

Institut Chemii Podstawowych
Akademii Medycznej w Lublinie
Zakład Chemii Organicznej
Kierownik: doc. dr Tadeusz Bany

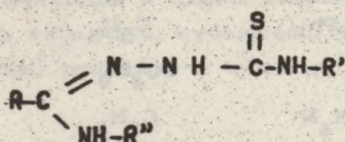
Tadeusz BANY, Bożena MODZELEWSKA,
Alicja MALISZEWSKA

O reakcji N³-podstawionych amidrazonów z izotiocyanianami alifatycznymi

The Reaction of N³-Substituted Amidrazones with Aliphatic Isothiocyanates

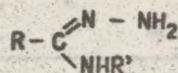
О реакции N³-замещенных amidразонов с алифатическими изороданам

Poprzednio [1,2] opisaliśmy kierunek reakcji addycji N³-podstawionych amidrazonów do izocyjanianów i izotiocyanianów aromatycznych w wyniku których tworzą się odpowiednie N¹-tiokarbamyloamidrazony oraz stwierdziliśmy, że ulegają one reakcji cyklizacji do pochodnych układu 1,2,4-triazolu i 1,3,4-tiadiazolu. Stwierdziliśmy również że w zależności od podstawników R' i R'' cyklizacja zachodzi z wydzieleniem NH₂R' lub NH₂R''



Obecna praca jest kontynuacją poprzednich badań z tym, że do reakcji addycji i cyklizacji N³-podstawionych amidrazonów użyliśmy izotiocyanianów alifatycznych. Do przeprowadzenia eksperymentów wybraliśmy następujące amidrazony:

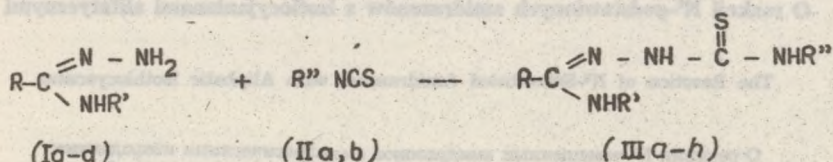
I	R	R'
a	Ph	Ph
b	Ph	p-NO ₂ Ph
c	C ₅ H ₄ N	Ph
d	C ₅ H ₄ N	C ₅ H ₄ N



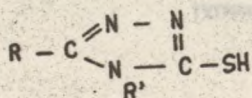
Związki te otrzymaliśmy stosując metody literaturowe [3,4,5].

Z izotiocyanianów użyliśmy izotiocyanian etylu (IIa) i butylu (IIb). Otrzymaliśmy je metodami podanymi w literaturze [6].

Amidrazony (Ia-d) z wyżej wymienionymi izotiocyanianami dawały produkty o budowie liniowej. Reakcja, jak wykazały widma NMR zachodziła wodorem grupy hydrazynowej według schematu:



III	R	R'	R''
a	Ph	Ph	C ₂ H ₅
b	Ph	Ph	C ₄ H ₉
c	Ph	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₂ H ₅
d	Ph	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₄ H ₉
e	C ₅ H ₄ N	Ph	C ₂ H ₅
f	C ₅ H ₄ N	Ph	C ₄ H ₉
g	C ₅ H ₄ N	C ₅ H ₄ N	C ₂ H ₅
h	C ₅ H ₄ N	C ₅ H ₄ N	C ₄ H ₉



IV	R	R'
a	Ph	C ₂ H ₅
b	Ph	C ₄ H ₉
c	C ₅ H ₄ N	C ₂ H ₅
d	C ₅ H ₄ N	C ₄ H ₉

Poszczególne reakcje addycji prowadziliśmy w eterze w temperaturze pokojowej mieszając molowe ilości amidrazonu z izotiocyjanianem. W wyniku reakcji addycji otrzymano: N¹-etylotiokarbamylo-N³-fenylo-benzamidrazon (IIIa), N¹-butylotiokarbamylo-N³-fenylo-benzamidrazon (IIIb), N¹-etylotiokarbamylo-N³-p-nitro-fenylo-benzamidrazon (IIIc), N¹-butylotiokarbamylo-N³-p-nitro-fenylo-benzamidrazon (III d), N¹-etylotiokarbamylo-N³-fenylo-pikolinamidrazon (IIIe), N¹-butylotiokarbamylo-N³-fenylo-pikolinamidrazon (III f), N¹-etylotiokarbamylo-N³- δ -pirydylo-pikolinamidrazon (IIIg), oraz N¹-butylotiokarbamylo-N³- δ -pirydylo-pikolinamidrazon (IIIh).

