

Instytut Chemii Podstawowych AM w Lublinie
 Zakład Chemii Organicznej
 Kierownik: doc. dr Tadeusz Bany

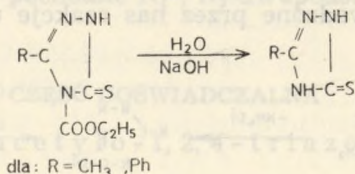
Tadeusz BANY, Maria DOBOSZ

**Badania w dziedzinie pochodnych 1,2,4-triazolotionu-5. IV. Acylowanie
 pochodnych 1,2,4-triazolotionu-5**

Исследования в области производных 1,2,4-триазолтиона-5. IV. Ацилирование
 производных 1,2,4-триазолтиона-5

Studies on 1,2,4-Triazolethion-5 Derivatives. IV. The Acylation
 of 1,2,4-Triazolethion-5 Derivatives

W poprzednich pracach podaliśmy, że hydroliza alkaliczna pochodnych jednopodstawionych 4-karboetoksy-1,2,4-triazolotionu-5 [1] prowadziła do powstania produktów występujących w formie tionowej według reakcji:



Produkty tej hydrolizy poddaliśmy działaniu chloromrówczanu etylu, bromku allilu, bromoocetanu etylu i α -fenylobromoocetanu etylu, otrzymując odpowiednie pochodne podstawione przy azocie N₁ lub przy azocie N₃ [2].

Badając dalsze własności tych związków, w obecnej pracy 3-metylo-1,2,4-triazolotion-5 i 3-fenilo-1,2,4-triazolotion-5 poddaliśmy reakcji acylowania w celu sprawdzenia, czy nastąpi wprowadzenie jednej, czy też dwóch grup acylowych do układu 1,2,4-triazolotionu-5. Acylowanie przeprowadziliśmy za pomocą bezwodnika kwasu octowego, chlorku benzoilu i benzenosulfochlorku, stosując dwukrotne ich nadmiary w stosunku do użytej pochodnej 1,2,4-triazolotionu-5.

Reakcja z bezwodnikiem kwasu octowego i chlorkiem benzoilu prowadziła do otrzymania pochodnych N₃-acylowych 1,2,4-triazolotiolu-5. Budowę tych związków udowodniliśmy, otrzymując je na innej drodze, a mianowicie w oparciu o ogólną metodę syntezy pochodnych 1,2,4-triazo-

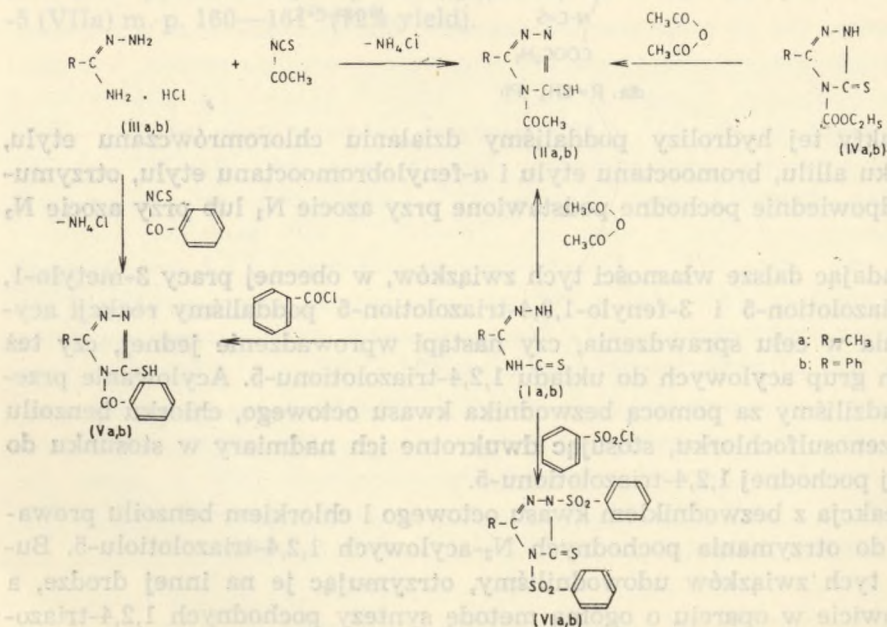
lotionu-5 [3] w reakcji chlorowodoroków amidrazonów z izotiocyanianem acetylowym i benzoilowym.

