

Katedra Chemii Organicznej
Wydziału Farmaceutycznego AM w Lublinie
Kierownik: doc. dr Tadeusz Bany

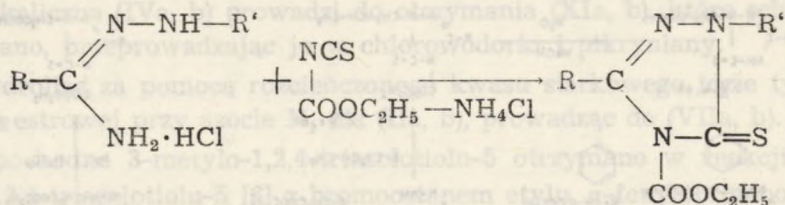
Tadeusz BANY, Maria DOBOSZ

Badania w dziedzinie pochodnych 1,2,4-triazolotionu-5. I. Podstawienie w układzie N₃-karboetoksy-1,2,4-triazolotionu-5

Исследования в области 1,2,4-триазолтиона-5. I. Замещение в системе N₃-крабэтокси-1,2,4-триазолтион-5

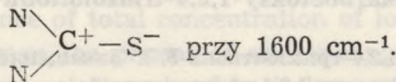
Studies on the Derivatives of 1,2,4-triazolethion-5. I. Substitution in the N₃-carbethoxy-1,2,4-triazolethion-5 Ring System

W oparciu o ogólną metodę syntezy pochodnych 1,2,4-triazolotionu-5, polegającą na reakcji chlorowodorów amidrazonów z izotiocyjanianami alifatycznymi i aromatycznymi [1] otrzymano jedno- i dwupodstawione 4-karboetoksy-1,2,4-triazolotionu-5 [2] według schematu:



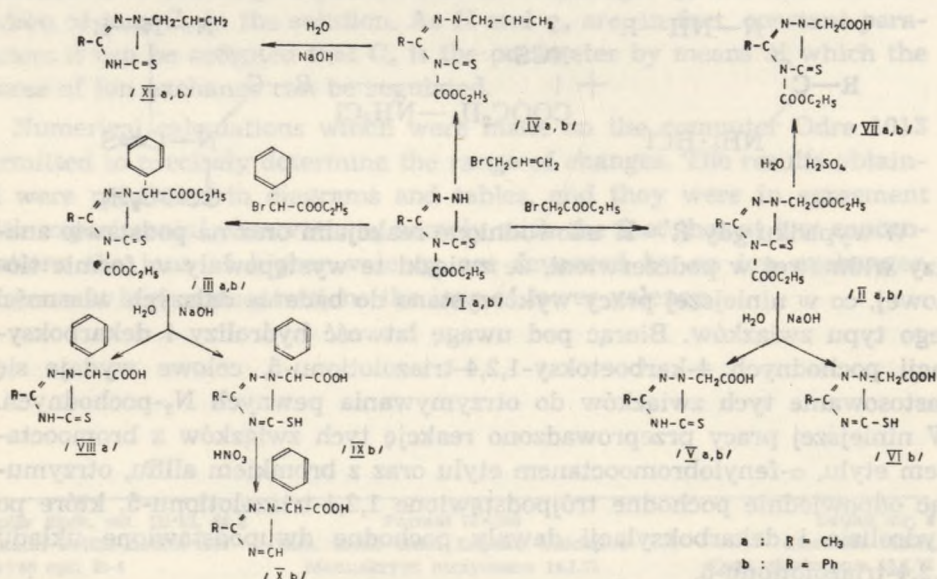
W wypadku gdy R'=H udowodniono reakcjami oraz na podstawie analizy widmowej w podczerwieni, że związki te występowały w formie tionowej, co w niniejszej pracy wykorzystano do badania dalszych własności tego typu związków. Biorąc pod uwagę łatwość hydrolizy i dekarboksylacji pochodnych 4-karboetoksy-1,2,4-triazolotionu-5, celowe wydaje się zastosowanie tych związków do otrzymywania pewnych N₁-pochodnych. W niniejszej pracy przeprowadzono reakcję tych związków z bromooctanem etylu, α-fenylbromooctanem etylu oraz z bromkiem allilu, otrzymując odpowiednie pochodne trójpodstawione 1,2,4-triazolotionu-5, które po hydrolizie i dekarboksylacji dawały pochodne dwupodstawione układu 1,2,4-triazolotionu-5.