Ogrzewając związki (IIIb, d-f) w etanolu, a (IIIa, c) w metanolu do wrzenia otrzymywaliśmy związki cykliczne pochodne układu 1,2,4-triazolu. Cyklizacja (IIIa, c) dała 3-fenylo-4-etylo-1,2,4-triazolol-5 (IVa). Związki (IIIb, d) cyklizując dały 3-fenylo-4-butylo-1,2,4-triazolol-5 (IVb). W wyniku cyklizacji (IIIe, g) otrzymaliśmy 3- δ -pirydylo-4-etylo-1,2,4-triazolol-5 (IVc). Cyklizacja związków (III f, h) dała 3- δ -pirydylo-4-butylo-1,2,4-triazolol-5 (IVd).

Związki otrzymane w części eksperymentalnej (ich temperatury topnienia, anal. widm NMR, wydajności, reakcje charakterystyczne oraz dane analityczne) podaliśmy w tabeli.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Widma NMR wykonaliśmy w spektrofotometrze Varian A-60 z zastosowaniem wewnętrznego wzorca TMS oraz DMSO jako rozpuszczalnika.

Otrzymywanie związków o budowie liniowej (IIIa-h)

Przepis ogólny: Stechiometryczne dobrze wymieszane ilości amidrazonów (Ia-d) i izotiocyjanianów (IIa,b) zawieszaliśmy w bezwod-

Tabela

Lp.	Nr	Wzór sumaryczny	Temp. top. °C	Wyd. w %	A n a l i z y			U w a g i
					Obliczono			
					%C	%H	%N	
1	IIIa	$C_{16}H_{18}N_4S$ 298,16	93	92,2	64,44 64,65	6,03 6,28	18,78 18,38	krystalizowano woda+metanol
2	IIIb	$C_{16}H_{22}N_4S$ 326,18	143-144	89,5	67,41 66,93	6,77 6,98	17,16 17,17	krystalizowano woda+metanol
3	IIIc	$C_{16}H_{17}N_5O_2S$ 343,16	167-168	88,2	55,66 55,66	4,94 5,29	20,39 20,33	krystalizowano-woda 3 pasma absorpcji dla trzech pro- tonów trzech grup NH w zakresie 9,32 ppm
4	III d	$C_{18}H_{21}N_5O_2S$ 371,18	166-167	92,5	58,24 57,82	6,65 5,63	13,86 18,74	krystalizowano metanol+woda
5	IIIe	$C_{15}H_{17}N_5S$ 299,15	166	90,0	60,25 60,83	5,67 5,71	23,39 23,46	krystalizowano z metanolu 3 pasma absorpcji dla trzech protonów trzech grup NH w zakresie 9,32 ppm
6	III f	$C_{17}H_{21}N_5S$ 327,17	122	89,2	62,40 62,54	6,42 6,46	21,39 21,82	krystalizowano z metanolu

