

Zakład Chemii Ogólnej. Instytut Chemii Podstawowych. Akademia Medyczna w Lublinie
Kierownik: prof. dr hab. Stanisław Biliński

Stanisław BILIŃSKI, Jerzy GOSPODAREK,
Ewa BIELAK

**Selenazole. IX [9]. 3-metylo-4-R-selenazol-2-ilideno-hydrazony
aldehydu octowego, benzoesowego, izonikotynowego, nikotynowego
i pikolinowego**

Селеназолы. IX [9]. 3-метил-4-*R*-селеназол-2-илидено-гидразоны уксусного,
бензойного, изоникотинового, никотинового и пиколинового альдегида

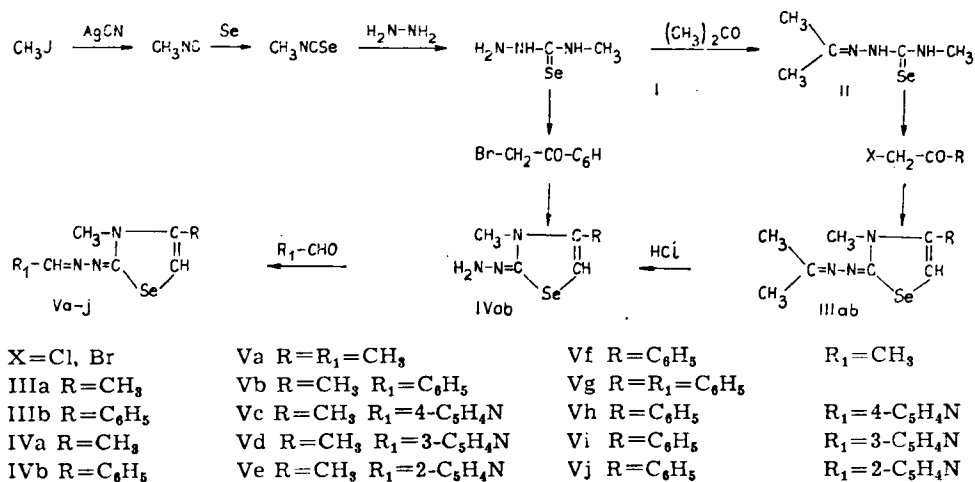
Selenazoles. IX [9]. 3-Methyl-4-*R*-selenazolidene-2-hydrazones of Acetaldehyde,
Benzaldehyde, Isonicotinaldehyde, Nicotinaldehyde and Picolinaldehyde

W trakcie badań nad równowagą kwasowo-zasadową i tautomerią pochodnych hydrazonu selenazol-2-onu przeprowadzono syntezę niektórych połączeń modelowych na drodze cyklizacji 2-metylo- i 4-metylo-selenosemikarbazonów danego aldehydu z chloroacetonem i ω -bromoacetofenonem [3, 4, 5].

Przedstawiona w tej części pracy, prostsza synteza tytułowych pochodnych (schemat 1) oparta została na cyklizacji 4-metylo-selenosemikarbazonu acetonu (II) ze wspomnianymi wyżej chlorowcoketonami do 3-metylo-4-*R*-selenazol-2-ilideno-hydrazonu acetonu (IIIa, b), hydrolizie składowej izopropylidenu, a następnie kondensacji z odpowiednimi aldehydami. W przypadku reakcji z ω -bromoacetofenonem udało się wyizolować nie opisany dotychczas hydrazon 4-fenilo-3-metylo-selenazol-2-onu (IVb). Hydrazon IVb powstaje również przy bezpośredniej cyklizacji 4-metylo-selenosemikarbazydu z tym samym bromoketonem. Pozwala to na stwierdzenie, że mimo wolnej grupy N_1 -aminowej wyjściowego selenosemikarbazydu nie tworzy się drugi z możliwych produktów tej reakcji [1], tzn. 2-metyloamino-5-fenilo-6H-1,3,4-selenodiazyna.

