

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN—POLONIA

VOL. XLI, 5

SECTIO AA

1986

Katedra i Zakład Chemii Organicznej
Akademia Medyczna w Lublinie

Alicja MALISZEWSKA

O reakcji N³-podstawionych amidrazonów z mocznikiem

The Reaction of N³-substituted Amidrazones with Urea

О реакции N³-замещенных амидразонов с мочевиной

Amidrazony są związkami o dużej reaktywności zarówno grupy hydrazynowej, jak i amidowej. W ramach prac nad własnościami chemicznymi tych związków [1, 2] poddałam je reakcji z mocznikiem.

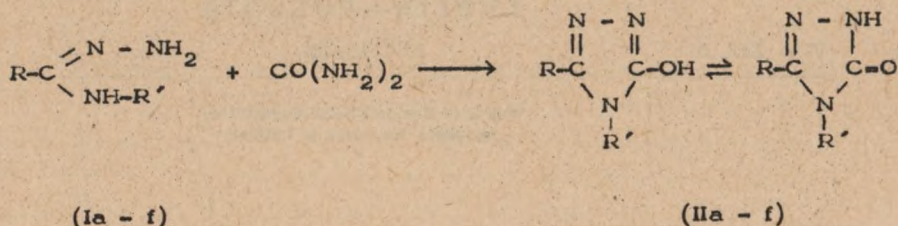
Piśmiennictwo podaje cyklizacje mocznikiem 2-hydrazynopirydyny do 3-hydroksy-s-triazolo (4,3-a)pirydyny [3] oraz 1-hydrazynoftalazyny do 3-hydroksy-s-triazolo (4,3-a)ftalazyny [4] .

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

Potrzebne do przeprowadzenia doświadczeń amidrazony otrzymałam metodami podanymi w piśmiennictwie [5, 6] .

Poszczególne amidrazony (Ia - f) stapiałam z mocznikiem ogrzewając 5-10 godzin w temperaturze 145-170°C. W wyniku tej reakcji

otrzymałam zgodnie z przewidywaniami 3,4-dipodstawione -5-hydroksy-
-1,2,4-triazole (IIa - f) według schematu:



I	II	R	R'
a	a	fenyl	fenyl
b	b	2-pirydył	fenyl
c	c	2-pirydył	p-tolil
d	d	fenyl	p-tolil
e	e	2-pirydył	p-nitrofenyl
f	f	fenyl	p-nitrofenyl

Związki (IIa-c) mają temperatury topnienia zgodne z podanymi w literaturze [5, 7]. Pozostałe zaś (II d - f) nie są opisane, dlatego (IIe, f) zsyntezowałam z odpowiednich amidrazonów i chloromrówczanu etylu. Produkt (IIe) otrzymany dwiema metodami był identyczny. Natomiast (II f) uzyskałam tylko w jednej postaci o temperaturze topnienia 236°C w przeciwieństwie do reakcji (II) z mocznikiem, gdzie związek (II f) otrzymałam w dwóch formach: rozpuszczalnej w roztworze ługu o t.t. 236°C i nierozpuszczalnej w ługu o t.t. 342°C. Po upływie około trzech miesięcy forma nierozpuszczalna w ługu przekształciła się w temperaturze pokojowej w formę rozpuszczalną o t.t. 236°C. Widma IR produktów o t.t. 236°C były identyczne i zawierały w obszarze 600 do 1600 cm⁻¹ siedem dodatkowych pasm oraz szerokie, głębokie pasmo w zakresie 2800-3200 cm⁻¹, w porównaniu z widmem drugiej formy dimeru, które posiadało płytkie pasmo przy 3080 cm⁻¹, i również płytkie, ale szerokie pasmo w zakresie 3400-3500 cm⁻¹.

Analizując widma IR związków (IIa - f) stwierdziłam występowanie rozmytego, silnego pasma w zakresie 2800-3200 cm⁻¹, które można przypisać grupom NH i OH. Charakterystyczne dla grupy CO intensywne pasmo znajduje się przy 1690-1700 cm⁻¹. W zakresie

1500-1510 cm⁻¹ występuje dość silne pasmo charakterystyczne dla grupy NH, a w związkach zawierających grupę NO₂ występuje dublet przy 1490-1520 cm⁻¹. Ponadto dość intensywne cztery pasma znajdują się w obszarze 1310-1480 cm⁻¹ oraz pięć pasm (jedno średnie, cztery słabe) w zakresie 1000-1100 cm⁻¹ (drgania pierścienia triazolowego).

