

This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

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.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### SYNTHESE ET PROPRIETES DE 2-HYDRAZONOPHENYL-SELENOACETAMIDES

J. Gil<sup>a</sup>; A. Reliquet<sup>a</sup>; F. Reliquet<sup>a</sup>; J. C. Meslin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Synthèse Organique, UMR C.N.R.S. 6513 2, Nantes Cedex, (France)

**To cite this Article** Gil, J. , Reliquet, A. , Reliquet, F. and Meslin, J. C.(2000) 'SYNTHESE ET PROPRIETES DE 2-HYDRAZONOPHENYL-SELENOACETAMIDES', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 164: 1, 161 — 172

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426500008045242

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426500008045242>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## 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-hydrazonophenylselenoacetamides is described starting from sulfur analogs. Depending on the substitution of hydrazono and selenamide groups they allow the preparation of a 1,2,3-selenadiazolium salt, a 5-imino- $\Delta^3$ -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-hydrazonophénylsélenoacétamides sont obtenus en deux étapes à partir de leurs analogues soufrés. Selon le degré de substitution de l'atome d'azote du groupement hydrazono et de celui du sélénamide, ils permettent d'accéder à un sel de 1,2,3-sélenadiazolium, à une 5-imino- $\Delta^3$ -1,2,3-sélenadiazoline, aux 3,6-dihydro-2H-1,3,4-sélenadiazines ou à une 5-sélenoxo-2,3,4,5-tétrahydro-1,2,4-triazin-3-one.

**Keywords:** 2-Hydrazonophenylselenoacetamides; 1,2,3-selenadiazolium salt; 5-imino- $\Delta^3$ -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-thiabutadiènes<sup>1</sup> (vinylogues de thioamide), les 4-amino-1-thia-3-azabutadiènes<sup>2</sup> (N'-thioacylformamides) ont été largement utilisés dans la construction d'hétérocycles à 5 ou 6 chaînons (thiophènes<sup>3</sup>, thiazoles<sup>4</sup>, thiopyranes<sup>5</sup>, thiazines<sup>6</sup> par exemple).

\* Corresponding Author.

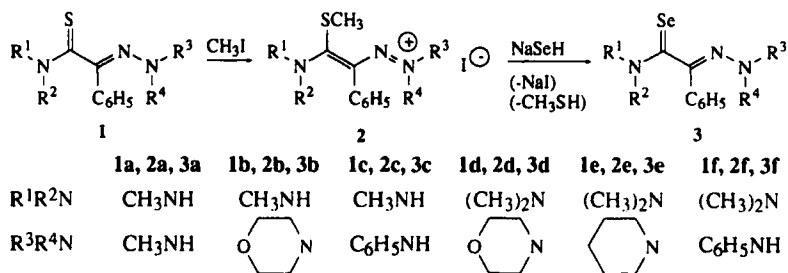
On peut déjà signaler ici que, dans une large mesure, les résultats obtenus à partir de ces synthons soufrés ont été reproduits en série sélénée.<sup>7-9</sup>

Plus récemment, nous avons entrepris l'étude de deux familles de 4-amino-1-thia-4-azabutadiènes originaux : les 2-hydrazone-thioacétophénonés<sup>10</sup> et les 2-hydrazonephénylthioacétamides<sup>11-13</sup> **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 thiadiazines<sup>14</sup> ou les triazines<sup>15</sup> par exemple.

Nous décrirons ici la préparation des 2-hydrazonephénylsénoacétamides **3**, analogues sélénisés des 2-hydrazonephénylthioacétamides, ainsi que leur implication en synthèse hétérocyclique.

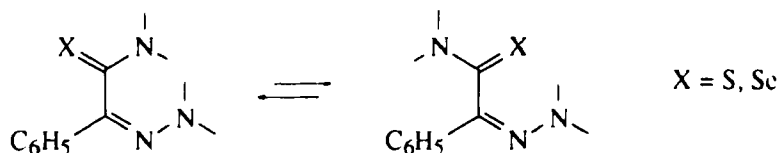
## RESULTATS

Les 2-hydrazonephénylsénoacétamides **3** sont obtenus en deux étapes à partir des composés soufrés correspondants. Les 2-hydrazonephénylthioacétamides sont méthylés par l'iodure de méthyle pour donner les iodures S-méthylés<sup>12</sup> **2** qui réagissent ensuite avec l'hydrogénosélénure de sodium.<sup>16</sup>



