°C; F₂: F = 98°C. F₁; RMN ¹H 2,77–2,88 et 3,35–3,43 (2m, 4H, N(CH₂)₂), 3,17 et 3,36 (2s, 6H, 2CH₃), 3,75–3,80 (m, 4H, O(CH₂)₂), 7,35–7,38 et 7,76–7,81 (2m, 5H, C₆H₅); RMN ¹³C 44,4, 44,6 (2q, (CH₃)₂N), 54,6 (t, N(CH₂)₂), 66,3 (t, O(CH₂)₂), 127,4, 128,5, 130,5 (3d, CH_{arom}), 133,9 (s, C_{arom}), 162,3 (s, C=N), 200,0 (s, C=Se). F₂; RMN ¹H 2,91–2,95 (m, 4H, N(CH₂)₂), 3,28 et 3,58 (2s, 6H, 2CH₃), 3,67–3,72 (m, 4H, O(CH₂)₂), 7,36–7,40 et 7,96–8,01 (2m, 5H, C₆H₅); RMN ¹³C 43,9, 46,1 (2q, (CH₃)₂N), 54,6 (t, N(CH₂)₂), 66,2 (t, O(CH₂)₂), 128,5, 129,9 (3d, CH_{arom}), 132,5 (s, C_{arom}), 158,6 (s, C=N), 200,6 (s, C=Se). MS C₁₄H₁₉N₃O⁸⁰Se 325 M⁺. Anal. calc.% C : 51,85, H : 5,91, N : 12,96 tr. C : 51,87, H : 5,88, N : 12,99.

Composé 3e

Rdt = 66%; F = 86°C; RMN ¹H 1,48–1,66 (m, 6H, 3CH₂), 2,72–2,85 et 3,21–3,32 (2m, 4H, N(CH₂)₂), 3,16 et 3,64 (2s, 6H, 2CH₃), 7,35–7,78 (m, 5H, C₆H₅); RMN ¹³C 24,1, 25,5 (2t, 3CH₂), 44,4, 44,7 (2q, (CH₃)₂N), 55,5 (t, N(CH₂)₂), 127,3, 128,5, 130,0 (3d, CH_{arom}), 134,7 (s, C_{arom}), 160,1 (s, C=N), 201,0 (s, C=Se); MS C₁₅H₂₁N₃⁸⁰Se 323 M⁺; Anal. calc.% C : 55,90, H : 6,57, N : 13,07 tr. C : 55,79, H : 6,60, N : 12,84.

Composé 3f

Rdt = 77%; F = 161°C; RMN ¹H 3,06 et 3,67 (2s, 6H, 2CH₃), 6,91–7,34 et 7,69–7,72 (2m, 10H, 2C₆H₅), 8,09 (s.e., 1H, NH); RMN ¹³C 44,0, 44,9 (2q, (CH₃)₂N), 113,6, 120,9, 125,3, 128,6, 128,7, 129,2 (6d, CH_{arom}), 133,5, 144,1 (2s, C_{arom}), 144,8 (s, C=N), 196,0 (s, C=Se); MS C₁₆H₁₇N₃⁸⁰Se 331 M⁺; Anal. calc.% C : 58,18, H : 5,19, N : 12,72, Se : 23,91 tr. C : 58,28, H : 5,28, N : 12,87, Se : 23,70.

Iodures de 4-méthylséléno-1,2,5-triazapentadiénium 4

L'iodure de méthyle (10 mL) est ajouté au 2-hydrazono-phényl-sélénoacétamide **3** (2.10⁻³ mol). Après 24 h d'agitation à la température ordinaire, les composés **4** sont précipités par addition d'éther diéthylique (100 mL). Cristaux jaunes. Rendements quantitatifs.

Composé 4b

F = 93°C; RMN ^1H 2,40 (s, 3H, CH_3Se), 3,33–3,41 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 3,51 (s, 3H, CH_3N), 3,72–3,84 (m, 4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$), 7,29–7,63 (m, 5H, C_6H_5); RMN ^{13}C (DMSO D_6) 10,2 (q, CH_3Se), 25,8 (q, CH_3N), 53,9 (t, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 65,1 (t, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$), 126,2, 127,8, 128,4 (3d, CH_{arom}), 133,7 (s, C_{arom}), 143,6 (s, C-N), 164,9 (s, C-Se); $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{IN}_3\text{OSe}$, Anal. calc. % C : 37,12, H : 4,45, N : 9,28 tr. C : 37,01, H : 4,48, N : 9,33.

Composé 4d

F = 109°C; RMN ^1H 2,54 (s, 3H, CH_3Se), 3,31–3,36 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 3,81 et 4,19 (2s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 3,87–3,95 (m, 4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$), 7,41–7,52 et 7,54–7,66 (2m, 5H, C_6H_5); RMN ^{13}C (DMSO D_6) 14,0 (q, CH_3Se); 49,0, 50,1 (2q, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 55,2 (t, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 66,2 (t, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$), 125,0, 128,2, 129,5 (3d, CH_{arom}), 131,5 (s, C_{arom}), 137,4 (s, C-N), 193,1 (s, C-Se); MS $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{IN}_3\text{O}^{80}\text{Se}$ 325 (M- CH_3I).

