

Katedra i Zakład Chemii Organicznej
Akademii Medycznej w Lublinie

Bożena MODZELEWSKA

O reakcji cyklizacji *p*-fenyleno-bis-(-N³-2-pikolinamidrazonu)

On the Reaction of Cyclization of *p*-Phenylene-bis-(-N³-2-picolinamidrazone)

Kontynuując studia nad dwufunkcyjnym *p*-fenyleno-bis-(-N³-2-pikolinamidrazonem) (I) przeprowadzono reakcje, których wyniki określiły przydatność tego związku do otrzymywania układów bisheterocyklicznych [1]. W niniejszej pracy podano informację o rezultatach reakcji wymienionego związku z kwasem azotawym, kwasem mrówkowym, kwasem octowym oraz jego chlorkiem i bezwodnikiem, chlorowodorkami estru acet- i benzimidooetylowego, rodankiem amonowym, izocyjanianem fenylu, izocyjanianem *p*-bromofenylu i *p*-metoksyfenylu.

Reakcja z kwasem azotawym doprowadziła do powstania *p*-fenyleno-bis-[-3-(-2-pirydylo)-1,2,4,5-tetrazolu] (II) [2]. W reakcji z kwasem mrówkowym otrzymano *p*-fenyleno-bis-[-(-2-pirydylo)-1,2,4-triazol] (III) [3]. Kwas octowy, jego chlorek i bezwodnik w reakcji ze związkiem tytułowym nie daje – jak można by przez analogię z N³-podstawionymi amidrazonami oczekiwać – N¹-acylowych pochodnych, lecz reakcja zachodzi jednocześnie przy β-azocie grupy hydrazynowej i azocie grupy amidowej. Otrzymano *p*-fenylo-bis-(-N¹,N³-diacetylo-2-pikolinamidrazon) (IV) [4].

Prowadząc reakcję związku (I) z kwasem octowym w obecności 4*n* kwasu solnego (który przez protonowanie ma działanie hamujące) otrzymano *p*-fenyleno-bis-[-3-(-2-pirydylo)-5-metylo-1,2,4-triazol] (Va). Sole estrów acet- i benzimidooetylowych ze związkiem (I) dają odpowiednio: *p*-fenyleno-bis-[-3-(-2-pirydylo)-5-metylo-1,2,4-triazol] (Va) i *p*-fenyleno-bis-[-3-(-2-pirydylo)-5-fenilo-

1,2,4-triazol] (Vb) [5]. Związek (I) z rodankiem amonowym w środowisku 1n kwasu solnego daje pochodną tiosemikarbazydu *p*-fenyleno-bis-(-N¹-tiokarbamylo-N³-2-pikolinamidrazon) (VI). Próby cyklizacji tego związku w środowisku kwasu solnego lub w roztworze ługu sodowego doprowadziły do hydrolizy i otrzymano związek wyjściowy.

Ogrzewając związek (I) z izocyjanianem fenylu w *N,N*-dimetyloformamidzie otrzymano *p*-fenyleno-bis-[-3-(-2-pirydylo)-1,2,4-triazolino-5-tion] (VIIa), a z izotiocyjanianem *p*-bromofenylu i *p*-metoksyfenylu *p*-fenyleno-bis-[-3-(-2-pirydylo)-1,2,4-triazolino-5-tion] (VIIb).

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Widma ¹H NMR wykonano aparatem Tesla BS-567 (100 MHz z T. F. w temperaturze pokojowej w DMSO). Widma IR wykonano spektrofotometrem UR-20 Zeiss.

Wzory sumaryczne z bliższą charakterystyką otrzymanych połączeń podano w tabeli 1.

Otrzymywanie związku (II)

0,7 g (0,002 M) (I) i 0,2 g (0,004 M) bezwodnego kwasu mrówkowego ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 50–60°C przez 1h. Zawartość kolbki oziębiono i zobojętniono wodnym roztworem węglańu sodu. Otrzymany osad odsączono i oczyszczono przez krystalizację z wody.