Les composés **3b, c, d** se présentent sous deux formes isomères, les isomères de **3b** et **3d** sont séparables par chromatographie. Nous les noterons **F<sub>1</sub>** et **F<sub>2</sub>**, **F<sub>1</sub>** 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,

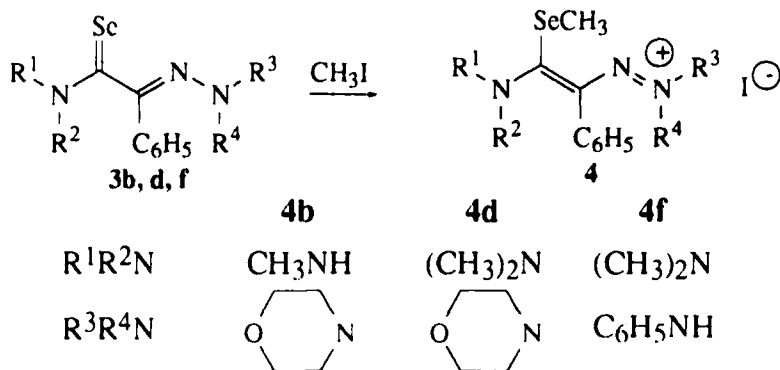
la double liaison C=N étant toujours de configuration syn.<sup>13</sup> Nous admettons le même comportement en série sélénée.



Nous donnons en partie expérimentale les constantes physiques et les spectres de RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  des isomères. Enfin, on peut signaler qu'un isomère laissé en solution dans  $\text{CDCl}_3$  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-hydrazonophénylthioacétamides **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-hydrazonophénylacétamides 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**

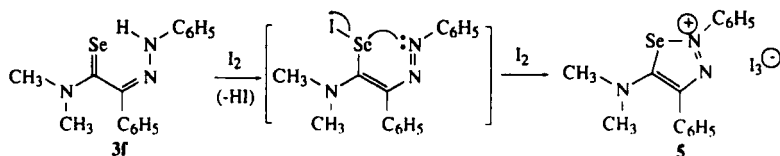


Dans la suite de ce travail, nous avons tenté de reproduire en série sélénée les résultats que nous avons obtenus à partir des composés

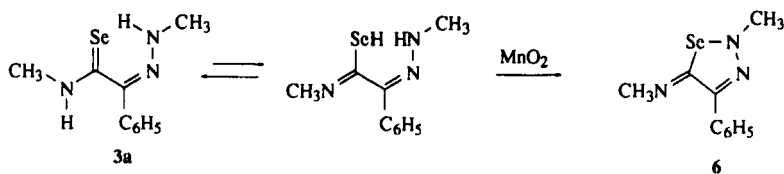
soufrés correspondants. On remarquera que les propriétés des 2-hydrazonophénylsélénocétamides dépendent essentiellement du degré de substitution des atomes d'azote  $sp^3$ . Les composés ayant les applications les plus intéressantes en synthèse hétérocyclique possèdent soit un motif sélénamide ou un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

### Préparation d'un sel de 1,2,3-sélénadiazolium et d'une 5-imino- $\Delta^3$ -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**.

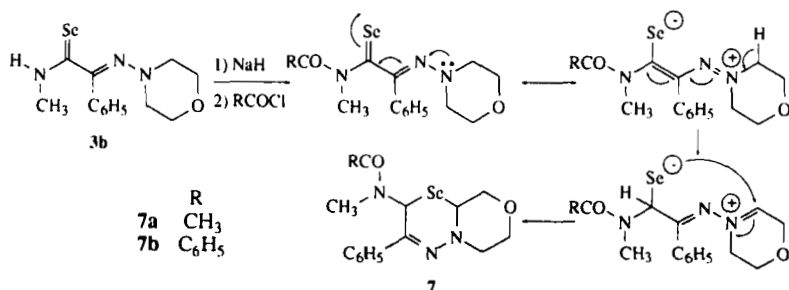


La sélénadiazoline **6** a été obtenue en oxydant le composé **3a** par le dioxyde de manganèse.



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

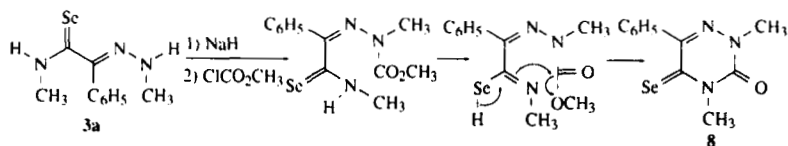
Le 2-hydrazonophénylsélénocétamide **3b** qui possède un motif sélénamide N-monosubstitué peut être déprotoné par l'hydruide de sodium et acylé par le chlorure d'acétyle ou le chlorure de benzoyle. Les composés acylés formés ne sont pas isolés, ils se cyclisent spontanément en 6-acylamino-3,6-dihydro-2H-1,3,4-sélénadiazines **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.<sup>14</sup> Nous les supposons en trans. Les composés **7** seraient donc de configuration absolue 2RS-6SR.

