

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

Tadeusz BANY, Maria DOBOSZ

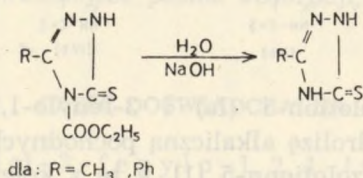
Badania w dziedzinie pochodnych 1,2,4-triazolotionu-5.

V. Cyjanoetylowanie pochodnych 1,2,4-triazolotionu-5

Исследования в области производных 1,2,4-триазолтиона-5. V Цианоэтилирование производных 1,2,4-триазолтиона-5

Studies on 1,2,4-Triazolethion-5 Derivatives. V. Cyanoethylation of 1,2,4-Triazolethion-5 Derivatives

W poprzednich pracach podawaliśmy, że hydroliza alkaliczna pochodnych jednopodstawionych 4-karboetoksy-1,2,4-triazolotionu-5 [1] przebiegała według reakcji:



Związki te występowały w formie tionowej.

Z teoretycznego punktu widzenia pewne reakcje podstawienia mogą przebiegać przy azocie N₁, przy azocie N₃ lub też biorąc pod uwagę możliwość istnienia tautomerii tiono-tiolowej w tego typu związkach mogą powstawać S-pochodne.

Badając własności chemiczne tych związków, stwierdziliśmy, że przy azocie N₁ zachodziły reakcje z bromkiem allilu, bromooctanem etylu i α-fenylobromooctanem etylu [2], a przy azocie N₃ zachodziły reakcje z chloromrówczanem etylu [2], z bezwodnikiem kwasu octowego i chlorkiem benzoilu [3]. Pochodne N₁-, N₃-dwupodstawione otrzymaliśmy jedynie w wypadku użycia do reakcji benzenosulfochlorku [3].

Celem niniejszej pracy było zbadanie na tych samych związkach przebiegu reakcji cyjanoetylowania. Stwierdziliśmy, że przebieg cyjanoetylowania nie zależał od ilości użytych substratów, lecz od dobranych warunków reakcji. Cyjanoetylowanie przeprowadziliśmy akrylonitrylem z

(IVb) i (Vb) scharakteryzowaliśmy jako połączenia z kwasem pikrynowym.

Udowodnienie przebiegu reakcji cyjanoetylowania przy azocie N₁ dokonaliśmy przeprowadzając syntezę kwasu (IIIb) na innej drodze. W tym celu przeprowadziliśmy cyjanoetylowanie 3-fenyl-4-karboetoksy-1,2,4-triazolotionu-5 (VIb), otrzymując odpowiedni nitryl (VIIb), który poddany hydrolizie za pomocą 10% roztworu NaOH dawał związek (IIIb). Związki te otrzymane na dwóch drogach zmieszane nie wykazywały obniżenia temperatury topnienia.

Inaczej przebiegało cyjanoetylowanie (Ia, b) przeprowadzone akrylonitrylem w obecności wodorotlenku potasu. W tym wypadku otrzymaliśmy pochodne N₁-, N₃-dwupodstawione (VIIIa, b). Podstawienie przy azocie N₁ i N₃ stwierdziliśmy na podstawie analizy widmowej w podczerwieni, gdzie obecne było pasmo absorpcji dla grupy C=S 1320—1350 i 1540 cm⁻¹, brak natomiast pasma absorpcji dla ugrupowania tioeterowego. Na tej podstawie ustaliliśmy budowę tionową otrzymanych związków.

Związki (VIIIa, b) poddaliśmy hydrolizie za pomocą stężonego kwasu solnego, otrzymując kwasy (IXa, b), które scharakteryzowaliśmy przeprowadzając je w estry etylowe (Xa, b).

Dane eksperymentalne, takie jak: wydajności, temperatury topnienia, analizy elementarne, ważniejsze pasma absorpcji, umieszczone zostały w tabeli.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

- 1 - (β - cyjanoetylo) - 3 - fenyl - 1, 2, 4 - triazolotion - 5 (IIb)
1 - (β - cyjanoetylo) - 3 - fenyl - 4 - karboetoksy - 1, 2,
4 - triazolotion - 5 (VIIb)

Przepis ogólny

0,23 g (0,01 gatomu) sodu dodano do 5 cm³ bezwodnego etanolu umieszczonego w kolbce trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszało rtęciowe. Mieszano do całkowitego rozpuszczenia sodu. Dodano jeszcze 15 cm³ bezwodnego etanolu i podczas mieszania wsypano 0,01 mola (Ib) i (VIb). Następnie powoli wkroplono 1,05 g (0,02 mola) akrylonitrylu w 10 cm³ bezwodnego dioksanu. Podczas mieszania zawartość kolbki ogrzewano do wrzenia przez 4 godz. Rozpuszczalniki oddestylowano całkowicie pod próżnią (pompa wodna). Oleistą pozostałość, która po dwóch dobach zakrzepła, krystalizowano z etanolu.

