

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

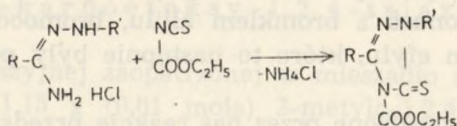
Tadeusz BANY, Maria DOBOSZ

Badania w dziedzinie pochodnych 1,2,4-triazolotionu-5. III. Podstawienie w pochodnych 1,2,4-triazolotionu-5

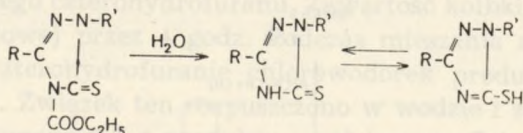
Исследования в области производных 1,2,4-триазолтиона-5. III. Замещение в производных 1,2,4-триазолтиона-5

Studies on 1,2,4-Triazolethion-5 Derivatives. III. A. Substitution Reactions of 1,2,4-Triazolethion-5 Derivatives

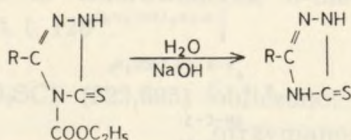
W oparciu o ogólną metodę syntezy pochodnych 1,2,4-triazolotionu-5 [1] otrzymaliśmy w reakcji chlorowodoroków amidrazonów z izotiocyanomrówczanem etylu jedno- i dwupodstawione 4-karboetoksy- 1,2,4-triazolotionu-5 [2] według schematu:



Wykazaliśmy również, że związki te pod wpływem kwasów lub zasad łatwo ulegają hydrolizie wraz z dekarboksylacją według reakcji:



W wypadku gdy $\text{R}' = \text{H}$ udowodniliśmy reakcjami i na podstawie analizy widmowej w podczerwieni, że produkty hydrolizy występowały w formie tionowej:



dla: $\text{R} = \text{CH}_3, \text{Ph}$

W niniejszej pracy przeprowadziliśmy reakcje tych ostatnich związ-

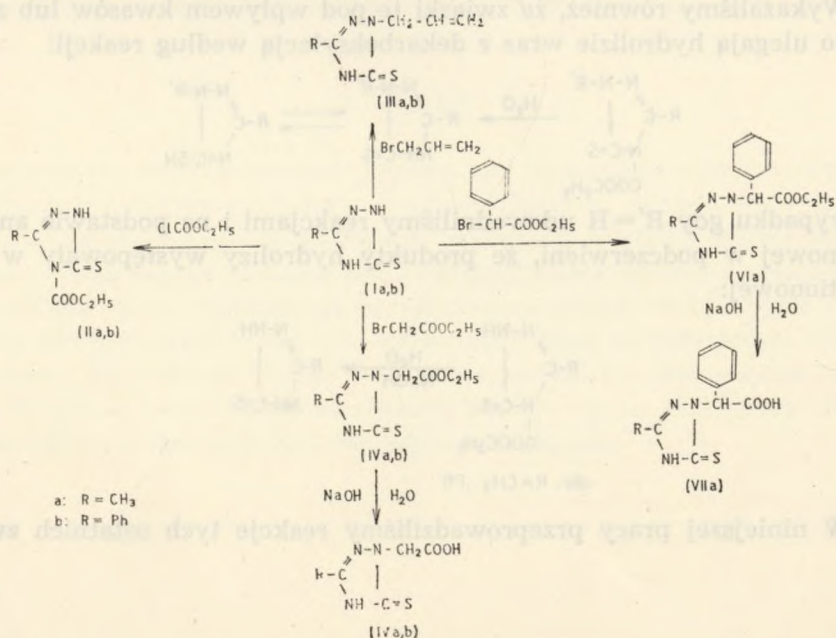
ków z: chloromrówczanem etylu, bromkiem allilu, bromooctanem etylu i α -fenylobromooctanem etylu w celu sprawdzenia, czy podstawienie nastąpi przy azocie N₁, czy przy azocie N₃, czy też biorąc pod uwagę możliwość występowania tautomerii tiono-tiolowej; w tego typu związkach powstaną S-pochodne.

Reakcje prowadziliśmy stosując zarówno równomolowe ilości czynnika reagującego z pochodną 1,2,4-triazolotyonu-5, jak też dwukrotne ich nadmiary. Stwierdziliśmy, że w obu przypadkach podstawienie następowało zawsze tylko przy jednym azocie pochodnych 1,2,4-triazolotyonu-5. Budowę otrzymanych pochodnych udowodniliśmy przez porównanie ich własności ze związkami podanymi w poprzednich pracach. Związki te zmieszane nie wykazywały obniżenia temperatury topnienia.

