

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

Stanisław BILIŃSKI, Jerzy GOSPODAREK,
Tadeusz URBAN

**Selenazole. X [1]. β -metylo- β -(4-R-selenazol-2-ilo)-hydrazony
aldehydu octowego, benzoesowego, izonikotynowego, nikotynowego
i pikolinowego**

Селеназолы. X [1]. β -метил- β -(4-R-селеназол-2-ило)-гидразоны уксусного,
бензойного, изоникотинового, никотинового и пиколинового альдегида

Selenazoles. X [1]. β -Methyl- β -(4-R-selenazolyl-2)-hydrazones of Acetaldehyde,
Benzaldehyde, Isonicotinaldehyde, Nicotinaldehyde and Picolinaldehyde

Podobnie jak w części IX, syntezę tytułowych związków (schemat 1) oparto na reakcji 2-metylo-selenosemikarbazonu acetonu z chloroacetonem i ω -bromoacetofenonem, hydrolizie do hydrazyno-selenazolu IVa, b i kolejnej kondensacji z aldehydem. Otrzymane związki V są identyczne z produktami cyklizacji 2-metylo-selenosemikarbazonu odpowiedniego aldehydu z chlorowcoketonami [3]. Mieszaniny topią się bez depresji. Identyczne są również widma roztworów etanolowych porównywalnych par w nadfiolecie (tab. 1). W reakcji z ω -bromo-acetofenonem wyizolowano 4-fenyl-2-(α -metylohydrazyno)-selenazol (IVb). Związek ten powstaje również w wyniku bezpośredniej cyklizacji wolnego 2-metylo-selenosemikarbazydu z tym samym bromoketonem, co pozwala na jednoznaczne ustalenie jej przebiegu w kierunku układu 5-członowego selenazolu [2].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. N-(tert-butyl)-formamid [7]

Do roztworu 50 g (1 M) NaCN i 75 g (1 M) alkoholu tert-butyłowego w 125 cm³ CH₃COOH lodowatego, umieszczonego w kolbie trójszyjnej chłodzonej lodem i zaopatrzonej w termometr, wkraplacz, mieszadło

Tabela 1

Nr	R	R ₁	λ_{max} nm	E
Va	CH ₃	CH ₃	* 301	- 12 130
Vb	CH ₃	C ₆ H ₅	254 346	21 400 20 800
Vc	CH ₃	4-C ₅ H ₄ N	257 365	18 470 18 600
Vd	CH ₃	3-C ₅ H ₄ N	254 357	19 470 17 730
Ve	CH ₃	2-C ₅ H ₄ N	255 356	17 070 19 730
Vf	C ₆ H ₅	CH ₃	250 278* 318**	28 330 12 800 5 800
Vg	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	244 270 353	18 270 35 730 16 470
Vh	C ₆ H ₅	4-C ₅ H ₄ N	246*** 276 370	18 400 31 200 15 730
Vi	C ₆ H ₅	3-C ₅ H ₄ N	234 272 362	13 200 33 870 14 330
Vj	C ₆ H ₅	2-C ₅ H ₄ N	235 274 361	14 200 30 000 15 330

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

** Przebiecie.

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

** Inflection.

selenu ogrzewano w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 200 godz. Następnie pozostały selen odsączono, roztwór odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze pokojowej. Wydajność surowego izoselenocyjanianu — 27,2 g (42% w przeliczeniu na użyty formamid).

3. 2 - m e t y l o - 4 - (t e r t - b u t y l o) - s e l e n o s e m i k a r b a z y d [4, 5]

Roztwór 28,8 g (0,2 M) siarczanu metylohydrazyny w 200 cm³ wody zalkalizowano stężonym KOH do pH=12—13. Następnie powoli wkropiono 30 g (0,14 M) izoselenocyjanianu tert-butyłowego rozpuszczonego w 125 cm³ etanolu. Po 3 godz. dodano 600 cm³ wody, pozostały osad odsączono. Wydajność surowego produktu 38 g (98%).