Pochodne N₃-acetylowe 1,2,4-triazolotiolu-5 otrzymaliśmy również w reakcji pochodnych 4-karboetoksy-1,2,4-triazolotionu-5 z bezwodnikiem kwasu octowego, gdzie grupa karboetoksylova została wymieniona na grupę acetylową.

Otrzymane pochodne acetylowe i benzoilowe 1,2,4-triazolotiolu-5 występowały w formie tiolowej, dawały więc połączenia S-2,4-dwunitrofenylowe. Obecność grupy tiolowej w tych związkach potwierdziły również widma w podczerwieni, w których stwierdzono charakterystyczne pasmo absorpcji dla ugrupowania $\begin{matrix} \text{N} & + & - \\ \diagup & & \diagdown \\ \text{N} & & \text{C-S} \end{matrix}$ przy 1550—1580 cm⁻¹, brak natomiast pasma absorpcji dla grupy C=S i -NH, które byłyby charakterystyczne dla formy tionowej.

W innym kierunku przebiegała reakcja z benzenosulfochlorkiem. W tym wypadku bez względu na ilość użytych substratów otrzymaliśmy pochodne dwupodstawione o budowie tionowej, co świadczyło o tym, że reakcje zachodziły przy atomach azotu N₁ i N₃ układu triazolowego. Strukturę tionową produktów reakcji stwierdziliśmy na podstawie analizy widmowej w podczerwieni. Związki te dawały charakterystyczne pasma absorpcji 1320 cm⁻¹ i 1530 cm⁻¹ dla grupy C=S oraz 1151 cm⁻¹ i 1410—1420 cm⁻¹ dla grupy SO₂.

Wszystkie przeprowadzone przez nas reakcje umieszczone zostały na schemacie.



Produkty wyjściowe w niniejszej pracy (Ia, b) otrzymaliśmy przez hydrolizę alkaliczną odpowiednich pochodnych jednopodstawionych 4-karboetoksy-1,2,4-triazolotionu-5 [1]. Te ostatnie związki otrzymaliśmy również metodą opisaną w piśmiennictwie [1] przez kondensację chlorowodoru acetamidrazonu [4] i chlorowodoru benzamidrazonu [5] z izotiocyanomrówczanem etylu [6].

Ogrzewając do wrzenia przez 3 godz. związki (Ia, b), (IVa, b) w nadmiarze bezwodnika kwasu octowego otrzymaliśmy z 76—82% wydajnością (IIa, b). Te same związki (IIa, b) otrzymaliśmy z 73—76% wydajnością przez kondensację chlorowodoru acetamidrazonu [4] i chlorowodoru benzamidrazonu [5] z izotiocyanianem acetylowym [7]. Związki te zmieszane nie wykazywały obniżenia temperatury topnienia. Związki (IIa, b) scharakteryzowaliśmy zwykłym sposobem jako połączenia S-2,4-dwunitrofenylowe.

Reakcja (Ia, b) z chlorkiem benzoilu przebiegała w temperaturze pokojowej z wydajnością 82—86% (Va, b). Kondensacja chlorowodoru acetamidrazonu i chlorowodoru benzamidrazonu z izotiocyanianem benzoilowym [8] prowadziła do otrzymania tych samych związków (Va, b). Związki te zmieszane nie wykazywały obniżenia temperatury topnienia. (Va, b) scharakteryzowaliśmy jako połączenia S-2,4-dwunitrofenylowe.

Reakcja (Ia, b) z benzenosulfochlorkiem zachodziła w temperaturze pokojowej i powstawały pochodne N₁-, N₃-dwupodstawione (VIa, b) z 87% wydajnością.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3 - m e t y l o - 4 - a c e t y l o - 1 , 2 , 4 - t r i a z o l o t i o l - 5 (IIa)

Metoda I:

1, 15 g (0,01 mola) (Ia) w 5 cm³ bezwodnika kwasu octowego ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 3 godz. Strącony po oziębieniu związek krystalizowano z ok. 30 ml etanolu. Otrzymano 1,3 g (82%) związku (IIa) o t. t. 297—298°.