		Pikrynian t.t. 204—205° %N = 17,46 (17,07) *					
Vb	Ph —CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	H	80	117—118	56,02	4,977	15,96 55,35 4,493 15,72
VIIb	Ph —CH ₂ CH ₂ CN	—COOC ₂ H ₅	79	205—206	55,56	4,663	18,61 55,47 4,815 18,51
VIIIa	CH ₃ —CH ₂ CH ₂ CN	—CH ₂ CH ₂ CN	85	124—125	48,85	5,011	31,63 49,36 4,942 30,99
VIIIb	Ph —CH ₂ CH ₂ CN	—CH ₂ CH ₂ CN	81	154—155	59,27	4,619	24,81 59,60 4,548 24,57
IXa	CH ₃ —CH ₂ CH ₂ COOH	—CH ₂ CH ₂ COOH	81	171—172	41,69	5,054	16,21 41,70 5,077 16,40
IXb	Ph —CH ₂ CH ₂ COOH	—CH ₂ CH ₂ COOH	87	175—176	52,33	4,706	13,08 52,01 4,784 12,82
Xa	CH ₃ —CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	—CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	82	234—235	49,51	6,712	13,33 49,15 6,510 12,92
Xb	Ph —CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	—CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	82	204—205	57,27	6,143	11,14 56,85 6,011 10,88

* W nawiasach podano obliczoną procentową zawartość pierwiastków.

1,4-dwu-(β -cyjanoetylo)-3-metylo-1,2,
4-triazolotion-5 (VIIIa) 1,4-dwu-(β -cyjanoetylo)-
-3-fenylo-1,2,4-triazolotion-5 (VIIIb)

Przepis ogólny

0,01 mola (Ia, b) dobrze roztarto z 0,2 g stałego wodorotlenku potasu i dodano 1,05 g (0,02 mola) akrylonitrylu. Pozostawiono na 12 godz. w temperaturze pokojowej. Przetwórkę reakcji przemycło wodą. Po wysuszeniu otrzymane związki (VIIIa, b) krystalizowano z etanolu.

1-(β -karboksyetylo)-3-fenylo-1,2,4-triazolotion-5
(IIIb) 1,4-dwu-(β -karboksyetylo)-3-metylo-1,2,
4-triazolotion-5 (IXa) 1,4-dwu-(β -karboksyetylo)-
-3-fenylo-1,2,4-triazolotion-5 (IXb)

Przepis ogólny

0,01 mola (IIb), (VIIIa, b) ogrzewano przez 2 godz. pod chłodnicą zwrotną w 15 cm³ stężonego kwasu solnego. Po oziębieniu dodano roztworu wodorotlenku sodowego do reakcji bardzo słabo kwaśnej. Wytrącony produkt (IIIb) i (IXb) krystalizowano z etanolu. W celu otrzymania (IXa) zobojętniony roztwór odparowano do sucha. Pozostałość ekstrahowano gorącym bezwodnym etanolem. Oddestylowano etanol pod próżnią (pompa wodna) do 1/3 objętości. Strącony po oziębieniu produkt (IXa) krystalizowano z etanolu.

1-(β -karboetoksyetylo)-3-fenylo-1,2,
4-triazolotion-5 (IVb) 1-(β -karbometoksyetylo)-
-3-fenylo-1,2,4-triazolotion-5 (Vb)
1,4-dwu(β -karboetoksyetylo)-3-metylo-1,2,
4-triazolotion-5 (Xa) 1,4-dwu-(β -karboetoksyetylo)-
-3-fenylo-1,2,4-triazolotion-5 (Xb)

Przepis ogólny

0,01 mola (IIIb), (IXa, b) rozpuszczono w 20 cm³ bezwodnego etanolu i dla (IIIb) w metanolu, dodano kilka kropel stężonego kwasu siarkowego i całość ogrzewano przez 3 godz. do wrzenia. Po tym czasie nadmiar rozpuszczalnika oddestylowano pod próżnią (pompa wodna). Pozostałość zobojętniono roztworem wodorotlenku sodowego. Strącony produkt (IVb), (Vb), (Xa, b) krystalizowano z rozcieńczonego etanolu (1 : 2).

1-(β -karboksyetylo)-3-fenyl-1,2,4-triazolotion-5 (IIIb) otrzymany po hydrolizie (VIIb)

3,02 g (0,01 mola) (VIIb) w 20 cm³ 20% roztworu wodorotlenku sodowego ogrzewano do wrzenia przez 4 godz. Po oziębieniu dodano rozcieńczonego kwasu solnego do reakcji słabo kwaśnej. Strącił się związek (IIIb), który po krystalizacji z etanolu wykazywał t. t. 190—191°, wydajność 1,9 g (76%).

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., Dobosz M.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, 28, 103 (1973).
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, 696 (1908).

