

## Syntéza imidu kyseliny azodikarbónovej, jeho *N*-substituovaných derivátov a ich použitie ako dienofilov pri Dielsovej—Alderovej reakcii

M. FURDÍK †, S. MIKULÁŠEK, M. LIVAŘ, S. PRIEHRADNÝ

*Katedra organickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Bratislava*

*Výskumný ústav agrochemickej technológie, Bratislava*

Opisuje sa nový spôsob prípravy *N*-substituovaných imidov kyseliny hydrazodikarbónovej (urazolov) na základe termickej cyklizácie *N,N'*-disubstituovaných diamidov kyseliny hydrazodikarbónovej (schéma 2). Teoreticky sa zdôvodňuje, prečo prakticky neprebíha aminolýza dietylésteru kyseliny hydrazodikarbónovej na príslušné diamidy pri laboratórnej a zvyšenej teplote (schéma 1).

Dielsovou—Alderovou reakciou 2-chlór-buta-1,3-diénu a 1,2,3,4-tetra-chlór-cyklopentadiénu s radom *N*-substituovaných imidov kyseliny azodikarbónovej, pripravených oxidáciou *N*-substituovaných imidov kyseliny hydrazodikarbónovej (schéma 2), získali sa príslušné adukty, ktoré sa skúmali na herbicídnu, insekticídnu a synergicko-insekticídnu účinnosť.

V práci [1] sme študovali Dielsovú—Alderovu reakciu na báze *N,N'*-disubstituovaných diamidov kyseliny azodikarbónovej ako dienofilov. Nadväzujúc na problematiku vytvárania cyklických diénových aduktov so skeletom, v ktorom sú dve skupiny —CH— nahradené atómami dusíka, v tejto práci sme sa zamerali na syntézu aduktov na báze imidov kyseliny azodikarbónovej.

### Experimentálna časť syntetická

Analytické a fyzikálne údaje o syntetizovaných látkach uvádzame v tab. 1—4.

#### *Diamid kyseliny hydrazodikarbónovej (I)*

Uvedený nesubstituovaný diamid sme pripravili podľa literatúry [9].

*N,N'*-Disubstituované diamidy kyseliny hydrazodikarbónovej (II—VIII, X)

*N,N'*-Disubstituované: *N,N'*-dimetyl (II), *N,N'*-dietyl (III),  
*N,N'*-diizopropyl (IV), *N,N'*-dialyl (V), *N,N'*-dibutyl (VI),  
*N,N'*-diizobutyl (VII), *N,N'*-dioktyl (VIII), *N,N'*-dibenzyl (X)

Uvedené zlúčeniny sme pripravili redukciou *N,N'*-disubstituovaných diamidov kyseliny azodikarbónovej 80 % roztokom hydrazínhydrátu (v niektorých prípadoch aj 35 % roztokom), a to podľa postupu pre *N,N'*-dibutylderivát (VI).

8 g (0,035 mólu) *N,N'*-dibutyldiamidu kyseliny azodikarbónovej sme rozpustili v eta-

nole na koncentrovaný roztok a za stáleho miešania a chladenia na vodnom kúpeli sme po malých dávkach pridávali 1,3 g (0,034 mólu) 80 % roztoku hydrazínhydrátu. Roztok sme chladili tak, aby reakcia mala plynulý priebeh. Z oranžového roztoku sa za súčasného odfarbovania začala vylučovať biela kryštalická látka. Reakčnú zmes sme potom odstavili pri laboratórnej teplote na 24 hodín. Vzniknutý biely kryštalický produkt po izolácii sme premyli ešte na filtrí etanolom. Po vysušení sa získalo 8 g výťažku. Na analýzu sme produkt prekryštalizovali z metanolu.

### *N,N'-Dicyklohexyldiamid kyseliny hydrazodikarbónovej (IX)*

Túto zlúčeninu sme pripravili podľa predtým uvedeného postupu, len s tým rozdielom, že po izolácii bieleho kryštalického produktu sme filtrát zriedili vodou, čím sa vylúčil ešte ďalší podiel produktu. Uvedený produkt je totiž na rozdiel od ostatných rozpustný v etanole.