Analiza:

Dla wzoru C₅H₇N₃OS (157,196)

obliczono: 38,21% C, 4,489% H, 26,74% N;

otrzymano: 38,75% C, 4,253% H, 27,29% N.

Pochodna S-2,4-dwunitrofenylowa t. t. 187—188°.

Analiza:

Dla wzoru C₁₁H₉N₅O₅S (323,288) obliczono: 21,67% N;

otrzymano: 21,76% N.

Metoda II:

Postępując jak w metodzie I, wzięto do reakcji 1,87 g (0,01 mola) (IVa)

oraz 5 cm³ bezwodnika kwasu octowego. Otrzymano 1,2 g (76%) związku (IIa) o t. t. 297—298°.

Metoda III:

1,095 g (0,01 mola) chlorowodorku acetamidrazonu (IIIa) i 0,85 g (0,01 mola) izotiocyjanianu acetylowego dokładnie wymieszano i w kolbce z małą chłodniczką powietrzną jako zwrotną ogrzewano przez 12 godz. w temp. 100—110°. Przetwór reakcji ekstrahowano gorącym, bezwodnym etanolem. Odsączono z gorącego roztworu powstały w reakcji chlorek amonu. Strącony po oziębieniu związek krystalizowano z etanolu. Otrzymano 1,2 g (76%) związku (IIa) o t. t. 297—298°.

Analiza:

Dla wzoru C₅H₇N₃OS (157,196) obliczono: 26,74% N;
otrzymano: 26,62% N.

3-fenyl-4-acetylo-1,2,4-triazol-5 (IIb)

Metoda I:

Postępując jak w metodzie I, dla związku (IIa) wzięto do reakcji 1,77 g (0,01 mola) (IIb) oraz 5 cm³ bezwodnika kwasu octowego. Otrzymano 1,8 g (82%) związku (IIb) o t. t. 288—289°.

Analiza:

Dla wzoru C₁₀H₉N₃OS (219,262)
obliczono: 54,79% C, 4,138% H, 19,16% N;
otrzymano: 54,63% C, 3,944% H, 19,336% N.

Pochodna S-2, 4-dwunitrofenylowa t. t. 219—220°.

Analiza:

Dla wzoru C₁₆H₁₁N₅O₅S (385,354) obliczono: 18,18% N;
otrzymano: 17,67% N.

Metoda II:

Postępując jak w metodzie II, dla związku (IIa) wzięto do reakcji 2,49 g (0,01 mola) (IVb) oraz 5 cm³ bezwodnika kwasu octowego. Otrzymano 1,7 g (77%) związku (IIb) o t. t. 288—289°.

Metoda III:

Postępując jak w metodzie III, dla związku (IIa) wzięto do reakcji 1,71 g (0,01 mola) chlorowodorku benzamidrazonu (IIIb) oraz 0,85 g (0,01 mola) izotiocyjanianu acetylowego. Otrzymano 1,6 g (73%) związku (IIb) o t. t. 288—289°.

Analiza:

Dla wzoru C₁₀H₉N₃OS (219,262) obliczono: 19,16% N;
otrzymano: 19,33% N;

3-metylo-4-benzoilo-1,2,4-triazolotiol-5 (Va)

Metoda I:

Do 1,15 g (0,01 mola) (Ia) dodano 2,8 g (0,02 mola) chlorku benzoilu. Dobrze wymieszano. Pozostawiono w temperaturze pokojowej na 12 godz. Następnie odsączono produkt reakcji i przemyto wodą. Krystalizowano z etanolu. Otrzymano 1,8 g (82%) związku (Va) o t. t. 250—251°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{10}H_9N_3OS$ (219,256)

obliczono: 54,78% C, 4,138% H, 19,17% N;

otrzymano: 54,32% C, 4,444% H, 19,50% N.

Pochodna S-2, 4-dwunitrofenylowa t. t. 215—216°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{16}H_{11}N_5O_5S$ (385,354) obliczono: 18,18% N;

otrzymano: 18,03% N.

