

Instytut Chemii Podstawowych Akad. Med. w Lublinie
Zakład Chemii Organicznej
Kierownik: doc. dr Tadeusz Bany

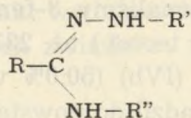
Tadeusz BANY,
Bożena MODZELEWSKA-BANACHIEWICZ,
Alicja MALISZEWSKA

O reakcji soli N³-podstawionych amidrazonów z izotiocyanianami aromatycznymi oraz reakcji N¹,N³-dwupodstawionych amidrazonów z izotiocyanianami i izocyjanianami aromatycznymi

О реакции солей N³-замещенных amidразонов с ароматическими изороданами и реакции N¹, N³-дизамещенных amidразонов с ароматическими изороданами и изоцианатами

The Reaction of N³-Substituted Amidrazones Salts with the Aromatic Isothiocyanates and N¹,N³-Disubstituted Amidrazones with Aromatic Izocyanates and Isothiocyanates

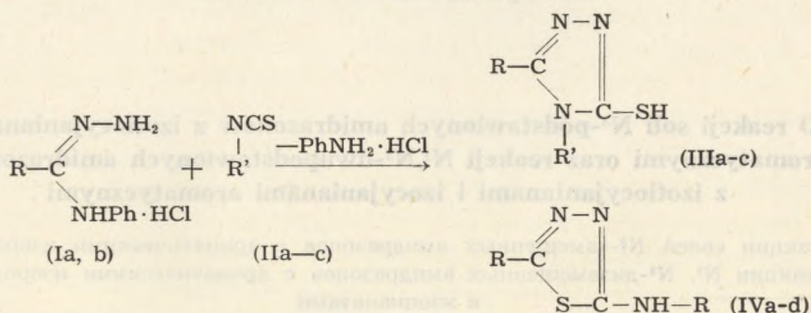
Poprzednio [1] podaliśmy metodę syntezy pochodnych układu 1,2,4-triazolu polegającą na reakcji soli N¹-podstawionych i niepodstawionych amidrazonów z izotiocyanianami aromatycznymi i alifatycznymi. Obecnie przedstawiamy reakcje nie badanych dotąd soli N³-podstawionych amidrazonów z izotiocyanianami aromatycznymi i N¹, N³-dwupodstawionych amidrazonów (tych ostatnich jako wolnych zasad) z izotiocyanianami i izocyjanianami aromatycznymi. Do przeprowadzenia eksperymentów wybraliśmy opisane w literaturze następujące amidrazony [2, 3]:



I	R	R'	R''
a	fenyl	H	fenyl
b	α-pirydyl	H	fenyl
c	α-pirydyl	fenyl	fenyl
d	α-pirydyl	fenyl	α-pirydyl

Z estrów kwasu izotiocyanowego wybraliśmy: izotiocyanian fenylu (IIa), p-metoksyfenylu (IIb) i p-tolilu (IIc) [4]. Przeprowadzaliśmy również eksperymenty z izocyjanianem fenylu (IId) i α -naftyłu (IIe). Poszczególne reakcje chlorowodorków amidrazonów (Ia, b) z izotiocyanianami (IIa-c) prowadziliśmy ogrzewając na łaźni olejnej w temp. 100—130° dobrze wymierzane molarne ilości obu reagentów. Reakcja, jak wykazały badania otrzymanych produktów, przebiegała dwukierunkowo według schematu 1. Scyklizowane produkty reakcji wyodrębniliśmy przez ekstrakcję acetonem.

Schemat 1



III	IV	R	R'
a	a	fenyl	fenyl
b	b	fenyl	p-metoksyfenyl
c	c	fenyl	p-tolil
	d	α -pirydył	fenyl

Chlorowodorek N³-fenylo-benzamidrazonu (Ia) skondensowany z izotiocyanianem fenylu (IIa) doprowadził do powstania dwu związków. Jeden z nich okazał się 3,4-dwufenylo-1,2,4-triazolotiol-5 (IIIa) (26,0% wyd. teoret.) o t.t. 281°. Drugi otrzymany związek to 2-fenyloamino-5-fenylo-1,3,4-tiadiazol (IVa) (50,0% wyd. teoret.) o t.t. 200—201°.