Biorąc pod uwagę możliwość występowania tautomerii tiono-tiolowej w tego typu związkach, należało udowodnić, że otrzymane przez nas połączenia są N₁-pochodnymi układu 1,2,4-triazolotionu-5, a nie S-pochodnymi. W tym celu otrzymane związki poddano analizie widmowej w podczerwieni, w wyniku której nie stwierdzono pasma absorpcji dla ugrupowania tioeterowego. Stwierdzono natomiast dla pochodnych trójpodstawionych układu 1,2,4-triazolotionu-5 pasmo absorpcji przy 1330 cm⁻¹ dla grupy C=S oraz pasma 1520 cm⁻¹, 1280 cm⁻¹ charakteryzujące drgania dla ugrupowania =N—C=S. Analizując widmo w podczerwieni dla pochodnych dwupodstawionych układu 1,2,4-triazolotionu-5, otrzymano dla związków występujących w formie tionowej pasma absorpcji przy 3300 cm⁻¹ dla ugrupowania —NH, 1530 cm⁻¹, 1290 cm⁻¹ dla ugrupowania =N—C=S oraz 1310 cm⁻¹ dla grupy C=S oraz dla związków występujących w formie tiolowej — charakterystyczne pasmo absorpcji dla ugrupowania



Przeprowadzono również syntezę S-pochodnych, działając na 3-metylo-1,2,4-triazolotiol-5: bromooctanem etylu, α-fenylobromooctanem etylu oraz bromkiem allilu. Powstałe w tych reakcjach S-pochodne miały inne temperatury topnienia i własności chemiczne niż otrzymane przez nas pochodne układu 1,2,4-triazolotionu-5.

Wszystkie przeprowadzone reakcje otrzymywania N₁-pochodnych układu 1,2,4-triazolotionu-5 przedstawia następujący schemat:



Jednopodstawione pochodne 4-karboetoksy-1,2,4-triazolotyonu-5 (Ia, b) otrzymano metodą opisaną w piśmiennictwie [2] przez kondensację chlorowodorku acetamidrazonu [3] i chlorowodorku benzamidrazonu [4] z izotiocyanomrówczanem etylu [5].

Reakcję (Ia, b) z bromooctanem etylu, α -fenylobromooctanem etylu oraz z bromkiem allilu prowadzono w obecności etanolanu sodu. Po oddzieleniu powstałego w reakcji bromku sodu otrzymano z wydajnością 77—89% (IIa, b), (IIIa, b) i IVa, b).

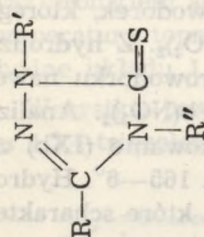
Związki te poddano hydrolizie za pomocą 10% roztworu ługu sodowego. W wypadku (IIa, b) i (IIIa, b) hydroliza przebiegała zarówno na grupie karboetoksyłowej przy azocie N_3 jak też na grupie estrowej przy azocie N_1 . Z hydrolizy (IIa) i (IIIa) otrzymano (Va) i (VIIIa) jako chlorowodorki, co świadczy o tym, że związki te występowały w formie tionowej. Właściwe związki (Va) i (VIIIa) otrzymano po zobojętnieniu wodnego roztworu chlorowodorku roztworem amoniaku. Związki te nie dawały reakcji z $HgCl_2$ i $Pb(NO_3)_2$, co potwierdza nieobecność grupy tiolowej. Hydroliza (IIb) prowadzi do otrzymania dwóch izomerów: 53% (Vb) i 18% (VIb). Na podstawie analizy widmowej stwierdzono, że (Vb) występuje w postaci tionowej, natomiast (VIb) — tiolowej. (Vb) daje chlorowodorek, którego nie daje (VIb). (VIb) natomiast daje osad z $HgCl_2$, $Pb(NO_3)_2$. Z hydrolizy (IIIb) otrzymano 80% (IXb). Związek ten nie daje chlorowodorku nawet przy bardzo silnym zakwaszeniu. Daje osad z $HgCl_2$, $Pb(NO_3)_2$. Analiza widmowa potwierdza obecność grupy tiolowej. Odsiarkowanie (IXb) za pomocą kwasu azotowego prowadzi do triazolu (Xb) o t.t. 165—6°. Hydroliza alkaliczna (IVa, b) prowadzi do otrzymania (XIa, b), które scharakteryzowano, przeprowadzając je w chlorowodorki i pikryniany.