Zlúčeniny uvedené v tab. 1 sa vo všeobecnosti ťažko rozpúšťajú v organických rozpúšťadlách (etanol, acetón, chloroform, chlorid uhličitý), okrem zlúčeniny IX, ktorá je v etanole rozpustná.

### *Imid kyseliny hydrazodikarbónovej (XI)*

Uvedený nesubstituovaný imid sme pripravili podľa literatúry [4].

### *N-Substituované imidy kyseliny hydrazodikarbónovej (XII—XIX)*

*N*-Substituované: *N*-metyl (XII), *N*-etyl (XIII), *N*-izopropyl (XIV), *N*-alyl (XV), *N*-butyl (XVI), *N*-izobutyl (XVII), *N*-oktyl (XVIII), *N*-benzyl (XIX)

Uvedené zlúčeniny sme pripravili pyrolýzou *N,N'*-disubstituovaných diamidov kyseliny hydrazodikarbónovej (II—VIII, X). Jednotlivé zlúčeniny sme vystavili účinku teploty až po príslušné body topenia, pričom nastalo odštiepenie molekuly amínu a intramolekulová cyklizácia.

Postup prípravy týchto zlúčenín je obdobný ako pri *N*-butylderiváte (XVI).

8 g (0,034 mólu) *N,N'*-dibutyldiamidu kyseliny hydrazodikarbónovej (VI) sa zahrievalo na olejovom kúpeli, vyhriatom na 260—270 °C. Už pri 230 °C začal unikať odštiepený *n*-butylamin a vzniknutá tavenina sa po dosiahnutí bodu topenia udržiavala pri teplote 230 °C ešte 15—20 minút na dokončenie cyklizácie. Po skončení zahrievania sa stuhnúť tavenina prekryštalizovala z chloroformu. Získal sa cyklizovaný produkt vo forme bielej kryštalickej látky, ktorý s kyselinou dusičnou dáva karmínovočervené sfarbenie. Výťažok bol 5 g. Na analýzu sa produkt 2 krát prekryštalizoval z chloroformu za použitia aktívneho uhlia.

Zlúčeniny tohto typu sú vo všeobecnosti dobre rozpustné v etanole, acetóne (okrem XII, ktorá sa v acetóne nerozpúšťa), vo vode (okrem XVIII a XIX, ktoré sú vo vode nerozpustné); ťažšie sa rozpúšťajú v chloroforme a nerozpustné sú v chloride uhličitom.

### *N-Substituované imidy kyseliny azodikarbónovej*

*N*-Substituované: *N*-metyl, *N*-etyl, *N*-izopropyl, *N*-alyl, *N*-butyl, *N*-izobutyl, *N*-oktyl, *N*-cyklohexyl, *N*-benzyl

Analytické a fyzikálne údaje neuvádzame, keďže tieto látky (po oxidácii) sme neizolovali, ale ihneď sme ich použili ako dienofilné zložky na príslušné Dielsove—Alderove reakcie.

Uvedené zlúčeniny sa pripravili oxidáciou *N*-substituovaných imidov kyseliny hydrazodikarbónovej (XII—XIX). Ako oxidačné činidlo sa použila dymivá kyselina dusičná. *N*-substituované imidy kyseliny azodikarbónovej sa pripravili podľa postupu pre *N*-butylimid kyseliny azodikarbónovej.