4. 2 - m e t y l o - s e l e n o s e m i k a r b a z y d (I) [4]

Zawiesinę 5,2 g (0,024 M) 2-metylo-4-(tert-butylo)-selenosemikarbazydu w 85 cm³ stężonego HCl ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 20 sek.* Po oziębieniu roztwór odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze pokojowej. Wilgotną pozostałość rozpuszczono na zimno w wodzie, wydzielony selen odsączono, przesącz zobojętniono 10% amoniakiem. Wydajność 1,72 g (50%). Produkt nietrwały, w ciągu kilku dni ulega stopniowemu rozkładowi z wydzieleniem wolnego selenu.

5. 2 - m e t y l o - s e l e n o s e m i k a r b a z o n a c e t o n u (II)

Mieszaninę 3,0 g (0,02 M) 2-metylo-selenosemikarbazydu (I) i 40 cm³ acetonu z dodatkiem 3 kropel CH₃COOH lodowatego ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 1 godz. Wydzielony selen odsączono, roztwór zatężono pod zmniejszonym ciśnieniem do 1/3 objętości, oziębiono, wytrącony bezbarwny osad selenosemikarbazonu II odsączono. Wydajność 3,15 g (82%).

6. H y d r a z o n y Va, b, c, d, e

a. 3,84 g (0,02 M) 2-metylo-selenosemikarbazonu acetonu rozpuszczono w 40 cm³ acetonu, dodano 1,84 g (0,02 M) chloroacetonu i ogrzewano do temperatury wrzenia przez 45 min. Następnie całość zatężono pod zmniejszonym ciśnieniem do 1/4 objętości i oziębiono, otrzymując 4,42 g (83%) chlorowodorku hydrazonu IIIa.

b. Przez roztwór 1,33 g (0,005 M) chlorowodorku IIIa w 12 cm³ 1,5 N HCl przepuszczono parę wodną w ciągu 20 min. Po ochłodzeniu zobojętniano 2 g bezwodnego CH₃COONa, wytrząsano z węglem aktywnym, sączono.

c. Do otrzymanego jak wyżej roztworu selenazolu IVa dodawano

* Roztwór należy możliwie szybko doprowadzić do stanu wrzenia. Przy dowolnym ogrzewaniu produkt ulega rozkładowi.

0,005 M odpowiedniego aldehydu (aldehyd benzoesowy w 12 cm³ etanolu) i pozostawiano w temperaturze pokojowej na 1 godz. Wydzielone osady odsączano.

β -metylo- β -(4-metylo-selenazol-2-ilo)-hydrazon aldehydu octowego (Va). Wydajność 41%. Po krystalizacji z heptanu — jasnożółte słupki o t.t. 75—77°C.

Analiza:

Dla wzoru C₇H₁₁N₃Se obliczono: 38,89% C; 5,13% H; 19,44% N;
otrzymano: 38,95% C; 5,32% H; 19,60% N.

β -metylo- β -(4-metylo-selenazol-2-ilo)-hydrazon aldehydu benzoesowego (Vb). Wydajność 68%. Po krystalizacji z eteru naftowego — zielonożółte słupki o t.t. 93—95°C.

Analiza:

Dla wzoru C₁₂H₁₃N₃Se obliczono: 51,81% C; 4,71% H; 15,10% N;
otrzymano: 52,02% C; 4,55% H; 15,21% N.

β -metylo- β -(4-metylo-selenazol-2-ilo)-hydrazon aldehydu izonikotynowego (Vc). Wydajność 25%. Po krystalizacji z heksanu — żółte płytki o t.t. 149—151°C.

Analiza:

Dla wzoru C₁₁H₁₂N₄Se obliczono: 47,34% C; 4,33% H; 20,06% N;
otrzymano: 47,17% C; 4,58% H; 19,83% N.

β -metylo- β -(4-metylo-selenazol-2-ilo)-hydrazon aldehydu nikotynowego (Vd). Wydajność 27%. Po krystalizacji z heksanu — żółte słupki o t.t. 132—134°C.

