

СИНТЕЗА НА 3,6-ДИФЕНИЛ-1,2,4,5-ТЕТРАЗИН

Д. Петрова, И. Петров и С. Илиевска*

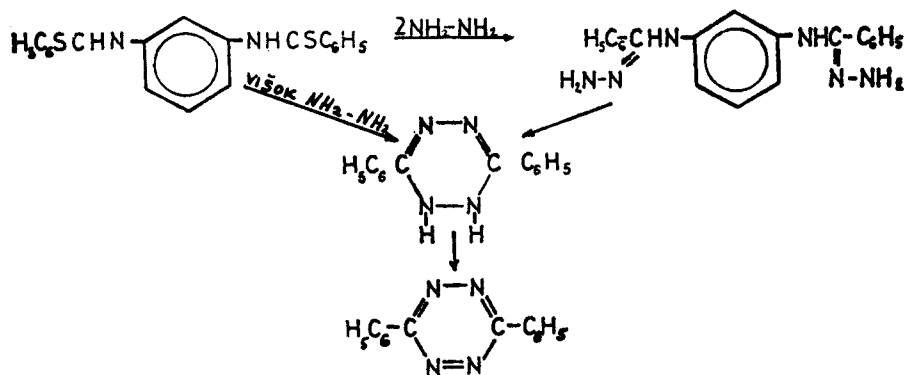
Хемиски факултет*, Технолошки факултет*

Универзитет „Кирил и Методиј“ Скопје

Кога на N,N' -дитиобензоил- m -фенилендиамин се дејствува со хидразин хидрат во однос 1 : 2 мола, во средина на етил алкохол на 80° се добива m -фениленбис(N^3 -бензамидразон). Ако хидразин хидратот се употребува во вишок, тогаш се добива смеса од 3,6-дифенил-1, 2, 4, 5-тетразин и 3,6-дифенил-1,2-дихидро 1,2,4,5-тетразин, кој лесно се оксидира со кислород од воздухот. Кога реакцијата се изведува наместо во етил алкохол во пиридин се добива смеса од амидразон и тетразин.

Најголем број од објавените методи за синтеза на тетразините се базираат на заемното дејство меѓу хидразин хидратот со имидо естери (1, 2), нитрили (3, 5) или незаситени јагленоводороди (6, 7). Меѓутоа, малку податоци има за добивање на тетразините кога врз тиамидите се дејствува со хидразин хидрат (8, 9).

Ние се обидовме да синтезираме тетразин од дитиоамид кога на него се дејствува со хидразин хидрат. Констатиравме дека, кога N,N' -дитиобензоил- m -фенилендиаминот (10) се третира со хидразин хидрат, во зависност од неговото количество, средината и температурата на која што се изведува реакцијата се добива или m -фениленбис (N^3 -бензамидразон) или 3,6-дифенил-1,2-дихидро-1,2,4,5-тетразин или пак 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетразин.



Така, кога на N,N'-дитиобензоил-м-фенилендиамин се дејствува со хидразин хидрат во однос 1 : 2 мола, во средина на апсолутен алкохол, со загревање на 80° во тек на 10 минути се добиваат светло кафеави кристали со принос од 80 % и точка на топење 70—73°. Со повеќекратна прекристализација од апсолутен етил алкохол се добиваат кристали со точка на топење 91—92°. Точката на топење, елементарната анализа и особено инфрацрвениот спектар укажуваат дека добиеното соединение е м-фениленбис (N³-бензамидразон). Во неговиот инфрацрвен спектар, во NH валентното подрачје се појавува широка лента со повеќе подмаксимуми, од кои тие на 3380, 3300 и 3220 см⁻¹, припаѓаат на валентните вибрации на NH₂ и NH групите. Два од овие подмаксимуми се должат на симетричната и антисиметричната валентна вибрација од NH₂ групата, а еден на валентната вибрација од NH групата. Но тешко е да се каже кој подмаксимум на која од овие вибрации припаѓа. Во пределот под 1600 см⁻¹ покрај лентите што припаѓаат на бензенскиот прстен, и се со доста слаб интензитет, како карактеристични ленти за идентификација на амидразонот се многу интензивната лента на 1600 см⁻¹ што припаѓа на деформационата вибрација во рамнината на NH₂ групата и интензивната лента на 1510 см⁻¹ која се должи на мешаната вибрација меѓу δ NH и ν CN и е карактеристична за секундарните амини.