Otrzymywanie związku (III)

0,7 g (0,002 M) (I) zawieszono w 10 cm³ etanolu, do tej mieszaniny dodano 1,2 g 38% kwasu solnego. Całość oziębiono i dodano porcjami 0,3 g (0,002 M) wodnego roztworu azotynu sodu. Klarowny roztwór pozostawiono na 24 h w lodówce. Otrzymany osad krystalizowano z *N,N*-dimetyloformamidu.

Otrzymywanie związku (IV) metodą a

0,7 g (0,002 M) (I) z 5 cm³ lodowatego kwasu octowego ogrzewano w kolbce pod chłodnicą zwrotną przez 2 h. Nadmiar kwasu oddestylowano w próżni z łaźni

wodnej, a pozostałość zadano wodą; powstały osad odsączono i krystalizowano z wody.

Otrzymywanie związku (IV) metodą b

Do zawiesiny 0,7 g (0,002 M) (I) w 20 cm³ chlorku metylenu wdroplono 0,3 g (0,004 M) chlorku acetylu. Całość ogrzewano pod chłodnicą zwrotną. Otrzymany osad rozpuszczono w wodzie i zadano roztworem wodnym węglańu sodu, powstały ponownie osad oczyszczono przez krystalizację z wody.

Otrzymywanie związku (IV) metodą c

0,7 g (0,002 M) (I) zawieszono w bezwodnym eterze i dodano 0,4 g (0,004 M) bezwodnika kwasu octowego. Pozostawiono w temperaturze pokojowej na dwa tygodnie. Odsączony osad krystalizowano z wody.

Otrzymywanie związku (Va) metodą a

0,7 g (0,002 M) (I) rozpuszczono w 3,5 cm³ 1n kwasu solnego, a następnie wdroplono 0,25 g (0,004 M) kwasu octowego. Całość utrzymywano we wrzeniu przez 2 h. Po oziębieniu zawartość kolbki zobojętniono wodnym roztworem węglańu sodu. Powstały osad odsączono i dokładnie przemyto gorącym etanolem. Związek nie rozpuszcza się w alkoholu, pirydynie, N,N-dimetyloformamidzie.

Otrzymywanie związku (Va) metodą b

0,7 g (0,002 M) (I) i 0,4 g (0,004 M) chlorowodoru estru acetimidoetylowego utrzymywano we wrzeniu w 10 cm³ etanolu. Wydzielony osad odsączono i przepłukano dokładnie gorącym etanolem.

Otrzymywanie związku (Vb)

0,7 g (0,002 M) (I) i 0,7 g (0,004 M) chlorowodoru estru benzimidoetylowego ogrzewano do wrzenia w 10 cm³ etanolu przez 1 h. Otrzymany osad odsączono i przepłukano gorącym etanolem.

Otrzymywanie związku (VI)

1 g (0,003 M) (I) rozpuszczono w 7 cm³ 1*n* kwasu solnego, a następnie dodano 2 g (0,003 M) rodanku amonu. Po 30 min wydzielony osad odsączono, rozpuszczono w niewielkiej ilości etanolu i wytrącono eterem.

Otrzymywanie związku (VIIa,b)

1 g (0,003 M) (I) oraz 0,006 M izocyjanianu fenylu (lub odpowiedniego izotiocyanianu) utrzymywano we wrzeniu w 15 cm³ N,N-dimetyloformamidu przez 1 h. Powstałe osady nie rozpuszczają się w tym rozpuszczalniku. Oczyszczano je przez rozpuszczenie w 2% roztworze ługu sodowego i strącenie kwasem octowym.