Do roztoku 5 g (0,031 mólu) *N*-butylimidu kyseliny hydrazodikarbónovej (XVI) v 30 ml suchého chloroformu, ktorý sa ochladil na  $-5^{\circ}\text{C}$ , prikvapávalo sa za intenzívneho miešania 2,64 ml (0,063 mólu) dymivej kyseliny dusičnej. Reakčná zmes sa postupne sfarbila karmínovočerveno. Po skončení pridávania dymivej kyseliny dusičnej sa reakčná zmes miešala ešte 15—20 minút pri teplote  $-5^{\circ}\text{C}$  až  $0^{\circ}\text{C}$ . Po oddelení spodnej červenej chloroformovej vrstvy sa kyslá vrstva vytrepala 2 až 3 krát 3 ml suchého chloroformu a po spojení chloroformových podielov sa zvyšky kyseliny dusičnej odohnali prebublávaním vzduchu za použitia trubičky naplnenej bezvodým chloridom vápenatým. Vysušením roztoku suchým síranom sodným a vákuovým zahustením sa získal produkt vo forme karmínovočervenej štiplavej prehavej kvapaliny. Výťažok bol 4,1 g (83,67 %). Produkt sa ihneď použil na Dielsove—Alderove reakcie ako dienofilná zložka.

*N*-Substituované-2,3-diaza-6-chlór-cyklohex-5-en-2-3-dikarboximidy  
(XX—XXVII)

*N*-Substituované: *N*-metyl (XX), *N*-etyl (XXI), *N*-izopropyl (XXII), *N*-butyl (XXIII), *N*-izobutyl (XXIV), *N*-oktyl (XXV), *N*-cyklohexyl (XXVI), *N*-benzyl (XXVII)

Uvedené zlúčeniny sa pripravili Dielsovou—Alderovou adíciou chloroprénu na *N*-substituované imidy kyseliny azodikarbónovej podľa postupu pre *N*-metylderivát (XX).

Do roztoku 5 g (0,044 mólu) *N*-metylimidu kyseliny azodikarbónovej v 30 ml suchého chloroformu sa pomaly pridávalo za stáleho miešania pri laboratórnej teplote 3,91 g (0,044 mólu) vysušeného čerstvo predestilovaného chloroprénu. Teplota roztoku sa pritom samovoľne zvýšila o 8—10  $^{\circ}\text{C}$ . Po pridaní chloroprénu sa karmínovočervený roztok odfarbil do žltá a reakčná zmes sa nechala pri laboratórnej teplote stáť do druhého dňa.

Po vákuovom zahutnení sa získal žltohnedý olejovitý produkt, ktorý po prečistení aktívnym uhlím sa nechal v chladničke stáť 24 hodín. Takto získaný kryštalický adukt (výťažok 7,76 g) sa prekryštalizoval zo zriedeného etanolu (1 : 1) za použitia aktívneho uhlia. Adukt je veľmi dobre rozpustný v etanole, acetóne, chloroforme, menej v chloride uhličitom a nerozpustný vo vode.

Rozpustnosť *N*-metylderivátu (XX) sa vzťahuje aj na ostatné deriváty uvedené v tab. 3.

*N*-Substituované-1,4,5,6-tetrachlór-2,3-diaza-bicyklo[2,2,1]hept-5-en-2,3-dikarboximidy (XXIX—XXXVII)

*N*-Substituované: *N*-metyl (XXIX), *N*-etyl (XXX), *N*-izopropyl (XXXI), *N*-alyl (XXXII), *N*-butyl (XXXIII), *N*-izobutyl (XXXIV), *N*-oktyl (XXXV), *N*-cyklohexyl (XXXVI), *N*-benzyl (XXXVII)

Tieto zlúčeniny sa pripravili Dielsovou—Alderovou adíciou tetrachlórcyklopentadiénu na *N*-substituované imidy kyseliny azodikarbónovej podľa postupu pre *N*-etylderivát (XXX).

Do roztoku 3,8 g (0,029 mólu) *N*-etylmidu kyseliny azodikarbónovej v 20 ml suchého chloroformu sa pomaly pridávalo za stáleho miešania pri laboratórnej teplote 6,1 g (0,029 mólu) tetrachlórcyklopentadiénu, ktorý sa v prostredí chloroformu dobre rozpúšťa. Teplota roztoku sa pritom samovoľne zvýšila o 9 °C. Po pridaní posledného množstva sa karmínovočervený roztok čoskoro odfarbil do žltá. Reakčná zmes sa nechala pri laboratórnej teplote stáť do druhého dňa a za zníženého tlaku sa zahustila (takmer úplne), pričom sa vyzrážal žltý kryštalický produkt. Takto získaný surový adukt sa po izolácii premyl etanolom až do vybielenia. Výťažok bol 8,8 g. Biely kryštalický adukt sa pre-kryštalizoval zo zmesi etanolu a chloroformu (4 : 1).

