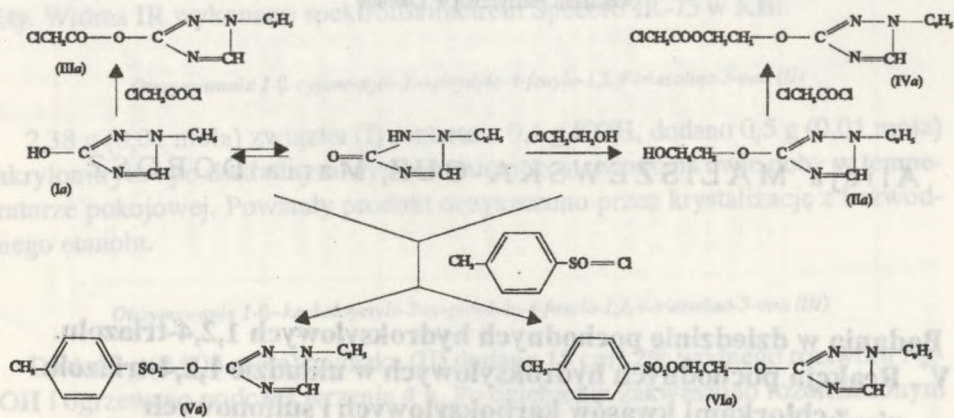
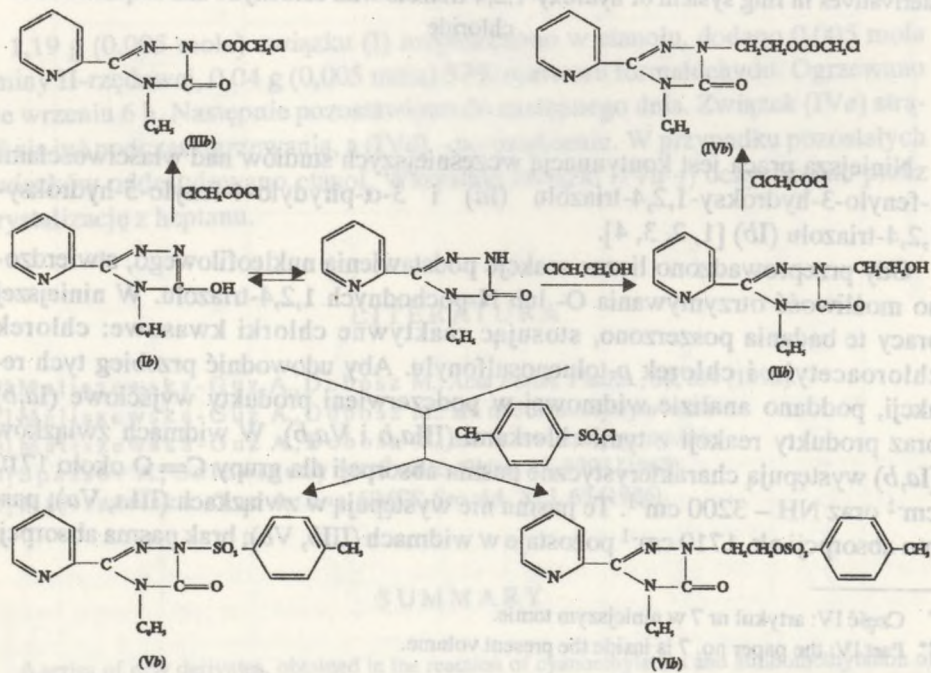




Schemat 1



Schemat 2





Tab. 1. Dane eksperymentalne dotyczące związków (IIIa-VIa), (IIIb-VIb)

