

Katedra i Zakład Chemii Organicznej
Akademia Medyczna w Lublinie

Bożena MODZELEWSKA

Reakcja p-fenyleno-bis-N³-2-pikolinamidrazonu z różnymi izotiocyjanianami i dwusiarczkiem węgla

The Reaction of p-phenyleno-bis-N³-2-picolinamidrasone with Different Isothiocyanates and Carbon Disulphide

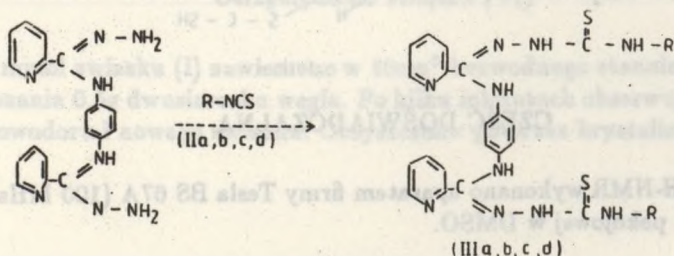
W przedstawionej pracy podano informację o rezultatach reakcji p-fenyleno-bis-N³-2-pikolinamidrazonu (I) z izotiocyjanianem fenylu (IIa) p-bromofenylu (IIb), p-tólilu (IIc), allilu (IId) i dwusiarczkiem węgla.

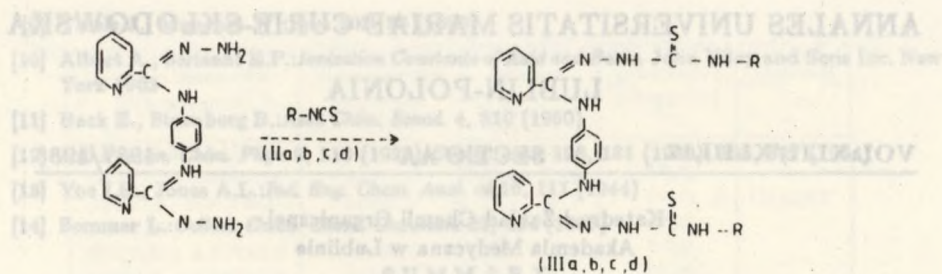
Na podstawie wyników prowadzonych w naszym laboratorium stwierdzono, że N³-podstawione amidrazony reagując z izitiocyjanianami dają produkty o budowie liniowej a cyklizacja tych związków zależnie od środowiska prowadzi do powstania pochodnych układu triazolu lub tiadiazolu. [1].

Wydawało się interesujące przeprowadzenie tego typu reakcji przy użyciu dotychczas do tego celu nie stosowanego p-fenyleno-bis-N³-2-pikolinamidrazonu.

Związek (I) otrzymałam korzystając z metody znanej w literaturze [2,3]. Reakcję addycji związku (I) z izotiocyjanianami (IIa,b,c) prowadziłam w temperaturze wrzenia alkoholu etylowego a z izotiocyjanianem (IId) w bezwodnym eterze etylowym w temperaturze pokojowej. Otrzymałam odpowiednio: p-fenyleno-bis-(-N¹-fenylotiokarbamylo-N³-2-pikolinamidrazon) (IIIa), p-fenyleno-bis-(-N¹-bromofenylotiokarbamylo-N³-2-pikolinamidrazon) (IIIb), p-fenyleno-bis-(-N¹-tolilotiokarbamylo-N³-2-pikolinamidrazon) (IIIc), p-fenyleno-bis-(-N¹-allilotiokarbamylo-N³-2-pikolinamidrazon) (IIId).

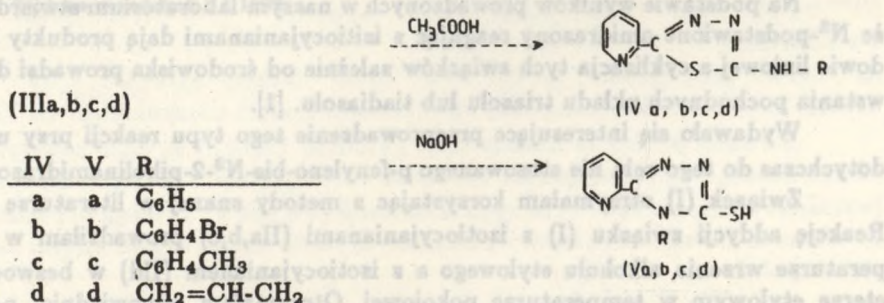
Przebieg reakcji przedstawiono na poniższym schemacie.



