

Maria DOBOSZ

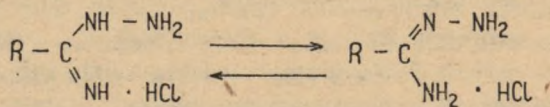
**I. Reakcja soli aminoguanidyny z dwusiarczkiem
węgla oraz izotiocyjanianami aromatycznymi i alifatycznymi**

I. Реакция солей аминогуанидина с сероуглеродом и ароматными
и алифатическими изородановыми эфирами

I. Reaction of Aminoguanidine Salts with Carbon Disulfide and Aromatic and
Aliphatic Isothiocyanates

Aminoguanidyna ze względu na swój nietrwały charakter stosowana jest w reakcjach chemicznych w postaci soli, najczęściej jako chlorowodorek, siarczan, węglan.

Budowę aminoguanidyny, np. w postaci chlorowodoru, można porównać do chlorowodoru amidrazonu o wzorze ogólnym:



gdzie $\text{R} = \text{NH}_2$

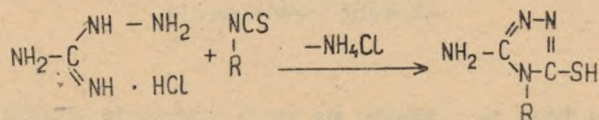
Stąd też związki te mają podobne własności chemiczne. Podobnie jak w amidrazonach, reakcje chemiczne zachodzą z grupą hydrazynową. Sole aminoguanidyny dają z kwasem mrówkowym [1, 2], s-triazyną [3] i trójformyloaminometanem [4] 3-amino-1,2,4-triazol. Z innymi kwasami sole aminoguanidyny dają odpowiednie 5-podstawione-3-amino-1,2,4-triazolu [5].

Z produktów liniowych należy wymienić zasady Schiffa [6] oraz powstałe w reakcji soli aminoguanidyny z izotiocyjanianami i izocyjanianami 4-podstawione-1-amidyno-tiosemikarbazydu i 4-podstawione-1-ami-

dyno-semikarbazydu, które izolowano w postaci krystalicznej jako p-toluenosulfoniany i charakteryzowano jako połączenia z kwasem pikrynowym [7].

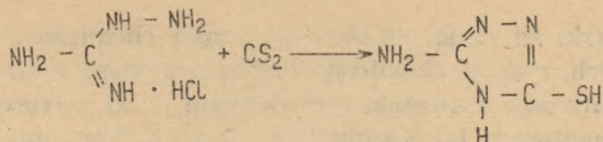
Opracowany został patent brytyjski, w którym autorzy otrzymali w reakcji chlorowodorku aminoguanidyny z izotiocyanianami 4-podstawione-1-amidyno-tiosemikarbazydu w postaci chlorowodorku [8] oraz w reakcji z dwusiarczkiem węgla siarczan kwasu 1-guanidynodwutio-karbaminowego [9]. Te produkty liniowe scharakteryzowano jako połączenia z kwasem pikrynowym. Cyklizując produkty liniowe w środowisku alkalicznym, autorzy otrzymali odpowiednio 4-podstawione-3-amino-5-merkpto-1,2,4-triazolu [10] oraz 3-amino-5-merkpto-1,2,4-triazol [11].

Ponieważ produkty liniowe, otrzymane w postaci soli przez wspomnianych autorów, miały charakter zasadowy, a środowisko to sprzyja cyklizacji pochodnych tiosemikarbazydu do układu 1,2,4-triazolu należało spodziewać się, że reakcja soli aminoguanidyny z izotiocyanianami, podobnie jak opisano z chlorowodorkami amidrazonów [12], prowadzić będzie do odpowiednich pochodnych 1,2,4-triazolu, według schematu:



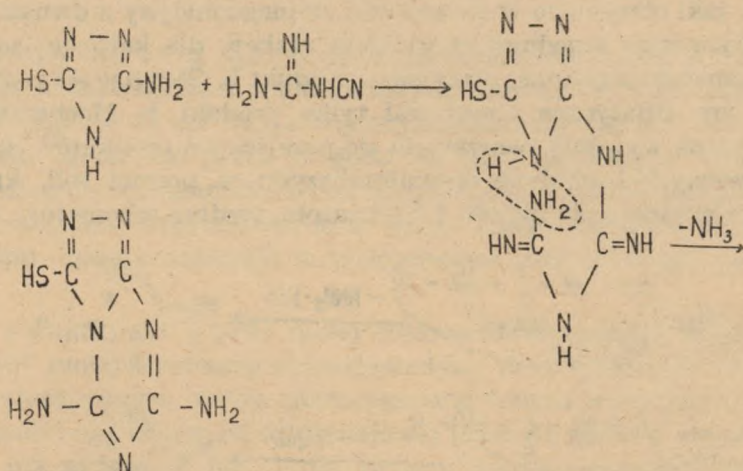
Celowe zatem było podjęcie próby opracowania warunków tych cyklizacji. Przeprowadzono reakcję aminoguanidyny w postaci chlorowodorku [13] i siarczanu [1] z dwusiarczkiem węgla oraz izotiocyanianami aromatycznymi [14, 15] i alifatycznymi [16] do 3-amino-5-merkpto-1,2,4-triazolu oraz 4-podstawionych-3-amino-5-merkpto-1,2,4-triazolu.

Reakcję soli aminoguanidyny z dwusiarczkiem węgla prowadzono ogrzewając substraty w N,N-dwumetyloacetamidzie lub N,N-dwumetyloformamidzie i otrzymano 3-amino-5-merkpto-1,2,4-triazol według schematu:



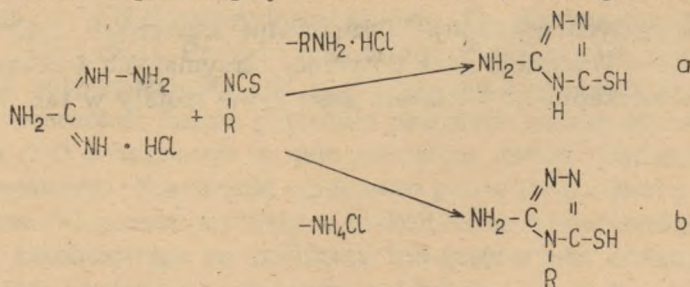
Związek ten scharakteryzowano przeprowadzając w 3-amino-5-benzylotio-1,2,4-triazol [17] oraz zasadę Schiffa. Przeprowadzono również odsiarkowanie w oparciu o metodę Hoggarttha [18] i otrzymano 3-amino-1,2,4-triazol, który był identyczny z otrzymanym metodą opisaną w literaturze [1, 2]. Położenie grupy aminowej sprzyjało przeprowadzeniu

reakcji 3-amino-5-merkpto-1,2,4-triazolu z dwucyjanodwuamidem, w wyniku której otrzymano 3-merkpto-5,7-dwuamino-s-triazolo-[4,3-a]-s-triazynę, według schematu:

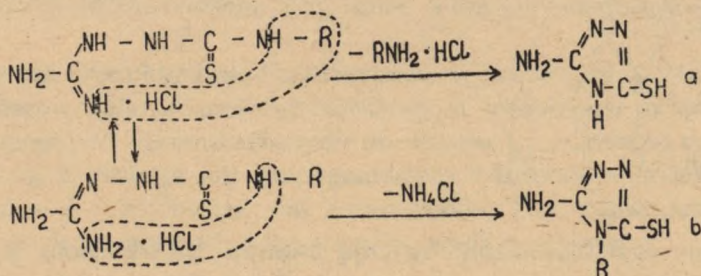


Podobnie przeprowadzono reakcję 3-amino-1,2,4-triazolu z dwucyjanodwuamidem i otrzymano odpowiednio 5,7-dwuamino-s-triazolo-[4,3-a]-s-triazynę. Budowę obydwu związków udowodniono przeprowadzając ich utlenienie nadmanganianem potasu w środowisku alkalicznym. Powstawał kwas cyjanurowy, który scharakteryzowano jako ester trójmetylowy. Budowę otrzymanych związków potwierdziła analiza widmowa w podczerwieni.