7	IIIg	C ₁₄ H ₁₆ N ₆ S 300,14	157	85,2	56,02 56,40	5,33 5,44	27,98 27,53	krystalizowano z metanolu
8	IIIh	C ₁₆ H ₂₀ N ₆ S 328,16	134	88,2	57,96 58,71	6,09 6,33	25,75 25,34	krystalizowano z metanolu
9	IVa	C ₁₀ H ₁₂ N ₃ S 206,10	136	65,3	58,70 58,76	5,82 5,71	20,37 20,68	krystalizowano z wody
10	IVb	C ₁₂ H ₁₅ N ₃ S 233,12	129-130	57,3	61,81 62,00	6,04 5,86	18,01 18,36	krystalizowano; metanol+woda, pochodna z 2,4-dwinitrochlorobenzenem t.t. 175 °C %N=17,82 (17,50) ^x
11	IVc	C ₉ H ₁₀ N ₄ S 206,09	197-198	69,5	52,39 52,45	4,85 4,91	27,17 26,73	kryst. z metanolu, pochodna z 2,4-dwinitrochlorobenzenem t.t. 164 °C %N=22,36 (22,57) ^x
12	IVd	C ₁₁ H ₁₄ N ₄ S 234,72	129-130	65,5	56,97 56,94	5,96 6,06	23,89 23,62	krystalizowano z metanolu pochodna z 2,4-dwinitrochlorobenzenem t.t. 145-146 °C %N=20,99 (20,99) ^x

^x W nawiasach podano obliczoną procentową zawartość pierwiastka.

nym eterze i pozostawialiśmy na 12 h w temperaturze pokojowej. Po tym czasie powstały osad odsączaliśmy i przemywaliśmy bezwodnym eterem. Otrzymane związki krystalizowaliśmy z metanolu lub mieszaniny metanolu z wodą.

Otrzymywanie związków scyklizowanych (IVa-d)

Przepis ogólny: 0,01M (IIIb, d-h) ogrzewaliśmy przez 8 h do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w 15 ml abs. etanolu. Po oziębieniu wypadły osad odsączyliśmy. Związek (IIIa,c) cyklizowano w abs. metanolu. Otrzymane związki krystalizowaliśmy z wody lub mieszaniny wody z metanolem.

PIŚMIENNICTWO

1. Bany T., Modzelewska B., Maliszewska A.: Ann. Uniw. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, 29/30, 147-169 (1974/1975).
2. Bany T., Modzelewska B., Maliszewska A.: Ann. Uniw. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, 29/30, 153-161 (1975/1976).
3. Spassow A., Golowiński E., Demirov G.: Chem. Ber, 98, 932 (1965).
4. Spassow A., Golowiński E.: *Ж. О. Х* 32, 3394 (1964).
5. Spassow A., Golowiński E.: Chem. Ber, 99, 3734 (1966).
6. Maurice L.: Org. Synth, 21, 81 (1941).

SUMMARY

The following paper presents the results of an investigation of the addition reaction and cyclisation of N^3 -substituted amidrazones (Ia-d) with isothiocyanic acid esters: ethyl isothiocyanate (IIa), buthyl isothiocyanate (IIb). The addition reaction of N^3 -substituted amidrazo-

nes (Ia-d) with aliphatic isothiocyanates (IIa,b) was carried out in anhydrous ether in room temp. The following compounds were obtained: N¹-ethylthiocarbamyl-N³-phenylbenzamidrazone (IIIa), N¹-butylthiocarbamyl-N³-phenylbenzamidrazone (IIIb), N¹-ethylthiocarbamyl-N³-p-nitrophenylbenzamidrazone (IIIc), N¹-butylthiocarbamyl-N³-p-nitrophenylbenzamidrazone (III d), N¹-ethylthiocarbamyl-N³-phenylpikolinamidrazone (IIIe), N¹-butylthiocarbamyl-N³-phenylpikolinamidrazone (III f), N¹-ethylthiocarbamyl-N³-pyridilpikolinamidrazone (IIIg), N¹-butylthiocarbamyl-N³- δ -pyridilpikolinamidrazone (IIIh).

The cyclisation reaction of compounds (IIIa-h) was carried out in boiling alcohol. The following products were obtained: 3-phenyl-4-ethyl-1,2,4-triazolothiol-5 (IVa), 3-phenyl-4-butyl-1,2,4-triazolothiol-5 (IVb), 3- δ -pyridil-4-ethyl-1,2,4-triazolothiol-5 (IVc), 3- δ -pyridil-4-butyl-1,2,4-triazolothiol-5 (IVd).