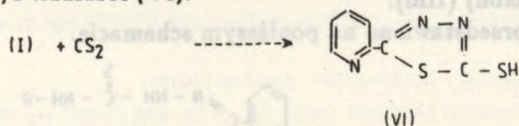


(I)	III	R
a	C ₆ H ₅	
b	C ₆ H ₄ Br	
c	C ₆ H ₄ CH ₃	
d	CH ₂ =CH-CH ₂	

Cyklizacja związku (IIIa,b,c,d) prowadzona w rozpuszczalniku z udziałem czynników kwasowych lub zasadowych dawała w każdym przypadku niezależnie od rodzaju użytego izotiocyanianu pochodne układu 1,2,4-triazolu i 1,3-tiadiazolu. Wydaje się, że zamknięcie pierścienia z wydzieleniem aminy pochodzącej z grupy amidowej amidrazonu jest cyklizacją właściwą w danych warunkach dla takiego układu liniowego.



Przy przemianie związku (I) z dwusiarczkiem węgla w reakcji bierze udział ugrupowanie hydrazynowe. W wyniku cyklizacji zachodzącej przy odszczepieniu nukleofilowym jednowartościowego podstawnika NH-R otrzymano: 5-tiolo-2-2-pirydylo-1,3,4-tiadiazol (VI).



CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Widmo H-NMR wykonano aparatem firmy Tesla BS 67A (100 MHz z T.F.) w temperaturze pokojowej w DMSO.

Wsory sumaryczne z bliższą charakterystyką nowo otrzymanych połączeń podano w tabeli 1.

Otrzymywanie związków o budowie liniowej (IIIa,b,c)

1 mmol związku (I) i 2 mmole (IIa,b,c) utrzymywano we wrzeniu w 10cm³ alkoholu etylowego w ciągu 8-10 minut. Po osiągnięciu wydzielony osad odsączono i dokładnie przemyto gorącym etanolem.

Otrzymywanie związku (IIIId)

1 mmol związku (I) i 2 mmole (IIId) zawieszono w bezwodnym eterze etylowym i pozostawiono na 48 h w temperaturze pokojowej. Produkt reakcji odsączono i przemyto bezwodnym eterem.

Otrzymywanie związku (IVa,b,c,d)

W kolbce zaopatrzonej w chłodnicę swrotną umieszczono 1 mmol związku (IIIa,b,c,d) oraz 10 cm³ lodowatego kwasu octowego i ogrzewano do wrzenia w ciągu 5-7 minut. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej dodawano wody i pozostawiano na okres 24 h. Odsączony osad krystalizowano z mieszaniny metanol /woda. (1:1).

Otrzymywanie związków (Va,b,c,d)

W okrągłodennej kolbce zaopatrzonej w chłodnicę swrotną umieszczono 1 mmol związku (IIIa,b,c,d) i 10cm³ 10% roztworu wodorotlenku sodowego, a następnie ogrzewano do wrzenia w ciągu 2 h. Po ochłodzeniu i odsączeniu od niewielkiej ilości szanieczyszczeń przesącz sobjętniono 50% roztworem kwasu octowego. Otrzymane związki krystalizowano z metanolu.

Otrzymywanie związku (VI)

1 mmol związku (I) zawieszono w 10cm³ bezwodnego etanolu i dodano podczas mieszania 0.5g dwusiarczku węgla. Po kilku minutach obserwuje się wydzielanie siarkowodoru i nowego związku. Oczyszczono go przez krystalizację z etanolu.

Tab. 1.