РЕЗЮМЕ

Проведены реакции цианоэтилирования 3-метил-1,2,4-триазолтиона-5 (Ia) и 3-фенил-1,2,4-триазолтиона-5 (Ib) акрилонитрилом с добавлением раствора этанола натрия или гидроокиси калия в качестве катализатора.

В реакции 3-фенил-1,2,4-триазолтиона-5 (Ib) с акрилонитрилом в присутствии раствора этанола натрия получены: 1-(β -цианоэтил)-3-фенил-триазолтион-5 (IIb) с темп. пл. 172—173°, с 87% выходом, пикрат с темп. пл. 195—196°. Гидролиз (IIb) концентрированной соляной кислотой дал: 1-(β -карбоксиил)-3-фенил-1,2,4-триазолтион-5 (IIIb) с темп. пл. 190—191°, с 83% выходом. Эта кислота была преобразована в этиловый эфир (IVb) с темп. пл. 91—92° и метиловый эфир (Vb) с темп. пл. 117—118°.

Замещение при азоте N₁ в реакции (Ib) с акрилонитрилом доказано цианоэтилированием 3-фенил-4-карбэтокси-1,2,4-триазолтиона-5 (VIb) в тех же самых условиях. В результате этого получен 1-(β -цианоэтил)-3-фенил-4-карбэтокси-1,2,4-триазолтион-5 (VIIb) с темп. пл. 205—206°, с 79% выходом. После щелочного гидролиза этого соединения был получен 1-(β -карбоксиил)-3-фенил-1,2,4-триазолтион-5 (IIIb) с темп. пл. 190—191°, с 76% выходом.

В реакции (Ia, b) с акрилонитрилом в присутствии гидроокиси калия получены соответствующие N₁-, N₃-дизамещенные производные: 1,4-ди-(β -цианоэтил)-3-метил-1,2,4-триазолтион-5 (VIIIa) с темп. пл. 124—125°,

с 85% выходом; 1,4-ди-(β -цианоэтил)-3-фенил-1,2,4-триазолтион-5 (VIIIb) с темп. пл. 154—155°, с 81% выходом. В результате гидролиза (VIIIa) при помощи концентрированной соляной кислоты получены: 1,4-ди-(β -карбоксиэтил)-3-метил-1,2,4-триазолтион-5 (IXa) с темп. пл. 171—172°, с 81% выходом и 1,4-ди-(β -карбоксиэтил)-3-фенил-1,2,4-триазолтион-5 (IXb) с темп. пл. 175—176°, с 87% выходом. Эти кислоты преобразованы в этиловые эфиры.

SUMMARY

In the presented paper the cyanoethylation of 3-methyl-1,2,4-triazolethion-5 (Ia) and 3-phenyl-1,2,4-triazolethion-5 (Ib) was studied. The reaction was carried out with acrylonitrile in the presence of sodium ethanolate or potassium hydroxide.

The reaction of 3-phenyl-1,2,4-triazolethion-5 (Ib) with acrylonitrile in the presence of sodium ethanolate gave 1-(β -cyanoethyl)-3-phenyl-1,2,4-triazolethion-5 (IIb) m. p. 172—173° (87% yield), picrate m. p. 195—196°. Acidic hydrolysis (IIb) with conc. HCl give: 1-(β -carboxyethyl)-3-phenyl-1,2,4-triazolethion-5 (IIIb) m. p. 190—191° (83% yield). This acid was characterized as the ethyl ester (IVb) m. p. 91—92° and methyl ester (Vb) m. p. 117—118°.

The position of substitution N_1 in the reaction of (Ib) with acrylonitrile was established by the cyanoethylation in the same manner as 3-phenyl-4-carbethoxy-1,2,4-triazolethion-5 (VIb). 1-(β -cyanoethyl)-3-phenyl-4-carbethoxy-1,2,4-triazolethion-5 (VIIb) m. p. 205—206° obtained from that reaction (79% yield) give after alkaline hydrolysis 1-(β -carboxyethyl)-3-phenyl-1,2,4-triazolethion-5 (IIIb) m. p. 190—191° (76% yield) was obtained.

(Ia, b) with acrylonitrile in the presence of potassium hydroxide give only N_1 -, N_3 -disubstituted derivatives: 1,4-di-(β -cyanoethyl)-3-methyl-1,2,4-triazolethion-5 (VIIIa) m. p. 124—125° (85% yield) and 1,4-di-(β -cyanoethyl)-3-phenyl-1,2,4-triazolethion-5 (VIIIb) m. p. 154—155° (81% yield).

After acidic hydrolysis (VIIIa, b) with conc. HCl we obtained: 1,4-di-(β -carboxyethyl)-3-methyl-1,2,4-triazolethion-5 (IXa) m. p. 171—172° (81% yield) characterized as the diethyl ester (Xa) m. p. 234—235° and 1,4-di-(β -carboxyethyl)-3-phenyl-1,2,4-triazolethion-5 (Xb) m. p. 175—176° (87% yield) characterized as the diethyl ester (Xb) m. p. 204—205°.