Hydroliza za pomocą rozcieńczonego kwasu siarkowego idzie tylko na grupie estrowej przy azocie N_1 dla (IIa, b), prowadząc do (VIIa, b).

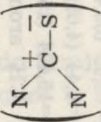
S-pochodne 3-metylo-1,2,4-triazolotiolu-5 otrzymano w reakcji 3-metylo-1,2,4-triazolotiolu-5 [6] z bromooctanem etylu, α -fenylobromooctanem etylu oraz z bromkiem allilu w obecności etanolanu sodu. Po oddzieleniu powstałego w reakcji bromku sodu i całkowitym oddestylowaniu etanolu otrzymano oleistą pozostałość S-pochodnych. W celu otrzymania 3-metylo-S-karboksymetylo-1,2,4-triazolotiolu-5 i 3-metylo-S- α -fenylokarboksymetylo-1,2,4-triazolotiolu-5 oleistą pozostałość poddano hydrolizie 10% roztworem ługu sodowego. W celu scharakteryzowania pochodnej allilowej oleistą pozostałość przeprowadzono w połączenie z kwasem pikrynowym, mające t.t. 280—281°, natomiast połączenie z kwasem pikrynowym (IXa) miało t.t. 135—136°.

Otrzymane w pracy wyniki, jak: temperatura topnienia, wydajności, analiza elementarna, ważniejsze pasma absorpcji w cm^{-1} , ujęto w tab. 1.

Tabela 1



Nr	R	R'	R''	% wy- dajn.	T.t. ^o	A n a l i z y						U w a g i oraz ważniejsze pasma absorpcji w cm ⁻¹
						Obliczono			Otrzymano			
						% C	% H	% N	% C	% H	% N	
II a	CH ₃	—CH ₂ COOC ₂ H ₅	—COOC ₂ H ₅	77	81—82	43,95	5,532	15,37	43,45	5,30	15,27	2960, 1420 (CH ₃), 1760 (CO), 1520, 1280 (=N—C=S), 1330 (C=S)
II b	Ph	—CH ₂ COOC ₂ H ₅	—COOC ₂ H ₅	85	98—99	53,72	5,098	12,53	53,47	4,956	12,37	3100 (CH arom.), 1760 (CO), 1520, 1280 (=N—C=S), 1330 (C=S)
III a	CH ₃	Ph —CHCOOC ₂ H ₅	—COOC ₂ H ₅	85	110,5— —111,5	55,00	5,482	12,03	54,93	5,355	12,25	
III b	Ph	Ph —CHCOOC ₂ H ₅	—COOC ₂ H ₅	87	86—87	61,28	5,141	10,21	61,10	4,774	10,415	
IV a	CH ₃	—CH ₂ —CH=CH ₂	—COOC ₂ H ₅	79	21—22	47,56	5,765	18,49	47,59	5,388	18,76	
IV b	Ph	—CH ₂ CH=CH ₂	—COOC ₂ H ₅	89	68—69	58,11	5,226	14,49	57,63	5,022	14,74	