Composé 4f

F = 84°C; RMN ^1H 2,39 (s, 3H, CH_3Se), 3,61 et 3,97 (2s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 6,98–7,99 (m, 10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$); RMN ^{13}C (DMSO D_6) 12,1 (q, CH_3Se), 47,4, 48,3 (2q, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 114,0, 121,7, 124,2, 129,2, 129,3, 129,4 (6d, CH_{arom}), 129,6, 132,0 (2s, C_{arom}), 143,9 (s, C-N), 188,9 (s, C-Se); MS $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{IN}_3^{80}\text{Se}$ 331 (M- CH_3I).

Triiodure de 1,2,3-sélénadiazolium 5

Une solution éthanolique saturée d'iode est ajoutée, goutte à goutte, au 2-hydrazonephénylséleñoacétamide **3f** ($5 \cdot 10^{-4}$ mol) en suspension dans de l'éthanol (10 mL). L'addition est poursuivie jusqu'à coloration du milieu réactionnel par l'iode en excès. La précipitation du triiodure **5** est alors achevée par addition d'éther diéthylique (100 mL). Cristaux noirs.

Rdt = 86%; F = 145°C; RMN ^1H 3,46 (s, 6H, 2CH_3), 7,42–7,71 (m, 10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$); RMN ^{13}C (DMSO D_6) 49,7 (q, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 119,0, 128,3, 128,4, 128,6, 130,0, 130,3 (6d, CH_{arom}), 129,8, 141,5 (2s, C_{arom}), 142,1 (s, CC_6H_5), 179,6 (s, CSe); $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{I}_3\text{N}_3\text{Se}$, Anal. calc. % C : 27,07, H : 2,13, N : 5,92 tr. C : 26,92, H : 2,02, N : 5,78.

5-Imino- Δ^3 -1,2,3-sélénadiazoline 6

Le dioxyde de manganèse (4.10^{-2} mol), est ajouté à une solution éthanologique (30 mL) de 2-hydrazonophénylséleñoacétamide **3a** (2.10^{-3} mol). Après 20 h d'agitation à la température ordinaire, le milieu réactionnel est dilué par de l'acétate d'éthyle (100 mL) et la solution est filtrée sur célite. Le solvant est évaporé et le résidu, repris par du dichlorométhane, est chromatographié. L'élution par du dichlorométhane fournit le composé **6**. Huile jaune.

Rdt = 67%; Rf = 0,63 (CH_2Cl_2); RMN ^1H 3,21 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{N}=\text{}$), 3,71 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{N}-$), 7,26–7,39 et 8,13–8,18 (2m, 5H, C_6H_5); RMN ^{13}C 47,0 (q, $\text{CH}_3\text{N}-$), 53,0 (q, $\text{CH}_3\text{N}=\text{}$), 128,2, 128,3, 128,5 (3d, CH_{arom}), 131,1 (s, C_{arom}), 145,2 (s, CC_6H_5), 169,1 (s. CSe); MS $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3^{80}\text{Se}$ 253 M^+ .

3,6-Dihydro-2H-1,3,4-sélénadiazines 7

Le 2-hydrazonophénylséleñoacétamide **3b** ($1,5.10^{-3}$ mol) est dissous dans du THF anhydre (5 mL) refroidi à 0°C , sous atmosphère d'azote. Après addition d'hydrure de sodium ($1,65.10^{-3}$ mol), le mélange réactionnel est maintenu à la température ordinaire pendant 1 h sous agitation. L'agent acylant (chlorure d'acétyle ou chlorure de benzoyle) ($1,8.10^{-3}$ mol) est ajouté au mélange à nouveau refroidi à 0°C . Après 20 h d'agitation à la température ordinaire, le milieu est extrait par de l'acétate d'éthyle, lavé par de la saumure, puis séché sur sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant et chromatographie, l'élution par un mélange dichlorométhane / acétate d'éthyle (9/1) fournit les sélénadiazines **7** qui sont cristallisées dans l'éther diéthylique. Cristaux blancs.

Composé 7a

Rdt = 63%; F = 192°C ; RMN ^1H 2,03 (s, 3H, CH_3CO), 2,85 (s, 3H, CH_3N), 3,27–4,45 (m, 7H, 3CH_2 et SeCHNN), 7,08 (s, 1H, $\text{SeCHC}=\text{}$), 7,28–7,33 et 7,50–7,59 (2m, 5H, C_6H_5); RMN ^{13}C 22,3 (q, CH_3CO), 32,8 (q, CH_3N), 39,6 (d, $\text{SeCHC}=\text{}$), 47,8 (d, SeCHNN), 56,8 (t, NCH_2), 67,6, 69,6 (2t, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$), 125,7, 128,4, 128,7 (3d, CH_{arom}), 137,2 (s, C_{arom}), 139,6 (s, $\text{C}=\text{N}$), 170,6 (s, $\text{C}=\text{O}$); MS $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2^{80}\text{Se}$ 353 M^+ ; Anal. calc. % C : 51,14, H : 5,44, N : 11,93, Se : 22,41 tr. C : 51,22, H : 5,32, N : 12,02, Se : 22,22.

