

Instytut Chemii Podstawowych Akad. Med. w Lublinie
Zakład Chemii Organicznej

Maria DOBOSZ

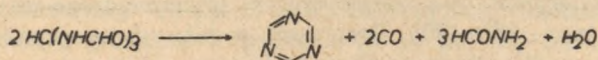
Trójformyloaminometan.

I. Reakcja z solami hydrazyny, metylohydrazyny i fenylohydrazyny

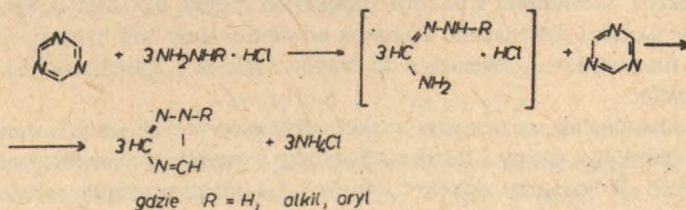
Триформилоаминометан. I. Реакция с солями гидразина, метилогидразина и фенилогидразина

Triformylaminomethane. I. Reaction with Salts of Hydrazine, Methylhydrazine and Phenylhydrazine

Z doniesień w piśmiennictwie wynika, że trójformyloaminometan znalazł zastosowanie do syntezy s-triazyny [1], która powstaje w jego termicznym rozpadzie według reakcji:

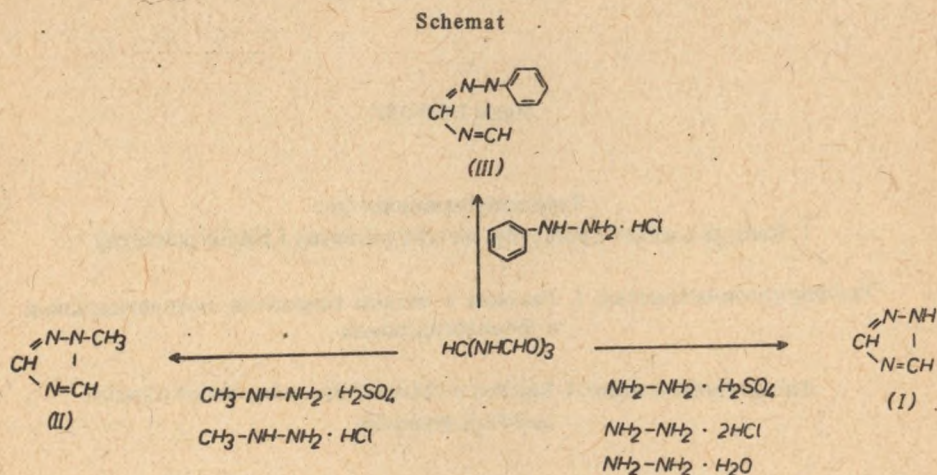


Grundmann [2], badając własności chemiczne s-triazyny, przeprowadził reakcje z hydrazyną (w formie chlorowodorku), jej jednoalkilową lub jednoarylową pochodną (także w postaci chlorowodorku), otrzymując 1,2,4-triazol lub jego N¹-alkilo- albo N¹-arylo-pochodną:



Celem niniejszej pracy było zbadanie, czy możliwe jest dobranie takich warunków reakcji, żeby otrzymać 1,2,4-triazol oraz jego N¹-pochodne bezpośrednio w reakcji trójformyloaminometanu z solami hydrazyny, metylohydrazyny i fenylohydrazyny,

z pominięciem wyodrębniania s-triazyny, co jest dość kłopotliwe i zachodzi z 60% wydajnością. Tak jak spodziewano się, prowadząc reakcje trójformyloaminometanu w temperaturze jego rozkładu z solami hydrazyny, metylohydrazyny i fenylohydrazyny, otrzymano 1,2,4-triazol i jego N¹-pochodne według schematu:



Trójformyloaminometan otrzymano metodą opisaną w literaturze [3] w reakcji siarczynu dwuetylowego z formamidem. Reakcje trójformyloaminometanu z solami hydrazyny, metylohydrazyny i fenylohydrazyny przeprowadzono przez 2–3-godzinne ogrzewanie w temp. 170–180°. Ogrzewanie w niższych temperaturach nie dawało rezultatów. W wypadku użycia wodzianu hydrazyny reakcje przeprowadzono we wrzącym N,N-dwumetyloacetamidzie. Budowę 1,2,4-triazolu udowodniono przez oznaczenie temperatury topnienia mieszaniny z 1,2,4-triazolem otrzymanym metodą Grundmanna [2]. Uzyskane triazole scharakteryzowano przeprowadzając je w połączenie z kwasem pikrynowym.