V a	CH ₃	—CH ₂ COOH	—H	85	202—203	34,67	4,074	24,27	33,33	3,912	23,94	Chlorowodorek t.t. 234,5—235,5 °C % C=28,82 (28,70), % H=3,469 (3,8) % N=20,33 (20,09) *
V b	Ph	—CH ₂ COOH	—H	53	235—236	51,05	3,856	17,86	51,37	3,634	17,96	Chlorowodorek t.t. 242—243 °C % C=44,18 (44,25) % H=3,628 (3,68) % N=15,61 (15,48) * 3100 (CH arom.), 1530, 1290 (=N—C=S), 1310 (C=S), 3300 (NH).
VI b	Ph	—CH ₂ COOH		18	175—176	51,05	3,856	17,86	50,78	3,821	17,644	Osad z HgCl ₂ , Pb(NO ₃) ₂ 3100 (CH arom.), 1710 (CO),  1610
VII a	CH ₃	—CH ₂ COOH	—COOC ₂ H ₅	64	169,5— —170	39,1	4,49	17,14	39,46	4,892	17,10	
VII b	Ph	—CH ₂ COOH	—COOC ₂ H ₅	85	174—175	50,81	4,264	13,78	51,22	4,111	13,62	
VIII a	CH ₃	—CHCOOH Ph	—H	77	160—161	53	4,443	16,86	52,76	4,665	16,604	Chlorowodorek t.t. 254—255 °C % C=46,29 (46,07), % H=4,802 (4,569) % N=15,02 (14,65) *

c. d. tab. 1.

Nr	R	R'	R''	% wy- dajn.	T.t.°	A n a l i z y						U w a g i oraz ważniejsze pasma absorpcji w cm ⁻¹
						Obliczono			Otrzymano			
						% C	% H	% N	% C	% H	% N	
IX b	Ph	Ph —CHCOOH		80	187 188	61,71	4,209	13,50	61,58	4,112	13,89	Osad z HgCl ₂ , Pb(NO ₃) ₂ Odsiarkowanie HNO ₃ → triazol (X b) t.t. 165—166 °C % C=68,05 (68,48) % H=4,44 (4,65) % N=15,404 (15,41) * 3100 (CH arom.), 1700 (CO), 1600 $\left(\begin{array}{c} \text{N}^+ \\ \\ \text{C}-\text{S}^- \\ \\ \text{N} \end{array} \right)$
XI a	CH ₃	—CH ₂ CH=CH ₂	—H	71	86—87	46,42	5,845	27,07	46,48	5,657	26,52	Chlorowodorek t.t. 155—156 °C % N=22,114 (21,98) * Pikrynian t.t. 135—136 °C % N=22,52 (21,88) *
XI b	Ph	—CH ₂ CH=CH ₂	—H	82	102—103	60,80	5,103	19,34	60,56	5,011	19,18	Chlorowodorek t.t. 185—186 °C % N=16,75 (16,61) * Pikrynian t.t. 199—200 °C % N=18,45 (18,83) *

* W nawiasach podano obliczoną procentową zawartość pierwiastków.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W części doświadczalnej podano ogólne przepisy dla (IIa, b, IIIa, b, IVa, b), (VIIa, b), (XIa, b) oraz szczegółowe dla pozostałych.

N₁-pochodne 4-karboetoksy-1,2,4-triazolotionu-5
(IIa, b), (IIIa, b), (IVa, b)

Przepis ogólny

0,23 g (=0,01 gatom) sodu dodano do 5 ml bezwodnego etanolu umieszczonego w kolbce trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną zamkniętą rurką z chlorkiem wapnia oraz mieszađło rtęciowe. Mieszano do całkowitego rozpuszczenia sodu i wsypało 0,01 M (Ia, b). Następnie powoli wkroplono 0,011 M bromooctanu etylu, α -fenylobromooctanu etylu lub bromku allilu. Zawartość kolbki mieszało 4 godz. i pozostawiono w temperaturze pokojowej na 12 godz. Następnie ogrzewano do wrzenia przez 2 godz., uprzednio dodając dla (IIa, b), (IVa, b) 20 ml bezwodnego etanolu. Dla (IIa, b), (IVb) oddestylowano etanol do połowy objętości. Po oziębieniu strącił się właściwy związek (IIa, b), (IVb). Dla (IVa) oddestylowano etanol całkowicie. Z oleistej pozostałości po wymrożeniu otrzymano związek (IVa). Związek (IIIa) otrzymano z oziębionego roztworu. W celu otrzymania (IIIb) oddestylowano etanol całkowicie. Pozostałość oleistą wymrażano przez 4 doby. Wypadły osad odsączono. Otrzymane związki (IIa, b), (IIIa, b), (IVa, b) krystalizowano z etanolu.

