

Katedra Chemii Organicznej
 Wydziału Farmaceutycznego AM w Lublinie
 Kierownik: doc. dr Tadeusz Bany

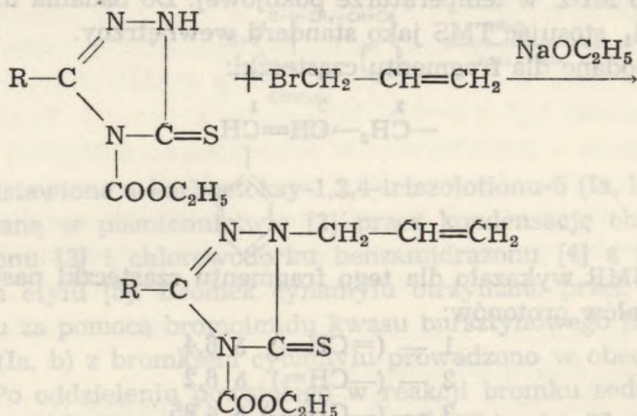
Tadeusz BANY, Maria DOBOSZ

Badania w dziedzinie pochodnych 1,2,4-triazolotionu-5. II. Przegrupowanie allilowe w pochodnych układu 1,2,4-triazolotionu-5

Исследования в области 1,2,4-триазолтиона-5. II Аллиловые перегруппировки в производных системы триазолтиона

Studies on the Derivatives of 1,2,4-triazolethion-5. II Allylic Rearrangement in the Derivatives of 1,2,4-triazolethion-5 Ring System

W poprzedniej pracy [1] w reakcji jednopodstawionych N₃-karboetoksy-1,2,4-triazolotionu-5 [2] z bromkiem allilu otrzymano N₁-allilowe pochodne układu 1,2,4-triazolotionu-5 według reakcji:



W niniejszej pracy przeprowadzono reakcję tych samych związków z bromkiem cynamylu w celu sprawdzenia, czy możliwe jest przegrupowanie podwójnego wiązania w otrzymanych pochodnych. Udowodniono położenie podwójnego wiązania w produkcie przyłączenia bromku cynamylu oraz dobrano warunki przeprowadzenia tego związku w jego izomer.

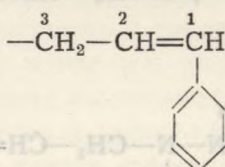
Położenie podwójnego wiązania udowodniono przez utlenienie nadmanganianem potasu produktu reakcji 3-fenylo-4-karboetoksy-1,2,4-triazolotionu-5 z bromkiem cynamylu. Utlenienie prowadzono w środowisku alkalicznym, co sprzyjało równoczesnej hydrolizie i dekarboksylacji grupy karboetoksylowej przy azocie N_3 oraz dekarboksylacji powstałej w reakcji grupy karboksylowej przy azocie N_1 . W wyniku otrzymano 3-fenylo-1,2,4-triazolotion-5, co świadczy o tym, że przyłączenie bromku cynamylu do jednopodstawionych 4-karboetoksy-1,2,4-triazolotionu-5 nie prowadzi do pochodnych N_1 -cynamylowych układu 1,2,4-triazolotionu-5, lecz do pochodnych N_1 - γ -fenylo-propenyloowych.

Dla potwierdzenia tego spostrzeżenia poddano również utlenieniu w tych samych warunkach produkt hydrolizy 1- γ -fenylo-propenylo-3-fenylo-4-karboetoksy-1,2,4-triazolotionu-5, otrzymując również 3-fenylo-1,2,4-triazolotion-5.

1- γ -fenylo-propenylo-3-fenylo-4-karboetoksy-1,2,4-triazolotion-5 przez ogrzewanie w rozcieńczonym kwasie siarkowym lub kwasie octowym przeprowadzono w jego izomer 1-cynamylo-3-fenylo-4-karboetoksy-1,2,4-triazolotion-5. Obecność ugrupowania N_1 -cynamylowego udowodniono również przez utlenianie nadmanganianem potasu w środowisku alkalicznym, otrzymując 1-karboksymetylo-3-fenylo-1,2,4-triazolotiol-5.

W celu potwierdzenia wyników dotyczących położenia podwójnego wiązania otrzymanych na drodze utlenienia rozpatrywanych w tej pracy związków wykonano widmo NMR dla 1-cynamylo-3-fenylo-4-karboetoksy-1,2,4-triazolotionu-5 (Vb). Widmo NMR wykonano na aparacie Joel-JNM-60H przy 60 MHz, w temperaturze pokojowej. Do badania użyto 5% roztworu w CCl_4 , stosując TMS jako standard wewnętrzny.

