

СИНТЕЗА, РЕАКЦИИ И ИНФРАЦРВЕНИ СПЕКТРИ НА 3,6-ДИ(п-МЕТОКСИФЕНИЛ) — 1,2, — ДИХИДРО—1,2,4,5—ТЕТРАЗИН

Д. Петрова, Ф. Константинович и И. Петров

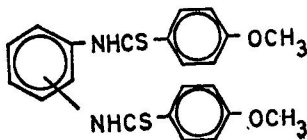
Хемиски факултет, Универзитет „Кирил и Методиј“, Скопје

N,N' -дитио (п-метоксибензоил)-м- и п-фенилендиамините се добиени со тирање на соодветните диамиди. о-Изомерот од дитиамидите не е добиен бидејќи соодветниот о-диамид под дејство на P_2S_5 поминува во 2-п-метоксибензимидазол. При третирање на м- и п-изомерите од дитиоамидите со хидразинхидрат се добива 3,4-ди(п-метоксифенил) — 1,2-дихидро-1,2,4,5-тетразин, кој при оксидација поминува во 3,6-ди(п-метоксифенил)-1,2,4,5-тетразин. Под дејство на 2 М HCl дихидротетразинот изомеризира во 1-амино-2,5-ди (п-метоксифенил)-1,3,4-триазол.

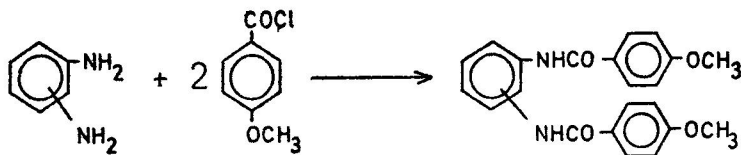
Следењето на реакциите и идентификацијата на соединенијата вршени се со помош на инфрацрвени спектри. Асигнирани се најкарактеристичните ленти на сите синтетизирани соединенија.

Овој пат, во нашите истражувања за синтезата, реакциите и структурата на тиаамидите (1—5), нашето внимание го посветивме кон изучување на реакцијите на некои тиаамиди со хидразинхидрат. Така, понапред (6) констатиравме дека кога N,N' -дитиобензоил-м-фенилендиаминот се третира со хидразинхидрат, во зависност од количеството на тиаамидот спрема хидразинхидратот, потоа од температурата и средината во која што се изведува реакцијата, се добива или м-фениленбис(N-бензамидразон) или 3,6-дифенил-1,2-дихидро-1,2,4,5-тетразин или пак 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетразин.

Во оваа работа најпрво се обидовме да добиеме дитиоамиди од типот:

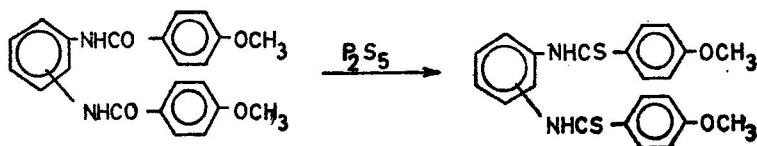


а потоа врз нив да дејствуваме со хидразинхидрат. Дитиоамидите ги добивме од соодветните диамиди, што ги синтетизиравме тргнувајќи од о-, м- и п-фенилендиамините и п-метоксибензоилхлорид:



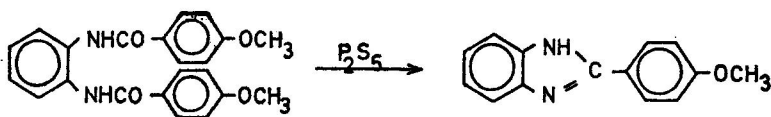
Синтезата ја изведовме според постапката на Rogow (7), која во нашиов случај нешто ја модифициравме.

Од добиените диамиди под дејство на фосфорен пентасулфид, во средина на сув пиридин, по кратко загревање само м- и п-изомерите поминаа во соодветни дитиоамиди:



Преведувањето на диамидите во дитиоамиди беше следено и докажано покрај со промените на бојата (амидите се безбојни, а тиоамидите жолти) и точката на топење, уште и со помош на инфрацрвените спектри. Така, при споредба на спектрите на диамидите со тие на дитиоамидите се забележува дека во спектрите на тиоамидите ја нема интензивната лента на околу 1650 cm^{-1} , што е карактеристична за амидите и е означена како амид I, а припаѓа на валентната вибрација на карбонилната група. Во инфрацрвените спектри на добиените дитиоамиди се јавуваат (како и кај другите секундарни тиоамиди) B, C, D, F и G лентите (8), од кои, за идентификација, особено се корисни интензивната лента на околу 1540 cm^{-1} (B лента), мошне интензивната лента на околу 1360 cm^{-1} (C лента), како и лентата на околу 1000 cm^{-1} (D лента).