Pochodne N₁-karboksymetylo-4-karboetoksy-
-1,2,4-triazolotionu-5 (VIIa, b)

Przepis ogólny

1 g (IIa, b) ogrzewano przez 4 godz. do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w 15 ml rozcieńczonego kwasu siarkowego (1 : 10). Strącony po oziębieniu osad (VIIa, b) odsączono i krystalizowano z etanolu.

1-karboksymetylo-3-metylo-1,2,4-triazolotion-5 (Va)

2 g (IIa) ogrzewano przez 5 godz. do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w 20 ml 10% roztworu ługu sodowego. Otrzymany roztwór po oziębieniu zakwaszono rozcieńczonym kwasem solnym na papierek Kongo. Z zakwaszonego roztworu odparowano całkowicie wodę. Pozostałość po wysuszeniu ekstrahowano gorącym bezwodnym etanolem. Z gorącego roztworu odsączono chlorek sodu. Po częściowym oddestylowaniu etanolu wypadł chlorowodorek o t.t. 234,5—235,5° (75% wydajności teoretycznej), który krystalizowano etanol + woda (6 : 1). Otrzymany chlorowodorek rozpuszczono w niewielkiej ilości wody i zobojętniono roztworem amoniaku. Po niewielkim odparowaniu roztworu wypadł związek (Va), który krystalizowano z wody. T.t. 202—203°. Wydajność — 85%.

1- α -fenylo-karboksymetylo-3-metylo-
-1,2,4-triazolotion-5 (VIIIa)

2 g (IIIa) ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 7 godz. w 10 ml 10% roztworu ługu sodowego. Po oziębieniu strąciła się sól sodowa, którą odsączono. Po rozpuszczeniu soli sodowej w gorącej wodzie roztwór zadano rozcieńczonym kwasem solnym do reakcji silnie kwaśnej. Po niewielkim odparowaniu wody strącił się chlorowodorek o t.t. 254—255°, który krystalizowano z etanolu. Wydajność — 68%.

Otrzymany chlorowodorek rozpuszczono w gorącej wodzie i zobojętniono roztworem amoniaku. Strącił się związek VIIIa o t.t. 160—161°, który krystalizowano z etanolu. Wydajność — 77%.

1-karboksymetylo-3-fenylo-1,2,4-triazolotion-5 (Vb)
1-karboksymetylo-3-fenylo-1,2,4-triazolotiol-5 (VIb)

2 g (IIb) ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 8 godz. w 20 ml 10% roztworu ługu sodowego. Po oziębieniu odsączono powstałą sól sodową, którą następnie rozpuszczono w gorącej wodzie. Roztwór zadano rozcieńczonym kwasem solnym do reakcji bardzo słabo kwaśnej. Strącił się związek (Vb) o t.t. 235—236°, który krystalizowano z wody bardzo słabo zakwaszonej kwasem solnym. Wydajność — 53%.

Przy silnym zakwaszeniu rozpuszczonej soli sodowej rozcieńczonym kwasem solnym powstaje chlorowodorek o t.t. 242—243°, który po rozpuszczeniu w wodzie i zadaniu roztworem amoniaku daje związek (Vb). Ten sam związek (Vb) powstaje również przy zobojętnieniu roztworem soli sodowej rozcieńczonym kwasem siarkowym. Pozostały roztwór po odsączeniu soli sodowej zagęszczono do połowy. Po oziębieniu strącił się osad drugiej soli sodowej, który rozpuszczono w gorącej wodzie i zakwaszono rozcieńczonym kwasem solnym. Strącił się związek (VIb). Przy silniejszym zakwaszeniu nie otrzymano chlorowodoru. Związek krystalizowano z wody lekko zakwaszonej kwasem solnym. T.t. 175—176°. Mieszany punkt topnienia ze związkiem (VIIb) wykazywał obniżkę o 20°. Ten sam związek (VIb) powstaje również przy zakwaszeniu soli sodowej rozcieńczonym kwasem siarkowym. Wydajność (VIb) — 18%. Związek daje osad z HgCl_2 i $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

