

Instytut Chemii Podstawowych Akad. Med. w Lublinie
Zakład Chemii Organicznej

Maria DOBOSZ

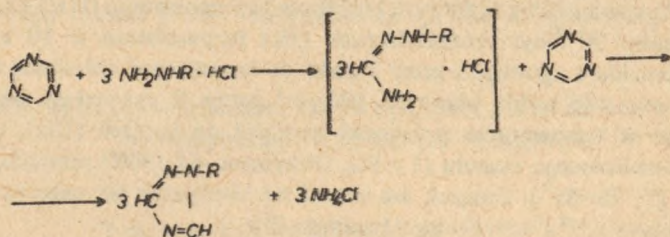
Trójformyloaminometan.
II. Reakcja z chlorowodorkami amidrazonów

Триформилоаминометан. II. Реакция с хлористоводородными солями amidrazonov

Triformylaminomethane. II. Reaction with Amidrazones Hydrochlorides

W poprzedniej pracy [1] udowodniono, że reakcje trójformyloaminometanu z solami hydrazyny i jej pochodnych przebiegały poprzez s-triazynę powstającą w wyniku jego rozpadu.

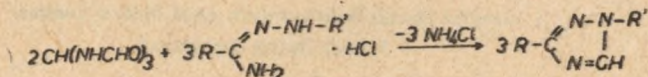
Grundmann [2] przeprowadził reakcje s-triazyny z solami hydrazyny i jej pochodnych, otrzymując 1,2,4-triazol i jego N¹-pochodne według schematu:



Mechanizm tej reakcji Grundmann wytłumaczył zakładając powstawanie przejściowego, nie znanego dotychczas chlorowodorku formamidrazonu, który wtórnie reagując z s-triazyną daje 1,2,4-triazol. Słuszność tego teoretycznego założenia Grundmanna potwierdzono przeprowadzając reakcje chlorowodorków amidrazonów z s-triazyną i otrzymując 3- lub 1,3-pochodne 1,2,4-triazolu [3].

Opierając się na spostrzeżeniach z poprzedniej pracy [1], celowe wydało się sprawdzenie, czy możliwe jest przeprowadzenie bezpośrednio reakcji trójformyloaminometanu z chlorowodorkami amidrazonów z pominięciem syntezy i wyodrębnienia s-triazyny. Tak jak przewidywano, w reakcji chlorowodorków amidrazonów z trójformyloaminometanem

w odpowiednich warunkach otrzymano 3- lub 1,3-pochodne 1,2,4-triazolu, według schematu:



I

IIa-d

IIIa-d

- dla a : R = C₆H₅, R' = C₆H₅;
 b : R = C₆H₅, R' = CH₃;
 c : R = C₆H₅, R' = H;
 d : R = CH₃, R' = H.

Budowę tych związków udowodniono przez porównanie z otrzymanymi pochodnymi 1,2,4-triazolu w reakcji chlorowodorów amidrazonów z s-triazyną [3]. Związki otrzymane w obydwu metodach okazały się identyczne. Zmieszane nie wykazywały obniżenia temperatury topnienia. Do doświadczeń użyto łatwo dostępne chlorowodorki amidrazonów (IIa-d), które otrzymano metodami podanymi w literaturze [4, 5, 6].

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

1,3-dwufenylo-1,2,4-triazol (IIIa)

Mieszaninę 2,9 g (0,02 mola) trójformyloaminometanu (I) i 7,41 g (0,03 mola) chlorowodoru N¹-fenylobenzamidrazonu (IIa) rozpuszczono w 10 cm³ N,N-dwumetyloacetoamidu i ogrzewano przez 3 godz. do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po tym czasie zawartość kolbki wlano do 100 cm³ wody. Z powstałego oleju po 12-godzinnym staniu w temperaturze pokojowej wytrącił się związek (IIIa), który krystalizowano z rozcieńczonego etanolu (1 :: 10). Otrzymano 6 g (90%) produktu (IIIa) o t. t. 78–9° (lit. [7] 79–81°). Związek ten okazał się identyczny jak związek otrzymany w reakcji s-triazyny z N¹-fenylobenzamidrazonem [3].