Кога на N,N'-дитиобензоил-м-фенилендиамин се дејствува со вишок на хидразин хидрат во средина на апсолутен алкохол, на температура од 80° и во тек на 4 часа, се добива смеса од жолти и црвено-виолетови кристали. Од смесата кристалите можат да се разделат и по механички пат. Црвено виолетовите кристали претставуваат 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетразин, а жолтите 3,6-дифенил-1,2-дихидро-1,2,4,5-тетразин. Дека жолтите кристали се дихидротетразин укажува фактот што по кусо стоене на воздух тие поминуваат во црвено-виолетови, а тоа значи дека дихидротетразинот се оксидира со кислородот од воздух во третразин. При прекристализација на смесата од алкохол сите кристали добиваат црвено виолетова боја што е знак дека и во овој случај доаѓа до оксидација на дихидротетразинот во тетразин.

Идентификацијата на тетразинот е извршена со помош на неговиот инфрацрвен спектар. Во спектарот покрај лентите што припаѓаат на бензенскиот прстен, чиј интензитет е мошне слаб, има појава и на неколку доста тенки но интензивни ленти. Тоа се лентите на 1395, 1110, 930, 693 и 580 см⁻¹. Потеклото на овие ленти е сигурно во врска со вибрациите на прстенот на тетразинот.

Кога реакцијата меѓу дитиоамидот и хидразин хидратот се изведува, наместо во апсолутен алкохол, во пиридин, при загревање на 80° во тек на 10 минути, се добива смеса од амидразон и третразин. Ако оваа смеса се третира со топла вода кристалите од амидразонот се раствораат, а кристалите од тетразинот остануваат нерастворени.

При третирање на м-фениленбис (N³-бензамидразон) со хидразин хидрат во средина на апсолутен алкохол, на температура од 75° во тек на 4 часа пак се добива 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетразин.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Точките на топење не се коригирани. Инфрацрвените спектри се снимени на спектрофотометар Perkin Elmer модел 580, со КВг техника.

м-ФЕНИЛЕНБИС(Ν³-БЕНЗАМИДРАЗОН) (I)

Во 20 мл апсолутен алкохол се додава 0,7 г (0.002 мола) N,N'-дитиобензоил-м-фенилендиамин и 0.2 г (0.004 мола) хидразин хидрат, смесата се загрева во тек на 10 минути. Текот на реакцијата се следи со оловоацетатна хартија, која од ослободениот сулфурводород поцрнува. По завршување на реакцијата, во реакционата смеса се додава n-хексан со што започнува таложето на амидразонот. По прекристализација од алкохол се добиваат 0.35 г светло кафеави кристали со точка на топење 91—92°. Пикратот на амидразонот е добиен со загревање на еквимолекуларни количини на пикринска киселина и амидразон. По неколкукратна прекристализација од етил алкохол се добиваат светло жолти кристали од пикратот со точка на топење 195—197°.

Анализа $C_{32}H_{25}N_4O_{14}$ (802.642)

пресм. : C 47.88, H 3.26, N 20.94%
најдено : C 47.99, H 3.31, N 20.78%

м-Фениленбис (N³-бензамидразон) се добива и кога 0,7 г (0.002 мола) N,N'-дитиобензоил-м-фенилендиамин наместо во апсолутен алкохол, се раствори во 10 мл пиридин и во овој раствор, загреан на 80°, се додаде 0.2 г (0.004 мола) хидразин хидрат. Реакционата смеса енергично се меша, а потоа се загрева уште неколку минути. Пиридинот се испарува, а остатокот се прекристализира од вода. Од филтратот со ладење се добива амидразон, а на филтерот заостануваат црвено-виолетови иглички од тетразин.

3,6-ДИФЕНИЛ-1,2,4,5-ТЕТРАЗИН (II)

1. На 0.7 г (0.002 мола) N,N'-дитиобензоил-м-фенилендиамин суспендиран во 15 мл апсолутен алкохол на температура на вриење се додаваат 0.4 г (0.008 мола) хидразин хидрат. Реакционата смеса се рефлуксира во тек на 4 часа. По ладење се добиваат црвено-виолетови иглички на тетразин, 0,2 г кои по прекристализација од етил алкохол имаат точка на топење 191—193° (Лит. (2) т.т. 195°)

2. Алкохолен раствор од 0.6 г (0.0017 мола) (I) и 0.85 г (0.017 мола) хидразин хидрат се рефлуксира 4 часа. По ладење се таложат црвено-виолетови иглички од тетразин 0.22 г. кои по прекристализација од етил алкохол се топат на 191—193°.

