

M. Jančevska et B. Bogdanov

**PRÉPARATION DES 1, 2, 4-TRIAZOLONES-5
DIARYL-3,4 SUBSTITUÉS**

*L'Institut chimique de la Faculté des sciences de
L'Université de Skopje, Macedoine, Yougoslavie*

La préparation de ces compositions commence des anilides, thianilides puis par les amidrazones convenables avec l'éthyl ester de l'acide chloro-formique ils sont cyclisés en 1, 2, 4-triazolones-5 diaryl-3,4 substitués. La position-3 est occupée par furyl-2 ou brome-5-furyl-2, tandis que la position-4 est occupée par un phényl radical méthylé ou xalogéné.

Selon la méthode de Shotten-Bauman¹⁻⁴ à partir de chlorure de furoyl-2 ou de chlorure de brome-5-furoyl-2 et des amines convenables, on a obtenu des furannilides présentés dans le Tableau I.

Les furannilides, obtenus avec P_4S_{10} en solvant organiques sec, sont transformés en 2-thiofurannilides (Tableau II)⁵⁻⁷. Nous avons constaté lors du travail pratique que le rendement, la vitesse de la cristallisation et la pureté de produit de la réaction dépendaient des groupes présents dans le noyau benzenique ou furannilique. Nous avons constaté aussi lors du travail pratique sur la synthèse de la série des furannilides substitués que les groupes qui possédaient des propriétés électrophiles facilitaient la cristallisation, augmentaient le rendement et les produits obtenus étaient assez purs. On peut utiliser ces conclusions pour expliquer le mécanisme de la transformation des anilides en thianilides avec P_4S_{10} .

Puis, les thianilides, avec hydrazine, sont transformés en amidrazones⁸⁻¹⁶ convenables. Cette réaction (préparation des amidrazones) était très problématique car les amidrazones déjà obtenus selon les conditions de la réaction, pouvaient être cyclisés en 1, 2, 4, 5-tétrazines-1, 2-dihydro-3, 4-substitués.

A partir des amidrazones obtenus au moyen de l'éthyle ester de l'acide chloro-formique et puis en chauffant les produits intermédiaires on a obtenu de 1, 2, 4-triazolones-5 diaryl-3, 4 substitués 13-15 (Tableau III).

Tableau I



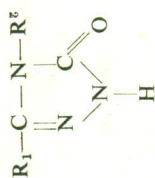
| N° | R ₁ | R ₂ | P. F. °C | rendement % | % C cal. tro. | % N cal. tro. | % H cal. tro. |
|----|----------------|----------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------------------|
| 1. | | | 152-154 (20) | 95 | 57,19 57,44 | 6,06 6,18 | 3,49 3,71 |
| 2. | | | 150-151 (21) | 95 | 49,61 49,70 | 5,26 5,14 | 3,03 2,92 |
| 3. | | | 139-141 | 90 | 42,45 42,47 | 4,50 4,61 | 2,59 2,40 |
| 4. | | | 145-147 (23) | 70 | 43,94 44,01 | 4,66 4,20 | 2,35 2,21 |
| 5. | | | 173-175 | 80 | 33,86 33,70 | 3,59 3,63 | 1,81 1,70 |
| 6. | | | 133-134 | 100 | 54,55 54,41 | 4,55 4,70 | 4,58 4,58 |



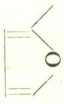



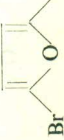
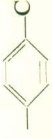
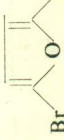