Треба да се одбележи, дека и покрај сите обиди не успеавме од о-изомерот на диамидот да добиеме соодветен дитиоамид. Секогаш добивавме безбројни кристали со точка на топење $226-8^\circ\text{C}$. При подробното испитување на инфрацрвениот спектар на овие кристали констатиравме дека о-изомерот на диамидот под дејство на фосфорен пентасулфид поминал во 2-п-метоксибензимидазол (9):



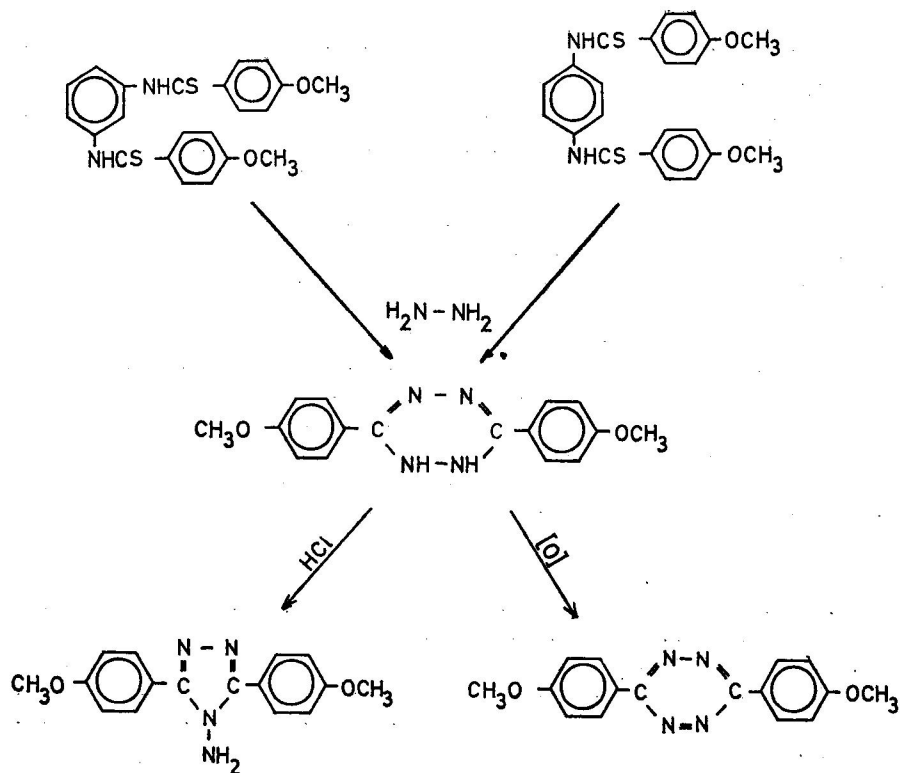
Во спектарот на бензимидазолот има појава на мошне карактеристична широка лента со многу подмаксимуми меѓу 3000 и 2000 cm^{-1} , која што припаѓа на NH валентната вибрација. Под 1600 cm^{-1} има појава на голем број тенки и остри ленти карактеристични за ароматичните соединенија.

Добиените м- и п-изомери на дитиоамидите ги третиравме со хидразин хидрат во средина на пиридин. Според податоците од лите-ратурата би се очекувало да се добијат амидразони (10,11), дихидротетразини (10,12,13) или како што ние добивме (6) смеса од амидразон, дихидротетразин и тетразин. Во овој случај добивме дихидротетразин. При работата го менувавме времето на загревањето на реакциската смеса од половина час до 4 часа, а исто така го менувавме и односот на количеството на дитиоамидите спрема хидразинхидратот од $1 : 0.5$ до $1 : 20$ мола, но секогаш добивавме само 3,6-ди (п-метоксифенил) -1,2-дихидро-1,2,4,5-тетразин. Констатиравме дека при поголем однос на хидразинхидратот спрема дитиоамидите, приносот на дихидротетразинот е поголем.

Кристалите на дихидротетразинот се во вид на игли со светло-жолта боја, кои при стоење на воздух постепено ја менуваат бојата во виолетова. Оваа промена на бојата укажува дека доаѓа до оксидација на дихидротетразинот до 3,6-ди (п-метоксифенил) -1,2,4,5-тетразин. До потполна оксидација доаѓа ако продуктот се остави да стои на воздух неколку недели. Под дејство на азотеста киселина оксидацијата може да се изврши во тек од 2 часа.

Ако дихидротетразинот се третира со 2 M HCl тој изомеризира во 1-амино-2,5-ди (п-метоксифенил) -1,3,4-триазол, чии кристали се безбојни.