Skład związków (IIa - f) potwierdziła analiza elementarna. Dane eksperymentalne jak wydajności poszczególnych reakcji, temperatury topnienia, wyniki analiz i inne podałam w tabeli.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALANA

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

Otrzymywanie 3-R-4-R'-5-hydroksy-1,2,4-triazoli (IIa - f)

Przepis ogólny

Mieszaninę 0,01 mola amidrazonu (Ia - f) i 0,04 mola mocznika ogrzewałam 5-10 h w temperaturze 145-170°C (tab. 1). Po oziębieniu produkt reakcji ekstrahowałam 5 % roztworem NaOH. Roztwór alkaliczny po przesączeniu zobojętniłam 50 % kwasem octowym. Wytrącony osad (IIa - f) oczyściłam przez krystalizację z etanolu. W ługu rozpuściło się tylko 25 % związku (IIf). Pozostałość nierozpuszczalną w alkoholu, wodzie, benzenie przekryształizowałam z N, N-dimetyloformamidu, otrzymując związek o t.t. 342°C. Analiza elementarna tego związku wskazywała na 3-fenyl-4-p-nitrofenyl-5-hydroksy-1,2,4-triazol (IIf).

Synteza związków (IIe, f) w oparciu o piśmiennictwo [5].

Do zawiesiny 0,005 mola (Ie, f) w 10 ml absolutnego eteru wkropiłam mieszając 2 ml chloromrówczanu etylu i pozostawiłam na 4 doby w temperaturze pokojowej. Osad odsączyłam przemywając

Tab. 1.

Nr zw.	Wzór sumaryczny m. cz.	T.t. °C	Wyd. w	Analizy			Czas ogrzew. w h	Temp. ogrzew. w °C
				% C	% H	% N		
IIa	$C_{14}H_{11}N_3O$ 237,25	255-6	78	70,87	4,67	17,71	5	145-150
				71,12	4,51	17,89		
IIb	$C_{13}H_{10}N_4O$ 238,24	220	68	65,53	4,21	23,52	7	170
				65,36	4,44	23,11		
IIc	$C_{14}H_{12}N_4O$ 252,27	195-6	71	66,65	4,79	22,21	5	145
				67,00	5,15	21,91		
II d	$C_{15}H_{13}N_3O$ 251,28	239	74	71,69	5,22	16,72	6	160-170
				71,93	5,48	16,38		
IIe	$C_{13}H_9N_5O_3$ 283,24	264	66 (51)	55,12	3,20	24,84	10	170
				55,17	3,36	25,14 (24,63)		
II f	$C_{14}H_{10}N_4O_3$ 282,25	236	18	59,57	3,57	19,85	7	170
				59,33	3,68	20,09		
				59,56	3,511	19,62 (19,93)		

W nawiasach podano wydajności i otrzymaną procentową zawartość azotu związków otrzymanych z Ie, f i chloromrówczanu etylu.

niewielką ilością wody. Następnie osad ten zawiesiłam w małej ilości etanolu, dodałam 20 ml 10 % wodnego roztworu NaOH i pozostawiłam do następnego dnia. Otrzymany roztwór zobojętniłam kwasem octowym, a wytrącony osad po przesączeniu przekryształizowałam z etanolu. Wydajność (Ile) wynosiła 51 %, a (III) 58 %.

LITERATURA

1. Bany T., Modzelewska B., Maliszewska A.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio AA, 29/30, 147, 153, 163, (1974/75), 37, 171 (1983).
2. Bany T., Maliszewska A., Modzelewska B.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio AA, 37, 157 (1983).
3. Kauffmann Th., Vogt K., Barck S., Schulz J.: Chem. Ber. 99, 2593 (1966).
4. Potts K.T., Lovelette C.: J. Org. Chem. 34, 3221 (1969).
5. Spassov A., Golovinsky E., Demirov G.: Chem. Ber. 98, 932 (1965), 99, 3734 (1966).
6. Spassov A., Golovinsky E.: Žurn. Obszcz. Chim. 32, 3394 (1962).
7. Bany T., Modzelewska B., Santus M.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio AA, 31/32, 277 (1976/1977).

SUMMARY

The reaction of N³-substituted amidrazones with urea was carried out for the first time.

The following general procedure was used: the mixture 0,01 mol of amidrazone (Ia-f) and 0,04 mol urea was heated at 145-170°C for 5-10 hr. Products 3,4-disubstituted-5-hydroxy-1,2,4-triazoles (IIa-f) were purified by crystallization from ethanol.

РЕЗЮМЕ

Впервые описано реакцию N³-замещенных amidразонов с мочевиной. Отдельные реакции amidразонов (Ia-f) с мочевиной проводились путем 5-10 часового подогревания смеси (0,01 моля amidразона с 0,04 моля мочевины) в температуре 145-170°C. Полученные продукты 3,4-дизамещенные-5-гидрокси-1,2,4-триазоли (IIa-f) очищено из этанола путем кристаллизации.

Złożono w Redakcji 1987.05.10.