Nr zw.	Wzór sumaryczny m. cz.	Wyd. [%]	T <sub>r</sub> [°C]	Analiza obl./otr.			Charakterystyczne pasma absorpcji IR [cm <sup>-1</sup> ]
				%C	%H	%N	
IIIa	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl 237,64	94	117-118	50,54 50,32	3,39 3,69	17,68 17,68	3130 CH aromat. 2940, 1470 CH alifat. 1740 C=O, 1590 CH=N— [7]
IVa	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl 281,68	87	68	51,16 50,99	4,29 4,33	14,91 14,67	3130 CH aromat. 2960, 1470 CH alifat. 1780 C=O, 1210 C—O—C, 1570 CH=N—
Va	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S 316,32	85	90	56,96 57,05	4,46 4,47	13,28 13,02	3130 CH aromat. 2970, 1470 CH alifat. 1400 SO <sub>2</sub> , 1540 CH=N—
VIa	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S 360,37	80	74	56,66 56,83	5,03 4,89	11,65 11,37	3140 CH aromat. 2960, 1470 CH alifat. 1410 SO <sub>2</sub> , 1560 CH=N—, 1260, 1100 C—O—C
IIIb	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl 314,73	92	180	57,24 57,17	3,52 3,37	17,80 17,53	3150 CH aromat. 3050, 1430 CH alifat. 1710 1760 C=O
IVb	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Cl 358,75	86	100	56,91 57,01	4,21 4,49	15,61 15,42	3050 CH aromat. 2950, 1430 CH alifat. 1750 1710 C=O
Vb	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S 392,39	84	208	61,22 61,24	4,11 4,19	14,27 14,36	3080 CH aromat. 2980, 1400 CH alifat. 1760 C=O, 1410 SO <sub>2</sub>
VIb	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S 436,44	82	126	60,54 60,86	4,61 4,74	12,83 12,49	3050 CH aromat. 2980, 1470 CH alifat. 1710 C=O, 1410 SO <sub>2</sub>

ok.  $3200\text{ cm}^{-1}$ . Z tego wynika, że ze związku (Ia) otrzymano O-pochodne, natomiast ze związku (Ib) N-pochodne 1,2,4-triazolu.

Te badania poszerzono, stosując wcześniej otrzymane  $\beta$ -hydroksyetylowe pochodne 1,2,4-triazolu (IIa,b) [3] z chlorkiem chloroacetylu i chlorkiem *p*-toluenosulfonylu. Otrzymano odpowiednie estry (IVa,b, VIa,b). Pochodne otrzymane ze związków (Ia,b) i (IIa,b) z chlorkiem chloroacetylu mogą być w przyszłości traktowane jako produkty wyjściowe do syntezy wielu nowych pochodnych układu 1,2,4-triazolu o spodziewanym działaniu farmakologicznym. Na przykład wymiana chloru na grupę tiocyjanową może doprowadzić do otrzymania pochodnych kwasu tiocyjanooctowego o działaniu przeciwbakteryjnym.

Reakcje opisane w niniejszej pracy zostały przedstawione na schematach 1 i 2 (s. 46).

1-Fenylo-3-hydroksy-1,2,4-triazol (Ia) otrzymano w reakcji 1-fenylosemikarbazylu z kwasem mrówkowym [5], a 3- $\alpha$ -pirydylo-4-fenylo-5-hydroksy-1,2,4-triazol (Ib) w reakcji kondensacji N<sup>3</sup>-fenylo-pikolinamidrazonu z mocznikiem [6]. Pochodne  $\beta$ -hydroksyetylowe (IIa,b) otrzymano w reakcji związków (Ia,b) z chlorohydryną etylenową [3].

Reakcje związków (Ia,b), (IIa,b) z chlorkiem chloroacetylu przeprowadzono w N,N-dimetyloacetamidzie w temperaturze pokojowej. Związki (Ia,b) i (IIa,b) z chlorkiem *p*-toluenosulfonylu reagowały w pirydynie w temperaturze 40–50°C.

Dane dotyczące wydajności poszczególnych reakcji, temperatury topnienia, a także wyniki analiz elementarnych i widma IR zawiera tabela 1.

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Temperatury topnienia oznaczono w bloku Fishera–Johnsa i podano bez korekty. Widma IR wykonano spektrofotometrem Specord IR-75 w KBr.

