

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

Maria DOBOSZ

Trójformyloaminometan.

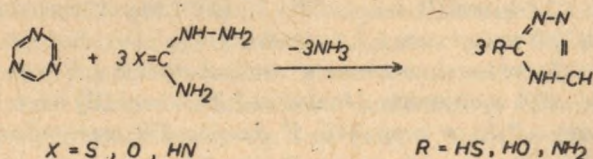
III. Reakcja z tiosemikarbazydem, semikarbazydem i aminoguanidyną.

Триформилоаминометан. III. Реакция с тиосемикарбазидом, семикарбазидом и аминогуанидином

Triformylaminomethane. III. Reaction with Thiosemicarbazide, Semicarbazide and Aminoguanidine

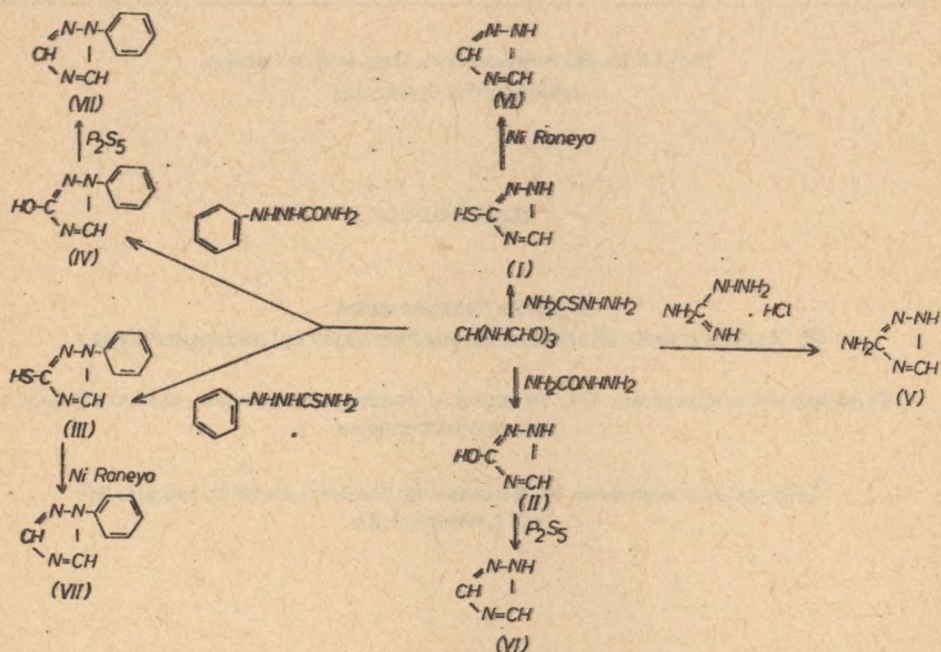
W poprzednich publikacjach [1, 2] własność rozpadu trójformyloaminometanu do s-triazyny [3] wykorzystano do syntezy układu 1,2,4-triazolu. Przeprowadzono reakcje trójformyloaminometanu z solami hydrazyny i jej pochodnych [1] oraz chlorowodorkami amidrazonów [2], otrzymując odpowiednie pochodne 1,2,4-triazolu. Reakcje przebiegały w temperaturze rozpadu trójformyloaminometanu poprzez powstającą s-triazynę.

Grundmann [4], badając własności chemiczne s-triazyny, przeprowadził reakcje z tiosemikarbazydem, semikarbazydem i aminoguanidyną, według schematu:



Celem niniejszej pracy było opracowanie warunków tej reakcji z trójformyloaminometanem z pominięciem syntezy s-triazyny. Wszystkie przeprowadzone reakcje zestawione zostały na schemacie:

## Schemat



Budowę otrzymanych związków udowodniono przeprowadzając syntezę 1-fenyl-3-hydroksy-1,2,4-triazolu [5] i 3-amino-1,2,4-triazolu metodami podanymi w piśmiennictwie [6]. Związki te, otrzymane na dwóch drogach, okazały się identyczne.

Reakcje trójformyloaminometanu z tiosemikarbazylem, semikarbazylem, 1-fenylotiosemikarbazylem, 1-fenylotiosemikarbazylem i chlorowodorkiem aminoguanidyny przeprowadzono przez 3-godzinne ogrzewanie substratów w temp. 180–190°.

W reakcji trójformyloaminometanu z tiosemikarbazylem otrzymano z 91% wydajnością 3-merkapto-1,2,4-triazol (I) o t. t. 221–2° [4]. Związek ten odsiarkowany niklem Raneya dawał z 73% wydajnością 1,2,4-triazol (VI) [1].

