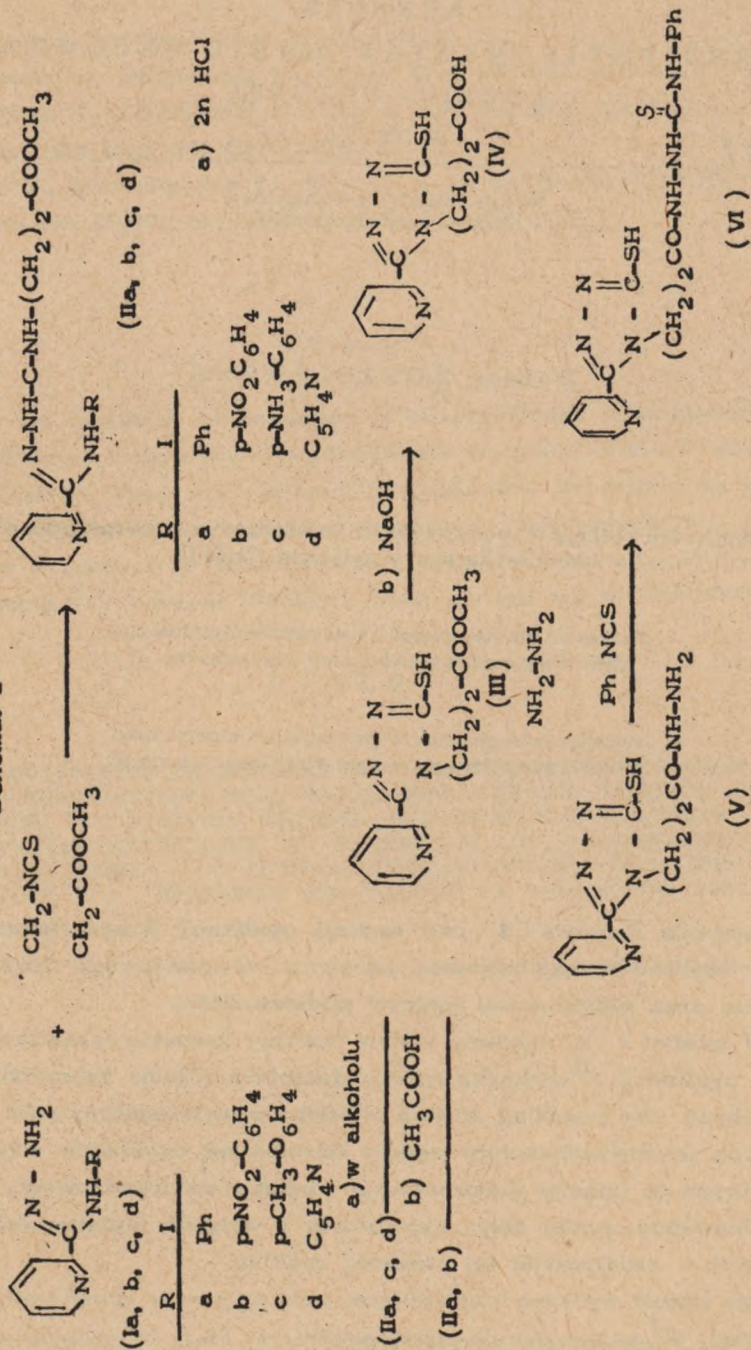






Schemat 1







linamidrazon (Ic), oraz  $N^3$ - $\alpha$ -pirydylo-pikolinamidrazon (Id). Związki te zostały otrzymane metodami podanymi w literaturze [3, 4]. Całością przeprowadzonych syntez obejmuje Schemat 1. Amidrazony (Ia, b, c, d) dawały z izotiocyjanianem metoksykarbonyloetylowym produkty o budowie lniowej. Otrzymałam:  $N^1$ -karbometoksyetylotiokarbamylo- $N^3$ -fenylo-pikolinamidrazon (IIa),  $N^1$ -karbometoksyetylotiokarbamylo- $N^3$ -p-nitro-fenylo-pikolinamidrazon (IIb),  $N^1$ -karbometoksyetylo-tiokarbamylo- $N^3$ -p-tolilo-pikolinamidrazon (IIc) oraz  $N^1$ -karbometoksy-etylo-tiokarbamylo- $N^3$ - $\alpha$ -pirydylo-pikolinamidrazon (IId). Cyklizację (IIa, b, c, d) prowadziłam w etanolu, kwasie octowym, roztworze kwasu solnego oraz w roztworze ługu sodowego. Ogrzewając w/w związki w etanolu lub w kwasie octowym otrzymałam 5-merkapto-3- $\alpha$ -pirydylo-4-karboksyetylo-1,2,4-triazol (III). Wyjątek stanowił (IIb) który ogrzewany w etanolu dawał produkt wyjściowy. Związek ten ogrzany w stopie do temperatury  $160^\circ$  dał produkt (VIIIb). Cyklizując (IIa, b) roztworem kwasu solnego otrzymałam (IV), a roztworem ługu sodowego (VIIIa, b). Związki te nie wykazują depresji t.t. ze związkami otrzymanymi w pracy [5].