Wyniki podano dla fragmentu cząsteczki:



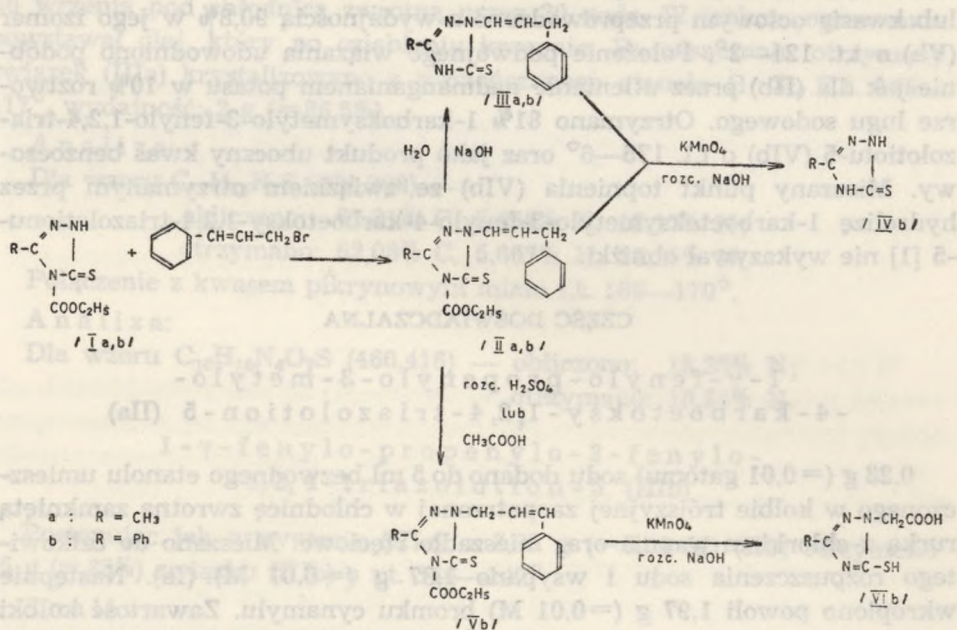
Widmo NMR wykazało dla tego fragmentu cząsteczki następujące położenia sygnałów protonów:

- | | | |
|---|------------------------|---------------|
| 1 | — (=CH—) | δ 6,4 |
| 2 | — (—CH=) | δ 6,2 |
| 3 | — (—CH ₂ —) | δ 4,85 |

Stosunkowo niskie położenie sygnałów grupy CH_2 (3) oraz multiplet protonów aromatycznych wskazują, że wiązanie podwójne znajduje się między węglami 1 i 2, tworząc układ sprzężony z pierścieniem benzenowym, znajdującym się przy węglu 1. Gdyby natomiast wiązanie podwójne znajdowało się między węglem 2 i 3, należałoby oczekiwać położenia syg-

nałów protonów grupy CH_2 przy wyższym polu oraz singletu dla protonów aromatycznych pierścienia benzenowego przy węglu 1. Podaną budowę omawianego fragmentu cząsteczki potwierdza również widmo IR, dając dla wiązania olefinowego pasmo drgań w zakresie 1654 cm^{-1} oraz podwójne pasmo dla ugrupowania aromatycznego 1520 cm^{-1} i 1545 cm^{-1} . Położenie pasma olefinowego jest nieco wyższe niż zwykle występuje dla układów sprzężonych z pierścieniem aromatycznym, lecz przesunięcie to należy przypisać pozostałej nie omawianej tutaj części cząsteczki.

Wszystkie przeprowadzone reakcje ujmuje schemat:



Jednopedstawione 4-karboetoksy-1,2,4-triazolotyonu-5 (Ia, b) otrzymano metodą opisaną w piśmiennictwie [2] przez kondensację chlorowodoru acetamidrazonu [3] i chlorowodoru benzamidrazonu [4] z izotiocyanomrówczanem etylu [5]. Bromek cynamylu otrzymano przez bromowanie allilobenzenu za pomocą bromoimidu kwasu bursztynowego [6].

Reakcję (Ia, b) z bromkiem cynamylu prowadzono w obecności etanolu sodu. Po oddzieleniu powstałego w reakcji bromku sodu otrzymano z wydajnością 83% (IIa) o t.t. $73-4^\circ$ oraz 85% (IIb) o t.t. $95-6^\circ$.