Reakcja 3-metylo-1,2,4-triazolotyonu-5 (Ia) i 3-fenilo-1,2,4-triazolotyonu-5 (Ib) z chloromrówczanem etylu prowadziła do odpowiednich pochodnych 4-karboetoksy-1,2,4-triazolotyonu-5 (IIa, b). Były to te same związki, jakie otrzymano w oparciu o znaną metodę [1] w reakcji chlorowodoru acetamidrazonu i chlorowodoru benzamidrazonu z izotiocyanomrówczanem etylu [2].

Reakcje (Ia, b) z bromkiem allilu, bromooctanem etylu i α -fenylobromooctanem etylu prowadziły do odpowiednich N₁-pochodnych 1,2,4-triazolotyonu-5. Budowę tych pochodnych udowodniliśmy przez porównanie ich ze związkami otrzymanymi w reakcji jednopodstawionych 4-karboetoksy-1,2,4-triazolotyonu-5 z bromkiem allilu, bromooctanem etylu i α -fenylobromooctanem etylu, które to następnie były poddane hydrolizie i dekarboksylacji [3].

Wszystkie przeprowadzone przez nas reakcje przedstawia schemat.



3-metylo-1,2,4-triazolotion-5 (Ia) i 3-fenyl-1,2,4-triazolotion-5 (Ib) otrzymaliśmy przez hydrolizę odpowiednich jednopodstawionych 4-karboetoksy-1,2,4-triazolotionu-5 [2], które to z kolei powstawały w reakcji chlorowodoru acetamidrazonu [4] i chlorowodoru benzamidrazonu [5] z izotiocyjanomrówczanem etylu [6].

Reakcję (Ia, b) z chloromrówczanem etylu przeprowadziliśmy w czterohydrofuranie w temperaturze pokojowej, otrzymując z wydajnością 42—50% (IIa, b).

Reakcję (Ia, b) z bromkiem allilu, bromooctanem etylu i α -fenylobromooctanem etylu prowadziliśmy w obecności etanolanu sodu. Po oddzieleniu powstałego w reakcji bromku sodowego otrzymaliśmy z wydajnością 66—79% (IIIa, b), (IVa, b) i (VIa). Związki (IIIa, b) porównaliśmy z wzorcami otrzymanymi w literaturze [3]. Pochodne (IVa, b) i (VIa) scharakteryzowaliśmy przeprowadzając je w połączenia z kwasem pikrynowym, co również świadczyło o tym, że występowały one w formie tioneowej.

Hydroliza (IVa, b) i (VIa) za pomocą 10% roztworu NaOH prowadziła do otrzymania (Va, b) i (VIIa) z wydajnością 63—76%, które to związki porównaliśmy z wzorcami [3].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3 - m e t y l o - 4 - k a r b o e t o k s y - 1, 2, 4 - t r i a z o l o t i o n - 5 (IIa)

Do kolbki trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło rtęciowe i chłodnicę zwrotną dodano 1,15 g (0,01 mola) 3-metylo-1,2,4-triazolotionu-5 (Ia) rozpuszczonego w 40 cm³ bezwodnego czterohydrofuranu, następnie wkroplono w ciągu 30 min. 1,08 g (0,01 mola) chloromrówczanu etylu w 30 cm³ bezwodnego czterohydrofuranu. Zawartość kolbki mieszano w temperaturze pokojowej przez 4 godz. Podczas mieszania strącił się nierozpuszczalny w czterohydrofuranie chlorowodorek produktu wyjściowego o t. t. 102—103°. Związek ten rozpuszczono w wodzie i zadano roztworem amoniaku. Otrzymano 0,3 g produktu wyjściowego (Ia) o t. t. 235°.

Po odsączeniu chlorowodoru produktu wyjściowego oddestylowano całkowicie czterohydrofuran w próżni (pompa wodna). Pozostałość krystalizowano z etanolu. Był to chlorowodorek 3-metylo-4-karboetoksy-1,2,4-triazolotionu-5 (IIa) o t. t. 128°.

A n a l i z a:

Dla wzoru C₆H₁₀N₃O₂SCl (223,695) obliczono: 18,8% N;
otrzymano: 19,09% N.

