

2,2,5,5-四甲基-4-羟次甲基四氢呋喃酮-3 与某些氨基脒的反应

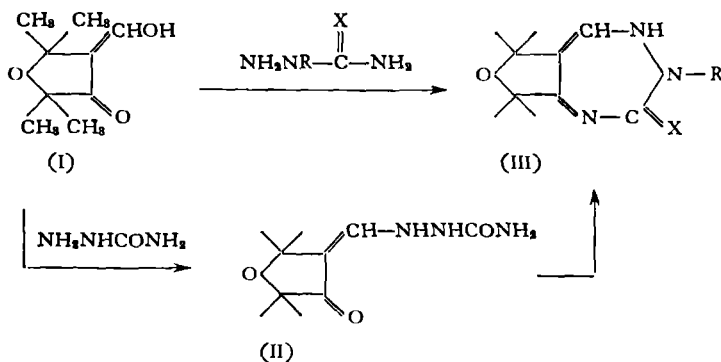
II. 三氮七元环化合物的合成*

尹承烈 湯福奎** 于振華***

(北京师范大学化学系)

我们曾报告 2,2,5,5-四甲基-4-羟次甲基四氢呋喃酮-3 (I) 与芳烃邻二胺作用, 生成二个氮原子的七元杂环化合物^[1]。Losse 等^[2] 利用某些 1,3-二羰基化合物与氨基硫脒或 2-羟基取代氨基硫脒作用, 得到三氮七元杂环 (1,2,4-triazepine) 类化合物。但到目前为止, 对这类化合物还研究得极少。

羟次甲基四氢呋喃酮 (I) 中的羟基易与胺进行缩合, 生成相应的 Schiff 碱^[1,3]。我们用化合物 (I) 与氨基脒在室温下反应, 生成相应的缩氨基脒 (II)。(II) 在酸性介质中加热时, 即环化为相应的三氮七元杂环化合物 (III)。



- a) $\text{R} = \text{H}, \quad \text{X} = \text{O}$
 b) $\text{R} = \text{H}, \quad \text{X} = \text{S}$
 c) $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \quad \text{X} = \text{S}$

如用 I 与氨基脒盐酸盐在乙醇中回流, 则可直接生成 IIIa。在相同的条件下, I 与氨基硫脒作用, 得到相应的化合物 IIIb。

I 与氨基脒盐酸盐在乙醇中回流后, 粗产物用水重结晶, 得熔点为 $157-158^\circ$ 的晶体, 但如用苯处理, 则分离出能溶于苯的 A 和不溶于苯的 B 两种化合物。A 用苯重结晶纯化后, 得长方形晶体, 熔点 165° , 在水中与三氯化铁逐渐变绿色。B 用水重结晶纯化后, 得针状结晶, 熔点 128° , 与三氯化铁立即变绿色。当 B 加热至其熔点以上时, 可复凝为

* 一九六四年九月四日收到。

** 一九六四年本科毕业生。

*** 一九六三年有机化学教研室研究生毕业论文的一部分。

A。在室温下长时间放置, A 又能变为 B。A、B 的元素分析, 红外及紫外吸收光谱均完全相同, 证明为 I 与氨基脒脱去二分子水而得的缩合产物 III 的双晶体。

生成的 III 可能是五元环的吡唑衍生物^[4-6], 但根据 Brande^[7]与 Грандберг^[8]的报告, 吡唑本身的紫外吸收为 210 毫微米 ($\log \epsilon 3.5$) (K 吸收带) 和 250 毫微米 ($\log \epsilon 1.7$) (B 吸收带)。如吡唑环上具各种不同的助色取代基时, 引起吸收峰的改变较小。我们比较 IIIa 与 2H-4, 4, 6, 6-四甲基四氢呋喃 [3, 4-C]-吡唑 (IV)^[9] 的紫外吸收光谱, 可以看出二者差别较大; 而 IIIa, 特别是 IIIb, 则与七元环的 IIIc 近似 (图 1)。