Reakcję soli aminoguanidyny z izotiocyanianami aromatycznymi i alifatycznymi prowadzono przez stapianie lub ogrzewanie w N,N-dwumetyloacetamidzie. Warunki reakcji dobrano eksperymentalnie. Do reakcji wzięto następujące izotiocyaniany aromatyczne: izotiocyanian fenylu, p-tolilu, o-, m-, p-metoksyfenylu, o-chlorofenylu, p-bromofenylu, p-jodofenylu, p-nitrofenylu, α -naftyłu, benzylu oraz izotiocyaniany alifatyczne: metylu, etylu, propylu, butylu, pentylu, cykloheksylu, izopropylu i allilu. Na podstawie przeprowadzonych prób stwierdzono, że reakcje w zależności od warunków przebiegały dwukierunkowo, według schematu:



Prowadząc reakcje z izotiocyanianami aromatycznymi w warunkach drastyczniejszych powstawał produkt a. Jedynie w wypadku użycia izotiocyanianu fenylu i benzylu nie otrzymano produktu a. Związek a był taki sam, jaki otrzymano w reakcji soli aminoguanidyny z dwusiarczkiem węgla. Dobierając łagodniejsze warunki reakcji, dla każdego izotiocyanianu aromatycznego inne, otrzymano produkt b. Stosując do reakcji izotiocyaniany alifatyczne powstawał tylko produkt b. Mechanizm tych reakcji można wyjaśnić tworzeniem się przejściowo produktów liniowych 4-podstawionych-1-amidyno-tiosemikarbazydu w postaci soli, które samorzutnie cyklizują do układu 1,2,4-triazolu, według schematu:



W przypadku powstawania produktu a wyodrębniono jako produkt uboczny sole odpowiednich amin, które porównano z wzorcami otrzymanymi z amin. Produkty b powstawały z wydzieleniem w reakcji chlorku amonu lub siarczanu amonu. Otrzymane 4-podstawione-3-amino-5-merkaptio-1,2,4-triazolu scharakteryzowano przeprowadzając je w 4-podstawione-3-amino-5-benzyltio-1,2,4-triazolu oraz niektóre zasady Schiffa. 3-Amino-4-fenyl-5-merkaptio-1,2,4-triazol (II) poddano reakcji odsiarkowania niklem Raneya, otrzymując 3-amino-4-fenyl-1,2,4-triazol (XXII), który scharakteryzowano jako pikrynian.

Budowę otrzymanych 4-podstawionych-3-amino-5-merkaptio-1,2,4-triazolu potwierdziła analiza widmowa w podczerwieni, wykazując charakterystyczne pasma absorpcji dla grupy: NH_2 (ok. 3400 cm^{-1}), tioureido-

wej $\text{N}^+ \text{C}^- \text{S}^-$ (1640 cm^{-1}) oraz grup funkcyjnych, w przypadku 5-ben-

zylotio pochodnych występuje ugrupowanie tioeterowe $\equiv \text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-$ (ok. 710 cm^{-1}). Wszystkie dane dotyczące otrzymanych 4-podstawionych-3-amino-5-merkaptio-1,2,4-triazolu zestawione zostały w tab. 1.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3-amino-5-merkapt-1,2,4-triazol (I)

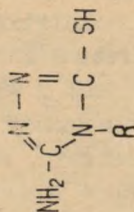
Metoda A. 1,1 g (0,01 mola) chlorowodorku aminoguanidyny lub 1,7 g (0,01 mola) siarczanu aminoguanidyny oraz 0,83 g (0,011 mola) dwusiarczku węgla w 10 cm³ N,N-dwumetyloacetamidu lub N,N-dwumetyloformamidu ogrzewano przez 12 godz. na łaźni olejowej w temp 130—140°. Następnie rozpuszczalnik oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość krystalizowano z wody. Dane dotyczące wydajności, temp. topn., pasma absorpcji w podczerwieni oraz pochodne podano w tab. 1.

Metoda B. 1,1 g (0,01 mola) chlorowodorku aminoguanidyny lub 1,7 g (0,01 mola) siarczanu aminoguanidyny oraz 0,01 mola izotiocyjanianu aromatycznego, oprócz izotiocyjanianu fenylu i benzylu, dokładnie wymieszano i ogrzewano na łaźni olejowej przez 12 godz. w temperaturze wyższej niż podano w tab. 1 dla syntezy 3-amino-4-arylo-5-merkapt-1,2,4-triazolu. Produkt reakcji po oziębieniu dokładnie przemyto eterem etylowym. W przypadku użycia izotiocyjanianu α -naftyłowego przemyto n-heksanem w celu usunięcia resztek nieprzereagowanego izotiocyjanianu. Pozostałość krystalizowano z wody. Otrzymano z wydajnością 81—90% związek (I) o t.t. 300—301°. Temperatura mieszaniny ze związkiem otrzymanym w metodzie A nie wykazywała depresji. Po odparowaniu roztworu wodnego wyodrębniono, na przykładzie izotiocyjanianu p-tolilu, α -naftyłu i p-metoksyfenylu, chlorowodorki p-toluidyny, α -naftyloaminy i p-anizydy.