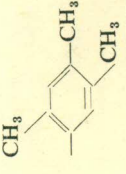
Tableau II

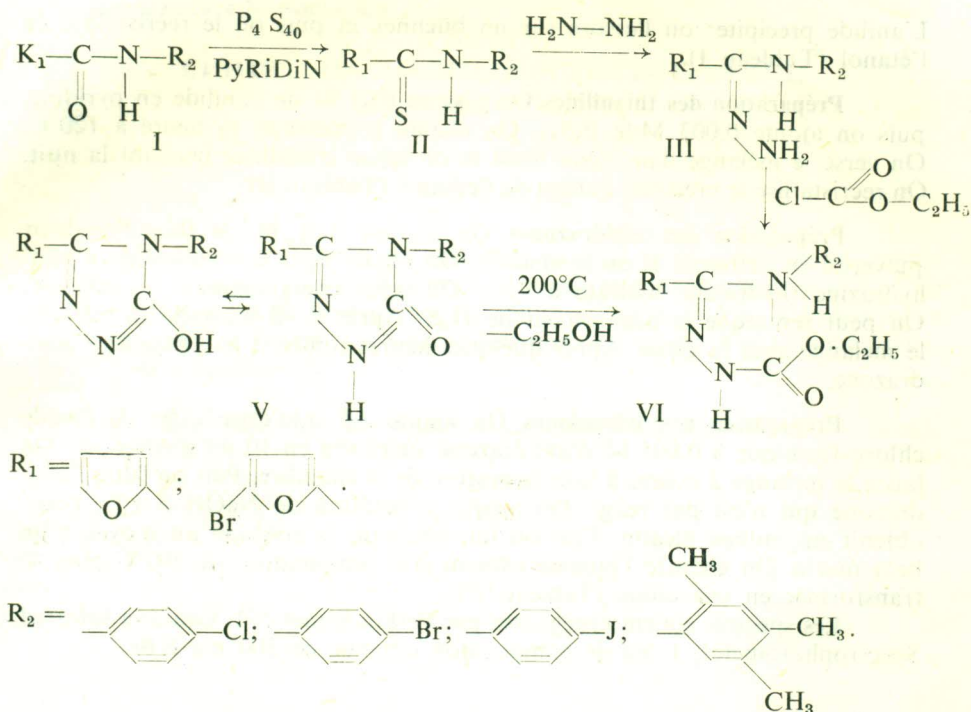


| N° | R ₁ | R ₂ | P.F. °C | Rendement % | % C cal. tro | % H cal. tro. | % N cal. tro. |
|-----|----------------|----------------|--------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|
| 7. | | | 105-106 21, 22) | 68 | 53,49 52,66 | 3,26 3,00 | 5,67 5,70 |
| 8. | | | 100-101 21) | 60 | 46,81 47,05 | 2,86 3,05 | 4,97 4,95 |
| 9. | | | 118-119 | 55 | 40,37 40,20 | 2,47 2,52 | 4,28 4,31 |
| 10. | | | 134-135 | 72 | 41,72 41,52 | 2,23 2,32 | 4,42 4,35 |
| 11. | | | 169-170 | 79 | 32,52 32,41 | 1,74 1,80 | 3,46 3,52 |
| 12. | | | 104-105 | 50 | 51,85 52,03 | 4,35 4,23 | 4,32 4,43 |

Tableau III



| N ^o | R ₁ | R ₂ | P.F. °C | Rendement % | % C cal. tro. | % N cal. tro. | % H cal. tro. |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------|----------------|------------------|------------------|------------------|
| 13. |  |  | <270 | 95 | 58,39 58,88 | 17,01 17,21 | 3,26 3,08 |
| 14. |  |  | <270 | 95 | 59,25 59,53 | 13,73 13,42 | 2,64 2,70 |
| 15. |  |  | <270 | 92 | 41,03 41,58 | 11,97 11,53 | 2,28 3,18 |
| 16. |  |  | <270 | 95 | 42,30 42,97 | 12,34 12,11 | 2,07 2,50 |
| 17. |  |  | <270 | 95 | 33,49 32,84 | 9,77 9,32 | 1,64 1,70 |
| 18. |  |  | <270 | 90 | 51,73 50,12 | 12,08 11,93 | 4,06 4,42 |



Les produits III et IV n'étaient pas purifiés pour augmenter le rendement des triazolones.

La structure de ces compositions (anilides, thianilides et triazolones) était établie par l'analyse élémentaire et par leurs specters-IR. Dans le spectre IR des anilides les bandes N—H valentes se trouvent de $3240-3360\text{cm}^{-1}$, tandis que les bande C=O valentes sont placées parmi $1630-1655\text{cm}^{-1}$. On peut remarquer la substitution de l'oxygène par le soufre dans les spectres IR des thianilides. Dans le spectre des thianilides la bande C=O manque; on peut remarquer une bande qui a le caractère de C=S (B bande selon Jensen¹⁹). Dans le spectre IR des thianilides les bande N—H valentes sont placée de $3160-3308\text{cm}^{-1}$. Les bandes B se trouvent de $742-760\text{cm}^{-1}$. Dans le spectre IR des triazolones existe une bande environ 1730cm^{-1} qui indique l'existence d'un C=O cyclique. Les compositions obtenus possèdent des P. F. très hauts, plus de 270°C . La solubilité dans un milieu alcalin parle d'une tautomérie céto-enol.

Partie expérimentale

Préparation des anilides On dissout 0,01 M d'un amin en pyridine, puis on ajoute 0,01 M de chlorure de furoyl-2 suspendu en éther. On agite le mélange $\frac{1}{2}$ heure. Puis on verse le mélange réactionnel dans l'eau froide.

L'anilide precipite; on l'essore sur un büchner et puis on le recristallise de l'éthanol (Tableau I).