1- α -fenylo-karboksymetylo-3-fenylo-
-1,2,4-triazolotiol-5 (IXb)

2 g (IIIb) ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 7 godz. w 20 ml 10% roztworu ługu sodowego. Z oziębionego roztworu strącił się osad soli sodowej, który odsączono i rozpuszczono w gorącej wodzie. Roz-

twór zakwaszono rozcieńczonym kwasem solnym. Strącił się osad (IXb) o t.t. 187—188°. Wydajność — 80%. Związek krystalizowano z wody lekko zakwaszonej kwasem solnym. Silne zakwaszenie roztworu nie prowadzi do powstania chlorowodoru. Zakwaszenie rozcieńczonym kwasem siarkowym daje ten sam związek (IXb). Związek ten (IXb) daje osad z HgCl_2 i $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

1- α -fenylo-karboksymetylo-3-fenylo-
-1,2,4-triazol (Xb)

Do roztworu 2 g stężonego kwasu azotowego, 5 ml wody i 0,1 g azoty-
nu sodu podczas mieszania dodano małymi porcjami 0,5 g (IXb). Ogrze-
wano przez 2 godz. w temp. 40—50°. Po oziębieniu powstały w reakcji
olej oddzielono od roztworu. Z oleju strącił się związek (Xb) o t.t. 165—
166°, który po przemyciu wodą krystalizowano z rozcieńczonego etanolu
(1 : 5). Wydajność — 75%.

N_1 -allilo-pochodne 1,2,4-triazolotionu-5 (XIa, b)

Przepis ogólny

1 g (IVa, b) ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez
10 godz. Wydzielający się podczas reakcji olej po oziębieniu krzepnie.
Odsączony osad (XIa, b) krystalizowano z rozcieńczonego etanolu (1 : 3).

3-metylo-S-karboksymetylo-1,2,4-triazolotiol-5

0,23 g (=0,01 gatom) sodu dodano do 5 ml bezwodnego etanolu umiesz-
czonego w kolbce trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną zamkniętą
rurką z chlorkiem wapnia oraz mieszadło rtęciowe. Mieszano do całkowi-
tego rozpuszczenia sodu i wsypano 1,15 g (=0,01 M) 3-metylo-1,2,4-tria-
zolotiolu-5. Następnie wkroplono 1,84 g (= 0,011 M) bromooctanu etylu.
Mieszano przez 2 godz. Pozostawiono na 12 godz. w temperaturze pokojo-
wej. Ogrzewano do wrzenia przez 1 godz. Z gorącego roztworu odsączono
powstały w reakcji bromek sodu. Alkohol oddestylowano do sucha. Pozo-
stały olej poddano hydrolizie, ogrzewając przez 5 godz. do wrzenia w
15 ml 10% roztworu ługu sodowego. Roztwór zadano rozcieńczonym kwa-
sem solnym do reakcji słabo kwaśnej. Strącił się związek o t.t. 231—232°,
który krystalizowano z wody. Wydajność — 86%.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (173,14) —

obliczono: 34,77% C; 4,074% H; 24,33% N;

otrzymano: 34,69% C; 4,15% H; 24,95% N.

3-metylo-S- α -fenylo-karboksymetylo-
-1,2,4-triazolotiol-5

Postępując jak w syntezie 3-metylo-S-karboksymetylo-1,2,4-triazolotiolu-5 z 1,15 g (=0,01 M) 3-metylo-1,2,4-triazolotiolu-5 i 2,43 g =0,01 M) α -fenylobromooctanu etylu otrzymano 85% wydajności tego związku o t.t. 201—202°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{11}H_{11}N_3O_2S$ (249,288) —

obliczono: 53% C; 4,448% H; 16,86% N;

otrzymano: 52,58% C; 4,630% H; 16,57% N.