4-podstawione-3-amino-5-merkapt-1,2,4-triazolu (II—XX)

Przepis ogólny. 0,01 mola chlorowodorku lub siarczanu aminoguanidyny i 0,01 mola izotiocyjanianu dokładnie wymieszano, ogrzewano w kolbce pod chłodnicą zwrotną na łaźni olejowej przez 12—15 godz. w stopie lub w N,N-dwumetyloacetamidzie dla otrzymania związków (III), (VIII), (XI) i (XX). Produkt reakcji otrzymany w stopie lub po oddestylowaniu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem przerabiano następująco: zawartość kolbki dokładnie przemyto eterem etylowym lub dla związku (XI) n-heksanem w celu usunięcia resztek nieprzereagowanego izotiocyjanianu. Pozostałość ogrzewano przez kilka minut z bezwodnym etanolem. Odsączono powstały w reakcji chlorek lub siarczan amonu. Z przesączu alkoholowego po oziębieniu lub częściowym oddestylowaniu rozpuszczalnika wydzielono właściwe produkty, które krystalizowano

Tabela 1



Nr związku	R	Temp. reakcji °C	T.t. °C	Wyd. %	Wzór suma- ryczny m. cząst.	Analiza			Charakterystyczne pasma absorpcji IR cm ⁻¹	Uwagi
						obliczono otrzymano				
						% C	% H	% N		
I	2	3	4	5	6		7		8	9
I	H	130—140	300—1	90	C ₂ H ₄ N ₄ S 116,15	20,68	3,471	48,24	3350 (NH ₂)	Tioeter S-benzylowy t.t. 111—2° %N=26,88 (27,17)* Zasada Schiffa t.t. 155—6° %N=26,77 (26,82)* Odsiarkowanie → zw. XXI, t.t. 150—1°
						21,14	3,266	48,76	1140 (C—NH—C)	
									1640	
II	C ₆ H ₅	180—190	267—8	84	C ₈ H ₆ N ₄ S 192,242	49,97	4,195	29,14	3300 (NH ₂)	Tioeter S-benzylowy t.t. 152—3° %N=19,96 (19,85)* Zasada Schiffa t.t. 247—8° %N=19,58 (19,99)* Odsiark. → zw. XXII, t.t. 219—20°
						49,83	3,880	29,52	3100 (CH aromat.)	
									1625	

III	p-CH ₃ C ₆ H ₄	80—90	286—7	90	C ₉ H ₁₀ N ₄ S 206,268	52,40 52,35	4,887 4,758	27,16 26,99	3340 (NH ₂) 3100 (CH aromat.) 830 (p-dwupodst. benzen)	Tioeter S-benzylowy t.t. 139—140° %N=18,87 (18,90)*
									$\left(\begin{smallmatrix} \text{N}^+ & \text{C}^- \\ & \text{S} \end{smallmatrix} \right)$	
									1640	
IV	o-OCH ₃ C ₆ H ₄	145—150	194—5	81	C ₉ H ₁₀ N ₄ OS 222,268	49,77 49,323	4,641 4,589	25,80 25,44	3380 (NH ₂) 2950 (CH ₃) 3100 (CH aromat.) 770 o-dwupodst. benzen)	Tioeter S-benzylowy t.t. 124—5° %N=17,53 (17,94)*
									1250 (C—O—C)	
									1645	
									$\left(\begin{smallmatrix} \text{N}^+ & \text{C}^- \\ & \text{S} \end{smallmatrix} \right)$	
V	m- -OCH ₃ C ₆ H ₄	145—150	246—7	90	C ₉ H ₁₀ N ₄ OS 222,268	49,77 49,70	4,641 4,551	25,80 26,26	3400 (NH ₂) 3100 (CH aromat.) 780 (m-dwupodst. benzen)	Tioeter S-benzylowy t.t. 118—9° %N=17,85 (17,94)*
									2960 (CH ₃) 1240 (C—O—C)	
									1640	
									$\left(\begin{smallmatrix} \text{N}^+ & \text{C}^- \\ & \text{S} \end{smallmatrix} \right)$	
VI	p-OCH ₃ C ₆ H ₄	145—150	255—6	86	C ₉ H ₁₀ N ₄ OS 222,268	49,77 50,12	4,641 4,998	25,80 25,56	3400 (NH ₂) 3100 (CH aromat.) 840 (p-dwupodst. benzen)	Tioeter S-benzylowy t.t. 129—130° %N=17,82 (17,94)*
									2950 (CH ₃) 1240 (C—O—C)	
									1630	
									$\left(\begin{smallmatrix} \text{N}^+ & \text{C}^- \\ & \text{S} \end{smallmatrix} \right)$	

