Atti Accademia Nazionale dei Lincei

Classe Scienze Fisiche Matematiche Naturali

Rendiconti

Paola Vita Finzi, Carlo Scotti

Sintesi eterocicliche con etossiacetilene. - Nota IV. Azidi alifatiche ed etossiacetile

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. **41** (1966), n.3-4, p. 204–209.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_41_3-4_204_0>

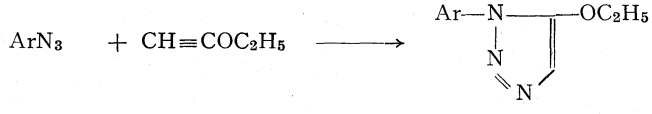
L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

Articolo digitalizzato nel quadro del programma bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica) SIMAI & UMI
http://www.bdim.eu/

Chimica organica. — *Sintesi eterocicliche con etossiacetilene.* – Nota IV (*). *Azidi alifatiche ed etossiacetilene* (**). Nota (***) di PAOLA VITA FINZI e CARLO SCOTTI, presentata dal Socio A. QUILICO.

SUMMARY.—Some 1-substituted ethoxy–1, 2, 3–triazoles have been prepared through condensation of ethoxyacetylene with aliphatic azides. Products have been linked together by reactions of hydrolysis, reduction etc. Through condensation of 1–vinyl–ethoxy–1, 2, 3–triazole (I *d*) with benzonitrile oxide 1–(3–phenyl–5–Δ^2–isoxazolinyl) ethoxytriazole has been obtained. Ethoxytriazole has been prepared by oxidation of (I *d*) and by action of bases on 1–acetonyl–ethoxy–1, 2, 3–triazole. Basic cleavage of acetonyl group takes place also in the case of 4–phenyl– and of 5–phenyl–1–acetonyl–1, 2, 3–triazole, obtained through condensation of azidoacetone with phenylacetylene.

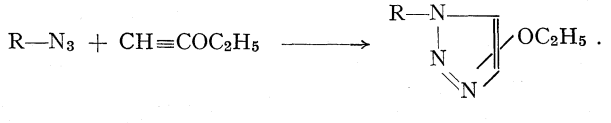
In precedenti lavori avevamo fatto reagire l'etossiacetilene con le azidi, ottenendo risultati diversi a seconda che si trattasse di arilazidi [1] o di solfonazidi [2]. Nel primo caso si ha formazione di 1–aril–5–etossi–1,2,3–triazoli, mentre nel secondo caso si formano i solfonilimminodiazoacetati di etile:



Abbiamo ritenuto opportuno saggiare la reattività dell'etossiacetilene verso alcune azidi alifatiche e riportiamo in questa nota i risultati ottenuti.

Le reazioni di cicloaddizione delle azidi alifatiche non sono molto studiate e solo recentemente è stato pubblicato un lavoro sulla condensazione di numerose azidi alifatiche con composti acetilenici [3]. In tutti i casi sono stati ottenuti i corrispondenti derivati 1, 2, 3–triazolici ma raramente viene stabilita la direzione dell'addizione e quindi la posizione dei sostituenti.

Noi abbiamo fatto reagire con etossiacetilene le seguenti azidi: il 2–azidoetanolo e il relativo acetato, il 2–cloro–1–azidoetano, l'azidoacetato di etile e l'azidoacetone. In tutti i casi abbiamo ricuperato quantità variabili di azide inalterata e isolato un unico composto, corrispondente all'etossi–1,2,3–triazolo 1–sostituito:



(*) Nota III. P. GRÜNANGER, P. VITA FINZI e C. SCOTTI, « Ber. », *98*, 623 (1965).
(**) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica organica dell'Università di Pavia.
(***) Pervenuta all'Accademia il 29 settembre 1966.