Ponieważ w termicznym rozpadzie trójformyloaminometanu powstaje s-triazyna i formamid, należało udowodnić, z którym produktem reagują sole hydrazyny, metylohydrazyny, dając układ 1,2,4-triazolu. Znane są bowiem reakcje soli hydrazyny [4] i jej pochodnych z formamidem, prowadzące do syntezy układu 1,2,4-triazolu [5], lecz ich wydajności są małe.

W celu udowodnienia mechanizmu reakcji ogrzewano w tych samych warunkach sole hydrazyny, metylohydrazyny i fenylohydrazyny z formamidem, nie otrzymując spodziewanych triazoli. W wypadku syntezy 1-fenyl-1,2,4-triazolu przeprowadzono destylację frakcjonowaną i zebrano ilościowo (ok. 0,03 mola) formamid powstały w wyniku rozpadu trójformyloaminometanu, co świadczyłoby również o tym, że z wyżej wymienionymi związkami nie reagował formamid, lecz s-triazyna. Pikryniany wykonane z formamidu oddestylowanego i czystego miały te same temperatury topnienia i po zmieszaniu nie wykazywały ich obniżenia.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

1,2,4-triazol (I)

Metoda A. Mieszaninę 5,8 g (0,04 mola) trójformyloaminometanu i 3,9 g (0,03 mola) siarczanu hydrazyny ogrzewano przez 2 godz. w kolbce pod chłodnicą zwrotną w temp. 170–180°. Następnie zawartość kolbki oddestylowano pod zmn. ciśn. do sucha, ogrzewając do 140°. Suchą pozostałość poddano sublimacji w aparacie umieszczonym w łaźni olejowej i podłączonym do pompy wodnej. Ogrzewano aparat stopniowo podnosząc temperaturę do 170°. Otrzymano 1,8 g (87%) związku (I) o t. t. 120–1° [2].

Analiza:

Dla wzoru: $C_2H_3N_3$ (69,068) – obliczono: 34,78% C, 4,379% H, 60,84% N;
otrzymano: 34,35% C, 4,660% H, 60,59% N.

Związek zmieszany ze wzorcem otrzymanym w reakcji s-triazyny z chlorowodorkiem hydrazyny [2] nie wykazywał obniżenia temp. topn. Połączenie z kwasem pikrynowym miało t. t. 166–7°.

Metoda B. Postępując jak w metodzie A, do reakcji wzięto mieszaninę 4,35 g (0,03 mola) trójformyloaminometanu i 3,12 g (0,03 mola) dwuchlorowodorku hydrazyny. Otrzymano 1,5 g (72%) związku (I) o t. t. 120–1°C. Związek ten zmieszany z otrzymanym w metodzie A nie wykazywał obniżenia temp. topn.

Metoda C. Mieszaninę 4,35 g (0,03 mola) trójformyloaminometanu i 1,5 g (0,03 mola) 100% wodzianu hydrazyny rozpuszczono w 10 cm³ N,N-dwumetyloacetamidu. Całość ogrzewano do wrzenia przez 5 godz. Rozpuszczalnik całkowicie oddestylowano pod zmn. ciśn. z łaźni olejowej do uzyskania mazistej pozostałości. Produkt reakcji trzymano w temperaturze pokojowej przez trzy doby. Po tym czasie wydzielił się osad, który odsączono. Otrzymany związek poddano sublimacji w aparacie podłączonym do pompy wodnej i ogrzewanym na łaźni olejowej do 170°. Otrzymano 1,5 g (72%) związku (I) o t. t. 120–1°. Związek ten zmieszany z otrzymanym w metodzie A nie wykazywał obniżenia temp. topn.

1-metylo-1,2,4-triazol (II)

Metoda A. Mieszaninę 4,35 g (0,03 mola) trójformyloaminometanu i 4,29 g (0,03 mola) siarczanu metylohydrazyny ogrzewano przez 3 godz. w temp. 170–180°. Następnie w destylacji frakcjonowanej zebrano produkt w temp. 178°. Związek krzepnie po wstawieniu do lodówki. Otrzymano 2,1 g (84%) produktu (II) o t. t. 20° [2]. Połączenie z kwasem pikrynowym miało t. t. 136–7°.