XII	$C_6H_5CH_2$	150—160	205—6	82	$C_9H_{10}N_4S$ 206,268	52,40 51,96	4,887 4,857	27,17 26,94	3300 (NH ₂) 3040 (CH aromat.) 2970 (CH alif.)	Tioeter S-benzylowy t.t. 124—5° %N=19,03 (18,90)*
									$\left(\begin{smallmatrix} N^+ & C^- \\ & N \end{smallmatrix} \right)$	1630
XIII	CH_3	170—180	270—1	81	$C_3H_6N_4S$ 116,168	31,02 30,81	5,206 5,021	36,18 36,30	3350 (NH ₂) 2960, 1450 (CH ₃)	Tioeter S-benzylowy t.t. 88—9° %N=26,48 (26,02)*
									$\left(\begin{smallmatrix} N^+ & C^- \\ & N \end{smallmatrix} \right)$	1640
XIV	CH_2CH_2	150—160	191—2	78	$C_4H_8N_4S$ 144,202	33,31 33,59	5,592 5,556	38,85 38,86	3300 (NH ₂) 2960 (CH ₃) 1480 (CH ₂)	Tioeter S-benzylowy t.t. 90—1° %N=24,01 (23,91)* Zasada Schiffa t.t. 216—7° %N=23,94 (24,12)*
									$\left(\begin{smallmatrix} N^+ & C^- \\ & N \end{smallmatrix} \right)$	1640
XV	$CH_3CH_2CH_2$	150—160	154—5	88	$C_5H_{10}N_4S$ 158,228	37,95 37,61	6,371 6,237	35,41 35,03	3350 (NH ₂) 2950, 1380 (CH ₃) 725 (CH ₂) ₂	Tioeter S-benzylowy t.t. 94—5° %N=22,43 (22,56)*
									$\left(\begin{smallmatrix} N^+ & C^- \\ & N \end{smallmatrix} \right)$	1640
XVI	$CH_3(CH_2)_3$	160—170	152—3	88	$C_6H_{12}N_4S$ 172,254	41,84 41,81	7,022 7,564	32,53 31,99	3300 (NH ₂) 2970, 1390 (CH ₃) 745 (CH ₂) ₃	Tioeter S-benzylowy t.t. 91—2° %N=21,09 (21,36)*
									$\left(\begin{smallmatrix} N^+ & C^- \\ & N \end{smallmatrix} \right)$	1640
XVII	$CH_3(CH_2)_4$	145—150	189—90	83	$C_7H_{14}N_4S$ 186,280	45,13 44,82	7,576 7,576	30,08 30,08	3300 (NH ₂) 2990, 1370 (CH ₃) 730 (CH ₂) ₄	Tioeter S-benzylowy t.t. 119—120° %N=20,01 (20,27)*
									$\left(\begin{smallmatrix} N^+ & C^- \\ & N \end{smallmatrix} \right)$	1640