Adukt je ťažko rozpustný v etanole, lepšie v chloroforme a chloride uhličitom, veľmi dobre v acetóne a nerozpustný vo vode.

Tetrachlórcyklopentadién potrebný na reakciu sa pripravil podľa literatúry [10].

### *1,4,5,6-Tetrachlór-2,3-diaza-bicyklo[2,2,1]hept-5-en-2,3-dikarboximid* (XXVIII)

V prípade nesubstituovaného imidu-aduktu (XXVIII) sa pracovný postup upravil takto:

Do 40 ml suchého chloroformu sa pridalo 1,64 ml (0,039 mólu) dymivej kyseliny dusičnej a za intenzívneho miešania a chladenia na  $-3$  °C až 0 °C sa striedavo pridávalo po malých množstvách 2 g (0,020 mólu) urazolu (imidu kyseliny hydrazodikarbónovej) a roztok 4,1 g (0,020 mólu) tetrachlórcyklopentadiénu v minimálnom množstve suchého chloroformu. Po každom pridaní urazolu prebehla jeho oxidácia, roztok sa sfarbil produktom oxidácie (imidom kyseliny azodikarbónovej) jasnočerveno a tento nestály produkt ihneď reagoval s pridaným tetrachlórcyklopentadiénom. Po skončení pridávania a vákuovom zahutnení roztoku sa vyzrážala biela kryštalická látka (zmes aduktu a nezreagovaného tetrachlórcyklopentadiénu), ktorá sa po izolácii premývala chloridom uhličitým, v ktorom sa nezreagovaný tetrachlórcyklopentadién rozpustil a ostal nerozpustný adukt (XXVIII). Výťažok bol 0,57 g. Adukt je rozpustný v etanole, acetóne, chloroforme, nerozpustný v chloride uhličitom a vo vode. Surový adukt sa prekryštalizoval zo zmesi chloridu uhličitého a etanolu (4 : 1).

### Experimentálna časť spektrálna

V rámci experimentálnej časti sa merali spektrá látok technikou tabliet z KBr na dvojlúčovom infračervenom spektrofotometri UNICAM SP-100. Koncentrácia látok bola 0,25—0,35 %, hrúbka tabletky 0,8 mm, priemer 16 mm (obr. 1).

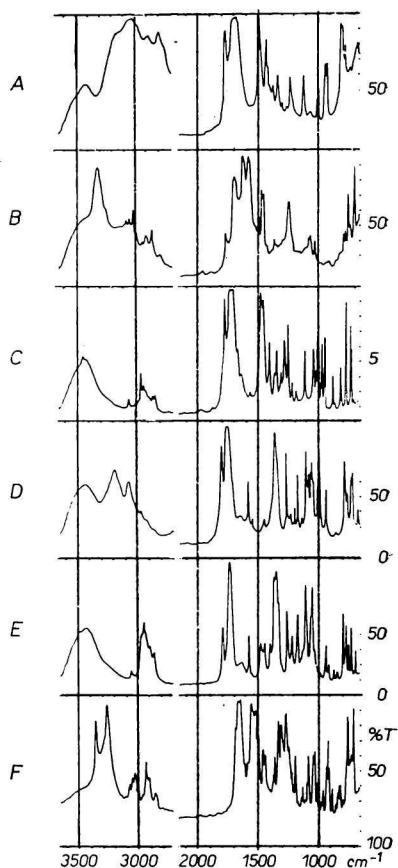
### Výsledky a diskusia

Príprava imidu, resp. *N*-substituovaných imidov kyseliny azodikarbónovej a ich uplatnenie v syntéze je pomerne málo prebádaným úsekom organickej preparatívnej chémie.