Związek ten rozpuszczono na gorąco w wodzie i zadano roztworem amoniaku. Po niewielkim odparowaniu wody strącił się (IIa) o t. t. 178—179° w ilości 0,8 g (42% wydajności teoretycznej).

Analiza:

Dla wzoru $C_6H_9N_3O_2S$ (187, 216) obliczono: 22,45% N;
otrzymano: 22,133% N.

3-fenyl-4-karboetoksy-1,2,4-triazolotio-5 (IIb)

Do kolbki trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło rtęciowe i chłodnicę zwrotną dodano 1,77 g (0,01 mola) 3-fenyl-1,2,4-triazolotio-5 (Ib) w 40 ml bezwodnego czterohydrofuranu. Następnie podczas mieszania wkroplono w ciągu 30 min. 1,08 g (0,01 mola) chloromrówczanu etylu w 20 ml bezwodnego czterohydrofuranu. Mieszano przez 5 godz. i pozostawiono na 12 godz. w temperaturze pokojowej. Następnie odsączono 0,3 g produktu wyjściowego (Ib) o t. t. 227—228°. Czterohydrofuran oddestyloowano całkowicie w próżni (pompa wodna). Pozostałość krystalizowano z benzenu. Otrzymano 0,6 g (50% wyd. teoret.) związku o t. t. 199—200°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{11}H_{11}N_3O_2S$ (249,288) obliczono: 16,86% N;
otrzymano: 16,79% N.

1-allilo-3-metylo-1,2,4-triazolotio-5 (IIIa)

0,23 g (0,01 gatomu) sodu dodano do 5 ml bezwodnego etanolu umieszczonego w kolbce trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną zamkniętą rurką z chlorkiem wapnia oraz mieszadło rtęciowe. Mieszano do całkowitego rozpuszczenia sodu, wtedy wsypano 1,15 g (0,01 mola) (Ia). Następnie wkroplono powoli 1,2 g (0,01 mola) bromku allilu. Zawartość kolbki mieszano 4 godz. i pozostawiono w temperaturze pokojowej na 12 godz. Następnie ogrzewano do wrzenia przez 1 godz. Z gorącego roztworu odsączono powstały w reakcji bromek sodu. Oddestyloowano etanol w próżni (pompa wodna). Oleistą pozostałość, krzepnącą po oziębieniu, przekryształizowano z niewielkiej ilości etanolu. Otrzymano 1 g (66%) związku (IIIa) o t. t. 86—87°.

Analiza:

Dla wzoru $C_6H_9N_3S$ (155,222) obliczono: 27,07% N;
otrzymano: 26,88% N.

Chlorowodorek t. t. 155—156°. Pikrynian t. t. 135—136°.

1-allilo-3-fenyl-1,2,4-triazolotio-5 (IIIb)

Postępując jak w syntezie (IIIa), wzięto do reakcji 1,77 g (0,01 mola) (Ib) oraz 1,2 g (0,01 mola) bromku allilu. Po oddzieleniu powstałego w reakcji bromku sodowego z roztworu alkoholowego strącił się po oziębieniu nieprzereagowany produkt wyjściowy (Ib) o t. t. 227—228°. Do roztworu alkoholowego dodano wody w stosunku 1:3. Strącony związek krystalizo-

wano z rozcieńczonego etanolu (1:3). Otrzymano 1,6 g (76%) produktu (IIIb) o t. t. 102—103°.

A n a l i z a:

Dla wzoru $C_{11}H_{11}N_3S$ (217,288) obliczono: 19,34% N;
otrzymano: 19,03% N.

Pikrynian t. t. 199—200°.

1 - karboetoksymetylo - 3 - metylo - 1, 2, 4 - triazolotio - - 5 (IVa)

Postępując jak w syntezie (IIIa), wzięto do reakcji 1,15 g (0,01 mola) (Ia) oraz 1,84 g (0,011 mola) bromooctanu etylu. Otrzymano 1,3 g (68%) związku (IVa) o t. t. 178—179°.

A n a l i z a:

Dla wzoru $C_7H_{11}N_3O_2S$ (189,232) obliczono: 34,77% C, 4,077% H, 24,26% N;
otrzymano: 34,35% C, 3,981% H, 23,98% N.

Pikrynian t. t. 216—217°.

A n a l i z a:

Dla wzoru $C_{13}H_{14}N_6O_9S$ (430,356) obliczono: 19,06% N;
otrzymano: 18,93% N.