W reakcji trójformyloaminometanu z semikarbazylem lub jego chlorowodorkiem otrzymano z 86–90% wydajnością 3-hydroksy-1,2,4-triazol (II) o t. t. 236–7° [4]. Związek ten ogrzewany z  $P_2S_5$  w temp. 240–5° dawał z 65% wydajnością 1,2,4-triazol (VI) o t. t. 120–1° [1].

Reakcja trójformyloaminometanu z 1-fenylotiosemikarbazylem prowadziła do otrzymania z 92% wydajnością 1-fenyl-3-merkapto-1,2,4-triazolu (III) o t. t. 189–190° [7]. Związek ten odsiarkowany niklem Raneya dawał z 76% wydajnością 1-fenyl-1,2,4-triazol (VII) o t. t. 44–5° [1].

Z 1-fenylotiosemikarbazylem otrzymano z 93% wydajnością 1-fenyl-3-hydroksy-1,2,4-triazol (IV) o t. t. 282–3° [5]. Związek ten ogrzewany z  $P_2S_5$  w temp. 280–5° dawał z 82% wydajnością 1-fenyl-1,2,4-triazol (VII) o t. t. 44–5° [1].

W reakcji trójformyloaminometanu z chlorowodorkiem aminoguanidyny otrzymano z 72% wydajnością 3-amino-1,2,4-triazol (V) o t. t. 150–1° [6], pikrynian t. t. 214–15°.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### 3-merkpto-1,2,4-triazol (I)

Mieszaninę 2,9<sub>2</sub> (0,02 mola) trójformyloaminometanu i 2,73 g (0,03 mola) tiosemikarbazydu ogrzewano przez 3 godz. w temp. 180–190°. Oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem formamid, powstały w wyniku rozpadu trójformyloaminometanu. Pozostałość krystalizowano z małej ilości wody. Otrzymano 2,8 g (91%) związku (I) o t. t. 221–2° [4].

Analiza:

Dla wzoru C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S (101,13) – obliczono: 23,7% C, 2,9% H, 41,5% N;  
otrzymano: 23,8% C, 2,8% H, 41,6% N.

#### 3-hydroksy-1,2,4-triazol (II)

Metoda A. Mieszaninę 2,9<sub>8</sub> (0,02 mola) trójformyloaminometanu i 2,25 g (0,03 mola) semikarbazydu ogrzewano przez 3 godz. w temp. 180–190°. Oddestylowano pod zm. ciśn. formamid. Pozostałość ekstrahowano gorącym etanolem i roztwór alkoholowy odbarwiono przez zagotowanie z węglem. Roztwór odparowano do niewielkiej objętości. Strącony na zimno związek krystalizowano z bardzo małej ilości etanolu. Otrzymano 2,3 g (90%) związku (II) o t. t. 236–7° [4].

Analiza:

Dla wzoru C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O (85,07) – obliczono: 28,3% C, 3,5% H, 49,4% N;  
otrzymano: 28,6% C, 3,5% H, 49,4% N.

Metoda B. Mieszaninę 2,9 g (0,02 mola) trójformyloaminometanu i 3,33 g (0,03 mola) chlorowodorku semikarbazydu ogrzewano przez 3 godz. w temp. 180–190°. Z gorącego roztworu odsączono 1,5 g chlorku amonu. Oddestylowano pod zm. ciśn. formamid. Pozostałość ekstrahowano gorącym etanolem. Roztwór alkoholowy odbarwiono węglem. Po częściowym oddestylowaniu etanolu, strącił się związek, który krystalizowano z bardzo małej ilości etanolu. Otrzymano 2,2 g (86%) związku (II) o t. t. 236–7°. Był to identyczny związek jak otrzymany w metodzie A.

#### 1-fenyl-3-merkpto-1,2,4-triazol (III)

Mieszaninę 2,9 g (0,02 mola) trójformyloaminometanu i 5,01 g (0,03 mola) 1-fenyltiosemikarbazydu ogrzewano przez 3 godz. w temp. 170–180°. Po oziębieniu osad odsą-

czono. Z roztworu oddestylowano formamid. Pozostałość wraz z odsączonym osadem krystalizowano z benzenu. Otrzymano 5 g (92%) związku (III) o t. t. 189–190° [7].

Analiza:

Dla wzoru  $C_8H_7N_3S$  (177,22) – obliczono: 54,2% C, 3,9% H, 23,7% N;

otrzymano: 54,0% C, 3,7% H, 23,6% N.