Analiza:

Dla wzoru: $C_9H_8N_6O_7$ (312,202) – obliczono: 26,92% N;
otrzymano: 26,50% N.

Metoda B. Mieszaninę 4,35 g (0,03 mola) trójformyloaminometanu i 2,46 (0,03 mola) chlorowodoru metylohydrazyny ogrzewano w temp. 170–180° przez 2 godz. Po oziębieniu odsączono 1,4 g chlorku amonu. Następnie przeprowadzono destylację frakcjonowaną, zbierając produkt w temp. 178°. Otrzymano 1,8 g (72%) związku (II) o t. t. 20°. Połączenie z kwasem pikrynowym miało t. t. 136–7°. Związek ten zmieszany z otrzymanym w metodzie A nie wykazywał obniżenia temp. topn.

1-fenyl-1,2,4-triazol (III)

Mieszaninę 4,35 g (0,03 mola) trójformyloamino metanu i 4,22 g (0,03 mola) chlorowodoru fenylhydrazyny ogrzewano w temp. 170–180° przez 2 godz. Następnie przeprowadzono frakcjonowaną destylację. W temp. 220–224° zebrano 1,2 g formamidu powstałego z rozpadu trójformyloaminometanu. Połączenie z kwasem pikrynowym oddestylowanego formamidu miało t. t. 287–8°. Związek zmieszany z wzorcem nie wykazywał obniżenia temp. topn. W temp. 265–6° zebrano produkt (III). Związek ten krzepnie w lodówce. Temp. topn. wynosi 44–5° [2]. Otrzymano 3,6 g (82%) związku (III).

Analiza:

Dla wzoru: $C_8H_7N_3$ (145,160) – obliczono: 66,19% C, 4,862% H, 28,95% N;
otrzymano: 66,35% C, 4,939% H, 28,57% N.

Połączenie z kwasem pikrynowym miało t. t. 284–5°.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{14}H_{10}N_6O_7$ (374) – obliczono: 22,46% N;
otrzymano: 22,45% N.

PIŚMIENNICTWO

1. Brederick H., Effenberger F., Hoffmann A.: Ber. 96, 3260 (1963).
2. Grundmann Ch., Ratz R.: J. Org. Chem. 21, 1037 (1956).
3. Brederick H., Gompper R., Schuh H.G., Theilig G.: Angev. Chem. 71, 753 (1959).
4. Pellizzari G.: Gazz. chim. ital. 24, 222 (1894).
5. Pellizzari G., Soldi A.: Gazz. chim. ital. 35, 273 (1905).

РЕЗЮМЕ

В данной работе представлено реакции триформилоаминометана с солями гидразона, метилгидразона и фенилгидразона при температуре 170–180°, получая 1,2,4-триазол и его N_1 -производные. В реакции триформилоаминометана с серо-кислым гидразоном хлористоводородным гидразином и гидроокисью получено с 72–83% выходом 1,2,4-триазол (I) с тем. пл. 120–1°, пикрат тем. пл. 166–7°. 1-метило-1,2,4-триазол (II) с тем. пл. 20° и тем. кип. 178° получено в реакции триформилоаминометана с серо-кислым метилогидразином, хлористоводородным метилогидразином с 72–84% выходом, пикрат с тем. пл. 136–7°. В реакции три-

формилоаминометана с хлористоводородной солью фенолгидразина получено с 82% выходом 1-фенило-1,2,4-триазол (III) с тем. пл. 44—5° и с тем. кип. 265—6°, пикрат тем. пл. 284—5°.

SUMMARY

As a result of reaction of triformylaminomethane with salts of hydrazine, methylhydrazine and phenylhydrazine at the temperature of 170–180° 1,2,4-triazole and its N¹-derivatives were obtained. In reaction of triformylaminomethane with hydrazine sulfate, hydrazine dihydrochloride and hydrazine hydrate 1,2,4-triazole (I) was obtained, yield 72–87%, m. p. 120–1°, picrate m. p. 166–7°. 1-methyl-1,2,4-triazole (II) was obtained during reaction of triformylaminomethane with methylhydrazine sulfate and methylhydrazine hydrochloride, yield 78–84%, m. p. 20°, b. p. 178°, picrate m. p. 136–7°. 1-phenyl-1,2,4-triazole (III) was obtained during reaction of triformylaminomethane with phenylhydrazine hydrochloride, yield 82%, m. p. 44–5°, b. p. 265–6°, picrate 284–5°.