Préparation des thianilides On dissout 0,01 M de l'anilide en pyridine, puis on ajoute 0,003 Mde P_4S_{10} . On chauffe le mélange $\frac{1}{2}$ heure à $120^\circ C$. On verse le mélange dans l'eau froid et on laisse cristalliser pendant la nuit. On recristallise le précipité obtenu de l'éthanol (Tableau II).

Préparation des amidrazones On dissout 0,01 M de thianilide bien pulvérisé en l'éthanol et on le chauffe. On ajoute dans la solution 3—4 mld' hydrazine (hydrazine hydrate à 95%). On agite énergiquement le mélange. On peut remarquer le dégagement de H_2S . Après 2—3 minutes on refroidit le mélange avec la glace. Après quelques heures tombent les cristaux d'amidrazone.

Préparation des triazolones On ajoute 1,5 mld'éthyle ester de l'acide chloro-formique à 0,005 M d'amidrazone suspendu en 10 ml d'éther sec. On laisse le mélange 2 heures à la température de la chambre. Puis on filtre l'amidrazone qui n'est pas réagi. On ajoute la solution de NaOH à 10% pour obtenir un milieu alcalin. Puis on fait évaporer la solution au moyen d'un bain marie. On chauffe l'étoxide obtenu à la température de $200^\circ C$ pour le transformer en triazolone (Tableau III).

Les spectres étaient enregistrés par Perkin-Elmer 521, Grating Infrared Spectrophotometer, 1 mg de composition obtenue en 300 mg KBr.

L I T E R A T U R E

- Schotten C., Ber. 17, 2544 (1884); 23, 3430 (1890).
- Von Udranszky L., Baumann E., Ber. 21, 2744 (1888).
- Hinsberg O., Von Udranszky L., Ann. 254, 522 (1889).
- Maas E., Ber. 41, 1635 (1908).
- Wollner, J. Prakt. Chem., 29, 129 (1865).
- Luchenbach, Ber. 17, 1433 (1884).
- Klinzberg E. Papa D. J. Am. Chem. Soc. 73, 4988 (1951).
- Sycheva T. P. and collaborateurs, Zh. Obsch. Khim. 32, 3669 (1962) CA 58, 12528 (1962).
- Von Der Burg W. J., Trav. Chem., 74, 257 (1955).
- A. Spasov and E. Golovinsky, Comp. Rend. Acad. Bulgare. Sci. 14, 163 (1961) CA 55, 27300 (1961).
- A. Spasov and E. Golovinsky, Zh. Obsch. Khim. 32, 3394 (1962), CA 11324 (1963).
- A. Spasov, E. Golovinsky and G. Russev, Ber. 96, 2996 (1963).
- A. Spasov, E. Golovinsky and G. Demirov, Ber. 98, 932 (1965).
- A. Spasov, E. Golovinsky and G. Demirov, Ber. 99, 3734 (1966).
- A. Spasov, E. Golovinsky and G. Russev, Ber. 99, 3728 (1966).
- D. G. Neilson, R. Roger, J. W. M. Heatlier and L. R. Newlands, Chem. Reviews, 70, 1511 (1970).
- Nyquist, Spectro. Acta. 19, 509 (1963).
- Flett, Spectro. Acta. 18, 1537 (1962).
- K. A. Jensen and P. H. Nielson, Acta Chem. Scand., 20, 597 (1966).
- Buu-Hoi and Nguyen-Hoan, Rec. Trav. Chim, 68, 5—33 (1949).
- V. Farcasan and C. Makkay, Acad. R. P Romine Filicla Cluj, Studii ceretari Chijm. 10, No 1, 145—150 (1959); CA vol. 54, 17376f.
- Z. Stojanac and V. Hahn, Croatica Chem. Acta 34, 237—41 (1962).
- Shimamura Shin-ichi, J. Pharmac. Soc. Japan, 80 No 4, 429—438 (1960): R. Z. 1961, 17, 175.

М. Јанчевска и Б. Богданов

**СИНТЕЗА НА 3,4-ДИАРИЛСУПСТИТУИРАНИ
1,2,4-ТРИАЗОЛОН-5**

ИЗВОД

Синтезата на 3,4-диарилсупстигуитани 1, 2, 4-триазолон-5 започнува од анилиди преку тиоанилиди и нивни хидразони кои со етилестер на хлормравска киселина се циклизирани во триазолони. Супституенти во 3-положба се 2-фурил и 5-бром-2-фурил, а во 4-положба р-супституирани фенил радикали.

Хемиски истражувања при Природно-математичкиот Факултет — Скопје