Анализа $C_{14}H_{10}N_4$ (234.252)

пресм.: : C 71.777, H 4.3030, N 23.919%
најдено: : C 71.790, H 4.280, N 23.890%

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Pinner und N. Caro, Ber. **27**, 3273 (1894).
2. A. Pinner, Ber. **27**, 984 (1894).
3. D. D. Libman and R. Slack, J. Chem. Soc. 2253 (1956).
4. R. Huisgen, J. Sauer und M. Seidel, Ann. **654**, 140 (1962).
5. K. A. Hoffmann und O. Ehrhardt, Ber. **45**, 2732 (1912).
6. R. A. Carboni and R. V. Lindsey, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5893 (1958).
7. R. A. Carboni and R. V. Lindsey, Jr., J. Am. Chem. Soc. **81**, 4342 (1959).
8. A. Junghahn und J. Bunimowicz, Ber. **35**, 3932 (1902).
9. A. Spasov, B. Golovinskii, Zh. Obshch. Khim. **32**, 3394 (1962).
10. D. Petrova and K. Jakopčić, Croat. Chem. Acta **48**, (3), 49 (1976).

S U M M A R Y

SYNTHESIS OF 3,6-DIPHENYL-1,2,4,5-TETRAZINE

D. Petrova, J. Petrov i S. Ilievska

N,N'-Dithiobenzoyl-m-phenyldiamine reacts in ethanol with hydrazine hydrate, in molar ratio 1 : 2 at 80° to give m-phenylenbis(N³-benzamidrazone) (I). When an excess of hydrazine hydrate is used a mixture of red-violete crystals of 3,6-diphenyl-1,2,4,5-tetrazine (II) and yellow crystals of 3,6-diphenyl-1,2-dihydro-1,2,4'-5-tetrazine are obtained. Dihydrotetrazine was unstable and it readily oxydized to tetrazine with the atmospheric oxygen. When the reaction was performed in pyridine instead in ethanol mixture of amidrazone and tetrazine was obtained.

The identification of the compounds has been made by their infrared spectra. The characteristic frequencies of the (I) are at 3380, 3300 and 3220 cm⁻¹, which belong to stretching vibrations of NH₂ and NH groups, then at 1600 cm⁻¹ which is due to νNH₂ and 1510 cm⁻¹ which belongs to mixed vibration between δNH and νCN. The characteristic frequencies of the tetrazine ring are at 1395, 1110, 930, 693 and 580 cm⁻¹.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Pinner und N. Caro, Ber. **27**, 3273 (1894).
2. A. Pinner, Ber. **27**, 984 (1894).
3. D. D. Libman and R. Slack, J. Chem. Soc. 2253 (1956).
4. R. Huisgen, J. Sauer und M. Seidel, Ann. **654**, 140 (1962).
5. K. A. Hoffmann und O. Ehrhardt, Ber. **45**, 2732 (1912).
6. R. A. Carboni and R. V. Lindsey, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5893 (1958).
7. R. A. Carboni and R. V. Lindsey, Jr., J. Am. Chem. Soc. **81**, 4342 (1959).
8. A. Junghahn und J. Bunimowicz, Ber. **35**, 3932 (1902).
9. A. Spasov, B. Golovinskii, Zh. Obshch. Khim. **32**, 3394 (1962).
10. D. Petrova and K. Jakopčić, Croat. Chem. Acta **48**, (3), 49 (1976).

S U M M A R Y

SYNTHESIS OF 3,6-DIPHENYL-1,2,4,5-TETRAZINE

D. Petrova, J. Petrov i S. Ilievska

N,N'-Dithiobenzoyl-m-phenyldiamine reacts in ethanol with hydrazine hydrate, in molar ratio 1 : 2 at 80° to give m-phenylenbis(N³-benzamidrazone) (I). When an excess of hydrazine hydrate is used a mixture of red-violet crystals of 3,6-diphenyl-1,2,4,5-tetrazine (II) and yellow crystals of 3,6-diphenyl-1,2-dihydro-1,2,4'-5-tetrazine are obtained. Dihydrotetrazine was unstable and it readily oxydized to tetrazine with the atmospheric oxygen. When the reaction was performed in pyridine instead in ethanol mixture of amidrazone and tetrazine was obtained.

The identification of the compounds has been made by their infrared spectra. The characteristic frequencies of the (I) are at 3380, 3300 and 3220 cm⁻¹, which belong to stretching vibrations of NH₂ and NH groups, then at 1600 cm⁻¹ which is due to νNH₂ and 1510 cm⁻¹ which belongs to mixed vibration between δNH and νCN. The characteristic frequencies of the tetrazine ring are at 1395, 1110, 930, 693 and 580 cm⁻¹.