

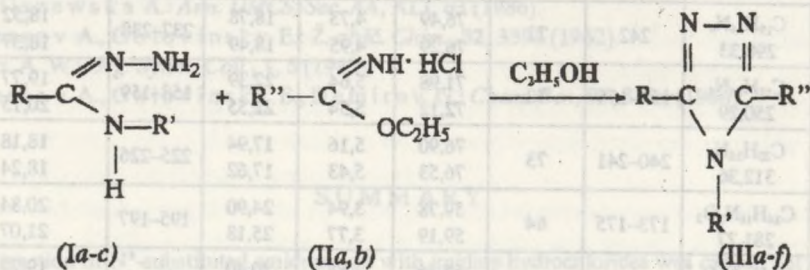
Katedra i Zakład Chemii Organicznej
 Akademii Medycznej w Lublinie

Alicja MALISZEWSKA-GUZ

O reakcji N³-podstawionych amidrazonów z chlorowodorkami imidoestrów

The Reaction of N³-Substituted Amidrazones with Imidate Hydrochlorides

W ramach prac nad właściwościami chemicznymi N³-podstawionych amidrazonów [1,2,3] poddano je reakcji z chlorowodorkami imidoestrów uzyskując zamierzone 3,4,5-tripodstawione-1,2,4-triazole według następującego schematu:



I	II	III	R.	R'	R''
a	a	a	α-pirydył	fenyl	metyl
	b	b	α-pirydył	fenyl	fenyl
b		c	α-pirydył	<i>p</i> -tolil	metyl
		d	α-pirydył	<i>p</i> -tolil	fenyl
c		e	α-pirydył	<i>p</i> -nitrofenyl	metyl
		f	α-pirydył	<i>p</i> -nitrofenyl	fenyl

Substraty (Ia-c) i (IIa,b), uzyskane po zastosowaniu metod opisanych w literaturze [4, 5], poddano reakcji we wrzącym etanolu.

Budowę chemiczną nowych związków (IIIa-f) potwierdziła analiza elementarna i spektralna w podczerwieni. Analizując widma IR stwierdzono we wszystkich związkach (IIIa-f) występowanie licznych (23-26) pasm absorpcji w zakresie 500-1590 cm^{-1} oraz dubletu w obszarze 3020-3100 cm^{-1} , a w związkach zawierających grupę CH_3 obecność dodatkowego pasma przy 2910-2920 cm^{-1} . Te pasma są charakterystyczne dla pierścieni aromatycznych, grup CH_3 i NO_2 .

Tożsamość produktu (IIIa) potwierdzono również reakcją utleniania wodnym roztworem nadmanganianu potasu zawartej w nim grupy metylowej do karboksylowej, a następnie dekarboksylacją prowadzącą do otrzymania opisanego 3- α -pirydylo-4-fenyl-1,2,4-triazolu [6]. Ponadto związki (IIIa-f) scharakteryzowano przeprowadzając je w odpowiednie pikryniany, które oczyszczono przez krystalizację z etanolu.

Dane dotyczące wydajności poszczególnych reakcji, temperatury topnienia, a także wyniki analiz zawarte zostały w tabeli 1.

Tab. 1. Dane eksperymentalne dotyczące związków (IIIa-III f), (IV)

Nr zw.	Wzór sumaryczny m. cz.	T_f [°C]	Wyd. [%]	Analiza			T_f [°C]	Dipikryniany Analiza: %N obl./otr.
				obl./otr.				
				%C	%H	%N		
IIIa	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4$ 236,27	146-147	68	71,16 71,10	5,12 5,16	23,71 23,48	153-154	20,17 19,99
IIIb	$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_4$ 298,33	242	72	76,49 76,29	4,73 4,95	18,78 18,49	237-238	18,52 18,37
IIIc	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4$ 250,29	154-155	70	71,98 72,12	5,64 5,54	22,39 22,55	158-159	19,77 20,15
III d	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$ 312,36	240-241	73	76,90 76,53	5,16 5,43	17,94 17,62	225-226	18,18 18,24
IIIe	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ 281,27	173-175	64	59,78 59,19	3,94 3,77	24,90 25,18	195-197	20,84 21,07
III f	$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ 343,33	206-208	61	66,46 66,42	3,88 3,62	20,40 20,57	155-157	19,22 18,88
IV	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4$ 222,24	128-129	49	70,25 70,17	4,53 4,30	25,21 25,22	IR:3112H—C w triazolu	

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Widma IR związków w postaci pastylek z KBr wykonano spektrofotometrem UR-20 Zeiss. Temperatury topnienia poszczególnych związków oznaczono w bloku Fishera-Johnsa termometrami skróconymi. Poprawek nie wprowadzono.

Otrzymywanie 3- α -pirydylo-4-R'-5-R"-1,2,4-triazoli (IIIa-f)

Przepis ogólny. Stechiometryczne ilości amidrazonów (Ia-c) i chlorowodorków imidoestrów (IIa,b) ogrzewano we wrzącym, bezwodnym etanolu pod chłodnicą zwrotną przez 6 h. Utworzony podczas reakcji chlorek amonu odsączono na gorąco, a następnie wydzielony po oziębieniu osad (IIIa-f) oczyszczono przez krystalizację z ksylenu.

Synteza 3- α -pirydylo-4-fenyl-1,2,4-triazolu (IV)

Do zawiesiny 2 g produktu (IIIa) w 30 cm³ wody dodano porcjami 4,5 g KMnO₄ podczas ogrzewania pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę utrzymywano we wrzeniu do chwili zaniku purpurowej barwy (6 h). Zawartość kolbki przesączono na gorąco. Przesącz po oziębieniu lekko zakwaszono rozcieńczonym kwasem solnym. Wytrącony osad (IV) po odsączeniu oczyszczono przez krystalizację z rozcieńczonego etanolu (1:1).

LITERATURA

- [1] Bany T., Modzelewska B., Maliszewska A.: *Ann. UMCS, Sec. AA*, XXIX/XXX, 147, 153, 163 (1974/1975).
- [2] Bany T., Maliszewska A., Modzelewska B.: *Ann. UMCS, Sec. AA*, XXXVIII, 157, 171 (1983).
- [3] Maliszewska A.: *Ann. UMCS, Sec. AA*, XLI, 63 (1986).
- [4] Spassov A., Golovinsky E.: *Ž. obšč. Chim.*, **32**, 3394 (1962).
- [5] Dox A. W.: *Org. Synth. Coll.*, **1**, 5 (1947).
- [6] Spassov A., Golovinsky E., Demirov G.: *Chem. Ber.*, **99**, 3734 (1966).

SUMMARY

The reaction of N³-substituted amidrazones with imidate hydrochlorides was carried out for the first time.

The following general procedure was used: equimolar parts of amidrazone (Ia-c) and imidate hydrochlorides (IIa, b) were refluxed in anhydrous ethanol for 6 h. Products of 3, 4, 5-trisubstituted-1,2,4-triazoles (IIIa-f) were purified by crystallization from xylene.