Mieszanki związków Va—j oraz odpowiednich produktów cyklizacji 4-metylo-selenosemikarbazonów tytułowych aldehydów z chloroacetonem i ω -bromoacetofenonem [3] topią się bez depresji. Identyczne są również widma etanolowych roztworów odpowiednich par połączeń w nadfiolecie (tab. 1).

Schemat 1



CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Izonitryl metylowy [8]

Mieszanie 134 g (1 M) AgCN i 72 g (0,5 M) CH₃J w szczelnie zamkniętej kolbie okrągłodennej ogrzewano w ciągu 25 godz. na łaźni wodnej w temp. 40°C. Następnie dodano roztwór 100 g KCN w 100 cm³ H₂O i oddestyłowano izonitryl, zbierając frakcję w temp. 60–80°C. Wydajność 18 g (90%).

2. Izoselenocyjanian metylowy [2, 10]

20,5 g (0,5 M) izonitrylu metylowego i 50 g czarnego, pylistego selenu w 250 cm³ eteru naftowego osuszonego BaO, ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 25 godz. Następnie pozostały selen odsączono, przesącz załóżono pod zmniejszonym ciśnieniem do 1/5 objętości, wydzielony produkt odsączono. Wydajność surowego izoselenocyjanianu metylowego 12 g (20%).

3. 4-metylo-selenosemikarbazyd (I) [6, 7]

Do roztworu 12 g (0,1 M) izoselenocyjanianu metylu w 120 cm³ eteru etylowego dodano 4,8 g 85% wodzianu hydrazyny (0,1 M w przeliczeniu na hydrazynę). Wydzielony osad przekrystalizowano z 50% etanolu, otrzymując 10 g (65%) 4-metylo-selenosemikarbazydu (I).

Tabela 1

| Nr | R | R ₁ | λ_{max} nm | ϵ |
|----|---|-----------------------------------|-----------------------|---------------------------|
| Va | CH ₃ | CH ₃ | 246 316 | 2 550 7 900 |
| Vb | CH ₃ | C ₆ H ₅ | 248 294** 372 | 22 750 2 400 18 250 |
| Vc | CH ₃ | 4-C ₅ H ₄ N | 252 405 | 17 450 17 450 |
| Vd | CH ₃ | 3-C ₅ H ₄ N | 252 300** 390 | 18 450 3 200 17 000 |
| Ve | CH ₃ | 2-C ₅ H ₄ N | 254 390 | 13 500 17 550 |
| Vf | C ₆ H ₅ | CH ₃ | * 304 | - 9 700 |
| Vg | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | 252 314 372 | 25 600 7 200 18 700 |
| Vh | C ₆ H ₅ ₁₁ | 4-C ₅ H ₄ N | 256 308** 400 | 23 800 4 900 19 150 |
| Vi | C ₆ H ₅ | 3-C ₅ H ₄ N | 254 306 385 | 22 900 6 850 18 150 |
| Vj | C ₆ H ₅ | 2-C ₅ H ₄ N | 256 306 390 | 18 200 6 450 19 200 |

* λ_{max} w obszarze widma poniżej 220 nm.

** Przełicie.

* λ_{max} in spectrum area below 220 nm.

** Inflexion.

4. 4-metylo-selenosemikarbazon acetonu (II)

3,04 g (0,02 M) 4-metylo-selenosemikarbazonydu (I) w 20 cm³ acetonu z dodatkiem 4 kropli CH₃COOH lodowatego ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 1 godz. Po odsączeniu wydzielonego selenu roztwór zatężono pod zmniejszonym ciśnieniem do 1/3 objętości i oziębiono, otrzymując 2,92 g (76%) 4-metylo-selenosemikarbazonydu acetonu (II).