1 - karboetoksymetylo - 3 - fenyl - 1, 2, 4 - triazolotio - - 5 (IVb)

Postępując jak w syntezie (IIIa), wzięto do reakcji 1,77 g (0,01 mola) (Ib) oraz 1,84 g (0,011 mola) bromooctanu etylu. Otrzymano 2,1 g (79%) związku (IVb) o t. t. 153—154°.

A n a l i z a:

Dla wzoru $C_{12}H_{13}N_3O_2S$ (263,314) obliczono: 54,73% C, 4,97% H, 15,96% N;
otrzymano: 54,45% C, 4,82% H; 15,76% N.

Pikrynian t. t. 141—142°.

A n a l i z a:

Dla wzoru $C_{18}H_{16}N_6O_9S$ (492,422) obliczono: 17,10% N;
otrzymano: 17,03% N.

1 - α - fenyl - karboetoksymetylo - 3 - metylo - 1, 2, 4 - triazolotio - 5 (VIa)

Postępując jak w syntezie (IIIa), wzięto do reakcji 1,15 g (0,01 mola) (Ia) oraz 2,43 g (0,01 mola) α -fenylobromooctanu etylu. Otrzymano 1,9 g (70%) związku (VIa) o t. t. 194—195°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{13}H_{15}N_3O_2S$ (277,334)

obliczono: 56,30% C, 5,452% H, 15,15% N;

otrzymano: 56,07% C, 5,168% H, 14,91% N.

Pikrynian t. t. 155—156°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{19}H_{18}N_6O_9S$ (506,448) obliczono: 16,60% N;

otrzymano: 16,79% N.

1-karboksymetylo-3-metylo-1,2,4-triazolotion-5
(Va)

1,89 g (0,01 mola) (IVa) ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 5 godz. w 20 ml 10% roztworu NaOH. Po oziębieniu zakwaszono rozcieńczonym kwasem solnym do reakcji słabo kwaśnej. Z zakwaszonego roztworu odparowano całkowicie wodę. Pozostałość po wysuszeniu ekstrahowano gorącym bezwodnym etanolem. Z gorącego roztworu odsączono chlorek sodu. Po częściowym oddestylowaniu etanolu w próżni (pompa wodna) strącił się chlorowodorek związku (Va) o t. t. 234—235°, który to rozpuszczono w niewielkiej ilości wody i zobojętniono roztworem amoniaku. Po niewielkim odparowaniu wody strącił się w ilości 1,1 g (68%) związek (Va) o t. t. 202—203°, który krystalizowano z wody.

1-karboksymetylo-3-fenylo-1,2,4-triazolotion-5
(Vb)

2,63 g (0,01 mola) (IVb) ogrzewano przez 5 godzin do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w 20 ml 10% roztworu NaOH. Po oziębieniu strąciła się sól sodowa związku (Vb), którą odsączono i rozpuszczono w niewielkiej ilości gorącej wody. Zakwaszono rozcieńczonym kwasem solnym do reakcji słabo kwaśnej. Strącony związek krystalizowano z wody lekko zakwaszonej rozcieńczonym kwasem solnym. Otrzymano 1,5 g (63%) związku (Vb) o t. t. 235—236°.

1- α -fenylo-karboksymetylo-3-metylo-1,2,
4-triazolotion-5 (VIIa)

2,77 g (0,01 mola) (VIa) ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 5 godz. w 20 ml 10% roztworu NaOH. Strąconą po oziębieniu sól sodową odsączono. Rozpuszczono w gorącej wodzie i zakwaszono rozcieńczonym kwasem solnym do reakcji silnie kwaśnej. Po niewielkim odparowaniu wody strącił się chlorowodorek (VIIa) o t. t. 254—255°, który po krystalizacji z etanolu rozpuszczono w gorącej wodzie i zobojętniono roztwo-

rem amoniaku. Strącony związek krystalizowano z wody. Otrzymano 1,8 g (72%) związku (VIIa) o t. t. 160—161°.

PIŚMIENNICTWO

1. Bany T.: Roczniki Chem. **42**, 247 (1968).
2. Bany T., Dobosz M.: Roczniki Chem. **46**, 1121 (1972).
3. Bany T., Dobosz M.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **26/27**, 289 (1971/1972).
4. Oberhammer W.: Monatsh. **63**, 285 (1933).
5. Kauffmann T., Spaude S., Wolf D.: Ber. **97**, 3436 (1964).
6. Dixon A. E., Taylor J.: J. Chem. Soc. **93**, 684 (1908).