Следењето на реакциите и идентификацијата на соединенијата е вршено со помош на инфрацрвени спектри. Во спектарот на тетразинот под 1600 cm^{-1} имаме појава на тенки и остри ленти што се карактеристични за ароматичните соединенијата. Покрај лентите што припаѓаат на бензенскиот прстен и етерската група ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-O-CH}_3$ на 1260 и 1180 cm^{-1}) имаме појава на тенки и остри ленти на 1395 , 1308 , 1050 , 915 и 585 cm^{-1} кои веројатно, се во врска со вибрациите на прстенот на тетразинот. За разлика од тетразинот во спектарот на дихидротетразинот имаме појава на тенка но доста интензивна лента на 3395 cm^{-1} која без сомнение и припаѓа на NH валентната вибрација. Понатаму, имаме појава на една лента на 1432 cm^{-1} која, веројатно, може да се припише на δNH и една релативно широка но не толку интензивна лента на 730 cm^{-1} , што би се припишала на $\gamma\text{ NH}$. Покрај споменатите ленти, што се карактеристични за асигнација на дихидротетразинот, во спектарот на ова соединение се јавува и една слаба лента на 1646 cm^{-1} , која веројатно припаѓа на $\text{VC}=\text{N}$, што укажува дека двојната врска на $\text{C}=\text{N}$ групата во прстенот на дихидротетразинот е, донекаде, локализирана за разлика од прстенот на самиот тетразин, каде што, можеби, доаѓа до потполна коњугација.



Во спектарот на триазолот, најкарактеристични ленти се на 3350 , 3280 и 3160 cm^{-1} , што припаѓаат на валентната вибрација на NH_2 групата. Покрај овие ленти, има една интензивна лента на 1615 cm^{-1} која припаѓа на δNH_2 . Под 1600 cm^{-1} се наоѓаат лентите на бензенскиот и триазолниот прстен како и на етерската група.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Точките на топење не се коригирани. Инфрацрвените спектри се снимени на спектрофотометар ПЕРКИН—ЕЛМЕР модел 580 во KBr техника.

$\text{N,N}'$ ДИ(п-МЕТОКСИБЕНЗОИЛ)-о-, м- и п-ФЕНИЛЕНДИАМИНИ

Овие соединенија се добиени тргнувајќи од 0.01 мол о-, м- и п-фенилендиамин и 0.025 мола п-метоксibenзоилхлорид. Реакцијата се изведува во средина на пиридин со постојано мешање и ладење.

№	Изомер	Принос %	Т. т. /°C	Формула	Мол. теж.	Анал. % C	Пресм. % H	Најдено % N
I	o	65.7	201—3	$C_{22}H_{20}N_2O_4$	376.4	70.20	5.35	7.44
II	m	85.2	216—8	$C_{22}H_{20}N_2O_3$	376.4	70.31 70.51	5.40 5.46	7.40 7.40
III	p	70.5	330—2	$C_{22}H_{20}N_2O_4$	376.4	70.20 70.43	5.35 5.24	7.44 7.27

N,N'-ДИТИО(П-МЕТОКСИБЕНЗОИЛ)-м- и П-ФЕНИЛЕНДИАМИНИ

Овие дитиоамиди се добиени со краткотрајно загревање на 0.005 мола II или III со 0.01 мол P_2S_5 во 20 ml сув пиридин. Потоа реакционата смеса се излева во 100 ml вода. Масловидниот продукт набрзо кристализира. Издвоените кристали се раствораат на топло во 30 ml 10 % воден раствор од NaOH, растворот се филтрира и потоа внимателно се закиселува со 10 % раствор на HCl, при што се таложат жолти кристали на тиаамидите. Прекристализацијата на продуктите е извршена од глацијална оцетна киселина.

№	Изомер	Реак. време мин.	Принос %	Т.т./°C	Формула	Мол. теж.	Анал. % C	Пресм. % H	Најдено K N
IV	m—	15	28	223—4	$C_{22}H_{20}N_2S_2O_2$	408.5	64.67 64.78	4.93 4.82	6.85 7.05
V	p	5	68	287—9	$C_{22}H_{20}N_2S_2O_2$	408.5	64.67 64.95	4.93 4.68	6.85 7.19

3,6-ДИ(П-МЕТОКСИФЕНИЛ)-1,2-ДИХИДРО-1,2,4,5-ТЕТРАЗИН (VI)

Во суспензија од 0.001 мол било од IV било од V во 20 ml. апсолутен алкохол се додава 0.020 мола хидразинхидрат. По загревање на реакциската смеса во тек од 4 часа, смесата се остава да стои на собна температура при што паѓаат светло-жолти кристали, кои по прекристализацијата од хлороформ се топат на 240—2°C (Лит. 14. т.т. 242°C). Принос 19.3 %.