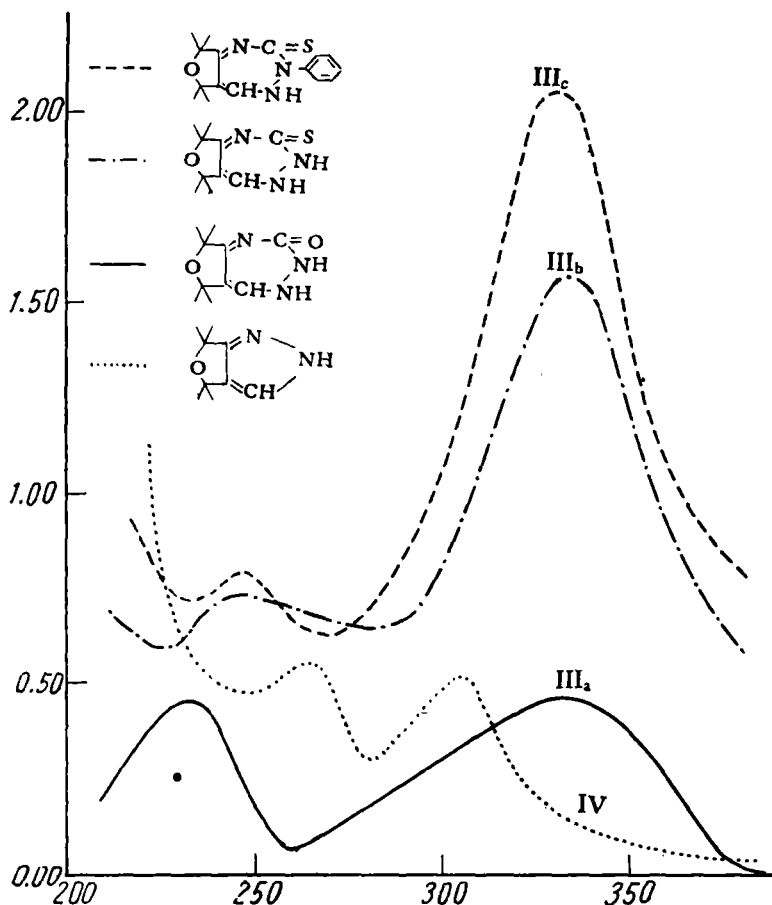


图1 化合物 (III) 与 (IV) 的紫外吸收光谱

又化合物 IIIb 的红外吸收光谱在 2500—2590 厘米⁻¹ 范围内未出现弱的吸收峰, 说明无烯醇化的-SH基存在^[10-12]。因此, 证明 I 与氨基脒的缩合产物应具 III 型的结构式。

实验部份*

2, 2, 5, 5-四甲基-4-羟次甲基-四氢呋喃酮-3 与氨基脒的反应

(1) 化合物 II 的制备: 溶 1.7 克 (0.01 克分子) I 于 200 毫升水中, 慢慢滴加乙醇,

* 所有熔点均未校正。

直至固体溶解为止。在搅拌下加入 1.2 克 (0.01 克分子) 氨基脒盐酸盐与 1.5 克醋酸钠的水溶液, 在室温下放置三天, 即有淡黄色晶体析出。过滤, 结晶用冷水洗涤, 得产物 2 克 (88%)。熔点 $252-254^{\circ}$ 。

分析: $C_{10}H_{17}N_3O_3$ 计算值 %: N, 18.49 实验值 %: N, 18.52; 18.74。

(2) 化合物 IIIa 的制备:

i) 加 0.5 克 II 于 20 毫升水中, 滴入 1 滴浓盐酸, 加热回流至固体溶解。冷却, 即得环化产物 (IIIa)。熔点 $157-158^{\circ}$ (水)。

ii) 溶 3.4 克 (0.02 克分子) I 于 50 毫升无水乙醇中, 加入 2.3 克 (0.02 克分子) 氨基脒盐酸盐, 用水浴加热十分钟, 然后蒸去乙醇。冷却后得固体产物 4.2 克 (91%), 熔点 $157-158^{\circ}$ (水)。