### 1-fenylo-3-hydrokso-1,2,4-triazol (IV)

Mieszaninę 2,9 g (0,02 mola) trójformyloaminometanu i 4,53 g (0,03 mola) 1-fenyloseminkarbazydu ogrzewano w temp. 180–190° przez 3 godz. Po oziębieniu osad odsączono. Z roztworu oddestylowano formamid. Do pozostałości dodano wody. Strącony związek odsączono. Połączone osady krystalizowano z kwasu octowego. Otrzymano 4,5 g (93%) związku (IV) o t. t. 282–3° (lit. [5] 275–6°). Związek okazał się identyczny z otrzymanym w reakcji 1-fenyloseminkarbazydu z kwasem mrówkowym [5].

Analiza:

Dla wzoru  $C_8H_7N_3O$  (161,16) – obliczono: 59,6% C, 4,4% H, 26,1% N;

otrzymano: 59,2% C, 4,3% H, 26,2% N.

### 3-amino-1,2,4-triazol (V)

Mieszaninę 2,9 g (0,02 mola) trójformyloaminometanu i 4,35 g (0,03 mola) chlorowodoru aminoguanidyny ogrzewano przez 3 godz. w temp. 180–190°. Oddestylowano pod zm. ciśn. formamid. Do pozostałości dodano 10 cm<sup>3</sup> bezwodnego etanolu, odsączono 1,4 g wydzielonego chloru amonu. Alkoholowy roztwór odbarwiono węglem przez zagotowanie. Po oziębieniu dodano 3 cm<sup>3</sup> eteru etylowego i pozostawiono w temp. –10° na 12 godz. Wydzielony osad odsączono i suszono w eksykatorze próżniowym nad P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> przez 4 doby. Otrzymano 1,8 g (72%) związku (V) o t. t. 150–1° (lit. [6] 158–9°). Związek ten był identyczny z otrzymanym metodą opisaną w piśmiennictwie [6]. Połączenie z kwasem pikrynowym miało t. t. 214–5°.

Analiza:

Dla wzoru  $C_8H_7N_7O_7$  (313,19) – obliczono: 31,3% N;

otrzymano: 31,3% N.

### 1,2,4-triazol (VI)

Metoda A. Do 1,01 g (0,01 mola) związku (I) dodano 6 g niklu Raneya w 20 cm<sup>3</sup> bezwodnego etanolu i mieszając ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po odsączeniu i przemyciu niklu etanolem, połączone przesącze oddestylowano pod zm. ciśn. do sucha. Pozostałość krystalizowano z chloroformu. Otrzymano 0,5 g (73%) związku (VI) o t. t. 120–1°. Związek ten był identyczny z otrzymanym w reakcji trójformyloaminometanu z siarczanem hydrazyny [1].

Metoda B. Mieszaninę 0,89 g (0,01 mola) 3-hydroksy-1,2,4-triazolu i 3,3 g (0,015 mola)  $P_2S_5$  ogrzewano na łaźni piaskowej w temp. 240–5° przez 2 godz. Produkt reakcji ekstrahowano benzenem. Roztwór benzenowy oddestylowano po zmn. ciśn. do sucha. Pozostałość sublimowano w aparacie podłączonym do pompy wodnej w temp. 160–170°. Otrzymano 0,45 g (65%) związku (VI) o t. t. 120–1°. Związek ten był identyczny z otrzymanym w metodzie A.

### 1-fenylo-1,2,4-triazol (VII)

Metoda A. Postępując jak w syntezie związku (VI) w metodzie A, do reakcji wzięto 1,77 g (0,01 mola) 1-fenylo-3-merkaptio-1,2,4-triazolu (III) i 6 g niklu Raneya w 20 cm<sup>3</sup> bezwodnego etanolu. Z pozostałości po oddestylowaniu etanolu zebrano frakcję w temp. 265–6°. Otrzymano 1,1 g (76%) związku (VII) o t. t. 44–5°. Związek ten był identyczny z otrzymanym w reakcji trójformyloaminometanu i chlorowodoru fenylhydrAZYNY [1].

Metoda B. Mieszaninę 1,61 g (0,01 mola) 1-fenylo-3-hydroksy-1,2,4-triazolu (IV) i 3,3 g (0,015 mola)  $P_2S_5$  ogrzewano na łaźni piaskowej w temp. 280–5° przez 2 godz. Po oziębieniu produkt reakcji ekstrahowano benzenem. Po oddestylowaniu benzenu zebrano frakcję wrzącą w temp. 265–6°. Otrzymano 1,2 g (82%) związku (VII) o t. t. 44–5°. Związek ten był identyczny z otrzymanym w metodzie A.