Non è stata finora stabilita la posizione del gruppo etossilico, ma per analogia con le reazioni dell'etossiacetilene con le arilazidi e le solfonazidi sembra plausibile ritenere che il gruppo —OC_2H_5 si trovi nella posizione 5.

Dalla reazione con azidoetanolo abbiamo ottenuto una miscela liquida di prodotti difficilmente separabili, che allo spettro IR presenta una piccola banda ossidrilica a 3350 cm^{-1}, una forte banda carbonilica da estere a 1730 cm^{-1} e una banda a 1227 cm^{-1} attribuibile a un gruppo acetato. È noto che l'etossiacetilene può servire da acetilante [4] e in questo caso, oltre che a dare la reazione di condensazione con il gruppo azidico, reagisce evidentemente con il gruppo alcoolico formando il corrispondente acetato. La miscela è quindi formata dal 2–(etossi–1,2,3–triazolil–1–)etanolo (I *a*) e dal suo acetato (I *b*), quest'ultimo in maggiore quantità. Il prodotto (I *b*) è stato ottenuto per sintesi diretta da etossiacetilene e acetato dell'azidoetanolo.

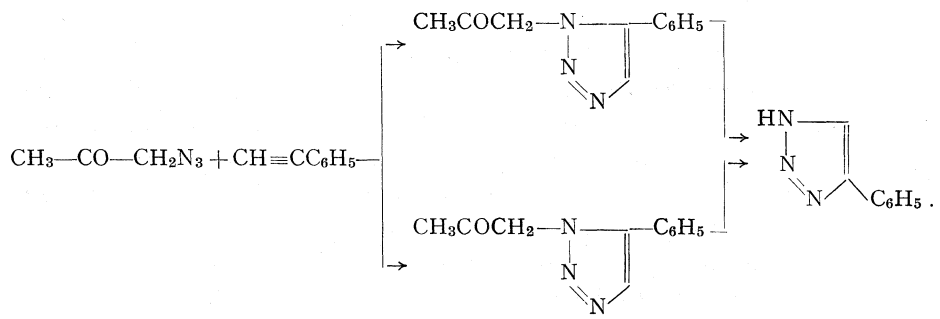
Per idrolisi acida tanto della miscela che del prodotto (I *b*) abbiamo isolato l'etossitriazoliletanolo (I *a*) puro che, trattato successivamente con cloruro di tionile, ci ha fornito l'1–(2–cloroetil)etossitriazolo (I *c*), identico a quello ottenuto per reazione dell'etossiacetilene con il 2–cloro–1–azidoetano.

Per trattamento con KOH alcoolica del prodotto (I *c*) abbiamo isolato un composto liquido che non è stato analizzato, ma è stato riconosciuto come 1–vinil–etossi–1,2,3,–triazolo (I *d*) dallo spettro IR, che presenta una forte banda da doppio legame a 1665 cm^{-1} e bande viniliche a 965 e 900 cm^{-1}. La sua struttura è inoltre confermata dalla reazione con il benzonitrilossido a 1–(3′–fenil–5′–Δ^2–isossazolinil) etossitriazolo (I *e*). Per trattamento dell'1–viniletossitriazolo con permanganato di potassio in soluzione acetonica abbiamo ottenuto l'etossitriazolo (I *l*). Quest'ultimo composto è stato riconosciuto dalle sue proprietà acide, dall'analisi e dallo spettro IR, che presenta una forte banda a 3215 cm^{-1} attribuibile a un gruppo—NH.

Per condensazione dell'azidoacetato di etile con etossiacetilene abbiamo ottenuto l'etossitriazolilacetato di etile (I *f*). La sua struttura è stata dimostrata oltre che dall'analisi e dallo spettro IR, dalla riduzione con idruro di litio e alluminio al corrispondente alcool (I *a*). Per idrolisi di (I *f*) abbiamo ottenuto l'acido etossi–triazolilacetico (I *h*), che per trattamento con diazometano ci ha fornito l'etossitriazolilacetato di metile (I *g*).