研碎粗产物, 用苯处理, 可分开苯溶物 (A) 与苯不溶物 (B)。如将 B 加热到 130° 熔融后即行冷却至室温, 再测其熔点, 则 128° 不复出现, 而变为 A。将 A 重新用水结晶后, 又复得 B。

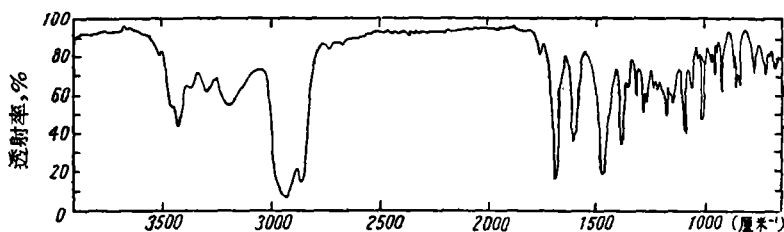


图 2 化合物 IIIa 的红外吸收光谱 (石蜡油)

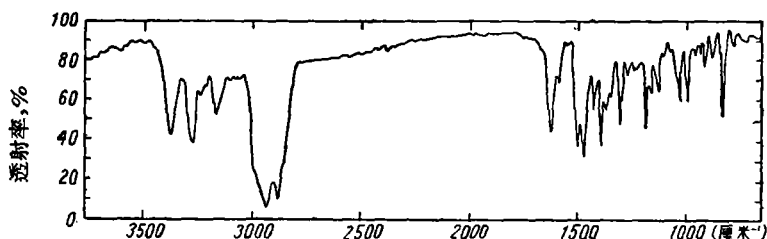


图 3 化合物 IIIb 的红外吸收光谱 (石蜡油)

若 I 与氨基脒盐酸盐在高温下直接反应, 则产物仅为高熔点的 A, 这可能是生成的 B 在高温下发生转变。红外吸收光谱特征频率 ($\nu_{\text{cm}^{-1}}$): 3200—3500 (NH-基的综合吸收振动频率), 1696 (酰胺类羰基伸展振动频率); 1606 ($-N=C<$); 1595 (共轭或环状的 $>C=N-$)^[10-14]。

苯溶物 (A) 熔点 165° (苯)。

$\lambda_{\text{max}}^{\text{甲酮}}$ 235 毫微米 ($\log \epsilon$ 0.47), 334 毫微米 ($\log \epsilon$ 0.47)。

分析: $C_{10}H_{15}N_3O_2$ 计算值 %: N, 20.1。实验值 %: N, 19.97; 20.11。

苯不溶物 (B) 熔点 128° (水)。

$\lambda_{\text{max}}^{\text{甲酮}}$ 235 毫微米 ($\log \epsilon$ 0.47), 334 毫微米 ($\log \epsilon$ 0.47)。分子量测定 (Rast 法) 计

算值: 209.3, 实验值: 210.5。

iii) 1.7 克 (0.01 克分子) I 与 1.15 克 (0.01 克分子) 氨基脒盐酸盐混合均匀, 在搅拌下加热使其熔融 ($\sim 200^\circ$)。冷却即得固体, 熔点 165° , 与上述苯溶物 (A) 混合, 熔点不下降。

(3) 化合物 IIIb 的制备: 溶 5.1 克 (0.03 克分子) I 于 75 毫升无水乙醇中, 加入 2.7 克 (0.03 克分子) 氨基硫脒。混合物在水浴上加热十五分钟, 然后蒸去乙醇。冷却后得橙黄色固体 7.8 克 (97%), 与三氯化铁呈棕褐色, 熔点 $178-179^\circ$ (乙醇)。红外吸

收光谱特征频率 ($\nu_{\text{基团}}$ 厘米 $^{-1}$): 832, 1170, 1370 ($>\text{C}=\text{S}$); 1495 ($-\text{NH}-\overset{\text{S}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}=\text{S}$); 1625 ($-\text{NH}-\overset{\text{S}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{NH}-$); 1608 ($>\text{C}=\text{N}-$)^[12-14]。