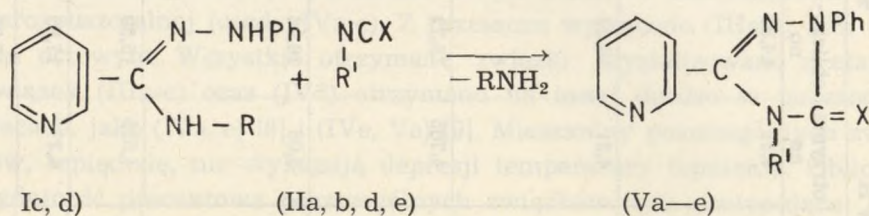
Z chlorowodoru N³-fenylo-benzamidrazonu (Ia) skondensowanego z izotiocyanianem (IIb) otrzymaliśmy 3-fenylo-4-p-metoksyfenylo-1,2,4-triazolotiol-5 (IIIb) (7,7% wyd. teoret.) t.t. 231—232° i 2-p-metoksyfenyloamino-5-fenylo-1,3,4-tiadiazol (IVb) (50,0% wyd. teoret.) o t.t. 175°. (Ia) skondensowany z (IIc) doprowadził do powstania: 3-fenylo-4-p-tolilo-1,2,4-triazolotiolu-5 (IIIc) (11,2% wyd. teoret.) o t.t. 226—7° i 2-p-tolilamino-5-fenylo-1,3,4-tiadiazolu (IVe) (76,0% wyd. teoret.) o t.t. 195—196°.

Dwuchlorowodorek N³-fenylopikolinamidrazonu (Ib) reagując z izotiocyanianem fenylu (IIa) dawał 2-fenyloamino-5- α -pirydylo-1,3,4-tiadiazol (IVd) (56,0% wyd. teoret.) o t.t. 223—4°.

Wykorzystując dobrą rozpuszczalność soli amidrazonów w N,N-dwumetyloacetamidzie przeprowadziliśmy również reakcje kondensacji (Ia) z (IIa), (Ia) z (IIb) oraz Ib) z (IIa) w wymienionym wyżej rozpuszczalniku. Okazało się z otrzymanych wyników, że przebieg reakcji kondensacji jest jednokierunkowy i prowadzi do powstania albo wyłącznie pochodnych 1,2,4-triazolu (IIIa, b), albo do pochodnych 1,3,4-tiadiazolu (IVd).

N¹,N³-dwupodstawione amidrazony (Ic, d) z izotiocyjanianami (IIa, b) i izocyjanianami (IIc i IIe) reagowały w stopie w t. 140° do pochodnych układu 1,2,4-triazolu według schematu 2.

Schemat 2



V	R'	X
a	fenyl	S
b, c	p-metoksyfenyl	S
d	fenyl	O
e	α-naftyl	O

W wyniku reakcji otrzymaliśmy następujące związki: 1,4-dwufenylo-3- α -pirydylo-1,2,4-triazolion-5 (Va) (70% wyd. teoret.) o t.t. 182—183°, 1-fenylo-3- α -pirydylo-4-p-metoksyfenyl-1,2,4-triazolion-5 (Vb) (45,5% wyd. teoret.) o t.t. 183—4°, 1,4-dwufenylo-3- α -pirydylo-1,2,4-triazolinon-5 (Vd) (40,6% wyd. teoret.) o t.t. 208°, 1-fenylo-3- α -pirydylo-4- α -naftyl-1,2,4-triazolinon-5 (Ve) (73,7% wyd. teoret.) o t.t. — 163°.