### Otrzymywanie związków (IIIa,b) i (IVa,b)

Do 0,01 mola związków (Ia,b) i (IIa,b) w 10 cm<sup>3</sup> N,N-dimetyloacetamidu podczas mieszania i chłodzenia wkroplono 1,1 g (0,01 mola) chlorku chloroacetylu. Całość pozostawiono w temperaturze pokojowej na 24 h, po czym dodano wody. Strącone związki (IIIa,b) i (IVa,b) odsączono. Związek (IIIa) nie krystalizowano, ponieważ podczas ogrzewania ulega rozkładowi, pozostałe oczyszczono przez krystalizację z etanolu.



## Otrzymywanie związków (Va,b) i (VIa,b)

0,01 mola związków (Ia,b) i (IIa,b) rozpuszczono lub zawieszono w 10 cm<sup>3</sup> bezwodnej pirydyny, dodano 1,91 g (0,01 mola) chlorku *p*-toluenosulfonylu i ogrzewano przez 4 h w temperaturze 40–50°C. Mieszaninę reakcyjną wiano do zimnej wody, wydzielone osady odsączono i poddano krystalizacji z etanolu.

## LITERATURA

- [1] Maliszewska-Guz A., Dobosz M.: *Acta Polon. Pharm.*, **50**, 219 (1893).
- [2] Maliszewska-Guz A., Dobosz M.: art. nr 6 w niniejszym tomie.
- [3] Maliszewska-Guz A., Dobosz M.: art. nr 7 w niniejszym tomie.
- [4] Maliszewska-Guz A., Dobosz M.: art. nr 9 w niniejszym tomie.
- [5] Widman O.: *Chem.*, Ber. **26**, 2612 (1893).
- [6] Maliszewska-Guz A.: *Ann. UMCS, Sec. AA*, **XLI**, 63 (1986).
- [7] Doyle K. M., Kurzer F.: *Tetrahedron*, **32**, 2343 (1976).

## SUMMARY

The reaction of 1-phenyl-3-hydroxy-1,2,4-triazole (Ia) and 3- $\alpha$ -pyridyl-4-phenyl-5-hydroxy-1,2,4-triazole (Ib) with chloroacetyl chloride and *p*-toluenesulphonyl chloride are described. As a result of their reactions O- or N-substituted derivatives of 1,2,4-triazole were obtained.

The obtained compounds of  $\beta$ -hydroxyethyl-1,2,4-triazole derivatives with Ia,b converted with chloroacetyl chloride and *p*-toluenesulphonyl chloride into respective esters.

W poprzednich pracach [1–4], stosując jako produkty wyjściowe 1-fenyl-3-hydroksy-1,2,4-triazol oraz 3-(2-pirydylo)-4-fenyl-5-hydroksy-1,2,4-triazol, zbadano przebieg reakcji podstawienia nukleofilowego z uwzględnieniem możliwości występowania tautomerii w tego typu związkach. Udowodniono, że w tych reakcjach 1-fenyl-3-hydroksy-1,2,4-triazol tworzy odpowiednie O-pochodne, natomiast 3-(2-pirydylo)-4-fenyl-5-hydroksy-1,2,4-triazol – N-pochodne. Otrzymane pochodne w reakcji z bromoocetanem etylu dają zawierające w swej budowie układ 1,2,4-triazolu odpowiednie estry etylowe kwasu octowego. Te właśnie estry, przeprowadzając w hydrazyny (I i II), posłużyły autorom do dalszych badań. Acylowe pochodne tiosenikarbonydu cykliczowane w środowisku zasadowym prowadzą do pochodnych układu 1,2,4-triazolu [5–7], natomiast w środowisku kwasowym – do pochodnych układu 1,3,4-tiadiazolu [8, 9].

\* Część V: artykuł nr 8 w niniejszym tomie.

\*\* Part V: the paper no. 8 in this volume.