### PIŚMIENNICTWO

1. Dobosz M.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, 34, 151 (1979).
2. Dobosz M.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, 34, 157 (1979).
3. Bredereck H., Effenberger F., Hoffmann.: Ber. 96, 3260 (1963).
4. Grundmann Ch., Kreutzberger A.: J. Am. Chem. Soc. 79, 2839 (1957).
5. Widmann O.: Ber. 26, 2612 (1893).
6. Allen C.F.H., Bell A.: Org. Synth. 26, 11 (1946).
7. Pellizzari G.: Gazz. chim. ital. 28, II, 552 (1895).

### РЕЗЮМЕ

В данной работе представлено реакции триформилоаминометана с тиосемикарбазидом, семикарбазидом и аминогуанидином, в результате которых получено 3-меркапто-1,2,4-триазол и 3-амино-1,2,4-триазол. Реакции проходили через S-триазин, возникший из распада триформилоаминометана. Они проходили в течение 3-часового подогревания субстратов в тем. 180–190°.

В реакции триформилоаминометана с тиосемикарбазидом получено с 91% выходом 3-меркапто-1,2,4-триазол (I) с тем. пл. 221–2° [4]. Это соединение обессеривали при помощи никеля Ранея, получая с 73% выходом 1,2,4-триазол (VI) [1] с тем. пл. 120–1°. Реакция триформилоаминометана с семикарбазидом или его

хлористоводородной солью привела к образованию с 86–90% выходом 3-гидрокси-1,2,4-триазол (II) с тем. пл. 236–7° [4]. Это соединение подогреваемое с  $P_2S_5$  давало с 65% выходом 1,2,4-триазол (VI) с тем. пл. 120–1° [1]. Реакция триформилоаминометана с 1-фенилотиосемикарбазидом привела к образованию с 92% выходом 1-фенило-3-меркапто-1,2,4-триазол (III) с тем. пл. 189–190° [3]. Это соединение обессеривали никлем Раней, получая с 76% выходом 1-фенило-1,2,4-триазол (VII) с тем. пл. 44–5° [1]. С 1-фенилосемикарбазидом получено с 93% выходом 1-фенило-3-гидрокси-1,2,4-триазол (IV) с тем. пл. 282–3° [5]. Это соединение подогреваемое с  $P_2S_5$  при тем. 280–5° давало с 82% выходом 1-фенило-1,2,4-триазол (VII) с тем. пл. 44–5° [1]. В реакции триформилоаминометана с хлористоводородной солью аминогуанидина получено с 72% выходом 3-амино-1,2,4-триазол (V) с тем. пл. 150–1° [6], пикрат тем. пл. 214–5°.

#### SUMMARY

In the present work in the reaction of triformyl-aminomethane with thiosemicarbazide, semicarbazide and aminoguanidine 3-mercapto-1,2,4-triazole, 3-hydroxy-1,2,4-triazole and 3-amino-1,2,4-triazole were obtained. The reactions were carried out through s-triazine formed as a result of the decomposition of triformyl-aminomethane. The reaction was carried out by heating the substrates for 3 hours at the temp. of 180–190°.

In the reaction of triformyl-aminomethane with thiosemicarbazide 3-mercapto-1,2,4-triazole (I); was obtained, yield 91%, m. p. 221–2° [4]. This compound desulphurized with Raney nickel gave 1,2,4-triazole (VI) [1], yield 73%, m. p. 120–1°. In the reaction of triformyl-aminomethane with semicarbazide or its hydrochloride 3-hydroxy-1,2,4-triazole (II) was obtained, yield 86–90%, m. p. 236–7° [4]. The above compound heated with  $P_2S_5$  at the temp. 240–5° gave 1,2,4-triazole (VI), yield 65%, m. p. 120–1° [1]. Reaction of triformyl-aminomethane with 1-phenylsemicarbazide resulted in obtaining 3-mercapto-1-phenyl-1,2,4-triazole (III), yield 92%, m. p. 189–190° [8]. This compound, desulphurized with Raney nickel gave 1-phenyl-1,2,4-triazole (VII), yield 76%, m. p. 44–5° [1]. With 1-phenylsemicarbazide 1-phenyl-3-hydroxy-1,2,4-triazole (IV) was obtained, yield 93%, m. p. 282–3° [5]. This compound heated with  $P_2S_5$  at the temp. 280–5° gave 1-phenyl-1,2,4-triazole (VII), yield 82%, m. p. 44–5° [1]. In the reaction of triformyl-aminomethane with aminoguanidine hydrochloride 3-amino-1,2,4-triazole (V) was obtained, yield 72%, m. p. 150–1° [6], picrate m. p. 214–5°.