Związki (IIa, b) poddano hydrolizie za pomocą 10% roztworu ługu sodowego, otrzymując z wydajnością 86,5% (IIIa) o t.t. $116-7^\circ$ oraz 85% (IIIb) o t.t. $146-7^\circ$. Związki te (IIIa, b) scharakteryzowano przeprowadzając je w połączenia z kwasem pikrynowym, co świadczy również o tym, że występowały w formie tionowej.

(IIb) poddano utlenianiu nadmanganianem potasu w środowisku 10% roztworu ługu sodowego. Po oddzieleniu powstałego w reakcji dwutlenku manganu otrzymano z 68% wydajnością 3-fenylo-1,2,4-triazolotion-5 (IVb) o t.t. 227—8°. Związek ten był takim samym związkiem, jaki otrzymano w wyniku hydrolizy i dekarboksylacji 3-fenylo-4-karboetoksy-1,2,4-triazolotionu-5 [2]. Jako produkt uboczny procesu utleniania otrzymano kwas benzoesowy. Utlenianie (IIIb) przeprowadzono w tych samych warunkach, otrzymując również 3-fenylo-1,2,4-triazolotion-5 (IVb) oraz kwas benzoesowy.

Związek (IIb) przez ogrzewanie w rozcieńczonym kwasie siarkowym lub kwasie octowym przeprowadzono z wydajnością 90,8% w jego izomer (Vb) o t.t. 121—2°. Położenie podwójnego wiązania udowodniono podobnie jak dla (IIb) przez utlenianie nadmanganianem potasu w 10% roztworze ługu sodowego. Otrzymano 81% 1-karboksymetylo-3-fenylo-1,2,4-triazolotiolu-5 (VIb) o t.t. 175—6° oraz jako produkt uboczny kwas benzoesowy. Mieszany punkt topnienia (VIb) ze związkiem otrzymanym przez hydrolizę 1-karboetoksymetylo-3-fenylo-4-karboetoksy-1,2,4-triazolotionu-5 [1] nie wykazywał obniżki.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1- γ -fenylo-propenylo-3-metylo- -4-karboetoksy-1,2,4-triazolotion-5 (IIa)

0,23 g (=0,01 gatomu) sodu dodano do 5 ml bezwodnego etanolu umieszczonego w kolbie trój szyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną zamkniętą rurką z chlorkiem wapnia oraz mieszało rtęciowe. Mieszano do całkowitego rozpuszczenia sodu i wsypano 1,87 g (=0,01 M) (Ia). Następnie wdroplono powoli 1,97 g (=0,01 M) bromku cynamylu. Zawartość kolbki mieszano 4 godz. i pozostawiono w temperaturze pokojowej na 12 godz. Następnie ogrzewano do wrzenia przez 1 godz. Z gorącego roztworu odsączono powstały w reakcji bromek sodu. Oddestylowano do połowy etanol. Z oziębionego roztworu strącił się osad, który krystalizowano z bardzo małej ilości etanolu. T.t. 73—74°, wydajność: 2,5 g (=83%).

Analiza:

Dla wzoru $C_{15}H_{17}N_3O_2S$ (303,37) —

obliczono: 59,38% C, 5,648% H, 13,85% N;

otrzymano: 58,83% C, 5,932% H, 14,05% N.

1- γ -fenylo-propenylo-3-fenylo- -4-karboetoksy-1,2,4-triazolotion-5 (IIb)

Postępując jak w syntezie (IIa), z 2,49 g (=0,01 M) (Ib) i 1,97 g

(=0,01 M) bromku cynamylu otrzymano 3,2 g (=85%) produktu (IIb) o t.t. 95—96°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{20}H_{15}N_3O_2S$ (365,43) —

obliczono: 65,73% C, 5,241% H, 11,5% N;

otrzymano: 66,36% C, 5,245% H, 11,429% N.

1- γ -fenylo-propenylo-3-metylo-
-1,2,4-triazolotion-5 (IIIa)

2,31 g (=0,01 M) (IIa) w 20 ml 10% roztworu ługu sodowego ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 20 godz. W trakcie ogrzewania powstawał olej, który po oziębieniu krzepnie. Po odsączeniu otrzymany związek (IIIa) krystalizowano z rozcieńczonego etanolu (1:3). T.t. 116—117°, wydajność: 2 g (=86,5%).

Analiza:

Dla wzoru $C_{12}H_{13}N_3S$ (231,308) —

obliczono: 62,31% C, 5,665% H, 18,17% N;

otrzymano: 62,08% C, 5,667% H, 18,25% N.