РЕЗЮМЕ

Проведены реакции 3-метил-1,2,4-триазолтиона-5 (Ia) и 3-фенил-1, 2, 4-триазолтиона-5 (Ib) с хлормуравьиноэтиловым эфиром, бромистым аллилом, бромэтилацетатом и α -фенилбромэтилацетатом.

Реакции (Ia, b) с хлормуравьиноэтиловым эфиром проводились в тетраоксифуране. В результате были получены соответствующие N_3 -производные: 3-метил-4-карбэтоксид-1,2,4-триазолтион-5 (IIa) с темп. пл. 178—179°, с 42% выходом; 3-фенил-4-карбэтоксид-1,2,4-триазолтион-5 (IIb) с темп. пл. 199—200°, с 50% выходом.

Реакции (Ia, b) с бромистым аллилом, бромэтилацетатом и α -фенилбромэтилацетатом проводились в присутствии этанола натрия, что дало соответствующие N_1 -производные: 1-аллил-3-метил-1,2,4-триазолтион-5 (IIIa) с темп. пл. 86—87°, с 66% выходом, пикрат с темп. пл. 135—136°; 1-аллил-3-фенил-1,2,4-триазолтион (IIIb) с темп. пл. 102—103°, с 76% выходом, прикрат с темп. пл. 199—200°; 1-карбэтоксиметил-3-метил-1,2, 4-триазолтион-5 (IVa) с темп. пл. 178—179°, с 68% выходом, пикрат с темп. пл. 216—217°; 1-карбэтоксиметил-3-фенил-1,2,4-триазолтион-5 (IVb) с темп. пл. 153—154°, с 79% выходом, пикрат с темп. пл. 141—142°; 1- α -фенил-карбэтоксиметил-1,2,4-триазолтион-5 (VIa) с темп. пл. 194—195°, с 70% выходом, пикрат с темп. пл. 155—156°.

После щелочного гидролиза (IVa, b) и (VIa) получены: 1-карбоксиметил-3-метил-1,2,4-триазолтион-5 (Va) с темп. пл. 202—203°, с 68% выходом; 1-карбоксиметил-3-фенил-1,2,4-триазолтион-5 (Vb) с темп. пл. 235—236°, с 63% выходом; 1- α -фенил-карбоксиметил-3-метил-1,2,4-триазолтион-5 (VIIa) с темп. пл. 160—161°, с 72% выходом.

SUMMARY

In the presented paper the reaction between 3-methyl-1,2,4-triazolethion-5 (Ia) and 3-phenyl-1,2,4-triazolethion-5 (Ib) with ethyl chloroformate, ethyl bromoacetate and ethyl α -phenylbromoacetate was studied.

The reaction of (Ia, b) with ethyl chloroformate was carried out in tetrahydrofuran giving N³-derivatives: 3-methyl-4-carbethoxy-1,2,4-triazolethion-5 (IIa) m. p. 178—179° (42% yield); 3-phenyl-4-carbethoxy-1,2,4-triazolethion-5 (IIb) m. p. 199—200° (50% yield).

The reaction of (Ia, b) with allyl bromide, ethyl bromoacetate and ethyl α -phenylbromoacetate was carried out in the presence of sodium ethanolate giving N₁-derivatives: 1-allyl-3-methyl-1,2,4-triazolethion-5 (IIIa) m. p. 86—87° (66% yield), picrate m. p. 135—136°; 1-allyl-3-phenyl-1,2,4-triazolethion-5 (IIIb) m. p. 102—103° (76% yield), picrate m. p. 199—200°; 1-carbethoxymethyl-3-methyl-1,2,4-triazolethion-5 (IVa) m. p. 178—179° (68% yield), picrate m. p. 216—217°; 1-carbethoxyl-3-phenyl-1,2,4-triazolethion-5 (IVb) m. p. 153—154° (79% yield), picrate m. p. 141—142°; 1- α -phenyl-carbethoxymethyl-1,2,4-triazolethion-5 (VIa) m. p. 194—195° (70% yield), picrate m. p. 155—156°.

After alkaline hydrolysis of (IVa, b) and (VIa) there were obtained: 1-carboxymethyl-3-methyl-1,2,4-triazolethion-5 (Va) m. p. 202—203° (68% yield); 1-carboxymethyl-3-phenyl-1,2,4-triazolethion-5 (Vb) m. p. 235—236° (63% yield); 1- α -phenyl-carboxymethyl-3-methyl-1,2,4-triazolethion-5 (VIIa) m. p. 160—161° (72% yield).