

Instytut Chemii Podstawowych
Akademii Medycznej w Lublinie
Zakład Chemii Organicznej
Kierownik: doc. dr Tadeusz Bany

Tadeusz BANY, Alicja MALISZEWSKA,
Bożena MODZELEWSKA

O reakcji amidrazonów z bromocyjanem

The Reaction of Amidrazones with Cyanogen Bromide

O.реакции amidразонов с бромцианом

P o t t s i współpracownicy działając bromocyjanem na 2-hydrazyno-5-fenilo-1,3,4-tiadiazol otrzymali 3-amino-6-fenilo-s-triazolo (3,4-b) (1,3,4) tiadiazol [1]. Natomiast w wyniku reakcji bromocyjanu z chlorowodorkiem 3-hydrazyno-s-triazolu uzyskali dwa produkty 3-amino-7H-s-triazolo (3,4-c)-s-triazol oraz 3-amino-5H-s-triazolo (5,1-c)-s-triazol [2]. Następnie z 1-hydrazyno-3-falazyny i 3-hydrazyno-s-triazolo (3,4-a) falazyny i bromocyjanu dostali 3-amino-s-triazolo (3,4-a) falazynę i 3-amino-s-triazolo (4,3-b)-s-triazolo-(3,4-a) falazynę [3]. W 1971 r. scyklizowali bromocyjanem 2-hydrazyno-4-fenilo-tiazol do 3-amino-5-fenilo-s-triazolo(3,4-b) tiazolu [4].

Amidrazony strukturą swoją przypominają wyżej wymienione związki, dlatego można było przypuszczać, że z bromocyjanem będą reagowały analogicznie. Wymagało to eksperymentalnego potwierdzenia, co dotychczas nie zostało uczynione.

Potrzebne do przeprowadzenia doświadczeń amidrazony otrzymaliśmy metodami podanymi w piśmiennictwie [5-9].

Poszczególne reakcje amidrazonów (1a-e) z bromocyjanem przeprowadziliśmy przez 4-12 godzinne ogrzewanie do wrzenia pod chłodnicą zwrotną, w środowisku około 80 % metanolu, molarnych ilości obu reagentów.

Tabela

Nr zw.	Wzór sumaryczny m.cz.	Temp. top. °C	Wyd. w %	A n a l i z y			U w a g i
				Obliczono	Otrzymano		
			%	%C	%H	%N	
IIa	$C_8H_8N_4$ 160,18	215	58,0	59,98 60,10	5,03 4,79	34,98 35,24	Połączenie z kwasem pikrynowym tł. 218°, (lit. 218°)
IIb	$C_{14}H_{12}N_4$ 296,27	225-226	64,6	71,15 70,83	5,12 4,77	23,71 23,66	Połączenie z kwasem pikrynowym tł. 279-280°, %N = 20,56 (21,05) Benzylidenowa pochodna tł. 188° %C=77,39 (77,77) %H= 4,45 (4,94) %N=17,41 (17,28) Barwnik tł. 132-133°, %N=18,24 (17,9) ^{*)}
IIc	$C_{14}H_{11}N_5O_2$ 281,27	266-267	73,5	59,77 59,63	3,94 3,73	24,89 24,78	Połączenie z kwasem pikrynowym tł. 288-289°, %N=21,67 (21,96) ^{*)}
IId	$C_{15}H_{14}N_4$ 250,29	175-176	54,5	71,97 72,15	5,64 5,71	22,38 22,56	Połączenie z kwasem pikrynowym tł. 259-260°, %N=20,45 (19,97) ^{*)}
IIe	$C_{13}H_{11}N_5$ 237,26	195	57,4	65,79 65,39	4,67 4,81	29,52 29,22	Połączenie z 2 cz. kwasu pikrynowego tł. 252-253°, %N=22,15 (21,88) ^{*)}

*) W nawiasach podano obliczoną procentową zawartość pierwiastka.

3-amino-5-fenylotriazol (IIa)

3-amino-4,5-dwufenylotriazol (IIb)

0,01 molowe ilości amidrazonów (Ia,b) i bromocyjanu ogrzewano do wrzenia w 100ml 75 % metanolu przez 4 h. Po oddestylowaniu alkoholu pod zmniejszonym ciśnieniem pozostałość rozpuszczono w wodzie i przesączono. Przesącz zadano 10 % roztworem octanu sodu. Wytrącony osad (IIa) oczyszczono przez przemycie eterem i dwukrotną krystalizację z rozcieńczonego metanolu (1:1). Osad (IIb) oczyszczono przez trzykrotną krystalizację z wody.

Widmo IR dla związku (IIa): 3480, 3380, 3130, 1660, 1618, 1580, 1546, 1520, 1465, 1448, 1365, 1303, 1190, 1130, 1078, 1038, 1010, 985, 938, 788, 740, 700 cm^{-1} .

IR dla związku (IIb): 3430, 3100 (szerokie), 2350, 1645, 1600, 1570, 1508, 1360, 1310, 1290, 1108, 1060, 1022, 985, 930, 805, 779, 738, 700 cm^{-1} .

3-amino-4-p-nitrofenyl-5-fenylotriazol (IIc)

1,28 g (0,005 mola) amidrazonu (Ic) i 0,5 g (0,005 mola) bromocyjanu ogrzewano do wrzenia w 80 ml 85 % metanolu przez 12 h. Po oddestylowaniu alkoholu pod zmniejszonym ciśnieniem pozostałość rozpuszczono w wodzie i po przesączeniu wytrącono osad wodorotlenkiem amonu. Produkt oczyszczono przez krystalizację z metanolu.