5. Hydrazony Va, b, c, d, e

a. Do roztworu 3,84 g (0,02 M) 4-metylo-selenosemikarbazonu acetonu (II) w 40 cm³ acetonu dodano 1,84 g (0,02 M) chloroacetonu i ogrzewano do wrzenia 45 min. Po oziębieniu i odsączeniu otrzymano 4,70 g (88%) chlorowodoru IIIa.

b. Przez roztwór 1,33 g (0,005 M) chlorowodoru IIIa w 12 cm³ 1,5 N HCl przepuszczano parę wodną w ciągu 20 min. Po oziębieniu całości zobojętniano 2 g bezwodnego CH₃COONa, wytrząsano z węglem aktywowanym i sączono.

c. Do otrzymanego jak wyżej roztworu hydrazonu IVa dodawano 0,005 M odpowiedniego aldehydu (aldehyd benzoesowy w 12 cm³ etanolu) i pozostawiano w temperaturze pokojowej na 1 godz. Wydzielone osady odsączano.

3,4-dwumetylo-selenazol-2-ilideno-hydrazon aldehydu octowego (Va). Wydajność 32%. Po krystalizacji z heksanu — żółte blaszki o t.t. 92—94°C.

Analiza:

Dla wzoru C₇H₁₁N₃Se obliczono: 38,84% C; 5,13% H; 19,44% N;
otrzymano: 38,95% C; 5,12% H; 19,34% N.

3,4-dwumetylo-selenazol-2-ilideno-hydrazon aldehydu benzoesowego (Vb). Wydajność 65%. Po krystalizacji z izopropanolu — żółte kostki o t.t. 182—184°C.

Analiza:

Dla wzoru C₁₂H₁₃N₃Se obliczono: 51,81% C; 4,71% H; 15,10% N;
otrzymano: 51,90% C; 4,55% H; 15,29% N.

3,4-dwumetylo-selenazol-2-ilideno-hydrazon aldehydu izonikotynowego (Vc). Wydajność 26%. Po krystalizacji z propanolu — żółte płytki o t.t. 184—186°C.

Analiza:

Dla wzoru C₁₁H₁₂N₄Se obliczono: 47,34% C; 4,33% H; 20,06% N;
otrzymano: 47,40% C; 4,44% H; 20,00% N.

3,4-dwumetylo-selenazol-2-ilideno-hydrazon aldehydu nikotynowego (Vd). Wydajność 27%. Po krystalizacji z heksanu — żółte płytki o t.t. 193—195°C.

Analiza:

Dla wzoru C₁₁H₁₂N₄Se obliczono: 47,34% C; 4,33% H; 20,06% N;
otrzymano: 47,14% C; 4,28% H; 20,28% N.

3,4-dwumetylo-selenazol-2-ilideno-hydrazon aldehydu pikolinowego (Ve). Wydajność 27%. Po krystalizacji z propanolu — żółte igły o t.t. 140—142°C.

Analiza:

Dla wzoru $C_{11}H_{12}N_4Se$ obliczono: 47,34% C; 4,33% H; 20,06% N;
otrzymano: 47,20% C; 4,51% H; 19,85% N.

6. Hydrazony Vf, g, h, i, j

a. Do roztworu 3,84 g (0,02 M) 4-metylo-selenosemikarbazonu acetonu (II) w 20 cm³ etanolu dodano 3,48 g (0,02 M) ω-bromoacetofenonu w 5 cm³ acetonu i ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 25 min. Po oziębieniu produkt odsączało, otrzymując 4,61 g (62%) bromowodoruku IIIb.

b. Przez roztwór 3,73 g (0,01 M) bromowodoruku IIIb w 20 cm³ 1,5 N HCl przepuszczano parę wodną w ciągu 20 min. Następnie całość oziębiono, osad odsączało, rozpuszczono w 50 cm³ ciepłego etanolu i zobojętniono nasyconym wodnym roztworem CH_3COONa , otrzymując 2,30 g (56%) związku IVb. Po krystalizacji z benzenu — żółte słupki o t.t. 142—144°C.