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

Le 2-hydrazonephénylsélénacétamide **3a** qui possède à la fois un groupe-ment hydrazone et un motif sélénamide N-monosubstitués est déprotoné par l'hydrure 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 soufrée<sup>15</sup>, 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-sélénoxo-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**.<sup>15</sup>



## CONCLUSION

Les 2-hydrazonophénylsélénocétamides 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 F<sub>254</sub>.

### 2-Hydrazonophénylsélénocétamides 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)<sup>16</sup>. Lorsque le dégagement d'hydrogène est achevé (environ 5 mn), la solution d'hydrogénosélénure 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 de éthyle, 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,bF<sub>1</sub>**); les composés **3bF<sub>2,c</sub>**, **dF<sub>1</sub>**, **dF<sub>2</sub>**, **e**, **f** sont cristallisés dans l'éther diéthylique (cristaux jaunes).

### Composé 3a

Rdt = 73%; Rf = 0,45 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); RMN <sup>1</sup>H 3,00 (d, 3H, J = 4,2 Hz, CH<sub>3</sub>NHN), 3,30 (d, 3H, J = 5,0 Hz, CH<sub>3</sub>NHC), 5,55 (s.e., 1H, NHN), 7,13–7,22 et 7,38–7,51 (2m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 9,25 (s.e., 1H, NHC); RMN <sup>13</sup>C 35,0 (q, CH<sub>3</sub>NC), 37,3 (q, CH<sub>3</sub>NN), 128,3, 128,4, 129,3 (3d, CH<sub>arom</sub>), 132,4 (s, C<sub>arom</sub>), 141,1 (s, C=N), 194,7 (s, C=Se); MS C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub><sup>80</sup>Se 255 M<sup>+</sup>.