Analiza:

Dla wzoru: C₁₄H₁₁N₃ (221,25) – obliczono: 18,9% N;
 otrzymano: 18,8% N.

Połączenie z kwasem pikrynowym miało t. t. 160–1° (lit. [7] 161,5°).

Analiza:

Dla wzoru: C₂₀H₁₄N₆O₇ (450,36) – obliczono: 18,7% N;
 otrzymano: 19,1% N.

1-metylo-3-fenyl-1,2,4-triazol (IIIb)

Mieszaninę 2,9 g (0,02 mole) trójformyloaminometanu (I) i 5,55 g (0,03 mole) chlorowodoroku N¹-metylobenzamidrazonu (IIb) ogrzewano przez 5 godz. pod chłodnicą zwrotną w temp. 175–180°. Po oziębieniu produkt reakcji ekstrahowano gorącym, bezwodnym etanolem. Powstały w reakcji chlorek amonu (1,5 g) odsączono. Z roztworu pod zmn. ciśn. oddestylowano całkowicie etanol oraz powstały z rozpadu trójformyloaminometanu formamid. Z pozostałości zebrano frakcję o t. wrz. 135°/4–5 mm Hg. Otrzymano 3,6 (80%) związku (IIIb) o t. t. 23° [7]. Połączenie z kwasem pikrynowym miało t. t. 183–4°.

Analiza:

Dla wzoru: C₁₅H₁₂N₆O₇ (388,29) – obliczono: 21,5% N;
otrzymano: 21,3% N.

Związek ten był identyczny z otrzymanym w reakcji z s-triazyną [3].

3-fenyl-1,2,4-triazol (IIIc)

2,9 g (0,02 mola) trójformyloaminometanu ogrzewano w kolbce pod chłodnicą zwrotną przez 2 godz. w temp. 180–5°. Po oziębieniu dodano 5,13 g (0,03 mola) chlorowodoroku benzamidrazonu rozpuszczonego w 10 cm³ bezwodnego etanolu. Ogrzewano przez 30 min. w temp. 70–80°. Odsączono powstały w reakcji chlorek amonu (1,4 g). Z roztworu oddestylowano pod zmn. ciśn. (pompa wodna) etanol oraz formamid powstały z rozpadu trójformyloaminometanu. Do pozostałego oleju dodano 50 cm³ wody i trzymano w temperaturze pokojowej przez 12 godz. Wydzielony z oleju związek krystalizowano z rozcieńczonego etanolu (1 : 5). Otrzymano 3,3 g (76%) związku (IIIc) o t. t. 120–1° [8].

Analiza:

Dla wzoru: C₈H₇N₃ (145,16) – obliczono: 66,1% C, 4,8% H, 28,9% N;
otrzymano: 65,9% C, 4,7% H, 28,9% N.

3-metylo-1,2,4-triazol (IIIId)

2,9 g (0,02 mola) trójformyloaminometanu ogrzewano w kolbce pod chłodnicą zwrotną przez 2 godz. w temp. 180–5°. Po oziębieniu dodano 3,28 g (0,03 mola) chlorowodoroku acetamidrazonu (IIId) rozpuszczonego w 10 cm³ bezwodnego etanolu. Ogrzewano do wrzenia przez 1 godz. Odsączono 1,5 g chlorku amonu. Z roztworu oddestylowano pod zmn. ciśn. etanol oraz formamid. Z pozostałości zebrano frakcję wrzącą w temp. 138–40°/mm Hg. Otrzymano 1,8 g (72%) związku (IIIId) o t. t. 91–2° (lit. [9] 94°).

Analiza:

Dla wzoru: C₃H₅N₃ (83,09) – obliczono: 43,3% C, 6,1% H, 50,5% N;
otrzymano: 43,1% C, 6,2% H, 50,3% N.

Związek ten był identyczny z otrzymanym w reakcji s-triazyny z chlorowodorkiem acetamidrazonu [3].