Analiza:

Dla wzoru $C_{10}H_{11}N_3Se$ obliczono: 47,63% C; 4,40% H; 16,66% N;
otrzymano: 47,90% C; 4,47% H; 16,66% N.

c. Mieszaninę 0,25 g (0,001 M) hydrazonu IVb i 0,001 M odpowiedniego aldehydu w 4 cm³ etanolu z dodatkiem jednej pastylki NaOH pozostawiono w temperaturze pokojowej na 1 godz. Wydzielone osady odsączało.

4-fenyl-3-metylo-selenazol-2-ilideno-hydrazon aldehydu octowego (Vf). Wydajność 75%. Po krystalizacji z propanolu — jasnożółte płytki o t.t. 115—117°C.

Analiza:

Dla wzoru $C_{12}H_{13}N_3Se$ obliczono: 51,81% C; 4,71% H; 15,10% N;
otrzymano: 51,85% C; 4,60% H; 15,21% N.

4-fenyl-3-metylo-selenazol-2-ilideno-hydrazon aldehydu benzoowego (Vg). Wydajność 79%. Po krystalizacji z propanolu — żółte kostki o t.t. 135—137°C.

Analiza:

Dla wzoru $C_{17}H_{15}N_3Se$ obliczono: 60,00% C; 4,44% H; 12,34% N;
otrzymano: 59,85% C; 4,30% H; 12,55% N.

4-fenyl-3-metylo-selenazol-2-ilideno-hydrazon aldehydu izonikotynowego (Vh). Wydajność 87%. Po krystalizacji z butanolu — żółte płytki o t.t. 164—166°C.

Analiza:

Dla wzoru $C_{16}H_{14}N_4Se$ obliczono: 56,32% C; 4,15% H; 16,41% N;
otrzymano: 56,50% C; 4,03% H; 16,55% N.

4-fenyl-3-metylo-selenazol-2-ilideno-hydrazon aldehydu nikotynowego (Vi). Wydajność 85%. Po trzykrotnej krystalizacji z czterochlorku węgla, a następnie dwukrotnej z heptanu — żółte płytki o t.t. 156—158°C.

Analiza:

Dla wzoru $C_{16}H_{14}N_4Se$ obliczono: 56,32% C; 4,15% H; 16,41% N;
otrzymano: 56,44% C; 4,19% H; 16,21% N.

4-fenyl-3-metylo-selenazol-2-ilideno-hydrazon aldehydu pikolinowego (Vj). Wydajność 74%. Po krystalizacji z heptanu — pomarańczowe kostki o t.t. 136—138°C.

Analiza:

Dla wzoru $C_{16}H_{14}N_4Se$ obliczono: 56,32% C; 4,15% H; 16,41% N;
otrzymano: 56,28% C; 4,34% H; 16,15% N.

7. Hydrazon 4-fenyl-3-metylo-selenazol-2-onu (IVb)

0,30 g (0,002 M) 4-metylo-selenosemikarbazydu (I) i 0,40 g (0,002 M) ω -bromoacetofenonu w 7 cm³ etanolu ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 20 min. Następnie całość zobojętniano nasyconym wodnym roztworem CH_3COONa , oziębiano, produkt odsączało, otrzymując 0,36 g (72%) związku IVb. Po krystalizacji z benzenu — żółte słupki o t.t. 142—144°C.

Analiza:

Dla wzoru $C_{10}H_{11}N_3Se$ obliczono: 16,66% N;
otrzymano: 16,70% N.

Mieszanina ze związkiem otrzymanym w pkt 6b topi się bez depresji.