W celu przebadania własności otrzymanego zw. (III) poddałam go przemianom na grupie estrowej. Hydroliza ługiem sodowym dała 5-merkapto-3- $\alpha$ -pirydylo-4-karboksyetylo-1,2,4-triazol (IV). W reakcji z 80 % wodzianem hydrazyny otrzymałam 5-merkapto-3- $\alpha$ -pirydylo-4-hydrazydoetylo-1,2,4-triazol (V). Związek (V) poddałam reakcji z izotiocyjanianem fenylu (IV), który z kolei cyklizowałam w środowisku zasadowym do 5-merkapto-3- $\alpha$ -pirydylo-4-(-2-etylo)-merkapto-4-fenylo-1,2,4-triazolilo-1,2,4-triazolu (VII). Próby cyklizacji w środowisku kwaśnym nie powiodły się (ogrzewanie w kwasie octowym trwające 10 min.). Otrzymałam produkt wyjściowy o nie zmienionej t.t.

Dane eksperymentalne jak: wydajności poszczególnych reakcji t.t., wyniki analiz oraz widma IR otrzymanych związków podano w tabeli 1.

#### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Temperatury topnienia poszczególnych związków oznaczono w bloku Fishera-Johnsa termometrami skróconymi. Poprawek nie wprowadzono. Widma IR wykonano na spektrofotometrze UR-20 Zeiss.



## Otrzymywanie związków o budowie liniowej (IIa, b, c, d)

## Przepis ogólny

Stechiometryczne ilości (Ia, b, c, d) i w/w izotiocyanianu zawieszano w bezwodnym eterze i pozostawiono w temp. pokojowej na 24 h. Po tym czasie powstały osad odsączono, przemyto bezwodnym eterem i krystalizowano z etanolu.

## Przebieg reakcji cyklizacji

## Otrzymywanie związku (III)

metoda:

- a) 0,01 mola (IIa, c, d) ogrzewano w 20 ml etanolu w ciągu 20 h. Po tym czasie osad odsączono i krystalizowano z metanolu z niewielką ilością wody.
- b) 0,01 mola (IIa, b) rozpuszczono w 10 ml lodowatego kwasu octowego, ogrzewano 5 minut. Po ochłodzeniu zobojętniono 10 % rozt. ługu sodowego. Powstały osad odsączono i krystalizowano mieszaniną metanolu z wodą.

## Otrzymywanie związku (IV)

metoda:

- a) 0,01 mola (IIa, b) zadano 10 ml 2n kwasu solnego. Całość ogrzewano 5 min. Oziębiono, osad odsączono i krystalizowano mieszaniną metanolu z wodą.
- b) 2,6 g (=0,01 mola)(III) zadano 20 ml 2 % roztworu ługu sodowego. Ogrzewano 2 h pod chłodnicą zwrotną. Po oziębieniu roztwór zobojętniono 50 % rozt. kwasu octowego. Otrzymany osad odsączono i krystalizowano jak wyżej.

## Otrzymywanie związku (V)

2,6 g (= 0,01 mola)(III) rozpuszczono w 20 ml etanolu, do tego dodano 5 ml 80 % wodzianu hydrazyny. Całość pozostawiono na 12 h w temp. pokojowej. Powstały osad odsączono i krystalizowano z metanolu.

## Otrzymywanie związku (VI)

2,6 g (= 0,01 mola)(V) rozpuszczono w 15 ml etanolu i dodano 1,3 g (= 0,01 mola) izotiocyanianu fenylu. Ogrzewano 20 minut do wrzenia. Oziębiono, wypadły osad odsączono i krystalizowano z etanolu z niewielką ilością N,N-dimetylo-formamidu.



Tab. 1.