$\lambda_{\text{基团}}$ 248 毫微米 ($\log \epsilon$ 0.74), 335 毫微米 ($\log \epsilon$ 1.56)。

分析: $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OS}$ 计算值%: N, 18.66; 实验值%: N, 18.93, 18.93。

(4) 化合物 IIIc 的制备: 溶 0.81 克 (0.0048 克分子) I 于 12 毫升无水乙醇中, 加入 0.61 克 (0.0048 克分子) 2-苯基氨基硫脒, 在水浴上加热廿分钟, 溶液由黄变红。将乙醇蒸去, 得灰色固体。熔点 $179-180^\circ$ (乙醇)。 $\lambda_{\text{基团}}$ 245 毫微米 ($\log \epsilon$ 0.78), 328 毫微米 ($\log \epsilon$ 2.04)。

分析: $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{OS}$ 计算值%: N, 13.95; 实验值%: N, 14.22, 14.32。

志谢: 本工作得到陈光旭教授的指导与帮助。元素分析为有机化学教研室杨紫燕同志代作, 紫外光谱得到本校生物系吴国利同志帮助, 红外光谱为北京大学物理系代作。北京医学科学院药物研究所梁晓天教授对光谱分析提供宝贵意见, 特致谢意。

参 考 文 献

- [1] 朱瑞鸿、尹承烈, 化学学报 **29**, 295 (1963)。
- [2] G. Losse *et al.*, *Chem. Ber.* (a) **91**, 150 (1958); (b) **90**, 257 (1957)。
- [3] 尹承烈, 化学学报 **30**, 64 (1964)。
- [4] T. Posner, *Ber.* **34**, 3975 (1901)。
- [5] S. C. De, *J. Indian. Chem. Soc.* **3**, 30 (1926)。
- [6] S. C. De *et al.*, *ibid.* (a) **7**, 473 (1930); (b) **5**, 459 (1928)。
- [7] E. Brande, *Ann. Repts. Chem. Soc.* **42**, 105 (1945)。
- [8] И. И. Грандберг, *Ж.О.Х.* **33**, 519 (1963)。
- [9] И. К. Коробицина, Ю. К. Юрьев, Инь Чэнь-лэ, А. Ф. Давыдова, Н. Н. Гайдамович, *Ж.О.Х.* **31**, 3921 (1961)。
- [10] 黄鸣龙, “红外光谱与有机化合物分子结构关系”, 12—19 页, 科学出版社, 1958。
- [11] H. M. Randall *et al.*, “*Infrared Determination of Org. Structures*”, pp. 4—65, Van Nostrand, New York, 1952。
- [12] L. J. Bellamy, “*The Infrared Spectra of Complex Molecules*”, Methuen, London, 1956。
- [13] R. N. Lacey, W. R. Ward, *J. Chem. Soc.* 2134 (1958)。
- [14] A. R. Katritzky, “*Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*”, vol. 2, p. 267, Academic Press, New York, 1963。

THE REACTION OF 4-HYDROXYMETHYLENE-2,2,5,5-TETRAMETHYL-TETRAHYDROFURANONE-3 AND SEMICARBAZIDE DERIVATIVES

II. SYNTHESIS OF THE COMPOUNDS CONTAINING THREE NITROGEN ATOMS IN A SEVEN MEMBERED-RING

YIN CHENG-LIE, TANG FU-KUI AND YU ZHEN-HUA

(Department of Chemistry, Peking Normal University)

ABSTRACT

The condensation of 4-hydroxymethylene-2,2,5,5-tetramethyl-tetrahydrofuranone-3 with semicarbazide, thiosemicarbazide, or 2-phenyl-thiosemicarbazide yields corresponding compounds containing three nitrogen atoms in a seven membered-ring (IIIa, b, c). Studies of the absorption spectra and chemical properties of the condensation products indicated that compound IIIa existed in dimorphic forms of melting point 128° and 165° respectively.