3-metylo-S-allilo-1,2,4-triazolotiol-5

Postępując jak w syntezie 3-metylo-S-karboksymetylo-1,2,4-triazolotiolu-5 wzięto do reakcji 1,15 g (=0,01 M) 3-metylo-1,2,4-triazolotiolu-5 i 1,2 g (=0,01 M) bromku allilu. Po odsączeniu powstałego w reakcji bromku sodu i całkowitym oddestylowaniu etanolu, oleistą pozostałość przeprowadzono w połączenie z kwasem pikrynowym. T.t. 280—281°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{12}H_{12}N_6O_7S$ (384,324) — obliczono: 21,88% N;

otrzymano: 21,93% N.

PIŚMIENNICTWO

1. Bany T.: Roczn. Chem. 42, 247 (1968).
2. Bany T., Dobosz M.: Roczn. Chem. 46, 1123 (1972).
3. Oberhummer W.: Monatsh, 63, 285 (1933).
4. Kauffmann T., Spaude S., Wolf D.: Ber. 97, 3436 (1964).
5. Dixon A. E., Taylor J.: J. Chem. Soc. 93, 684 (1908).
6. Freund M.: Ber. 29, 2486 (1896).

РЕЗЮМЕ

Проведена реакция 3-метило-4-карбэтоксн-1,2,4-триазолтиона-5 и 3-фенило-карбэтоксн-1,2,4-триазолтиона-5 с бромэтилацетатом, α -фенилбромэтилацетатом и бромидом аллила. В результате этой реакции получили соответствующие трехзамещенные системы 1,2,4-триазолтиона-5. Эти соединения гидролизировали и декарбоксилировали, получая двузамещенные системы 1,2,4-триазолтиона-5.

Учитывая возможность выступления тионо-тиоловой таутомерии в таких видах соединений, доказано также, что полученные соединения являются N_1 -производными, а не S-производными. Для дока-

зательства присутствия группировки N_1 получили S-производные, действуя на 3-метило-триазолтион-5 бромэтилацетатом, α -фенилбромэтилацетатом и бромидом аллила, которые обладают другими химическими свойствами, чем полученные в этой работе N_1 -замещенные системы 1,2,4-триазолтиона-5. Спектральный анализ в инфракрасной части спектра также показал, что исследованные соединения являются N_1 -производными 1,2,4-триазолтиона-5, т.к. не обнаружена полоса спектра поглощения для тиоэфирной связи.

Реакции производных 4-карбэтокс-1,2,4-триазолтиона-5 с бромэтилацетатом, α -фенилбромэтилацетатом и бромидом аллила были проведены в присутствии этилата натрия, что дало следующие соединения с 77—89% выходом: 1-карбэтоксиметило-3-метило-4-карбэтокс-1,2,4-триазолтион-5 (IIa) с темп. пл. $81—82^\circ$; 1-карбэтоксиметило-3-фенило-4-карбэтокс-1,2,4-триазолтион-5 (IIb) с темп. пл. $98—99^\circ$; 1- α -фенило-карбэтоксиметило-3-метило-4-карбэтокс-1,2,4-триазолтион-5 (IIIa) с темп. пл. $110,5—111,5^\circ$; 1- α -фенило-карбэтоксиметило-3-фенило-4-карбэтокс-1,2,4-триазолтион-5 (IIIb) с темп. пл. $86—87^\circ$; 1-аллило-3-метило-4-карбэтокс-1,2,4-триазолтион-5 (IVa) с темп. пл. $20—22^\circ$ и 1-аллило-3-фенило-4-карбэтокс-1,2,4-триазолтион-5 (IVb) с темп. пл. $68—69^\circ$.

Щелочной гидролиз вышеуказанных соединений давал следующие производные системы 1,2,4-триазолтиона-5: 1-карбоксиметило-3-метило-1,2,4-триазолтион-5 (Va) с темп. пл. $202—203^\circ$; 1-карбоксиметило-3-фенило-1,2,4-триазолтион-5 (Vb) с темп. пл. $235—236^\circ$; 1-карбоксиметило-3-фенило-1,2,4-триазолтион-5 (VIb) с темп. пл. $175—176^\circ$; 1- α -фенило-карбоксиметило-3-метило-1,2,4-триазолтион-5 (VIIa) с темп. пл. $160—161^\circ$; 1- α -фенило-карбоксиметило-3-фенило-1,2,4-триазолтион-5 (IXb) с темп. пл. $187—188^\circ$; 1-аллило-3-метило-1,2,4-триазолтион-5 (XIa) с темп. пл. $86—87^\circ$; 1-аллило-3-фенило-1,2,4-триазолтион-5 (XIb) с темп. пл. $102—103^\circ$.