Obr. 1.

A. látka XV; B. látka XIX; C. látka XX;  
 D. látka XXVIII; E. látka XXXV;  
 F. *N,N'*-dibenzyl-2,3-diaza-bicyklo[2,2,1]-  
 hept-5-en-2,3-dikarboxamid.

Imid kyseliny azodikarbónovej sa podľa metódy opísanej v literatúre pripravuje zo striebornej soli hydrazodikarboximidu pôsobením éterického roztoku jódu za prísady kyslíčnika bárnatého a horečnatého [2]. Autor citovanej práce konkrétne neudáva výťažok, len sa zmieňuje, že je veľmi slabý. Neuvádza ani návažky, resp. mólové pomery reakčných zložiek. Pri metóde nami použitej sme vychádzali z imidu kyseliny hydrazodikarbónovej (t. j. urazolu, pripraveného z dietylésteru kyseliny azodikarbónovej postupom uvedeným v schéme 2), ktorý sme oxidovali dymivou kyselinou dusičnou pri



— 3 °C až 0 °C v prostredí chloroformu. Nesubstituovaný imid kyseliny azodikarbónovej sme však pre jeho značnú nestálosť neizolovali, ale ihneď nechali reagovať v priebehu jeho vzniku ako dienofilnú látku s tetrachlórcyklopentadiénom na príslušný adukt (striedavé pridávanie urazolu a tetrachlórcyklopentadiénu po malých dávkach do prostredia chloroformu s dymivou kyselinou dusičnou).

Z *N*-substituovaných imidov kyseliny azodikarbónovej je v práci [3] opísaný *N*-fenylderivát, ktorý sa pripravil oxidáciou 4-fenylurazolu *tert*-butylhypochloritom v bezvodom acetóne pri — 50 °C až — 70 °C. 4-Fenylurazol (*N*-fenyylimid kyseliny hydrazodikarbónovej) sa pripravil podľa literatúry [4] z hydrazodikarboxamidu pôsobením chloridu anilína pri 220 °C, pričom ako vedľajší produkt vzniká difenylmočovina. Náš spôsob, ako uvádzame ďalej, je odlišný nielen čo do oxidácie na substituovaný imid, ale aj čo do prípravy *N*-substituovaného urazolu.

Náš pôvodný zámer syntetizovať *N*-substituované imidy kyseliny azodikarbónovej pyrolýzou *N,N'*-disubstituovaných diamidov kyseliny azodikarbónovej narážal na komplikáciu, vyplývajúcu z toho, že amín odštiepený pri cyklizácii sa adoval na dvojité väzbu medzi azodusíky. Preto sme museli syntetický postup upraviť tak, aby sa cyklizácia vykonala pri hydrazoderivátoch, t. j. *N,N'*-disubstituovaných diamidoch kyseliny hydrazodikarbónovej. Keďže však príprava týchto diamidov aminolýzou dietylésteru kyseliny hydrazodikarbónovej nie je prakticky schodná pri laboratórnej a zvýšenej teplote 100–130 °C pre sťaženú aminolýzu obidvoch karboxylových skupín, spôsobenú prítomnosťou voľných elektrónových párov hydrazodusíkov zaplňajúcich elektrónovú medzeru na uhlíkoch karbonylových skupín uvedeného esteru, prípravu *N,N'*-disubstituovaných diamidov kyseliny hydrazodikarbónovej sme museli uskutočniť redukciami príslušných diamidov kyseliny azodikarbónovej, pripravených aminolýzou dietylésterov. Pri tomto estere totiž voľné elektrónové páry obidvoch azodusíkov sú zapojené do elektrónakceptorneho účinku karbonylových skupín prostredníctvom dvojitej väzby azodusíkov, v dôsledku čoho nastáva vzájomné priaznivé ovplyvnenie zväčšenia elektrónových medzier na uhlíkoch karbonylových skupín a tým uľahčenie aminolýzy (schéma 1).