Composé 7b

Rdt = 59%; F = 190°C; RMN ¹H 2,77 (s, 3H, CH₃), 3,26–4,44 (m, 7H, 3CH₂ et SeCHNN), 7,05 (s, 1H, SeCHC=), 7,14–7,61 (m, 10H, 2C₆H₅); RMN ¹³C 34,1 (q, CH₃N), 39,9 (d, SeCHC=), 48,4 (d, SeCHNN), 57,1 (t, NCH₂), 67,7, 69,6 (2t, O(CH₂)₂), 126,0, 126,9, 128,5, 128,9, 130,2 (6d, CH_{arom}), 135,2, 137,4 (2s, C_{arom}), 140,3 (s, C=N), 171,4 (s, C=O) MS C₂₀H₂₁N₃O₂⁸⁰Se 415 M⁺; Anal. calc.% C : 57,97, H : 5,11, N : 10,14, Se : 19,06 tr. C : 57,78, H : 5,06, N : 10,06, Se : 18,87.

5-Sélénoxo-2,3,4,5-tétrahydro-1,2,4-triazin-3-one 8

Le 2-hydrazonophénylsélénoacétamide 3a (1,5.10⁻³ mol) est dissous dans du THF anhydre (5 mL) refroidi à 0°C, sous atmosphère d'azote. Après addition d'hydrure de sodium (1,65.10⁻³ mol), le milieu réactionnel est agité à la température ordinaire pendant 1 h. Le chloroformiate de méthyle (1,8.10⁻³ mol) est ajouté au mélange à nouveau refroidi à 0°C. Après 15 h d'agitation à la température ordinaire, le milieu est extrait par de l'acétate d'éthyle, lavé par de la saumure puis séché sur sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant et chromatographie, l'élution par du dichlorométhane fournit le composé **8** qui est cristallisé dans l'éther diéthylique. Cristaux verts. Rdt = 49%; F : décomposition; RMN ¹H 3,55 (s, 3H, CH₃NC), 3,80 (s, 3H, CH₃NN), 7,38–7,42 (m, 3H, C₆H₅), 7,50–7,54 (m, 2H, C₆H₅); RMN ¹³C 39,2 (q, CH₃NC), 40,6 (q, CH₃NN), 127,6, 127,7, 129,3 (3d, CH_{arom}), 136,5 (s, C_{arom}), 146,5 (s, C=N), 152,0 (s, C=O), 185,7 (s, C=Se); MS C₁₁H₁₁N₃O⁸⁰Se 281 M⁺.

References

1. H. Quiniou, *Phosphorus and Sulfur*, **10**, 1 (1981).
2. H. Weidinger, H. Eilingsfeld, Belgian Pat. 629972, (1963), German Pat. Application (DOS) 23.3. (1962) (BASF), *CA*, **61**, 1803 (1964).
3. J.C. Meslin, C. R. *Acad. Sc. Paris*, **277** (C), 1391 (1973).
4. J.C. Meslin, H. Quiniou, *Synthesis*, **4**, 298 (1974).
5. J.P. Pradere, Y.T. N'Guessan, H. Quiniou, F. Tonnard, *Tetrahedron*, **31**, 3059 (1975).
6. J.C. Meslin, H. Quiniou, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **II**, 347 (1979).
7. J. Liebscher, H. Hartmann, *Synthesis*, **4**, 241 (1979) et références citées.
8. J. Liebscher, *Synthesis*, **9**, 655, (1988).
9. D. Dubreuil, J. P. Pradere, N. Giraudeau, M. Goli, F. Tonnard, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 237 (1995) et références citées.
10. A. Reliquet, R. Besbes, F. Reliquet, J.C. Meslin, *Synthesis*, **7**, 543 (1991).
11. A. Reliquet, M.J. Gil, F. Reliquet, J.C. Meslin, *Sulfur Lett.*, **16**, 1 (1993).
12. M.J. Gil, A. Reliquet, F. Reliquet, J.C. Meslin, *Phosphorus Sulfur and Silicon*, **97**, 89 (1994).

13. M.J. Gil, A. Reliquet, F. Reliquet, J.C. Meslin, *Phosphorus Sulfur and Silicon*, **117**, 89 (1996).
14. M.J. Gil, A. Reliquet, J.C. Meslin, *Phosphorus Sulfur and Silicon*, **126**, 39 (1997).
15. M.J. Gil, A. Reliquet, J.C. Meslin, *Phosphorus Sulfur and Silicon*, **128**, 105 (1997).
16. D.L. Klayman, T.S. Griffin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 197 (1973).