Metoda II:

1,095 g (0,01 mola) chlorowodoru acetamidrazonu (IIIa) i 1,62 g (0,01 mola) izotiocyjanianu benzoilowego dokładnie wymieszano i w kolbce z małą chłodniczką powietrzną jako zwrotną ogrzewano przez 12 godzin w temperaturze 100—110°. Ekstrahowano gorącym bezwodnym etanolem i odsączono powstały w reakcji chlorek amonu. Z roztworu alkoholowego otrzymano 1,6 g (73%) związku (Va) o t. t. 250—251°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{10}H_9N_3OS$ (219,256) obliczono: 19,17% N;

otrzymano: 19,43% N;

3-fenyl-4-benzoilo-1,2,4-triazolotiol-5 (Vb)

Metoda I:

Postępując jak w metodzie I dla związku (Va) wzięto do reakcji 1,77 g (0,01 mola) (Ib) i 2,8 g (0,02 mola) chlorku benzoilu. Otrzymano 2,5 g (88%) związku (Vb) o t. t. 237—238°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{15}H_{11}N_3OS$ (281,322)

obliczono: 64,04% C, 3,941% H, 14,94% N;

otrzymano: 64,77% C, 3,860% H, 14,96% N;

Pochodna S-2,4-dwunitrofenylowa t. t. 214—215°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{21}H_{13}N_5O_5S$ (447,420) obliczono: 15,68% N;

otrzymano: 15,914% N.

Metoda II:

Postępując jak w metodzie II dla związku (Va) wzięto do reakcji 1,71 g (0,01 mola) chlorowodoru benzamidrazonu (IIIb) i 1,62 g (0,01 mola) izo-

tiocyjanianu benzoilowego. Otrzymano 2,3 g (82%) związku (Vb) o t. t. 237—238°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{15}H_{11}N_3OS$ (281,322) obliczono: 14,94% N;
otrzymano: 15,08% N;

1,4-dwu-(benzenosulfonylo)-3-metylo-1,2,
4-triazolotion-5 (VIa)

Do 1,15 g (0,01 mola) (Ia) dodano 3,52 g (0,02 mola) benzenosulfochlorku. Dobrze wymieszano i pozostawiono w temperaturze pokojowej na 12 godzin. Przetwór reakcji krystalizowano z etanolu. Otrzymano 3,5 g (87%) związku (VIa) o t. t. 151—152°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{15}H_{13}N_3O_4S_3$ (395,476)
obliczono: 45,52% C; 3,310% H; 10,62% N;
otrzymano: 45,49% C, 3,46% H, 10,62% N.

1,4-dwu-(benzenosulfonylo)-3-fenylo-1,2,
4-triazolotion-5 (VIb)

Postępując jak w syntezie związku (VIa) wzięto do reakcji 1,77 g (0,01 mola) (Ib) i 3,52 g (0,02 mola) benzenosulfochlorku. Otrzymano 3,9 g (87%) związku (VIb) o t. t. 197—198°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{20}H_{15}N_3O_4S_3$ (457,542)
obliczono: 52,51% C, 3,28% H, 9,19% N;
otrzymano: 53,17% C, 3,128% H, 9,592% N.

PIŚMIENNICTWO

1. Bany T., Dobosz M.: *Roczniki Chem.* **46**, 1121 (1972).
2. Bany T., Dobosz M.: *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA*, **28**, 95 (1973).
3. Bany T.: *Roczniki Chem.* **42**, 247 (1968).
4. Oberhammer W.: *Monatsh.* **63**, 285 (1933).
5. Kauffmann T., Spaude S., Wolf D.: *Ber.* **97**, 3436 (1964).
6. Dixon A. E., Taylor J.: *J. Chem. Soc.* **93**, 684 (1908).
7. Dixon A. E., Taylor J.: *J. Chem. Soc.* **93**, 696 (1908).
8. Douglas J. B., Dains F. B.: *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 719 (1934).

РЕЗЮМЕ

Проведены реакции 3-метил-1,2,4-триазолтиона-5 (Ia) и 3-фенил-1,2,4-триазолтиона-5 (Ib) с уксусным ангидридом, хлористым бензоилом и бензолсульфохлоридом.