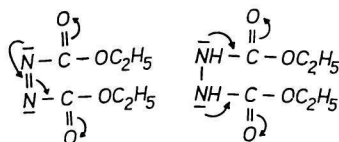
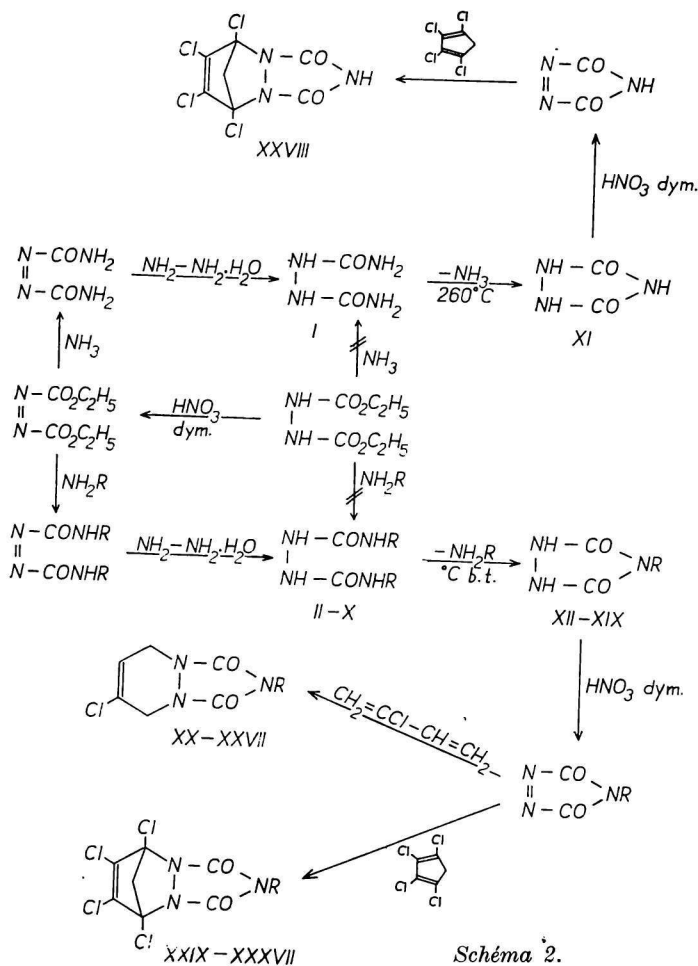


Schéma 1.

*N,N'*-Disubstituované diamidy kyseliny azodikarbónovej sme pripravili podľa práce [1]. Ich redukciami na príslušné diamidy kyseliny hydrazodikarbónovej sme uskutočnili hydrazínhydrátom (schéma 2, tab. 1).

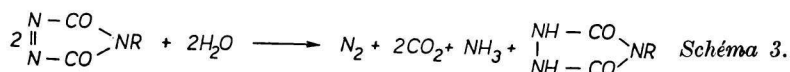
Z *N,N'*-disubstituovaných diamidov kyseliny hydrazodikarbónovej uvedených v tab. 1 sú v literatúre opísané látky *II* a *III*, pripravené spôsobmi odlišnými od nášho postupu [5–7] (na báze *N,N'*-dimetyldiamidu kyseliny azodikarbónovej účinkom anilínu alebo sírovodíka, na báze bis(metyl-karbaminyl)kyánamidu pôsobením hydrazínhydrátu a na báze azidu kyseliny hydrazodikarbónovej účinkom etylamínu). Nami pripravené látky *II* a *III* majú však bod topenia vyšší o 10–11 °C.

Cyklizáciu *N,N'*-disubstituovaných diamidov kyseliny hydrazodikarbónovej na *N*-substituované deriváty imidu kyseliny hydrazodikarbónovej sme uskutočnili krátkodobým zahrievaním na bod topenia príslušného diamidu, pričom sa odštiepil primárny amín (schéma 2, tab. 2).