L'1–acetonil–etossi–1,2,3–triazolo (I *i*), ottenuto per condensazione dell'etossiacetilene con azidoacetone, per trattamento con KOH alcoolica a caldo ci ha fornito l'etossitriazolo (I *l*). Evidentemente in ambiente basico non si ha idrolisi del gruppo etossilico come nel caso degli 1–aril–5–etossi–1,2,3–triazoli ma distacco della catena laterale legata all'atomo di azoto. Per vedere se la reazione di scissione della catena laterale in ambiente basico ha carattere generale e dato che gli altri composti triazolici da noi preparati danno in ambiente basico altre reazioni (eliminazione o idrolisi), abbiamo fatto reagire l'azidoacetone con il fenilacetilene. La reazione avviene rapidamente a caldo e lentamente a freddo fornendo due composti isomeri. Abbiamo attribuito la struttura di 1–acetonil–4–fenil–1,2,3–triazolo al più altofondente (p. f. 143–144°) e di 1–acetonil–5–fenil–1,2,3–triazolo al più bassofondente (p. f. 91–92°)

per analogia con altri casi noti in letteratura. Ambedue gli isomeri hanno fornito, per trattamento con KOH alcoolica a caldo, il 4–feniltriazolo. La reazione di scissione del gruppo acetonilico legato all'azoto è quindi probabilmente generale e avviene tanto sui triazoli sostituiti in 4 che in 5:



I tentativi di idrolisi del gruppo etossilico in ambiente acido hanno portato alla formazione di sali e non abbiamo in nessun caso ottenuto il relativo ossitriazolo.

Parte sperimentale [5].

Reazione tra etossiacetilene e azidi: *metodo generale*: moli 0,1 di azide e moli 0,13 di etossiacetilene [6] in 10 cm^3 di benzene anidro vengono scaldati per 25–35 ore su bagno maria e poi per 8–10 ore su bagno a olio a 110–120°. La soluzione diventa presto scura. Si allontanano il benzene e l'azide non reagita (circa il 25–30%) o per distillazione in corrente di vapore o distillando sotto vuoto (circa 1 mm) e raccogliendoli in una trappola raffreddata con miscela frigorifera. Il residuo viene distillato sotto vuoto e il prodotto purificato per ulteriore distillazione sotto vuoto o per cristallizzazione.

Le rese e i dati relativi ai prodotti preparati sono riportati nella Tabella I.

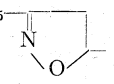
2–[1–(etossi–1, 2, 3–triazolil)] etanolo (I*a*): ottenuto (*a*) per idrolisi con KOH metilalcoolica al 10%, a temperatura ambiente per due giorni, tanto dalla miscela di reazione tra azidoetanolo [7] ed etossiacetilene quanto da (I *b*) e successiva estrazione con etere in continuo; (*b*) per riduzione con $LiAlH_4$ di (I*f*).

1(2–acetossietil)–etossi–1, 2, 3–triazolo (I *b*): ottenuto dalla reazione tra etossiacetilene e 2–acetossi–1–azidoetano [7]. Il prodotto si decompone facilmente e non è stato possibile isolarlo allo stato puro neppure dopo ripetute distillazioni frazionate.

1(2–cloroetil)–etossi–1, 2, 3–triazolo (I *c*): ottenuto (*a*) per condensazione dell'etossiacetilene con il 2–cloro–1–azidoetano [8] e (*b*) per trattamento con cloruro di tionile del 2–(etossitriazolil)etanolo (I *a*). Aghi lucenti. Solubile in benzene e alcool, insolubile in etere di petrolio e *n*–esano.

TABELLA I.

1-Alchil-5 (o 4)-etossi-1,2,3-triazoli (I).