Анализа $C_{16}H_{16}N_4O_2$ (296.32) пресм.: C 64.85, H 5.44, 18.91 %
 најдено: C 64,50, H 5.42, 18.87 %

3,6-ДИ(П-МЕТОКСИФЕНИЛ)-1,2,4,5-ТЕТРАЗИН (VII)

Во топол раствор од 0.0005 мола VI и 0.30 г $NaNO_2$ се додаваат 22 ml 1 M H_2SO_4 . По еден час загревање и мешање се додаваат уште 22 ml од истата киселина. Реакциската смеса се загрева и се меша се до

појава на темноцрвени кристали кои по прекристализацијата од хлороформ имаат т. т 240—2°C. (Лит. 14 т.т 242°C).

1-АМИНО-2,4-ДИ(p-МЕТОКСИФЕНИЛ)-1,3,4-ТРИАЗОЛ (VIII)

Кон раствор од 0.0005 мола VI во 10 мл 2 М HCl по неколку минутно загревање се додава 4 М амонијак до базна средина, при што паѓаат безбојни кристали, кои по прекристализацијата од алкохол имаат т.т 270—2°C. (Лит. 14 т.т. 270°C).

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Петрова, К. Јакопчиќ, Прилози МАНУ 6, 43 (1974).
2. Д. Петрова В. Костов, Билтен на Технолошко-металуршкиот факултет, Скопје 6, 3 (1975).
3. Д. Петрова, К. Јакопчиќ, Croat. Chem. Acta, 48, (1), 49 (1976).
4. Д. Петрова, К. Јакопчиќ, Croat. Chem. Acta, 48, 319 (1976).
5. Д. Петрова, В. Костов, Годишен зборник на Хемискиот факултет, Скопје, 11 (1977).
6. Д. Петрова, И. Петров, С. Илиевска, Годишен зборник на хемиски факултет, 29, 19 (1979).
7. M. Rogow, Ber. 130, 1442 (1897).
8. U. A. Jensen, P. H. Nielsen, Acta Chem. Scand. 20, 597 (1966).
9. D. Petrova, F. Konstantinidis, I. Petrov, Jugoslovenski Kongres za Hemiju i Tehnologiju, Sarajevo, 1979, Abstrakt 3—18 (103).
10. А. Спаски, Е. Головинский, Zh. Obsch. Khim. 32 N° 10, 3394 (1962).
11. W. J. Van Der Burg, Rec. Trav. Chim. 74 N°4, 257 (1955).
12. A. Junghahn, Ber. 31, 312 (1898).
13. A. Junghahn, J. Bunimovicz, Ber. 35, 3932 (1902).
14. M. P. Grammaticakis. Comp, Rend. 258 (4), 1262 (1964).

SYNTHESIS, REACTIONS AND INFRARED SPECTRA OF 3,6 — DI (p-METHOXYPHENYL) — 1, 2 — DIHYDRO—1,2,4,5—TETRAZINE

D. Petrova, F. Konstantinidis and I. Petrov

S U M M A R Y

When N,N' — dithio (p-methoxybenzoyl) -m- or p-phenylendiamines were treated with hydrazinehydrate only 3,6-di(p-methoxyphenyl) -1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine (VI) was obtained. When VI was allowed to stand in the open air it slowly oxidized to 3,6-di (p-methoxyphenyl) — 1, 2, 4, 5-tetrazine (VII). By action on VI with HNO₃ the oxidation was over for two hours. The treatment of VI with 2 M HCl converted it to its isomer 1-amino-2,5-di (p-methoxyphenyl) -1,3,4-triazole (VIII).

The prepared compounds were identified by their IR spectra. The most characteristic bands of all prepared compounds were assigned.

For identification purpose very useful bands were : at 1540, 1360 and about 1000 cm^{-1} in the spectra of dithioamide, assigned as B, C and D bands respectively ; the sharp bands at 1395, 1308, 1050, 915 and 585 cm^{-1} in the spectrum of VII propably could be assigned to tetrazine ring ; the characteristic bands of VI were found at 3395, 1432, 730 and 1646 cm^{-1} ascribed to ν NH, δ NH, γ NH and ν C = N respectively; for identification of VIII the bands at 3350 and 3280 cm^{-1} (ν NH;) and also the band at 1615 cm^{-1} (δ NH;) were very useful.

Авторите ја користат оваа прилика да се заблагодарат на Самоуправната интересна заедница на научните дејности, за укажаната финансиска помош.