РЕЗЮМЕ

В данной работе представлено реакцию присоединения и циклизации N³-замещенных амидразонов с алифатическими изороданами. Реакцию присоединения амидразонов (Ia-d) с изороданами (IIa-b) проведено в безводном эфире комнатной температуры. Получено: N¹-этилотиюкарбамил- N³-фенилобензамидразон (IIIa), N¹-бутилотиюкарбамил- N³-фенилобензамидразон (IIIb), N¹-этилотиюкарбамил- N³-р-нитрофенилобензамидразон (IIIc), N¹-бутилотиюкарбамил- N³-р-нитрофенилобензамидразон (III d), N¹-этилотиюкарбамил- N³-фенилопиколинамидразон (IIIe), N¹-бутилотиюкарбамил- N³-фенилопиколинамидразон (III f), N¹-этилотиюкарбамил- δ -пиридилопиколинамидразон (IIIg), а также N¹-бутилотиюкарбамил- N³- δ -пиридилопиколинамидразон (IIIh).

Реакция циклизации соединений (IIIa-h) была проведена в кипящем этаноле или метаноле и получено: 3-фенило-4-этило-1,2,4-триазолотиол-5 (IVa), 3-фенило-4-бутило-1,2,4-триазолотиол-5 (IVb); 3- δ -пиридило-4-этило-1,2,4-триазолотиол-5 (IVc); 3- δ -пиридило-4-бутило-1,2,4-триазолотиол-5 (IVd).

ANNALES UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA

Nakład 550 egz. + 25 nadb. Ark. druk. 11,25, ark. wyd. 9. Papier offset. III kl., 80 g, B1.
Przyjęto do powielenia we wrześniu 1984 r., powielono w listopadzie 1984 r. Cena zł 135,-

Łączono w Oficynie Drukarskiej UMCS w Lublinie, zam. nr 504/84, L-3

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN—POLONIA

VOL. XXXVI

SECTIO AA

1981

8. W. Rudziński, L. Łajtar: The Effect of the Topography of Surphaces on Adsorption of Gases at Supercritical Temperatures on Heterogeneous Solid Surfaces.
Wpływ topografii powierzchni heterogenicznej na adsorpcję gazów w temperaturach superkrytycznych.
9. W. Rudziński, J. Bażyńska: Effects of Surface Topography in Physical Adsorption of Gases on Heterogeneous Solid Surfaces.
Wpływ topografii powierzchni na fizyczną adsorpcję gazów na heterogenicznych powierzchniach ciał stałych.
10. E. Soczewiński: Evolution of Investigations on Quantitative Retention-Phase Composition Relationships in Liquid Chromatography Carried out at the Department of Inorganic and Analytical Chemistry of the Lublin Medical Academy.
Ewolucja badań ilościowych zależności retencji od składu faz w chromatografii cieczowej, prowadzonych w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Akademii Medycznej w Lublinie.
11. J. Barcicki, A. Machocki: Gasification of Low-temperature Char with Steam in the Presence of Sodium Carbonate.
Zgazowywanie koksiku za pomocą pary wodnej w obecności węgla sodowego.
12. J. Barcicki, W. Grzegorzczuk, T. Borowiecki, A. Denis, D. Nazimek, A. Machocki: The Effect of Small Copper Contents on the Activity of Ni/ γ -Al₂O₃ Catalysts in Methanation of CO₂.
Wpływ małych domieszek miedzi na aktywność katalizatorów Ni/ γ -Al₂O₃ w reakcji metanizacji CO₂.
13. J. Barcicki, D. Nazimek, W. Grzegorzczuk, T. Borowiecki, B. Krzywania: A Gradientless Reaction for Kinetic Studies of Catalytical Processes at High Temperatures.
Reaktor bezgradientowy do badań kinetyki procesów katalitycznych w wysokich temperaturach.

Biblioteka Uniwersytetu
MARIJ CURIE-SKŁODOWSKIEJ
w Lublinie

4051 | 37

CZASOPISMA

1982

Adresse:

UNIWERSYTET MARIJ CURIE-SKŁODOWSKIEJ
BIURO WYDAWNICTW

Plac Marii

Curie-Skłodowskiej 5

20-031 LUBLIN

POLOGNE

Cena zł 135,-