I	R =	Tempo totale in ore	p.f. °C	p.eb. °C (mmHg)	Resa %	trov. %			All'analisi per	calc. %		
						C	H	N		C	H	N
a	CH_2—CH_2OH	=	34–36	140–145 (0,3)	*a*) 40 *b*) 50	45,71	7,39	26,25	$C_6H_{11}N_3O_2$	45,85	7,05	26,74
b	CH_2—CH_2—$OCOCH_3$	40	=	114–115 (0,03)	40	=	=	21,89	$C_8H_{13}N_3O_3$	=	=	21,10
c	CH_2—CH_2Cl	44	42,5–43	140–142 (2,5)	*a*) 47	41,33	5,79	23,45(*)	$C_6H_{10}ClN_3O$	41,04	5,74	23,93
d	$CH=CH_2$	=	=	70 (12)	82	=	=	=	=	=	=	=
e	C_6H_5— 	=	151–152	=	55	60,12	5,48	21,84	$C_{13}H_{14}N_4O_2$	60,45	5,46	21,70
f	CH_2—$COOC_2H_5$	40	46	140–145 (0,3)	60	47,91	6,32	21,48	$C_8H_{13}N_3O_3$	48,23	6,58	21,10
g	CH_2—$COOCH_3$	=	65	=	=	45,29	6,17	22,64	$C_7H_{11}N_3O_3$	45,40	5,99	22,69
h	CH_2—$COOH$	=	144	=	91	42,37	5,32	24,69	$C_6H_9N_3O_3$	42,10	5,30	24,55
i	CH_2—CO—CH_3	52	78	140–145 (0,2–0,3)	50	50,09	6,70	24,90	$C_7H_{11}N_3O_2$	49,69	6,55	24,84
l	H	=	75	subl. 50–70 (0,5)	*a*) 15 *b*) 65	42,34	6,72	37,12	$C_4H_7N_3O$	42,47	6,24	37,15

(*) Cl: trov. %: 20,10; calc. 20,19.

1-Vinil-etossi-1,2,3-triazolo (I *d*): olio incolore, ottenuto per trattamento di (I *c*) con KOH metilalcoolica a ricadere per 8 ore.

1(3'-Fenil-5'-Δ^2-isossazolinil)-etossi-1,2,3-triazolo (I *e*): ottenuto per ebollizione a ricadere su bagno maria di una soluzione equimolecolare di (I *d*) e benzonitrilossido, ottenuto nel solito modo dalla benzalclorossima [9]. Il prodotto è poco solubile in etere e cristallizza da benzene o etanolo.

1-Carbetossimetil-etossi-1,2,3-triazolo (I *f*): dalla condensazione dell'etossiacetilene con l'azidoacetato di etile [10]. Cristallizza da etere isopropilico.

1-Carbometossimetil-etossi-1,2,3-triazolo (I *g*): ottenuto da (I *h*) per trattamento con una soluzione eterea di diazometano. Cristallizza da etere isopropilico.

Acido etossi-1, 2, 3-triazolilacetico (I *h*): da (I *f*) per trattamento a ricadere per 4 ore con KOH metilalcoolica al 20%; precipita il sale di potassio che viene filtrato e trattato con acidi. Dalla soluzione acida estratta con etere in continuo per 24 ore si ottiene l'acido, che è solubile in acqua, alcool, acido acetico, acetato di etile e diossano, insolubile in benzene, esano e CCl_4 e cristallizza da una miscela di diossano ed etere isopropilico.

1-Acetonil-etossi-1, 2, 3-triazolo (I *i*): per condensazione dell'azidoacetone [10] con etossiacetilene. Il prodotto cristallizza in scagliette incolori lucenti da benzene-etere di petrolio o da etere isopropilico.

Il *p. nitrofenilidrazone* si presenta in aghetti gialli soffici p.f. 173-173,5° (da etanolo). All'analisi:

	trov.% :	N 27,82
per $C_{13}H_{16}N_6O_3$	calc. :	27,62.