#### ANNALES UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA

Nakład 550 egz. + 25 nadbitek. Ark. wyd. 10,5, ark. druk. 10,75. Papier druk. sat. kl. V, B5, 80 g. Oddano do składu w styczniu 1981 r., podpisano do druku w kwietniu 1982 r., wydrukowano w lipcu 1982 r.

Cena 42,- zł

Skład na IBM Composer 82 wykonała I. Klimkowska

Tłoczono w Drukarni UMCS w Lublinie, nr zam. 9/81, W-3

9. W. Brzyska, J. Kowalewicz: Complexes of Lanthanons and Yttrium with Pyromellitic Acid.  
Kompleksy lantanowców i itru z kwasem piromelitowym.
10. J. Harkot, W. Hubicki : Badania nad rozpuszczalnością benzilanów niektórych pierwiastków ziem rzadkich.  
Investigations on the Solubility of Benzilates of Some Rare Earth Elements.
11. M. Janczewski, W. Janowski: Synthesis of Racemic m-Methylbenzylsulfoxyacetic Acid and Its Resolution into Optical Antipodes.  
Synteza racemicznego kwasu m-metylobenzylosulfinylooctowego i jego rozdział na antypody optyczne.
12. M. Janczewski, W. Janowski: Synthesis of Racemic p-Methylbenzylsulfoxyacetic Acid and Its Resolution into Optical Antipodes.  
Synteza racemicznego kwasu p-metylobenzylosulfinylooctowego i jego rozdział na antypody optyczne.
13. M. Janczewski, W. Janowski, J. Księżopolski, J. Lewkowska, H. Kowalik: The Effect of Molecular Structure on Optical Properties of Sulfoxide Systems. Benzylsulfinylacetic Acids and Some of Their Derivatives. IV.  
Wpływ budowy cząsteczkowej na własności optyczne układów sulfo-tlenkowych. Kwasy benzylosulfinylooctowe i niektóre ich pochodne. IV.
14. J. Pytlarz, D. Żarczyńska, M. Mirosław: Synteza i własności niektórych izomerycznych niesymetrycznie dwupodstawionych pochodnych 7-H-benzimidazo-(2,1a)-benz(de)-izochinolinonu-7.  
Synthesis and Properties of Some Isometric Unsymmetrically Disubstituted Derivatives of 7-H-Benzimidazo-(2,1a)-Benz-(de)-Izoquinolin-7 Ones.
15. L. Pawłowski, A. Król: Apparatus for Continuous Counter-Current Ion Exchange with Mixed Beds.  
Aparat do ciągłej przeciwprądowej wymiany jonowej na złożu mieszanym.
16. K. Sykut, G. Dalmata, B. Nowicka, J. Saba: Przyspieszanie procesu elektrodowej redukcji cynku i bizmutu przez substancje organiczne.

4051 | 34

CZASOPISMA

1978

ANNALAE  
UNIVERSITATIS MARIAE C  
LUBLIN — POI  
VOL. XXXIII      SECTIO AA

The Acceleration of Electrode Redu  
in the Presence of Organic Substance

17. K. Sykut, G. Dalmata, W. Halliop, J. Szaran: Aparatura do pomiaru impedancji KER metodą mostka prądu zmiennego.

The Apparatus for Measurements of DME Impedance by Alternating Current Bridge Method.

18. A. Barcicka, B. Cieśla, K. StępniaK: Badania przemian strukturalnych zeolitu  $Ce(NH_4)X$  o różnym stopniu wymiany  $NH_4^+$  na  $Ce^{+3}$  zachodzących pod wpływem ogrzewania w powietrzu.

Investigation of Structural Changes in Zeolite  $Ce(NH_4)X$  of Different Exchange Degree  $NH_4^+$  by  $Ce^{+3}$  Occurring during Air Calcination.

19. A. Barcicka, B. Cieśla, S. Pikus, K. StępniaK: Wpływ obróbki hydrotermicznej na zeolit  $Ce(NH_4)X$  o różnym stopniu wymiany  $NH_4^+$  na  $Ce^{+3}$ .

The Influence of Hydrothermal Treatment on Zeolite  $Ce(NH_4)X$  of Different Exchange Degree  $NH_4^+$  by  $Ce^{+3}$ .

Adresse:

UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ  
BIURO WYDAWNICTW

Plac Marii

Curie-Skłodowskiej 5

20-031 LUBLIN

POLOGNE

Cena zł 135.—