Połączenie z kwasem pikrynowym miało t.t. 169—170°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{18}H_{16}N_6O_7S$ (460,416) — obliczono: 18,25% N;

otrzymano: 18,34% N.

1- γ -fenylo-propenylo-3-fenylo-
-1,2,4-triazolotion-5 (IIIb)

Postępując jak w syntezie (IIIa), z 3,65 g (=0,01 M) (IIb) otrzymano 2,5 g (=85%) związku (IIIb) o t.t. 146—147°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{17}H_{15}N_3S$ (293,374) —

obliczono: 69,59% C, 5,154% H, 14,33% N;

otrzymano: 69,04% C, 5,496% H, 14,33% N.

Połączenie z kwasem pikrynowym miało t.t. 179—180°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{23}H_{18}N_6O_7S$ (522,482) — obliczono: 15,96% N;

otrzymano: 16,24% N.

Utlenianie (IIb)

W kolbie trójszynej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło, umieszczono 3,65 g (=0,01 M) (IIb) i dodano 20 ml 10% roztworu ługu sodowego. Następnie podczas mieszania porcjami dodawano roztwór 8 g

nadmanganianu potasu w 40 ml wody. Zawartość kolbki ogrzewano do wrzenia przez 2 godz. Z gorącego roztworu odsączono powstały w reakcji dwutlenek manganu. Po oziębieniu strąciło się 0,9 g (IVb). Odsączony dwutlenek manganu po wysuszeniu ekstrahowano gorącym etanolem. Otrzymano jeszcze 0,3 g (IVb). Ogólna wydajność (IVb) — 1,2 g (=68%). Związek miał t.t. 227—228°. Mieszany punkt topnienia ze związkiem otrzymanym przez hydrolizę 3-fenyl-4-karboetoksy-1,2,4-triazolotio-5 nie wykazywał obniżki. Połączenie z kwasem pikrynowym miało t.t. 257—258°. Mieszany punkt topnienia z pikrynianem 3-fenyl-1,2,4-triazolotio-5 nie wykazywał obniżki.

Z przesączu po zakwaszeniu rozcieńczonym kwasem siarkowym strąciło się 0,9 g (=75%) kwasu benzoowego o t.t. 121°.

Utlenianie (IIIb)

Postępując jak przy utlenianiu (IIb), z 2,9 g (=0,01 M) (IIIb) otrzymano 1,3 g (=73%) (IVb) o t.t. 227—228° oraz 0,9 g (=75%) kwasu benzoowego.

1-cynamylo-3-fenyl-4-karboetoksy- -1,2,4-triazolotio-5 (Vb)

Metoda I

3,65 g (=0,01 M) (IIb) ogrzewano do wrzenia w roztworze 30 ml wody +3 ml kwasu siarkowego przez 20 godzin. Zmieniający się podczas ogrzewania olej na osad, po oziębieniu odsączono i krystalizowano z etanolu. Otrzymano 3,4 g (=92%) związku (Vb) o t.t. 121—122°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{20}H_{15}N_3O_2S$ (365,43) —

obliczono: 65,73% C, 5,241% H, 11,5% N;

otrzymano: 65,26% C, 5,030% H, 11,80% N.

Metoda II

3,65 g (=0,01 M) (IIb) ogrzewano do wrzenia w 15 ml kwasu octowego przez 5 godz. Następnie oddestylowano w próżni (pompa wodna) kwas octowy. Pozostałość krystalizowano z etanolu. Otrzymano 3,3 g (=90,8%) związku (Vb) o t.t. 121—122°. Mieszany punkt topnienia ze związkiem otrzymanym w metodzie I nie wykazywał obniżki.

Utlenianie (Vb)

W kolbie trójszynej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło umieszczono 3,65 g (=0,01 M) (Vb) i dodano 20 ml 10% roztworu ługu sodowego. Następnie podczas mieszania porcjami dodawano roztwór 8 g

nadmanganianu potasu w 40 ml wody. Zawartość kolbki ogrzewano do wrzenia przez 2 godz. Z gorącego roztworu odsączono powstały w reakcji dwutlenek manganu. Przesącz zadano rozcieńczonym kwasem siarkowym do reakcji słabo kwaśnej. Wytrącił się osad, który ekstrahowano gorącą wodą. Odsączono na gorąco część nierozpuszczalną w wodzie. Z roztworu po oziębieniu otrzymano 0,9 g (=75%) kwasu benzoowego o t.t. 121°. Część nierozpuszczalną w wodzie przekrystalizowano z wody lekko zakwaszonej kwasem siarkowym. Otrzymano 1,9 g (=81%) (VIb) o t.t. 175—176°. Mieszany punkt topnienia z 1-karboksymetylo-3-fenilo-1,2,4-triazolotiolem-5 nie wykazywał obniżki.