PIŚMIENICTWO

1. Dobosz M.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, 34, 151 (1979).
2. Grundmann Ch., Ratz R.: J. Org. Chem. 21, 1037 (1956).
3. Bany T., Dobosz M.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, 26/27, 17 (1971/1972).
4. Oberhummer W.: Monatsh. d. Chemie 63, 285 (1933).
5. Pinner A.: Ber. 27, 997 (1894).
6. Kauffmann T., Spande S., Wolf D.: Ber. 97, 3433 (1964).
7. Atkinson M.R., Polya J.B.: J. Am. Chem. Soc. 77, 1471 (1955).
8. Pellizzari G.: Gazz. chim. ital. 41, 36 (1911).
9. Atkinson M.R., Polya J.B.: J. Chem. Soc. 3319 (1954).

РЕЗЮМЕ

В данной работе проведено реакции триформилоаминометана с хлористоводородной солью амидразонов, получая соответственно 3- или 1,3-производные 1,2,4-триазола. Реакции, как и в предыдущей работе [1], протекали через S-триазину, возникающий в результате распада триформилоаминометана. Реакции триформилоаминометана (I) с хлористоводородной солью N¹-фенило-бензамидраза (IIa) проводились в течение 3 часов подогревания к моменту кипения в NN-диметилоацетамиде и получено с 90% выходом 1,3-дифенило-1,2,4-триазол (IIIa) с тем. пл. 78—9°, и пикрат с тем. пл. 160—1°.

Реакция триформилоаминометана (I) с хлористоводородной солью N¹-метилбензамидразоном (IIb) протекала в условиях 5 часового подогревания продуктов при тем. 175—180° и получено 80% выход 1-метило-3-фенило-1,2,4-триазол (IIIb) с тем. пл. 23° и тем. кип. 135/4—5 мм Hg, пикрат тем. пл. 183—4°.

Реакции триформилоаминометана (I) с хлористоводородными солями бензамидраза (IIc) и ацетамидраза (IId) не удалось провести при температуре его термического распада из-за равномерного распада хлористоводородных солей амидразонов к нитрилам. Поэтому сперва проведено распад триформилоаминометана, подогревая 2 часа при тем. 180—5°, а потом после охлаждения прибавлено хлористоводородные соли амидразонов (II c, d) и эту смесь подогревали в кипящем этаноле в течение 0,5—1 часа. Получено с 76% выходом 3-фенило-1,2,4-триазол (IIIc) с тем. пл. 120—1°, а также с 76% выходом 3-метило-1,2,4-триазол (IIId) с тем. пл. 91—92°, тем. кип. 138—40°/8 мм Hg.

SUMMARY

In the present work reactions of triformyl-aminomethane with amidrazones hydrochlorides were carried out respective 3- or 1,3-derivatives of 1,2,4-triazole. As in the previous paper [1], the reactions were carried out through s-triazine as a result of triformyl-aminomethane thermal decomposition. The reaction of triformyl-aminomethane (I) with N¹-phenylbenzamidrazone hydrochloride (IIa) was carried out during 3 hours by heating N,N-dimethylacetamide, obtaining 1,3-diphenyl-1,2,4-triazole (IIIa, yield 90%, m. p. 78—9°, picrate m. p. 160—1°. The reaction of triformyl-aminomethane (I)

with N^1 -methylbenzamidrazone hydrochloride (IIb) was carried on by heating the products for 5 hours at temp. $175-180^\circ$ and obtaining 1-methyl-3-phenyl-1,2,4-triazole (IIIb), yield 80%, m. p. 23° , b. p. $135^\circ/4-5$ mm Hg, picrate m. p. $183-4^\circ$.

It was impossible to carry out the reaction of triformylaminomethane (I) with the hydrochlorides of bezamidrazone (IIc) and acetamidrazone (IId) at the temperature of thermal decomposition because of a simultaneous decomposition of amidrazones hydrochlorides (IIc, d) into nitriles. Therefore, first, the decomposition of triformylaminomethane was carried out by heating for 2 hours at temp. $180-5^\circ$ and then, after cooling, amidrazone hydrochlorides (IIc, d) were added, and the whole was heated in boiling ethanol for 0,5-1 hour. There were obtained 3-phenyl-1,2,4-triazole (IIIc), yield 76%, m. p. $120-1^\circ$ and 3-methyl-1,2,4-triazole (IIId), yield 72%, m. p. $91-2^\circ$, b. p. $138-40^\circ/8$ mm Hg.