Ciąg dalszy tab. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
XVIII	cyklo-C ₆ H ₁₁	145—150	242—3	89	C ₈ H ₁₁ N ₄ S 198,290	48,46 48,88 7,021	28,26 3400 (NH ₂) 28,25 2928, 1480 (CH ₂) 740 (CH ₂) ₅	Tioeter S-benzylowy t.t. 126—7° %N=19,57 (19,43)*
							$\left(\begin{smallmatrix} N^+ & C-5 \\ N & \end{smallmatrix} \right)$	
							1630	
XIX	(CH ₂) ₂ CH	150—160	192—3	81	C ₈ H ₁₀ N ₄ S 158,228	37,95 37,54 6,371 6,506	35,41 3350 (NH ₂) 35,11 2970, 1380 (CH ₂)	Tioeter S-benzylowy t.t. 114—5° %N=23,05 (22,56)*
							$\left(\begin{smallmatrix} N^+ & C-5 \\ N & \end{smallmatrix} \right)$	
							1640	
XX	CH ₂ = =CH-CH ₂	140—150	135—6	53	C ₈ H ₈ N ₄ S 156,212	38,44 39,04 5,162 5,501	35,87 3400 (NH ₂) 36,30 1600 (C=C)	Tioeter S-benzylowy t.t. 87—8° %N=22,29 (22,75)*
							$\left(\begin{smallmatrix} N^+ & C-5 \\ N & \end{smallmatrix} \right)$	
							1640	

* W nawiasach podano obliczoną procentową zawartość azotu.

z etanolu, natomiast związki (XII—XX) z rozcieńczonego etanolu (1:1). Dane dotyczące temperatury reakcji, wydajności, t.t., analizy elementarnej, widm w podczerwieni oraz pochodne podano w tab. 1.

3-amino-1,2,4-triazol (XXI)

Do 1,16 g (0,01 mola) związku (I) dodano 6 g niklu Raneya (otrzymanego z 12 g stopu) w 30 cm³ bezwodnego etanolu i mieszając ogrzewano zawartość kolbki 4 godz. pod chłodnicą zwrotną. Po odsączeniu i przemyciu niklu etanolem z połączonych przesączów oddestylowano etanol pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszczono w 10 cm³ etanolu i gotowano z węglem. Po odsączeniu węgla do roztworu dodano 10 cm³ eteru etylowego i całość umieszczono na 2 doby w lodówce. Wydzieliło się 0,6 g (71%) związku (XXI) o t.t. 150—151°. Związek zmieszany z otrzymanym metodą opisaną w literaturze nie wykazywał depresji t.t. [1]. Pikrynian miał t.t. 214—215°.

Analiza:

Dla wzoru C₈H₇N₇O₇ (313,19) obliczono: 31,3% N;
otrzymano: 31,3% N.

3-amino-4-fenyl-1,2,4-triazol (XXII)

Postępując jak w metodzie otrzymywania związku (XXI) wzięto do reakcji 1,9 g (0,01 mola) związku (II). Pozostałość po oddestylowaniu etanolu krystalizowano z bardzo małej ilości etanolu. Otrzymano 1,4 g (87%) związku (XXII) o t.t. 219—220°.

Analiza:

Dla wzoru C₈H₈N₄ (160,178) obliczono: 34,98% N;
otrzymano: 34,72% N.

Pikrynian miał t.t. 223—224°.

Analiza:

Dla wzoru C₁₄H₁₁N₇O₇ (389,264) obliczono: 24,19% N;
otrzymano: 24,54% N.

3-merkapt-5,7-dwuamino-s-triazolo-[4,3-a]-s-triazyna (XXIII)

Metoda A. 1,16 g (0,01 mola) 3-amino-5-merkapt-1,2,4-triazolu (I) i 1,08 g (0,01 mola) dwucyjanodwuamidu dobrze wymieszano i ogrzewano w temp. 190—200° przez 3 godz. Następnie przemyto gorącą wodą. Pozostałość krystalizowano z N,N-dwumetyloformamidu. Otrzymano 1,5 g (80%) związku o t.t. powyżej 360°.

Analiza:

Dla wzoru $C_4H_5N_7S$ (183,202) obliczono: 26,22% C, 2,754% H, 53,52% N;
otrzymano: 26,75% C, 3,074% H, 53,63% N.

Widmo IR (cm^{-1}): 3400 (NH_2), 3040 (CH aromat.), 1640 (jon tiourei-dowy).