PIŚMIENNICTWO

1. Bany T., Dobosz M.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA 26/27, 289 (1971/1972).
2. Bany T., Dobosz M.: Roczn. Chem. 46, 1123 (1972).
3. Oberhummer W.: Monatsh. d. Chemie 63, 285 (1933).
4. Kauffmann T., Spaude S., Wolf D.: Ber. 97, 3436 (1964).
5. Dixon A. E., Taylor J.: J. Chem. Soc. 93, 684 (1908).
6. Lora-Tamayo M., Martin-Panizo F., Perez Ossorio R.: J. Chem. Soc. 1420 (1950).

РЕЗЮМЕ

Проведена реакция N₃-карбэтокси-1,2,4-триазолтиона-5 с бромидом циннамаля для выявления возможности двойной перегруппировки связей в полученных производных.

Реакцию однозамещенных N₃-карбэтокси-1,2,4-триазолтиона-5 (Ia, b) с бромидом циннамаля провели в присутствии этилата натрия, получая с 83—85% выходом: 1-γ-фенило-пропенило-3-метило-4-карбэтокси-1,2,4-триазолтион-5 (IIa) с темп. пл. 73—74° и 1-γ-фенило-пропенило-3-фенило-4-карбэтокси-1,2,4-триазолтион-5 (IIb) с темп. пл. 95—96°.

В результате щелочного гидролиза этих соединений (IIa, b) получили с 85—86% выходом: 1-γ-фенило-пропенило-3-метило-1,2,4-триазолтион-5 (IIIa) с темп. пл. 116—117° и 1-γ-фенило-пропенило-3-фенило-1,2,4-триазолтион-5 (IIIb) с темп. пл. 146—147°.

Соединения (IIb) и (IIIb) окисляли марганцовокислым калием в среде 10% раствора натрового щелока, получая 3-фенило-1,2,4-триазолтион-5 (IVb) с темп. пл. 227—228° и бензойную кислоту. Этот результат свидетельствует о том, что реакция однозамещенных N₃-карбэтокси-1,2,4-триазолтиона-5 с бромидом циннамаля не дает производных N₁-циннамалевых, а дает N₁-γ-фенило-пропениловые. При нагревании в разбавленной серной или уксусной кислоте соединение

(IIb) перешло в изомер: 1-цинамаль-3-фенило-4-карбэтокси-1,2,4-триазолтион-5 (Vb) с темп. пл. 121—122°, выход 90,8%. Окисление этого соединения марганцовоокислым калием дает 1-карбоксиметило-3-фенило-1,2,4-триазолтион-5 (VIb) с темп. пл. 175—176° и бензойную кислоту.

Спектральный анализ в ИК и ЯМР (Vb) также обнаруживает в системе N₁-циннамалевые группировки.

SUMMARY

The reaction of onesubstituted N₃-carbethoxy-1,2,4-triazolethion-5 with cinnamyl bromide was made in order to establish the position of carbon — carbon double bond of the obtained derivatives.

The reaction of onesubstituted N₃-carbethoxy-1,2,4-triazolethion-5 (Ia, b) with cinnamyl bromide was carried out in the presence of sodium ethoxide to give with 83—85% yield: 1- γ -phenyl-propenyl-3-methyl-4-carbethoxy-1,2,4-triazolethion-5 (IIa) m.p. 73—74° and 1- γ -phenyl-propenyl-3-phenyl-4-carbethoxy-1,2,4-triazolethion-5 (IIb) m.p. 95—96°.

After alkaline hydrolysis of (IIa, b) there were obtained with 85—86% yield: 1- γ -phenyl-propenyl-3-methyl-1,2,4-triazolethion-5 (IIIa) m.p. 116—117° and 1- γ -phenyl-propenyl-3-phenyl-1,2,4-triazolethion-5 (IIIb) m.p. 146—147°.

(IIb) and (IIIb) oxidized with potassium permanganate in 10% NaOH solution yielded 3-phenyl-1,2,4-triazolethion-5 (IVb) m.p. 227—228° and benzoic acid. This result indicates that the reaction of onesubstituted N₃-carbethoxy-1,2,4-triazolethion-5 with cinnamyl bromide does not lead to the derivatives of N₁-cinnamyl but to those of N₁- γ -phenyl-propenyl.