Numer związku	Wzór sumaryczny m.cz.	Temp. top. °C	Wyd. w %	A n a l i z y		U w a g i
				Obliczono	Otrzymano	
1	2	3	4	% C	% H	% N
IIa	$C_{18}H_{19}N_5O_2S$ 357,18	145	80	57,34 57,14	5,31 5,56	19,57 20,03
IIb	$C_{17}H_{18}N_6O_4S$ 402,17	168	85	50,76 50,43	4,46 4,65	20,73 20,78
IIc	$C_{18}H_{21}N_5SO_2$ 371,18	148	85	58,22 57,75	5,66 5,58	18,68 18,18
IId	$C_{16}H_{18}N_6SO_2$ 358,16	119	90	53,64 53,41	5,02 5,34	23,46 23,32
III	$C_{11}H_{12}N_4SO_2$ 264,11	127	70	50,02 50,18	4,54 4,83	21,20 21,17
IV	$C_{10}H_{10}N_4SO_2$ 250,10	228	75	48,00 48,56	4,00 3,89	22,40 22,15

pochodna z 2,4-dinitrochloroben-  
zenem t.t. 140° (% N = 19,62)  
oblicz. % N = 19,41, widmo IR  
cm<sup>-1</sup> 1490 (N = C-S), 1530  
(N = C-N), C=O (1730), 1200  
(C-O), 1430 (CH<sub>2</sub> alif.) 3030  
(CH aromat.).



1	2	3	4	5	6	7	8
V	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> SO 264,10	222	70	45,45 45,10	4,54 4,07	31,81 31,83	
VI	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> O 398,18	218	80	51,12 51,26	4,26 4,22	24,56 24,11	Widmo IR cm <sup>-1</sup> 1520 (C=S), 1660 (C=O), 3270 (NH), 1490 (CH alif.), 3100 (CH aromat.), 1550 (N <sub>2</sub> C-S)
VII	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> N <sub>7</sub> S <sub>2</sub> 381,17	300	40	53,54 54,02	3,93 3,68	25,72 24,89	pochodna z 2,4-dinitrochloro- benzenem t.t. 238° (% N-22,54) oblicz. % N-23,03, Widma IR w cm <sup>-1</sup> 1550 (N=C-S), 1590 (N=C-S), 1430 (CH <sub>2</sub> alif.), 3040 (CH aromat.)

**Otrzymywanie związku (VII)**

2,0 g (= 0,005 mola) (VI) rozpuszczono w 10 ml 2 % roztworu ługu sodowego. Ogrzewano 2 h. Oziębiono i odsączono od zanieczyszczeń. Alkaliczny przesącz zobojętniono 50 % roztworem kwasu octowego. Krystalizowano z etanolu.

**Otrzymywanie związku (VIIa, b)**

0,01 mola (IIa, b) zadano 20 ml 2 % roztworu ługu sodowego. Ogrzewano 2 h pod chłodnicą zwrotną. Po ochłodzeniu roztwór zobojętniono 50 % roztworem kwasu octowego. Otrzymany osad krystalizowano z etanolu.

**Otrzymywanie związku (VIII)**

2,0 g (= 0,005 mola) (IIb) ogrzewano w kolbce z chłodnicą powietrzną na łaźni olejowej w t. 160°. Otrzymany osad krystalizowano z etanolu.

**LITERATURA**

1. Kurzer F.: J. Chem. Soc. 1617 (1961).
2. Modzelewska B.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Sectio AA (w druku).
3. Spassow A., Golowiński E.: Chem. Ber. 98, 932 (1965).
4. Spassow A., Golowiński E.: Chem. Ber. 99, 3735 (1966).
5. Bany T., Modzelewska B.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Sectio AA 29/30 (1974/1975), 37, 131 (1983).



## S U M M A R Y

In the result of N<sup>3</sup>-substituted amidrazones with methoxycarbonyloethyl isothiocyanate products of linear structure were obtained. They were subject to cyclization in various habitats to the derivatives of 5-mercapto-1,2,4-triazole system. The reaction took place with secretion of amine coming from the rest of isothiocyanic acid or amide group of amidrazone. In order to examine the properties of the obtained 3-mercapto-3-pyridyl-carbomethoxyethyl-1,2,4-triazole (III) it was subject to changes on ester group.

## R E Z Y M E

В результате конденсации N<sup>3</sup>-замещенных amidrazonov с метоксикарбонилэтиловым изороданом получено продукты линейной структуры. Эти соединения поддано циклизации в разной среде до получения производных системы 5-меркапто-1,2,4-триазола. В реакции выделился амин, происходящий из остатка изородановой кислоты или амидной группы amidrazona. С целью исследования свойств полученного 3-меркапто-3-α-пиридило-4-карботетоксиэтило-1,2,4-триазола (III) поддано его изменениям группы сложного эфира.

Złożono w Redakcji 1987.08.15.