Metoda B. Do reakcji wzięto te same ilości produktów wyjściowych jak w metodzie A oraz 0,1 g stężonego kwasu solnego i 4 cm^3 wody. Ogrzewano do wrzenia przez 3 godz. W czasie ogrzewania wydzielał się osad. Po oziębieniu odsączono. Produkt krystalizowano z N,N-dwumetyloformamidu. Otrzymano 1,5 g (80%) związku (XXIII) o t.t. powyżej 360° .

Analiza:

Dla wzoru $C_4H_5N_7S$ (183,202) obliczono: 53,52% N;
otrzymano: 53,03% N.

Widmo IR było identyczne z otrzymanym ze związku powstałego w metodzie A.

5,7-dwuamino-s-triazolo-[4,3-a]-s-triazyna (XXIV)

Metoda A. Postępując jak dla związku (XXIII) w metodzie A wzięto do reakcji: 0,84 g (0,01 mola) 3-amino-1,2,4-triazolu i 1,08 g (0,01 mola) dwucyjanodwuamidu. Otrzymano 1,3 g (86%) związku (XXIV) o t.t. powyżej 360° . Związek krystalizowano z N,N-dwumetyloformamidu.

Analiza:

Dla wzoru $C_4H_5N_4$ (151,136) obliczono: 31,79% C, 3,335% H, 64,68% N;
otrzymano: 32,22% C, 3,072% H, 64,53% N.

Widmo IR (cm^{-1}): 3380 (NH_2), 3020 (CH aromat.).

Metoda B. Postępując jak dla związku (XXIII) w metodzie B, otrzymano 1,3 g (86%) związku (XXIV), który krystalizowano z N,N-dwumetyloformamidu.

Analiza:

Dla wzoru $C_4H_5N_4$ (151,136) obliczono: 64,88% N;
otrzymano: 64,55% N.

Widmo IR było identyczne z otrzymanym ze związku powstałego w metodzie A.

Utlenienie związku (XXIII) i (XXIV)

Do 1,83 g (0,01 mola) związku (XXIII) lub 1,51 g (0,01 mola) związku (XXIV) w 5 cm^3 wody dodano 0,5 g stężonego kwasu siarkowego i 0,5 cm^3 wody. Następnie dodano 0,3 g nadmanganianu potasu w 12 cm^3 wody. Ogrzewano do wrzenia przez 8 godzin. Częściowo odparowano. Strącony związek krystalizowano z wody. Otrzymano około 1 g (77%) kwasu cyjanowego. Związek nie topi się, rozkłada się do kwasu cyjanowodorowego.

Analiza:

Dla wzoru $C_3H_3N_3O_3$ (129,078) obliczono: 32,55% N;
otrzymano: 32,34% N.

Ester trójmetylowy miał t.t. 176—177°.

Analiza:

Dla wzoru $C_6H_9N_3O_3$ (171,156) obliczono: 24,55% N;
otrzymano: 24,95% N.

Widmo IR (cm^{-1}): 3400 (NH), 1710 (CO).

4-podstawione-3-amino-5-benzylotio-1,2,4-
-triazolu

Przepis ogólny. Do 0,01 mola 4-podstawionej-3-amino-5-merkaptotio-1,2,4-triazolu (I—XX) w 20 cm^3 etanolu dodano 1,52 g (0,012 mola) chlorku benzylu w 4 cm^3 3 N roztworu wodorotlenku sodowego. Ogrzewano przez 30 min. do wrzenia. Odparowano do 1/3 objętości. Dodano 20 cm^3 wody. Z otrzymanego oleju strącił się związek, który krystalizowano z chloroformu+eter naftowy (1:1). Otrzymane pochodne zostały zestawione w tab. 1.