При нагреве (Ia, b) до кипения в избытке уксусного ангидрида получены: 3-метил-4-ацетил-1,2,4-триазолтион-5 (IIa) с темп. пл. 297—298°, с 82% выходом, S-2, 4-динитрофениловая производная с темп. пл. 187—188°; 3-фенил-4-ацетил-1,2,4-триазолтион-5 (IIb) с темп. пл. 288—289°, с 82% выходом, S-2, 4-динитрофениловая производная с темп. пл. 219—220°. Эти же самые соединения были получены путем нагревания с уксусным ангидридом 3-метил-4-карбэтокси-1,2,4-триазолтиона-5 (IVa) и 3-фенил-4-карбэтокси-1,2,4-триазолтиона-5 (IVb). Строение этих соединений было определено путем проведения реакции солянокислой соли ацетамидразона (IIIa) и солянокислой соли бензамидразона (IIIb) с изотиоцианом ацетила.

Реакция (Ia, b) с хлористым бензоилом протекала при комнатной температуре со следующими результатами: 3-метил-4-бензоил-1,2,4-триазолтион-5 (Va) с темп. пл. 250—251°, с 82% выходом, S-2, 4-динитрофениловая производная с темп. пл. 215—216°; 3-фенил-4-бензоил-1,2,4-триазолтион-5 (Vb) с темп. пл. 237—238°, с 88% выходом, S-2,4-динитрофениловая производная с темп. пл. 214—215°. Эти же самые соединения были получены при реакции солянокислой соли ацетамидразона (IIIa) и солянокислой соли бензамидразона (IIIb) с изотиоцианом бензоила.

Реакция (Ia, b) с бензолсульфохлоридом протекала при комнатной температуре со следующими результатами: 1,4-ди-(бензолсульфонил)-3-метил-1,2,4-триазолтион (VIa) с темп. пл. 151—152°, с 87% выходом; 1,4-ди-(бензолсульфонил)-3-фенил-1,2,4-триазолтион-5 (VIb) с темп. пл. 197—198°, с 87% выходом.

SUMMARY

In the presented paper the reactions between 3-methyl-1,2,4-triazolethion-5 (Ia) and 3-phenyl-1,2,4-triazolethion-5 (Ib) and acetic anhydride, benzoyl chloride and benzenosulfonyl chloride was carried out.

(Ia, b) refluxed with an excess of acetic anhydride give: 3-methyl-4-acetyl-1,2,4-triazolethiol-5 (IIa) m. p. 297—298°, (82% yield), S-2,4-dinitrophenyl derivate m. p. 187—188°; 3-phenyl-4-acetyl-1,2,4-triazolethiol-5 (IIb) m. p. 288—289° (82% yield), S-2,4-dinitrophenyl derivate m. p. 219—220°. Such compounds are obtained by the heating 3-methyl-4-

carbethoxy-1,2,4-triazolethion-5 (IVa) and 3-phenyl-4-carbethoxy-1,2,4-triazolethion-5 (IVb) with acetic anhydride. The structures of these compounds were established by the reaction of acetamidrazone hydrochloride (IIIa) and benzamidrazone hydrochloride (IIIb) with acetyl isothiocyanate.

The reaction of (Ia, b) with benzoyl chloride was carried out at room temperature and give: 3-methyl-4-benzoyl-1,2,4-triazolethiol-5 (Va) m. p. 250—251° (82% yield), S-2,4-dinitrophenyl derivate m. p. 215—216°; 3-phenyl-4-benzoyl-1,2,4-triazolethiol-5 (Vb) m. p. 237—238° (88% yield), S-2,4-dinitrophenyl derivate m. p. 214—215°. Such compounds were obtained in the reaction of acetamidrazone hydrochloride (IIIa) and benzamidrazone hydrochloride (IIIb) with benzoyl izothiocyanate.

The reaction of (Ia, b) with benzenesulfonyl chloride was carried out at room temperature and give: 1,4-di(benzenesulfonyl)-3-methyl-1,2,4-triazolethion-5 (VIa) m. p. 151—152° (87% yield); 1,4-di-(benzenesulfonyl)-3-phenyl-1,2,4-triazolethion-5 (VIb) m. p. 197—198° (87% yield).