(IIb) heated with diluted sulfuric or acetic acid turned into the isomer: 1-cinnamyl-3-phenyl-4-carbethoxy-1,2,4-triazolethion-5 (Vb) m.p. 121—122° (90.8% yield). The oxidation of (Vb) with potassium permanganate solution led to 1-carboxymethyl-3-phenyl-1,2,4-triazolethion-5 (VIb) m.p. 175—176° and benzoic acid.

The NMR and IR spectra of (Vb) displayed N₁-cinnamyl group, too.

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN — POLONIA

VOL. XXIV/XXV

SECTIO AA

1969/1970

13. J. Wysocka-Lisek: Ilościowe oznaczanie lantanu w bezcerowych mieszaninach tlenków lekkich ziem rzadkich na spektrografie średniej dyspersji.
Quantitative Determination of Lanthanum in the Cerium Free Mixtures of Light Rare Earths by Means of a Medium Spectrograph.
14. J. Wysocka-Lisek: Ilościowe oznaczanie lantanowców ciężkich w bezcerowych mieszaninach ich tlenków za pomocą spektrografu średniej dyspersji.
Quantitative Determination of Heavy Lanthanons in the Cerium Free Mixtures of their Oxides by Means of a Medium Spectrograph.
15. J. Wysocka-Lisek: Ilościowe oznaczanie lantanowców ciężkich w koncentratkach tlenku itru za pomocą spektrografu średniej dyspersji.
Quantitative Determination of Heavy Lanthanons in the Crude Itrium Oxide by Means of a Medium Spectrograph.
16. W. Brzyska: O rozpuszczalności tereftalanów lantanowców lekkich i itru.
On the Solubility of some Lanthanon Salts of Terephthalic Acid.
17. W. Brzyska: Zastosowanie kwasu tereftalowego do oddzielania lantanowców od Ca, Sr, Ba, Mg, Mn, Ni i Co.
The Use of Terephthalic Acid for Separation of Lanthanon Salts from Ca, Sr, Ba, Mg, Mn, Ni and Co.
18. W. Brzyska: O rozpuszczalności izoftalanów lantanowców lekkich i itru.
On the Solubility of some Lanthanon Salts of m-phthalic Acid.
19. W. Brzyska: Studia nad rozpuszczalnością o-ftalanów lantanowców lekkich i itru.
On the Solubility of some Lanthanon Salts of o-phthalic Acid.
20. B. Adamczyk: Cykloidalny spektrometr mas z całkowitą transmisją jonów.
Cycloidal Mass Spectrometer with the Total Transmission of Ions.
21. B. Adamczyk: Pojedyncza i wielokrotna jonizacja atomów helu, neonu i argonu elektronami o energii od 25 do 600 eV.
A single and Multiple Ionization of He, Ne and Ar Atoms by Electrons from 25 to 600 eV.
22. B. Adamczyk: Empiryczne sformułowanie wartości przekrojów czynnych He, Ne i Ar na jonizację pojedynczą i wielokrotną elektronami.
Empirical Cross Section Formulae for Single and Multiple Ionization of He, Ne, and Ar by Electrons.
23. B. Adamczyk i S. Hałas: Jonizacja i dysocjacja cząsteczek azotu elektronami o energii od 25 do 600 eV.
Ionization and Dissociation of Nitrogen Molecules by Electrons from 25 to 600 eV.

ANNALI
UNIVERSITATIS MARIAE
LUBLIN — PC
VOL. XXIV/XXV SECTIO A.

Biblioteka Uniwersytetu
MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
w Lublinie

4051

26
27

CZASOPISMA

1971/1972

24. J. Matysik: Polarografia zmiennoprądowa MnII w roztworach wodnych.
Wechselstrompolarographie von MnII in wässrigen Lösungen.
25. E. Soczewiński: Graphical Transformation of Composition Scales in Binary and Ternary Systems.
Graficzne przekształcanie skal stężeniowych w układach dwu- i trój-
składnikowych.
26. M. Dąbkowska: Derywatograficzne badania mieszanin szczawianów ceru
(III) i neodymu.
Derivatographic Investigations of Cerium (III) and Neodymium Oxola-
tes in Mixtures.

Adresse:

UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
B I U R O W Y D A W N I C T W
LUBLIN Plac Litewski POLOGNE