В результате гидролиза в кислой среде получили: 1-карбоксиметило-3-метило-4-карбэтокс-1,2,4-триазолтион-5 (VIIa) с темп. пл. $169,5—170^\circ$ и 1-карбоксиметило-3-фенило-4-карбэтокс-1,2,4-триазолтион-5 (VIIb) с темп. пл. $174—175^\circ$.

SUMMARY

The reaction of 3-methyl-4-carbethoxy-1,2,4-triazolethion-5 and 3-phenyl-4-carbethoxy-1,2,4-triazolethion-5 with ethyl bromoacetate, ethyl α -phenylbromoacetate and allyl bromide was made and the trisubstituted of 1,2,4-triazolethion-5 ring system were obtained. After hydrolysis and

decarboxylation these compounds yielded the twosubstituted of 1,2,4-triazolethion-5 ring system.

Taking into account the possibility of appearing the thion-thiol tautomerism in such compounds it was shown, on the basis of the IR-spectra analysis and chemical reactions, that the obtained compounds were N_1 -substituted and not the products of condensation of 3-methyl-1,2,4-triazolethiol-5 with ethyl bromoacetate, ethyl α -phenylbromoacetate and allyl bromide, which had different chemical properties.

The reaction of 4-carbethoxy-1,2,4-triazolethion-5 with ethyl bromoacetate, ethyl α -phenylbromoacetate and allyl bromide, was made in the presence of sodium ethoxide to obtain the following compounds with 77—89% yield: 1-carbethoxymethyl-3-methyl-4-carbethoxy-1,2,4-triazolethion-5 (IIa) m.p. 81—82°, 1-carbethoxymethyl-3-phenyl-4-carbethoxy-1,2,4-triazolethion-5 (IIb) m.p. 98—99°, 1- α -phenyl-carbethoxymethyl-3-methyl-4-carbethoxy-1,2,4-triazolethion-5 (IIIa) m.p. 110.5—111.5°, 1- α -phenyl-carbethoxymethyl-3-phenyl-4-carbethoxy-1,2,4-triazolethion-5 (IIIb) m.p. 86—87°, 1-allyl-3-methyl-4-carbethoxy-1,2,4-triazolethion-5 (IVa) m.p. 20—21°, and 1-allyl-3-phenyl-4-carbethoxy-1,2,4-triazolethion-5 (IVb) m.p. 68—69°C.

Alkaline hydrolysis of the above compounds led to the following 1,2,4-triazolethion-5 ring system compounds: 1-carboxymethyl-3-methyl-1,2,4-triazolethion-5 (Va) m.p. 202—203°, 1-carboxymethyl-3-phenyl-1,2,4-triazolethion-5 (Vb) m.p. 235—236°, 1-carboxymethyl-3-phenyl-1,2,4-triazolethiol-5 (VIb) m.p. 175—176°, 1- α -phenyl-carboxymethyl-3-methyl-1,2,4-triazolethion-5 (VIIIa) m.p. 160—161°, 1- α -phenyl-carboxymethyl-3-phenyl-1,2,4-triazolethiol-5 (IXb) m.p. 187—188°, 1-allyl-3-methyl-1,2,4-triazolethion-5 (XIa) m.p. 86—87°, and 1-allyl-3-phenyl-1,2,4-triazolethion-5 (XIb) m.p. 102—103°.

As a result of acidic hydrolysis the following compounds were obtained: 1-carbethoxymethyl-3-methyl-4-carbethoxy-1,2,4-triazolethion-5 (VIIa) m.p. 169.5—170° and 1-carbethoxymethyl-3-phenyl-4-carbethoxy-1,2,4-triazolethion-5 (VIIb) m.p. 174—175°.