Dane eksperymentalne, jak: wydajności poszczególnych reakcji, temperatury topnienia otrzymanych związków, wyniki analiz i inne podaliśmy w tab. 1.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Widma IR wykonano na spektrofotometrze Unicam SP-200. Temperatury topnienia poszczególnych związków oznaczono w bloku Fishera-Johnsa termometrami skróconymi. Poprawek nie wprowadzono.

Tabela 1

Nr związku	Wzór sumaryczny c. cz.	T.t. °C	Wydajność %	Analiza						Uwagi
				% C		% H		% N		
				obliczo- no	otrzyma- no	obliczo- no	otrzyma- no	obliczo- no	otrzyma- no	
IVa	$C_{14}H_{11}N_3S$ 253,20	200—201	50,0	66,37	66,38	4,62	4,31	14,83	14,80	Połączenie z kwasem pikrynowym t.t. 204°; %N — 17,48 (17,42) * IR — (—N=C—S—) — 1540 cm^{-1} Ten sam co otrzymany [5, 6]
IVb	$C_{15}H_{13}N_3SO$ 283,34	175	50,0	63,58	63,72	4,62	4,31	14,83	14,80	Połączenie z kwasem pikrynowym t.t. 227°; %N — 16,96 (16,40) * IR — (—N=C—S—) — 1540 cm^{-1} (—C—S—C—) — 700 cm^{-1}
IVc	$C_{15}H_{13}N_3S$ 267,34	195—196	76,0	67,39	67,09	4,902	4,705	15,72	15,36	Połączenie z kw. pikrynowym t.t. 207—208° %N — 16,75 (16,93) * Ten sam co otrzymany [7]
Va	$C_{19}H_{14}N_4S$ 330,25	182—183	70,0	69,06	68,67	4,72	5,06	16,96	16,67	IR — (—C=S) — 1330 cm^{-1} i 1520 cm^{-1} Id — $C_{17}H_{15}N = 289,33$ t.t. 156° %C — 70,35 (70,57) * %H — 5,35 (5,22) * %N — 24,35 (24,21) * (Vb i c) zmieszane nie wykazują depresji t.t.
Vb c	$C_{20}H_{16}N_4SO$ 360,43	183—184	45,5 63,6	66,64	66,37	4,475	4,525	15,59	15,93	
Vd	$C_{19}H_{14}N_4O$ 314,19	208	40,6	72,62	72,32	4,49	4,37	17,83	17,59	IR (—C=O) — 1330 cm^{-1} i 1520 cm^{-1}
Ve	$C_{23}H_{16}N_4O$ 364,39	163	73,7					15,38	15,14	

* W nawiasach podano obliczoną procentową zawartość pierwiastka.

1. Reakcje chlorowodorków amidrazonów z izotiocyanianami

Przepis ogólny:

Molowe ilości chlorowodorków amidrazonów (Ia, b) i izotiocyanianów (IIa-c) dokładnie wymieszano i ogrzewano w kolbce z małą chłodnicą zwrotną na łaźni olejnej w ciągu 15—20 godz. w t. 110—130°. Po tym czasie ostygły stop ekstrahowano gorącym acetonem. Osad nierozpuszczalny odsączono, a z przesączu oddestylowano aceton w próżni. Otrzymano mieszaninę (IIIa-c, IVa-c) oraz (IVd). W celu oczyszczenia mieszaniny (IIIa-c i IVa-c) osad rozpuszczano w 2% NaOH i odsączano od części nierozpuszczalnej (osady IVa-c). Z przesączu wytrącono (IIIa-c) 50% kwasem octowym. Wszystkie otrzymane związki krystalizowano z etanolu. Związek (IIIa-c) oraz (IVd) otrzymano na innej drodze w poprzednich pracach, jako (IVa, e) [8] i (IVe, Va) [9]. Mieszaniny poszczególnych związków, topiąc się, nie wykazują depresji temperatury topnienia. Obliczona wydajność procentowa poszczególnych związków była następująca: (IIIa) — 26,0, (IIIb) — 7,7, (IIIc) — 11,2, (IVd) — 56,0.