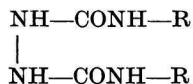



Pripravené *N*-substituované imidy kyseliny hydrazodikarbónovej sme pôsobením dymivej kyseliny dusičnej zoxidovali na *N*-substituované imidy kyseliny azodikarbónovej, ktoré sme však s ohľadom na ich pomernú nestálosť neizolovali, ale sme ich hneď použili ako dienofilné reakčné zložky pre Dielsovu—Alderovu reakciu so zvolenými diénmi.

Nestálosť zmienovaných imidov sa prejavuje obzvlášť v styku s vodou, resp. s vlhkým prostredím, pričom za rozkladu podľa schémy 3 vzniká príslušný imid kyseliny hydrazodikarbónovej [2]:



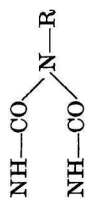
Tabulka I




Látka	R	Sumární vzorec	M	B. t. °C (Kofler)	% C		% H		% N		Výťažok (%)
					vypočítané	zistené	vypočítané	zistené	vypočítané	zistené	
I	—H	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	118,10	259—261	20,30	20,53	5,12	4,99	47,44	47,20	98,19
II	—CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	146,15	257—259 (v kapiláre)	32,87	32,67	6,89	6,78	38,33	38,21	95,75
III	—CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	174,20	266—267	41,36	41,30	8,10	8,03	32,16	32,41	98,93
IV	—CH $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	202,25	223—225	47,50	47,41	8,97	8,85	27,70	27,87	71,28
V	—CH <sub>2</sub> —CH=CH <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	198,22	263—265	48,47	48,53	7,11	7,20	28,26	28,36	96,73
VI	—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	230,30	267—269	52,14	52,08	9,62	9,57	24,32	24,20	99,20
VII	—CH <sub>2</sub> —CH $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	230,30	234—235	52,14	52,19	9,62	9,70	24,32	24,42	94,24
VIII	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> —CH <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	342,51	243—244	63,11	63,13	11,18	11,22	16,35	16,31	71,10
IX	—C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (cyklo)	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	282,38	218—220	59,54	59,40	9,28	9,15	19,84	19,57	99,27
X	—CH <sub>2</sub> — 	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	298,33	256—258 (v kapiláre)	64,41	64,52	6,08	6,23	18,78	18,59	84,11

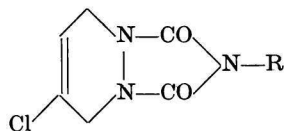



Tabuľka 2



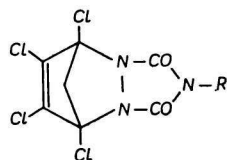
Látka	R	Sumárny vzorec	M	B. t. °C (Kofler)	% C		% H		% N		Výťažok (%)
					vypočítané	zistené	vypočítané	zistené	vypočítané	zistené	
XI	-H	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	101,06	222—224 (rozklad)	23,76	23,69	2,99	3,25	41,58	41,79	91,39
XII	-CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	115,09	234—236	31,30	31,21	4,37	4,30	36,51	36,64	89,44
XIII	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	129,12	197—199	37,20	37,11	5,46	5,33	32,54	32,40	93,55
XIV	-CH(CH <sub>3</sub> ) CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	143,14	188—190	41,95	42,10	6,33	6,40	29,35	29,10	87,35
XV	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	141,13	143—144	42,54	42,63	4,99	5,06	29,77	29,99	84,50
XVI	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	157,17	167—169	45,84	45,71	7,05	6,94	26,73	26,66	91,91
XVII	-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	157,17	153—155	45,84	45,80	7,05	7,02	26,73	26,72	52,13
XVIII	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	213,27	137—139	56,31	56,48	8,98	9,13	19,70	19,88	53,21
XIX	-CH <sub>2</sub> - 	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	191,18	164—166	56,53	56,41	4,74	4,80	21,98	21,58	75,33