### Composé 3b

Rdt = 85%; F<sub>1</sub> : Rf = 0,53 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 9/1); F<sub>2</sub> : F = 70°C. F<sub>1</sub>; RMN <sup>1</sup>H 2,88–2,93 (m, 4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 3,29 (d, 3H, J = 5,1 Hz, CH<sub>3</sub>), 3,57–3,62 (m, 4H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 7,22–7,43 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8,98 (s.e., 1H, NH); RMN <sup>13</sup>C 35,5 (q, CH<sub>3</sub>N), 54,8 (t, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 66,4 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 127,8, 128,3, 130,3 (3d, CH<sub>arom</sub>), 135,5 (s, C<sub>arom</sub>), 160,4 (s, C=N), 201,9 (s, C=Se). F<sub>2</sub>; RMN <sup>1</sup>H 3,07–3,12 (m, 4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 3,35 (d, 3H, J = 5,0 Hz, CH<sub>3</sub>), 3,74–3,80 (m, 4H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 7,31–7,40 et 7,71–7,84 (2m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8,68 (s.e., 1H, NH); RMN <sup>13</sup>C 34,8 (q, CH<sub>3</sub>N), 54,3 (t, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 66,2 (t, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 127,8, 128,8, 129,6 (3d, CH<sub>arom</sub>), 136,4 (s, C<sub>arom</sub>), 147,2 (s, C=N), 197,3 (s, C=Se). MS; C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sup>80</sup>Se 311 M<sup>+</sup>. 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%; F<sub>1</sub> et F<sub>2</sub> : F = 120°C. F<sub>1</sub>; RMN <sup>1</sup>H 3,27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7,33–7,45 et 8,18–8,22 (2m, 10H, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 10,85 (s.e., 1H, NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); RMN <sup>13</sup>C 36,0 (q, CH<sub>3</sub>N), 114,0, 122,3, 127,1, 129,2, 129,6, 129,8 (6d, CH<sub>arom</sub>), 132,2, 142,8 (2s, C<sub>arom</sub>), 143,7 (s, C=N), 195,8 (s, C=Se). F<sub>2</sub>; RMN <sup>1</sup>H 3,38 (d, 3H, J = 5,0 Hz, CH<sub>3</sub>), 6,93–7,60 (m, 10H, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8,05 (s.e., 1H, NHCH<sub>3</sub>), 9,10 (s.e., 1H, NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); RMN <sup>13</sup>C 35,0 (q, CH<sub>3</sub>N), 113,9, 121,5, 128,6, 128,9, 129,4, 129,7 (6d, CH<sub>arom</sub>), 135,1, 140,0 (2s, C<sub>arom</sub>), 144,2 (s, C=N), 194,7 (s, C=Se). MS C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub><sup>80</sup>Se 317 M<sup>+</sup>. 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%;  $F_1$  :  $F = 144^\circ\text{C}$ ;  $F_2$  :  $F = 98^\circ\text{C}$ .  $F_1$ ; RMN  $^1\text{H}$  2,77–2,88 et 3,35–3,43 (2m, 4H,  $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 3,17 et 3,36 (2s, 6H,  $2\text{CH}_3$ ), 3,75–3,80 (m, 4H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ ), 7,35–7,38 et 7,76–7,81 (2m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); RMN  $^{13}\text{C}$  44,4, 44,6 (2q,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ), 54,6 (t,  $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 66,3 (t,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ ), 127,4, 128,5, 130,5 (3d,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 133,9 (s,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 162,3 (s,  $\text{C}=\text{N}$ ), 200,0 (s,  $\text{C}=\text{Se}$ ).  $F_2$ ; RMN  $^1\text{H}$  2,91–2,95 (m, 4H,  $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 3,28 et 3,58 (2s, 6H,  $2\text{CH}_3$ ), 3,67–3,72 (m, 4H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ ), 7,36–7,40 et 7,96–8,01 (2m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); RMN  $^{13}\text{C}$  43,9, 46,1 (2q,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ), 54,6 (t,  $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 66,2 (t,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ ), 128,5, 129,9 (3d,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 132,5 (s,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 158,6 (s,  $\text{C}=\text{N}$ ), 200,6 (s,  $\text{C}=\text{Se}$ ). MS  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}^{80}\text{Se}$  325  $\text{M}^+$ . 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%;  $F = 86^\circ\text{C}$ ; RMN  $^1\text{H}$  1,48–1,66 (m, 6H,  $3\text{CH}_2$ ), 2,72–2,85 et 3,21–3,32 (2m, 4H,  $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 3,16 et 3,64 (2s, 6H,  $2\text{CH}_3$ ), 7,35–7,78 (m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); RMN  $^{13}\text{C}$  24,1, 25,5 (2t,  $3\text{CH}_2$ ), 44,4, 44,7 (2q,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ), 55,5 (t,  $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 127,3, 128,5, 130,0 (3d,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 134,7 (s,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 160,1 (s,  $\text{C}=\text{N}$ ), 201,0 (s,  $\text{C}=\text{Se}$ ); MS  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_3^{80}\text{Se}$  323  $\text{M}^+$ ; 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%;  $F = 161^\circ\text{C}$ ; RMN  $^1\text{H}$  3,06 et 3,67 (2s, 6H,  $2\text{CH}_3$ ), 6,91–7,34 et 7,69–7,72 (2m, 10H,  $2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 8,09 (s.e., 1H, NH); RMN  $^{13}\text{C}$  44,0, 44,9 (2q,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ), 113,6, 120,9, 125,3, 128,6, 128,7, 129,2 (6d,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 133,5, 144,1 (2s,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 144,8 (s,  $\text{C}=\text{N}$ ), 196,0 (s,  $\text{C}=\text{Se}$ ); MS  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3^{80}\text{Se}$  331  $\text{M}^+$ ; 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** ( $2 \cdot 10^{-3}$  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  $^1\text{H}$  2,40 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{Se}$ ), 3,33–3,41 (m, 4H,  $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ), 3,51 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 3,72–3,84 (m, 4H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ ), 7,29–7,63 (m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO } \text{D}_6$ ) 10,2 (q,  $\text{CH}_3\text{Se}$ ), 25,8 (q,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 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,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 133,7 (s,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 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  $^1\text{H}$  2,54 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{Se}$ ), 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,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO } \text{D}_6$ ) 14,0 (q,  $\text{CH}_3\text{Se}$ ); 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,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 131,5 (s,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 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- $\text{CH}_3\text{I}$ ).

**Composé 4f**

F = 84°C; RMN  $^1\text{H}$  2,39 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{Se}$ ), 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  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO } \text{D}_6$ ) 12,1 (q,  $\text{CH}_3\text{Se}$ ), 47,4, 48,3 (2q,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ), 114,0, 121,7, 124,2, 129,2, 129,3, 129,4 (6d,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 129,6, 132,0 (2s,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 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- $\text{CH}_3\text{I}$ ).