Nr swię- sku	Wsór sumaryczny m.cs.	Temp. Top.	Wyd w %	Analizy			Uwagi
				Obliczono			
				Otrzymano			
%C	%H	%N					
IIIa	$C_{32}H_{28}N_{10}S_2$		90	62.66	4.64	22.72	H-NMR (DMSO) ppm 7.93-8.37 (8 Hm pirydyny + 14 H benzenu) 7.27-7.5 (6Hm NH)
	616.32			61.77	4.87	22.38	
IIIb	$C_{32}H_{28}N_{10}S_2Br_2$	122	90	49.61	3.36	18.08	
	774.32			49.11	3.47	18.49	
IIIc	$C_{34}H_{32}N_{10}S_2$	150	95	63.19	4.97	21.73	
	664.34			63.65	5.23	21.41	
IIId	$C_{26}H_{28}N_{10}S_2$	140	80	57.37	5.14	25.93	
	544.26			57.31	5.23	25.89	
IVa	$C_{13}H_{10}N_4S$	228	70	61.30	3.96	22.54	Pikrynian t.t. 210°C %N-20.06 (oblics. %N-19.16) [4]
	254.13			61.20	3.91	22.41	
IVb	$C_{13}H_9N_4SBr$	238	75	46.86	2.72	16.82	Pikrynian t.t. 222°C dwupikrynian %N-17.38 (oblics. %N-17.69) [5]
	333.20			46.53	2.75	17.00	
IVc	$C_{14}H_{12}N_4S$	220	70	62.68	4.47	20.89	T.T. zgodna z liter. [5]
	268.14			62.39	4.98	20.97	
IVd	$C_{10}H_{10}N_4S$	138	65	55.04	4.54	25.68	Pikrynian t.t. 200°C %N-19.72 (oblics. %N-19.71) [5]
	218.16			54.15	4.07	25.43	
Va	$C_{13}H_{10}N_4S$	220	60	61.30	3.96	22.54	zgodnie z literaturą [4]
	254.19			61.20	3.91	22.41	
Vb	$C_{13}H_9N_4SBr$	248	65	46.86	2.72	16.82	Pochodna z 2,4-dinitrochlorobenzenem o t.t.-202°C zgodny z lit. [4]
	333.20			46.26	3.17	16.57	
Vc	$C_{14}H_{12}N_4S$	234	75	62.68	4.47	20.89	T.t. zgodna z lit. [5]
	268.20			63.49	4.23	20.97	
Vd	$C_{10}H_{10}N_4S$	120	36	55.04	4.54	25.68	Pochodna z 2,4-dinitrochlorobenzenem o t.t.-174°C %N-23.64 (oblics. %N-24.50)
	218.16			54.82	3.87	25.30	
VI	$C_7H_8N_2S$	248	95	43.06	2.58	21.52	Pochodna z 2,4-dinitrochlorobenzenem o t.t.-222°C zgodna z lit. [6]
	195.27						

Widmo H-NMR wykonano aparatem firmy Tesla BS 67A (100 MHz z T.F.) w temperaturze pokojowej w DMSO.

L I T E R A T U R A

- [1] Maliszewska A. Modzelewska B., *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Sec AA*, 39/40, 157 (1984/1985).
- [2] Spassow A., Golowiński E., *Zoch* 32 3395 (1962).
- [3] Spassow A., Golowiński E., *Ber.* 98 932 (1965).
- [4] Bany T. Modzelewska B., *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Sec AA* 29/30 153 (1974/1975).
- [5] Modzelewska B. *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Sec AA* 39/40 163 (1984/1985).
- [6] Bany T., Modzelewska B. *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Sec* 277 (1976/1977).

S U M M A R Y

In the presented paper there has been given information about the reaction of p-phenyleno-bis-N³-2-picolinamidrasone (I) with the following compounds: phenyl isothiocyanate (IIa), p-bromophenyl (IIb), p-tolyl (IIc), allyl (IId) and carbon disulphide. The compound (I) with the above-mentioned isothiocyanates gives the products with linear structure (IIIa,b,c,d). The cyclization of these compounds carried out in acidic medium gave system derivatives of 1,3,4-thiadiazole (IVa,b,c,d), and in basic medium - the derivatives of 1,2,4-triazole. At the same time, the reaction occurred at the time of nucleophilic splitting off of the univalent substituent (NHR) from the amide group of amidrasone.

The reaction with carbon disulphide led to the formation of 5-thiolo-2-2-pyridilo-1,3,4-thiadiazole (VI).

Złożone e redakcji 5 II 1990

Opisano reakcje bezwodników 1,3,4-tetrahydrofalewskiego, 1,3,4-tetrahydrofalewskiego, 1,3,4-tetrahydrofalewskiego oraz 1,3,4-tetrahydrofalewskiego z estrami azotowymi i kwasem ditiokarbonylowym [3].

Najogólniej postępującej reakcji wygląda następująco: tworzą się w pierwszym etapie falewe produkty addycji cyklizują do pochodzących 1,3,4-thiadiazolów, 1,2,4-triazolów, 1,3,4-thiadiazolów lub pyridasynonów.

Układy pięciocłonowe są niekwalne i ogrzewane w szklanym kolbie w silnym strumieniu obiegają cyklizacji do trwałych układów sześciocłonowych (bezwodniki 1,3,4-thiadiazolowe) [1-4].