PIŚMIENNICTWO

1. Bulka E., Ahlers K. D.: Synthese von 2-Arylamino-5-phenyl-1,3,4-selenodiazinen. Z. Chem. 3 (9), 349, 1963.
2. Franklin W. J., Worner R. L.: Alkyl Isoselenocyanates and Related Compounds. Tetrahedron Letters 34, 3003, 1965.
3. Gospodarek J., Biliński S.: Acid-base Equilibrium of Derivatives of 4-R₂-3-R-selenazol-2-one Hydrazone. I. Dissociation Constants of 4-R₂-3-methyl-selenazolidene-2 Hydrazones of Acetaldehyde, Benzaldehyde, Isonicotinaldehyde, Nicotinaldehyde and Picolinaldehyde. Chem. Anal. 26, 411, 1981.
4. Gospodarek J., Biliński S.: Acid-base Equilibrium of Derivatives of 4-R₂-3-R-selenazol-2-one Hydrazone. II. Dissociation Constants of β -methyl- β -(4-R-selenazolyl-2)-hydrazones of Acetaldehyde, Benzaldehyde, Isonicotinaldehyde, Nicotinaldehyde and Picolinaldehyde. Chem. Anal. 26, 711, 1981.

5. Gospodarek J., Biliński S.: Acid-base Equilibrium of Derivatives of 4-R₂-3-R-selenazol-2-one Hydrazone. III. Dissociation Constants and Tautomerism of 4-R-selenazolyl-2-hydrazones of Acetaldehyde, Benzaldehyde, Isonicotinaldehyde, Nicotinaldehyde and Picolinaldehyde. *Chem. Anal.* **27**, 211, 1982.
6. Jensen K. A. i wsp.: Organic Selenium Compounds. I Preparation of Methylsubstituted Selenosemicarbazides. *Acta Chem. Scand.* **20**, 278, 1966.
7. Jensen K. A. i wsp.: Studies of Thioacids and Their Derivatives. IX. Thiosemicarbazides. *Acta Chem. Scand.* **22**, 1, 1968.
8. Lindemann H., Wiegrete L.: Über die Konstitution der Verbindungen mit „zweiwertigem“ Kohlenstoff. *Chem. Ber.* **63**, 1650, 1930.
9. Marcewicz-Rojewska B., Biliński S.: Selenazole. VIII. Reakcje 4-R-selenosemikalbazydów kwasu octowego, benzoowego, nikotynowego i pikolinowego z ω-bromoacetofenonem. *Acta Polon. Pharm.* **37** (2), 169, 1980.
10. Ugi J., Meyer R.: Isonitrile I. Darstellung von Isonitrilen aus monosubstituierten Formamiden durch Wasserabspaltung. *Chem. Ber.* **93**, 239, 1960.

Otrzymano 16 IV 1983.

РЕЗЮМЕ

Предложен новый метод синтеза ряда 3-метил-4-R-селеназол-2-илидено-гидразонов заглавных альдегидов (Va—j). Циклизацией 4-метил-селеносемикарбазона ацетона с хлорацетоном и ω-бромацетофеноном получается изопропилиденовое производное IIIa, b. Гидролиз последнего и конденсация с соответствующим альдегидом дает гидразоны V.

В реакции с ω-бромацетофеноном удалось выделить промежуточный гидразон 4-фенил-3-метил-селеназол-2-она (IVb), полученный также циклизацией 4-метил-селеносемикарбазиды с тем же бромкетонем. Приведены данные УФ — спектров гидразонов V.

SUMMARY

The new method of the synthesis of 3-methyl-4-R-selenazolidene-2-hydrazones of the mentioned in the title aldehydes (Va—j) by means of cyclization of 4-methyl-selenosemicarbazone of acetone from chloracetone and ω-bromoacetophenone to IIIa, b isopropylidene derivative has been presented. After the hydrolysis of the latter and next condensation with the proper aldehyde one obtains V hydrazones.

In the reaction with ω-bromoacetophenone the authors managed to isolate the transition 4-phenyl-3-methyl-selenazol-2-one hydrazone (IVb) which was also obtained by cyclization of 4-methyl-selenosemicarbazide with the same bromketone. The results of the spectrophotometric measurements in UV of V hydrazones have been presented.