**Triiodure de 1,2,3-sélénadiazolium 5**

Une solution éthanolique saturée d'iode est ajoutée, goutte à goutte, au 2-hydrazonophénylsélénacétamide **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  $^1\text{H}$  3,46 (s, 6H,  $2\text{CH}_3$ ), 7,42–7,71 (m, 10H,  $2\text{C}_6\text{H}_5$ ); RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO } \text{D}_6$ ) 49,7 (q,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ), 119,0, 128,3, 128,4, 128,6, 130,0, 130,3 (6d,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 129,8, 141,5 (2s,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 142,1 (s,  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 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- $\Delta^3$ -1,2,3-sélénadiazoline **6**

Le dioxyde de manganèse ( $4.10^{-2}$  mol), est ajouté à une solution éthanolique (30 mL) de 2-hydrazonophénylsélénoacétamide **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 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); RMN  $^1\text{H}$  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,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); RMN  $^{13}\text{C}$  47,0 (q,  $\text{CH}_3\text{N}-$ ), 53,0 (q,  $\text{CH}_3\text{N}=\text{}$ ), 128,2, 128,3, 128,5 (3d,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 131,1 (s,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 145,2 (s,  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 169,1 (s, CSe); MS  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3^{80}\text{Se}$  253  $\text{M}^+$ .

### 3,6-Dihydro-2H-1,3,4-sélénadiazines **7**

Le 2-hydrazonophénylsélénoacétamide **3b** ( $1.5.10^{-3}$  mol) est dissous dans du THF anhydre (5 mL) refroidi à  $0^\circ\text{C}$ , sous atmosphère d'azote. Après addition d'hydruure 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  $0^\circ\text{C}$ . 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 =  $192^\circ\text{C}$ ; RMN  $^1\text{H}$  2,03 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 2,85 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 3,27–4,45 (m, 7H,  $3\text{CH}_2$  et  $\text{SeCHNN}$ ), 7,08 (s, 1H,  $\text{SeCHC}=\text{}$ ), 7,28–7,33 et 7,50–7,59 (2m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); RMN  $^{13}\text{C}$  22,3 (q,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 32,8 (q,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 39,6 (d,  $\text{SeCHC}=\text{}$ ), 47,8 (d,  $\text{SeCHNN}$ ), 56,8 (t,  $\text{NCH}_2$ ), 67,6, 69,6 (2t,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ ), 125,7, 128,4, 128,7 (3d,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 137,2 (s,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 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  $\text{M}^+$ ; 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  $^1\text{H}$  2,77 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,26–4,44 (m, 7H,  $3\text{CH}_2$  et  $\text{SeCHNN}$ ), 7,05 (s, 1H,  $\text{SeCHC=}$ ), 7,14–7,61 (m, 10H,  $2\text{C}_6\text{H}_5$ ); RMN  $^{13}\text{C}$  34,1 (q,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 39,9 (d,  $\text{SeCHC=}$ ), 48,4 (d,  $\text{SeCHNN}$ ), 57,1 (t,  $\text{NCH}_2$ ), 67,7, 69,6 (2t,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ ), 126,0, 126,9, 128,5, 128,9, 130,2 (6d,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 135,2, 137,4 (2s,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 140,3 (s,  $\text{C=N}$ ), 171,4 (s,  $\text{C=O}$ ) MS  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2^{80}\text{Se}$  415  $\text{M}^+$ ; 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-hydrazonophénylsélénacétamide 3a ( $1,5 \cdot 10^{-3}$  mol) est dissous dans du THF anhydre (5 mL) refroidi à 0°C, sous atmosphère d'azote. Après addition d'hydruure de sodium ( $1,65 \cdot 10^{-3}$  mol), le milieu réactionnel est agité à la température ordinaire pendant 1 h. Le chloroformiate de méthyle ( $1,8 \cdot 10^{-3}$  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  $^1\text{H}$  3,55 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{NC}$ ), 3,80 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{NN}$ ), 7,38–7,42 (m, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,50–7,54 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); RMN  $^{13}\text{C}$  39,2 (q,  $\text{CH}_3\text{NC}$ ), 40,6 (q,  $\text{CH}_3\text{NN}$ ), 127,6, 127,7, 129,3 (3d,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 136,5 (s,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 146,5 (s,  $\text{C=N}$ ), 152,0 (s,  $\text{C=O}$ ), 185,7 (s,  $\text{C=Se}$ ); MS  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}^{80}\text{Se}$  281  $\text{M}^+$ .

**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).