Il *semicarbazone* ha p. f. 192-193° (da etanolo). All'analisi:

	trov.% :	N 36,99
per $C_8H_{14}N_6O_2$	calc. :	37,15.

Etossi-1, 2, 3-triazolo (I *l*): ottenuto (*a*) per trattamento di (I *d*) in soluzione acetonica con $KMnO_4$ e (*b*) per azione della potassa metilalcoolica su (I *i*) per 90 ore. Si estrae dalla soluzione acidificata e si cristallizza da cicloesano.

1-Acetonil-4-fenil-1, 2, 3-triazolo e *1-acetonil-5-fenil-1, 2, 3-triazolo*: quantità equimolecolari di azidoacetone e di fenilacetilene sciolte in pochi cm^3 di benzene vengono bolliti a ricadere per 24-30 ore. Per evaporazione del solvente si separa un prodotto p.f. 139-140°, mentre le acque madri filtrate vengono distillate in corrente di vapore per separare il fenilacetilene e l'azide non reagita (circa il 25% della quantità messa a reagire). Dal residuo della distillazione in c.v. precipita ancora del prodotto p.f. 140-142°, che cristallizza da metanolo in aghetti incolori e fonde a 143-144° (resa totale 28%). All'analisi:

	trov.% :	C 65,61 ; H 5,58 ; N 21,05 ;
per $C_{11}H_{11}N_3O$	calc. :	65,67 ; 5,51 ; 20,88.

Per estrazione con etere delle acque madri della distillazione in c.v. si ottiene un prodotto che, ricristallizzato da benzene–cicloesano, fonde a 91–92° (resa 25%). All'analisi:

		trov.% :	C	65,93 ;	H	5,47 ;	N 20,97 ;
per	$C_{11}H_{11}N_3O$	calc. :		65,67 ;		5,51 ;	20,88 .

Trattamento con KOH metilalcoolica degli 1–acetonil–feniltriazoli a ricadere per 2 giorni: per estrazione delle acque madri basiche si riottiene poco prodotto non reagito; dopo acidificazione, per estrazione eterea si ottiene un prodotto p.f. 142–143° che deprime il punto di fusione con il prodotto di partenza ma non quello in miscela con un campione autentico di 4–fenil–1, 2, 3–triazolo del quale ha anche identico spettro IR.

BIBLIOGRAFIA.

[1] P. GRÜNANGER, P. VITA FINZI e E. FABBRI, « Gazz. chim. it. », *90*, 413 (1960).

[2] P. GRÜNANGER e P. VITA FINZI, « Tetr. Letters », *1963*, 1839; P. GRÜNANGER, P. VITA FINZI e C. SCOTTI, « Ber. », *98*, 623 (1965).

[3] J. A. DURDEN Jr., H. A. STANSBURY e W. H. CATLETTE, « J. Chem. Eng. Data », *9*, 228 (1964).

[4] H. C. VOLGER e J. F. ARENS, « Rec. trav. chim. », *77*, 1170 (1958).

[5] I p.f. non sono corretti. Gli spettri IR sono stati registrati su uno spettrofotometro Perkin–Elmer mod. Infracord 137. Le analisi sono state eseguite dalla dott. Lucia Maggi Dacrema che qui ringraziamo.

[6] J. F. ARENS, « Rec. trav. chim. », *74*, 271 (1955).

[7] M. O. FOSTER e H. E. FIERZ, « J. chem. soc. », *93*, 1865 (1908).

[8] G. R. CLEMO e W. H. PERKIN, « J. Chem. soc. », *121*, 644 (1922); R. H. WILEY e J. MOFFAT, « J. org. chem. », *22*, 995 (1957).

[9] A. QUILICO, G. STAGNO D'ALCONTRES e P. GRÜNANGER, « Gazz. chim. it. », *80*, 487 (1950).

[10] M. O. FORSTER e H. E. FIERZ, « J. chem. soc. », *93*, 72 (1908).