Widmo IR dla związku (IIc): 3420, 3300, 3080, 1645, 1600, 1568, 1525, 1510, 1490, 1470, 1420, 1350, 1290, 1110, 1070, 1030, 1020, 980, 925, 868, 778, 769, 730, 700 cm^{-1} .

3-amino-4-p-tolil-5-fenylotriazol (IIId)

3-amino-4-fenyl-5- α -pirydylotriazol (IIe)

0,01 molowe ilości amidrazonów (Id,e) i bromocyjanu ogrzewano w 80 ml 85 % metanolu do wrzenia przez 7 h. Po oddestylowaniu alkoholu pod zmniejszonym ciśnieniem pozostałość z reakcji związku (Id) rozpuszczono w wodzie i przesączono. Po zobojętnieniu przesącza wodorotlenkiem amonu wytrącił się kłosty osad, który po kilkakrotnym przemyciu eterem przekryształizowano trzykrotnie z rozcieńczonego metanolu (1:1). Natomiast z reakcji związku (Ie) pozos-

tała po odestylowaniu metanolu oleista substancja, którą przy pomocy dużej ilości eteru przekształcono w osad. Osad ten rozpuszczono w wodzie i po przesączeniu zadano wodorotlenkiem amonu. Wytrąconą brunatną, lepłą substancję przekryształizowano najpierw z octanu etylu, a następnie cztery razy z wody otrzymując bezbarwny osad (igiełki).

Widmo IR dla związku (IId): 3500, 3200, 2750, 1630, 1558, 1520, 1490, 1448, 1360, 1318, 1285, 1210, 1180, 1160, 1110, 1070, 1038, 1020, 982, 938, 838, 810, 778, 738, 718, 700 cm^{-1} .

IR dla związku (Ile): 3400, 3280, 3130, 2200, 1628, 1590, 1550, 1510, 1485, 1460, 1430, 1360, 1318, 1287, 1248, 1160, 1100, 1040, 1020, 1008, 990, 930, 910, 800, 758, 740, 720, 700 cm^{-1} .

PIŚMIENNICTWO

1. Potts K. T., Huseby R. M.: *J. Org. Chem.*, **31**, 3528 (1966).
2. Potts K. T., Hirsch C.: *J. Org. Chem.*, **33**, 143 (1968).
3. Potts K. T., Lovelette C.: *J. Org. Chem.*, **34**, 3221 (1969).
4. Potts K. T., Husain S.: *J. Org. Chem.*, **36**, 10 (1971).
5. Uchytlova V.: *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **37**, 2221 (1972).
6. Spassow A., Golowiński E., Demirov G.: *Chem. Ber.*, **98**, 932 (1965).
7. Spassow A., Golowiński E., Demirov G.: *Chem. Ber.*, **98**, 3734 (1966).
9. Spassow A., Golowiński E.: *Žurn. Obszcz. Chim.*, **32**, 3394 (1962).
10. Bagal L. L., Pevzner M. S., Lopyrev V. A.: *C. A.*, **65**, 12205 (1966).
11. Sayeda N., Srinivasan V. R.: *C. A.*, **57**, 12473 (1962).
12. Gehlen H., Simon B.: *C. A.*, **73**, 56050 (1970).

SUMMARY

The reaction of amidrazones with cyanogen bromide was carried out for the first time. The following general procedure was used: equimolar parts of amidrazones (Ia-e) and cyanogen bromide were refluxed in ca. 80 % aqueous methanol for 4-12 hrs. The solvent was removed by evaporation, the solid residue was dissolved in water, and then the solution was neutralized with a 10 % solution of sodium acetate, or ammonium hydroxide. Products (IIa-e) were purified by crystallization from methanol, aqueous methanol, or water.

The following compounds were obtained: 3-amino-5-phenyl-*s*-triazol (IIa) (58 % yield) m.p. 215°, 3-amino-4,5-diphenyl-*s*-triazol (IIb) (64,6 % yield), m.p. 225-226°, 3-amino-4-*p*-nitrophenyl-5-phenyl-*s*-triazol (IIc) (73,5 % yield), m.p. 266-267°, 3-amino-4-*p*-tolyl-5-phenyl-*s*-triazol (IId) (54,5 % yield) m.p. 175-176°, 3-amino-4-phenyl-5- δ -pyridyl-*s*-triazol (IIe) (57,4 % yield) m.p. 195°.

РЕЗЮМЕ

Впервые проведено реакцию amidразонов с бромцианом. Реакцию проведено следующим общим методом: молярные количества amidразонов (Ia-e) и бромциана подогревали к кипению в около 80% метаноле от 4 до 12 часов. Потом метанол перегоняли, понижая давление. Остаток растворяли в воде, нейтрализуя 10% раствором уксуснокислого натрия или гидроокиськ аммония. Продукт (IIa-e) путем кристаллизации очищено из метанола, растворимого в воде, метанола или из воды. В результате реакции получено: 3-амино-5-фенило-*s*-триазол (IIa) [58% произв.] с темп. плав. 215°, 3-амино-4,5-дифенило-*s*-триазол (IIb) [64,6% произв.] с темп. плав. 225-226°, 3-амино-4-*p*-нитрофенило-5-фенило-*s*-триазол (IIc) [73,5% произв.] с темп. пл. 266-267°, 3-амино-4-*p*-толило-5-фенило-*s*-триазол (IId) [54,5% произв.] с темп. пл. 175 - 176°, 3-амино-4-фенило-5- δ -пиридило-*s*-триазол (IIe) [57,4% произв.] с темп. пл. 195°.