2. Przebieg reakcji cyklizacji chlorowodorków amidrazonów w N,N-dwumetyloacetamidzie (DMA)

Przepis ogólny:

Molowe ilości chlorowodorków amidrazonów (Ia, b) z izotiocyanianami (IIa, b) rozpuszczano w najmniejszej ilości DMA i ogrzewano przez 15—20 godzin w kolbce pod chłodnicą zwrotną na łaźni olejnej w temp. 110—130°. Rozpuszczalnik oddestylowano z łaźni wodnej w próżni. Pozostałość krystalizowano z etanolu. Otrzymano związki (IIIa, b) i (IVd). Obliczona wydajność procentowa poszczególnych związków: (IIIa) — 66,0%, (IIIb) — 57,0%, (IVd) — 64,0%.

3. Reakcje N¹,N³-dwupodstawionych amidrazonów z izotiocyanianami i izocyjanianami aromatycznymi

Przepis ogólny.

Molowe ilości (Ic, d) z izotiocyanianami (IIa, b) lub izocyjanianami (IIc, e) dokładnie wymieszane ogrzewano w kolbce na łaźni olejnej z chłodnicą powietrzną w ciągu 6 godzin. w temp. 120—140°. Ostygły stop krystalizowano z etanolu. Otrzymano związki (Va-e).

PIŚMIENICTWO

1. Bany T.: Roczniki Chem. **42**, 247 (1968).
2. Spassow A., Golowiński E., Demirov G.: Chem. Ber. **98**, 932 (1965).
3. Спассов А., Головинский Е.: Ж. неорган. химии **32**, 3394 (1962).
4. Johnson B.: Am. Soc. **47**, 187 (1925).
5. Tagagi S., Sugii A.: Yakugakuzasshi **78**, 28 (1958). C.A. **52**, 11822 (1958).
6. Menin J., Giudiceelli J. F., Najer H.: Compt. Rend. **259**, 3563 (1964).
7. Ramachander G., Swiuvasan U. R.: J. Sci. Ind. Res. **21**, 44 (1962). C.A. **57**, 16600 d (1962).
8. Bany T., Modzelewska-Banachiewicz B., Maliszewska A.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **29**, 147—152 (1974).
9. Bany T., Modzelewska-Banachiewicz B., Maliszewska A.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **29/30**, 153—161 (1974/1975).

РЕЗЮМЕ

В работе исследовали реакции солей N^3 -замещенных амидразонов с изороданами. Исследовали солянокислую соль N^3 -фенил-бензамидразона (Ia) и N^3 -фенил-пиколинамидразон (Iв), изороданы фенила (IIa), *p*-метоксифенила (IIв), *p*-толила (IIс). Реакции проводились при подогреве в масляной ванне при темп. 110—130° хорошо смешанных молярных количеств обоих реагентов.

В результате реакций получили: 3,4-дифенил-1,2,4-триазолтиол-5 (IIIa) (26% теорет. вых.) с темп. пл. 280—281°, 2-фениламин-5-фенил-1,3,4-тиадиазол (IV) (50% теорет. вых.) с темп. пл. 200—201°, 3-фенил-4-*p*-метоксифенил-1,2,4-триазолтиол-5 (IIIв) (7,7% теорет. вых.) с темп. пл. 231—232°, 2-*p*-метоксифениламин-1,3,4-тиадиазол (IVв) (50% теорет. вых.) с темп. пл. 175°, 3-фенил-4-*p*-толил-1,2,4-триазолтиол-5 (11,2% теорет. вых.) с темп. пл. 226—227°, 2-*p*-толиламин-5-фенил-1,3,4-тиадиазол (IVс) (76% теорет. вых.) с темп. пл. 195—196° и 2-фениламин-5- α -пиридил-1,3,4-тиадиазол (IVd) (56% теорет. вых.) с темп. пл. 223—224°.