Tab. 1. Charakterystyka badanych związków (II–VIIIb)

Nr zw.	Wzór sumaryczny m. cz.	<i>T_f</i> [°C]	Wy- daj- ność [%]	Analiza			IR (KBr)cm ⁻¹ , H ¹ NMR [ppm]
				obl./otr.			
				%C	%H	%N	
II	C ₁₈ H ₁₂ N ₁₀ 368,35	250	65	58,68 58,29	3,27 3,71	37,62 37,91	(CDCl ₃) 7,2–8,3 (m, 12 H aromat.)
III	C ₂₀ H ₁₄ N ₈ 366,38	243	75	65,56 66,08	3,84 3,64	30,58 30,70	(CDCl ₃) 7,5–8,9 (m, 14 H aromat.)
IV	C ₂₆ H ₂₆ N ₈ O ₄ 514,53	—	80	60,64 60,44	5,09 5,45	21,78 21,69	3080 (CH aromat.), 2930, 1470 (CH alifat.) 1700 (C=O)
Va	C ₂₂ H ₁₈ N ₈ 394,23	—	60	66,98 66,34	4,60 4,91	28,41 28,05	3050 (CH aromat.), 2920, 1425 (CH alifat.) 1590 (N=C—N)
Vb	C ₃₂ H ₂₂ N ₈ 446,51	—	79	74,11 74,12	4,22 4,66	21,66 21,71	3040 (CH aromat.), 1580 (N=C—N)
VI	C ₂₀ H ₂₀ N ₁₀ S 2 464,56	140	90	51,70 51,31	4,32 4,22	30,15 29,90	(DMSO) 7,5–8,5 (m, 12 H aromat. benzen + pirydyna), 6,7 (s, 4H 2NH ₂), 7,2 (s, 4H, NH)
VIIa	C ₂₀ H ₁₄ N ₈ O ₂ 398,38	—	80	60,35 60,88	3,54 3,70	28,13 28,09	3180 (NH), 3080 (CH aromat.), 1720 (C=O)
VIIIb	C ₂₀ H ₁₄ N ₈ S ₂ 430,56	—	75	55,72 55,52	3,25 3,25	26,04 26,00	3170 (NH), 1600 (C=N), 1300 (C=S)

LITERATURA

- [1] Modzelewska B.: *Ann. UMCS, Sec. AA, XLII/XLIII*, 205 (1987/1988).
 [2] Kauffman T., Spaude S.: *Ber.*, **97**, 3436 (1964).
 [3] Takahajasaki T.: *J. Pharm. Soc. Jap.*, **75**, 1242 (1955).
 [4] Kauffman T., Vogt K.: *Ber.*, **99**, 2593 (1966).
 [5] Veidinger H.: *Ber.*, **96**, 1065 (1963).

SUMMARY

Continuing the studies on bifunctional *p*-phenyl-bis(-N³-2-picoliamidrazone) a number of reactions for the usability of this compound for the obtention of biheterocyclic systems were carried out.

In the presented paper information has been given about the results of reaction of this compound with: nitrous acid, acetic acid, its chloride and anhydride, hydrochlorides of acet- and benzimidioethyl ester, ammonium rhodante, phenyl isocyanate, *p*-bromophenyl isothiocyanate and *p*-metoxyphenyl isothiocyanate.

No	Nazwa związku	Ciepota topnienia (°C)			Ciepota rozpuszczenia (°C)	Ciepota krzepnięcia (°C)	Ciepota tężenia (°C)
		lit.	lit.	lit.			
II	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂ (M 262,3) (lit. 1211)	28,88	27,91	27,91	28,88	28,88	28,88
III	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂ (M 262,3) (lit. 1211)	28,88	27,91	27,91	28,88	28,88	28,88
IV	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂ (M 262,3) (lit. 1211)	28,88	27,91	27,91	28,88	28,88	28,88
Va	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂ (M 262,3) (lit. 1211)	28,88	27,91	27,91	28,88	28,88	28,88
Vb	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂ (M 262,3) (lit. 1211)	28,88	27,91	27,91	28,88	28,88	28,88
VI	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂ (M 262,3) (lit. 1211)	28,88	27,91	27,91	28,88	28,88	28,88
VII	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂ (M 262,3) (lit. 1211)	28,88	27,91	27,91	28,88	28,88	28,88
VIII	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂ (M 262,3) (lit. 1211)	28,88	27,91	27,91	28,88	28,88	28,88