Analiza:

Dla wzoru C₁₁H₁₂N₄Se obliczono: 47,34% C; 4,33% H; 20,06% N;
otrzymano: 47,53% C; 4,45% H; 20,16% N.

β -metylo- β -(4-metylo-selenazol-2-ilo)-hydrazon aldehydu pikolinowego (Ve). Wydajność 27%. Po krystalizacji z eteru naftowego pomarańczowe słupki o t.t. 107—109°C.

Analiza:

Dla wzoru C₁₁H₁₂N₄Se obliczono: 47,34% C; 4,33% H; 20,06% N;
otrzymano: 47,47% C; 4,20% H; 20,15% N.

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

a. Do roztworu 3,84 g (0,02 M) 2-metylo-selenosemikarbazonu acetonu (II) w 20 cm³ etanolu dodano 3,98 g (0,02 M) ω -bromoacetofenonu w 6 cm³ acetonu i ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 45 min. Następnie całość oziębiano i odsączano jasnożółty osad bromowodoru hydrazonu IIIb. Wydajność 3,53 g (47%).

b. Przez roztwór 3,73 g (0,01 M) bromowodorku IIIb w 20 cm³ 1,5 N HCl przepuszczano parę wodną w ciągu 20 min. Następnie całość oziębiano, wytrącony produkt odsączano, rozpuszczano w 65 cm³ ciepłego etanolu i zobojętniano nasyconym wodnym roztworem CH₃COONa, otrzymując 1,79 g (71%) hydrazynoselenazolu IVb. Po krystalizacji z etanolu — bezbarwne słupki o t.t. 124—126°C.

Analiza:

Dla wzoru C₁₀H₁₁N₃Se obliczono: 47,63% C; 4,40% H; 16,66% N;
otrzymano: 47,76% C; 4,58% H; 16,78% N.

c. Mieszaninę 0,25 g (0,001 M) związku IVb i 0,001 M odpowiedniego aldehydu w 4 cm³ etanolu z dodatkiem 2 kropli CH₃COOH lodowatego pozostawiono w temperaturze pokojowej na 1 godz. Wytrącone osady odsączano.

β - m e t y l o - β - (4 - f e n y l o - s e l e n a z o l - 2 - i l o) - h y d r a z o n aldehydu octowego (Vf). Wydajność 86%. Po krystalizacji z etanolu — zielonożółte płytki o t.t. 103—105°C.

Analiza:

Dla wzoru C₁₂H₁₃N₃Se obliczono: 51,81% C; 4,71% H; 15,10% N;
otrzymano: 51,66% C; 4,93% H; 15,27% N.

β - m e t y l o - β - (4 - f e n y l o - s e l e n a z o l - 2 - i l o) - h y d r a z o n aldehydu benzoowego (Vg). Wydajność 81%. Po krystalizacji z propanolu — jasnożółte kostki o t.t. 149—151°C.

Analiza:

Dla wzoru C₁₇H₁₅N₃Se obliczono: 60,00% C; 4,44% H; 12,34% N;
otrzymano: 60,22% C; 4,55% H; 12,18% N.

β - m e t y l o - β - (4 - f e n y l o - s e l e n a z o l - 2 - i l o) - h y d r a z o n aldehydu izonikotynowego (Vh). Wydajność 77%. Po krystalizacji z propanolu — żółte płytki o t.t. 204—206°C.

Analiza:

Dla wzoru C₁₆H₁₄N₄Se obliczono: 56,32% C; 4,15% H; 16,41% N;
otrzymano: 56,53% C; 4,07% H; 16,57% N.

β - m e t y l o - β - (4 - f e n y l o - s e l e n a z o l - 2 - i l o) - h y d r a z o n aldehydu nikotynowego (Vi). Wydajność 81%. Po krystalizacji z propanolu — żółte igły o t.t. 166—168°C.