Такие же реакции конденсации проводили в растворителе (N,N-диметилацетамид). Оказалось, что эти реакции односторонние и дают производные 1,2,4-триазола или 1,3,4-тиадиазола. В результате реакций получили (IIIa) — 66% теорет. вых. (IIIв) — 57% теорет. вых. и (IVd) — 64% теорет. вых.

N^1, N^3 -диазамещенные амидразоны (Iс, d) с изороданами (IIa, в) и изоцианатами (IId, e) вступали в реакцию в сплаве при темп. 140° и дали производные системы 1,2,4-триазола: 1,4-дифенил-3- α -пиридил-1,2,4-триазолтиол-5 (Va) (70% теорет. вых.) с темп. пл. 182—183°, 1-фенил-3- α -пиридил-4-*p*-метоксифенил-1,2,4-триазолтиол-5 (Vв) (45%

теорет. вых.) с темп. пл. 183—184°, 1,4-дифенил-3- α -пиридил-1,2,4-триазотиол-5 (Vd) (40,6% теорет. вых.) с темп. пл. 208° и 1-фенил-3- α -пиридил-4- α -нафтил-1,2,4-триазолтиол-5 (Ve) (73,7% теорет. вых.) с темп. пл. 163°.

SUMMARY

The following paper presents an investigation of the reaction of salts of N³-substituted amidrazones in which were used hydrochlorides of N³-phenylbenzamidrazone (Ia) and N³-phenylpikolinamidrazone (Ib) with isothiocyanic acid esters: phenylisothiocyanate (IIa), p-methoxyphenylisothiocyanate (IIb), p-tolylisothiocyanate (IIc). The reaction of condensation was carried out by heating well-mixed equimolar parts of both reagents at 110—130°. The derivatives of 1,2,4-triazole (IIIa-d) and 1,3,4-thiadiazol (IVa-d) were obtained as condensation products.

The following compounds were obtained: 3,4-diphenyl-1,2,4-triazolothiol-5 (IIIa) (26% yield), m.p. 280—281° and 2-phenylamino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol (IVa) (50% yield), m.p. 200—201°, 3-phenyl-4-p-methoxyphenyl-1,2,4-triazolothiol-5 (IIIb) (7,7% yield), m.p. 321—2° and 2-p-methoxyphenylamino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol (IVb) (50% yield), m.p. 175°, 3-phenyl-4-p-tolyl-1,2,4-triazolothiol-5 (IIIc) (11.2% yield), m.p. 226—7° and 2-p-tolylamino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol (IVc) (76% yield), m.p. 195—6°, 2-phenylamino-5- α -pyridyl-1,3,4-thiadiazol (IVd), (56% yield), m.p. 223—4°.

The above reactions of condensation and cyclisation, carried out in a solvent (N,N-dimethylacetamide) produced the following products: (IIIa) with 66% yield (IIIb) with 57% yield and (IVd) with 64% yield.

N¹, N³-disubstituted amidrazones (Ic, d) reacted, in melted state, with isothiocyanates (IIa, b) and isocyanates (IIc, e) and heated to 140° produced derivatives of 1,2,4-triazole ring system (Va-e). The following products were obtained: 1,4-diphenyl-3- α -pyridил-1,2,4-triazolinthion-5 (Va) (70% yield), m.p. 182—3°, 1-phenyl-3- α -pyridил-4-p-methoxyphenyl-1,2,4-triazolinthion-5 (Vb) (45% yield), m.p. 183—4°, 1,4-diphenyl-3- α -pyridил-1,2,4-triazolinon-5 (Vd) (40,6% yield), m.p. 208° and 1-phenyl-3- α -pyridил-4- α -naphthyl-1,2,4-triazolinon-5 (Ve) (73.7% yield), m.p. 163°.