PIŚMIENNICTWO

1. Allen C. F. H., Bell A.: Org. Synth. **26**, 11 (1946).
2. Morgan G. T., Reilley J.: J. Chem. Soc. **109**, 155, (1916).
3. Grundmann Ch., Kreutzberger A.: J. Am. Chem. Soc. **79**, 2839 (1957).
4. Dobosz M.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA **34**, (1979).
5. Henry R. A.: J. Am. Chem. Soc. **72**, 5343 (1950).
6. Bernstein J.: J. Am. Chem. Soc. **73**, 906 (1951).
7. Godfrey L. E. A., Kurzer F.: J. Chem. Soc. 5137 (1961).
8. Fry D. J., Lambie A. J.: B. P. **741**, 280 (1955).
9. Fry D. J., Lambie A. J.: B. P. **737**, 567 (1955).
10. Fry D. J., Lambie A. J.: B. P. **741**, 228 (1955).
11. Fry D. J., Lambie A. J.: B. P. **736**, 568 (1955).
12. Bany T.: Roczniki Chem. **42**, 247 (1968).
13. Vanino L.: Preparative Chemie II, 220 (1923).
14. Dains F. B., Brewster R. Q., Olander C. P.: Org. Synth. I, 447 (1947).
15. Cymerman-Craig J., Moyle M., White R. A.: Org. Synth. **36**, 56 (1956).
16. Moore M. L., Crossley F. S.: Org. Synth. III, 599 (1955).
17. Godfrey L. E. A., Kurzer F.: J. Chem. Soc. 3437 (1960).
18. Hoggarth E.: J. Chem. Soc. 1933 (1949).

РЕЗЮМЕ

Проведено реакцию соли аминогуанидина с сероуглеродом, получая 3-амино-5-меркапто-1,2,4-триазол (I), а также реакцию с ароматными и алифатическими изородановыми эфирами. Рекацию соли аминогуанидина с сероуглеродом проведено путем подогревания продуктов в N,N-диметиламинамиде или N,N-диметилформамиде в темп. 130—140°. Полученный 3-амино-5-меркапто-1,2,4-триазол (I) заменено в 3-амино-5-бензилотио-1,2,4-триазол и в шиффовое основание, а десульфируя никлем Ранея, получили 3-амино-1,2,4-триазол (XXI). 3-амино-5-меркапто-1,2,4-триазол (I) и 3-амино-1,2,4-триазол (XXI) с дициандиамидом образовывал 3-меркапто-5,7-диамино-s-триазол[4,3-a]-s-триазин (XXIII) и 5,7-диамино-s-триазоло[4,3-a]-s-триазин (XXIV).

Реакция соли аминогуанидина с ароматическими изородановыми эфирами проходила в двух направлениях. В высокой температуре образовалось 3-амино-5-меркапто-1,2,4-триазол (I), а в низкой температуре получали 4-замещенные-3-амино-5-меркапто-1,2,4-триазола (II—XII). С алифатическими изородановыми эфирами образовались только 4-замещенные-3-амино-5-меркапто-1,2,4-триазола (XIII—XX). 4-замеченные-3-амино-5-меркапто-1,2,4-триазола (II—XX) заменено в 4-замещенные-3-амино-5-бензилотио-1,2,4-триазола и некоторые шиффовые основания. 3-амино-4-фенило-5-меркапто-1,2,4-триазол (II) десульфиrowали никлем Ранея, получая 3-амино-4-фенило-1,2,4-триазол (XXII). Строение полученных соединений подтверждал элементарный и спектральный анализ.

SUMMARY

The reaction of aminoguanidine salts with carbon disulfide and aromatic and aliphatic isothiocyanates was investigated. The reaction of aminoguanidine salts with carbon disulfide took place during heating of the compounds at the temperature of 130—140° in N,N-dimethylacetamide or N,N-dimethylformamide. The obtained 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole (I) gave 3-amino-5-benzylthio-1,2,4-triazole, Schiff base and desulphurized with Raney nickel gave 3-amino-1,2,4-triazole (XXI). In reaction of 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole (I) and 3-amino-1,2,4-triazole (XXI) with dicyandiamide 3-mercapto-5,7-diamino-s-triazolo-[4,3-a]-s-triazine (XXIII) and 5,7-diamino-s-triazolo-[4,3-a]-s-triazine (XXIV), was obtained.

The reaction of aminoguanidine salts with aromatic isothiocyanates at higher temperature gave 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole (I) and at lower temperature gave 4-substituted-3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole (II—XII). As a result of the reaction aminoguanidine salts with aliphatic isothiocyanates only 4-substituted-3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole (XIII—XX) was obtained. 4-substituted-3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole (II—XX) gives 4-substituted-3-amino-5-benzylthio-1,2,4-triazole and some Schiff bases. 3-amino-4-phenyl-5-mercapto-1,2,4-triazole (II) desulphurized with Raney nickel gave 3-amino-4-phenyl-1,2,4-triazole (XXII). The structure of synthesized compounds has been confirmed by elementary analysis and IR spectra.