Analiza:

Dla wzoru C₁₆H₁₄N₄Se obliczono: 56,32% C; 4,15% H; 16,41% N;
otrzymano: 56,14% C; 4,29% H; 16,33% N.

β - m e t y l o - β - (4 - f e n y l o - s e l e n a z o l - 2 - i l o) - h y d r a z o n aldehydu pikolinowego (Vj). Wydajność 81%. Po krystalizacji z propanolu — żółte kostki o t.t. 181—183°C.

A n a l i z a:

Dla wzoru $C_{16}H_{14}N_4Se$ obliczono: 56,32% C; 4,15% H; 16,41% N;
otrzymano: 56,47% C; 4,37% H; 16,27% N.

8. 2 - (α - m e t y l o h y d r a z y n o) - 4 - f e n y l o - s e l e n a z o l (IVb)

0,30 g (0,002 M) 2-metylo-selenosemikarbazydu (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 0,38 g (76%) selenazolu IVb. Po krystalizacji z etanolu — bezbarwne słupki o t.t. 124—126°C.

A n a l i z a:

Dla wzoru $C_{10}H_{11}N_3Se$ obliczono: 16,66% N;
otrzymano: 16,72% N.

Mieszanina ze związkami otrzymanymi w pkt 7b topi się bez depresji.

PIŚMIENNICTWO

1. Biliński S i wsp.: Selenazole. IX. 3-metylo-4-R-selenazol-2-ilideno-hydrazony aldehydu octowego, benzoowego, izonikotynowego, nikotynowego i pikolinowego. *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio D* **39**, 25 1984.
2. Bulka E., Ahlers K. D.: Synthese von 2-Arylamino-5-phenyl-1,3,4-selenodiazinen. *Z. Chem.* **3**, 9, 349, 1963.
3. 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.
4. Jensen K. A i wsp.: Organic Selenium Compounds. I. Preparation of Methyl-substituted Selenosemicarbazides. *Acta Chem. Scand.* **20**, 278, 1966.
5. Jensen K. A. i wsp.: Studies of Thioacids and Their Derivatives. IX. Thiosemicarbazides. *Acta Chem. Scand.* **22**, 1, 1968.
6. Ritter J., Kalish J.: A New Reaction of Nitriles. II. Synthesis of t-Carbinamines. *J. Am. Chem. Soc.* **70** (12), 4048, 1948.
7. Ugi J., Meyer R.: Isonitrile. I. Darstellung von Isonitrilen aus monosubstituierten Formamiden durch Wasserabspaltung. *Chem. Ber.* **93**, 239, 1960.

Otrzymano 16 IV 1983.

Р Е З Ю М Е

Представлен синтез β -метил- β -(4-R-селеназол-2-ило)-гидразонов заглавных альдегидов циклизацией 2-метил-селеносемикарбазона ацетона с хлорацетоном и ω -бромацетофеноном. Гидролиз полученного изопропилиденевого производного

IIIa, b и следующая конденсация с соответствующим альдегидом дает гидразоны Va—j. В реакции с бромацетофеноном выделено 4-фенил-2-(α -метил-гидразино)-селеназол (IVb). Последний получено циклизацией 2-метил-селеносемикарбазида с тем же бромкетонном. Представлено данные УФ-спектров соединений Va—j.

SUMMARY

The synthesis of β -methyl- β -(4-R-selenazolyl-2)-hydrazones of the mentioned in the title aldehydes by means of cyclization of 2-methyl-selenosemicarbazone of acetone with chloracetone and ω -bromacetophenone has been described. The hydrolysis of the obtained IIIa, b isopropylidene derivative and next condensation with the proper aldehyde gives Va—j hydrazones. In the reaction with bromacetophenone, 4-phenyl-2-(α -methylhydrazino)-selenazole (IVb) has been isolated. The latter has been also obtained by cyclization of 2-methyl-selenosemicarbazide with the same bromketone. The results of the spectrophotometric measurements in UV of Va—j compounds have been presented.