Tabuľka 3



Látka	R	Sumárny vzorec	M	B. t. °C (Kofler)	% C		% H		% N		Výťažok (%)
					vypočítané	zistené	vypočítané	zistené	vypočítané	zistené	
XX	—CH <sub>3</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl	201,61	134—135,5	41,69	41,50	3,99	3,70	20,84	20,71	87,17
XXI	—CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl	215,64	82,5—84	44,55	44,43	4,67	4,55	19,48	19,75	68,13
XXII	—CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl	229,66	189—191	47,06	46,80	5,26	5,43	18,29	18,55	58,72
XXIII	—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl	243,69	50—51,5	49,28	49,31	5,79	5,83	17,24	17,28	65,25
XXIV	—CH <sub>2</sub> —CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl	243,69	82—83	49,28	49,30	5,79	5,68	17,24	17,26	66,80
XXV	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> —CH <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl	299,79	147—149	56,08	55,89	7,39	7,17	14,01	14,29	57,33
XXVI	—C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> (cyklo)	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl	269,72	232—233,5	53,43	53,30	5,97	5,82	15,59	15,41	61,45
XXVII	—CH <sub>2</sub> — 	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl	277,70	117—119	56,22	56,29	4,35	4,42	15,13	15,05	69,05

Tabuľka 4



Látka	R	Sumárny vzorec	M	B. t. °C (Kofler)	% C		% H		% N		Výťažok (%)
					vypočítané	zistené	vypočítané	zistené	vypočítané	zistené	
XXVIII	—H	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	302,94	170—172 (v kapiláre)	27,75	27,84	0,99	1,12	13,87	14,13	9,46
XXIX	—CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	316,97	137—138	30,31	30,34	1,59	1,63	13,25	13,20	98,60
XXX	—CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	330,99	122—124	32,65	32,59	2,13	2,10	12,69	12,70	88,88
XXXI	—CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	345,02	138—140	34,80	34,75	2,62	2,51	12,18	12,24	93,60
XXXII	—CH <sub>2</sub> —CH=CH <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	343,00	138—140	35,01	34,94	2,05	2,00	12,25	12,17	86,76
XXXIII	—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	359,05	105—106,5	36,79	36,80	3,08	3,10	11,70	11,71	81,48
XXXIV	—CH <sub>2</sub> —CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	359,05	108—110	36,79	36,89	3,08	3,21	11,70	11,86	73,34
XXXV	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> —CH <sub>3</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	415,15	138,5—140	43,39	43,35	4,61	4,57	10,12	10,05	35,58
XXXVI	—C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (cyklo)	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	385,08	153—155	40,54	40,43	3,92	3,79	10,91	11,10	94,33
XXXVII	—CH <sub>2</sub> —	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	393,06	143—145	42,77	42,80	2,30	2,34	10,69	10,67	75,86

V literatúre sa uvádza, že z doteraz pripravených *N*-substituovaných imidov kyseliny azodikarbónovej, a to *N*-fenylderivátu a *N*-aminoderivátu má použitie len *N*-fenylderivát ako silné dienofilné činidlo pri Dielsovej—Alderovej reakcii s cyklopentadiénom [3].

*N*-Substituované imidy kyseliny azodikarbónovej, ktoré sme pripravili, použili sme ako dienofilnú zložku pri diénovej syntéze s 2-chlórbuta-1,3-diénom a s 1,2,3,4-tetrachlórcyklopenta-1,3-diénom (schéma 2). Tvorba aduktov sa prejavila nielen zmenou karmínového sfarbenia chloroformového roztoku východiskových imidov na jasnožlté, ale aj výrazným stúpnutím teploty reakčnej zmesi (asi o 9—10 °C) uvoľneným reakčným teplom i pri pomalom pridávaní diénovej zložky (tab. 3 a 4).

Pomerne malý výťažok látky XXXV pri diénovej syntéze (35,58 %) si vysvetľujeme nízkym obsahom *N*-oktylimidu kyseliny azodikarbónovej, značne znečisteného neoxidovateľným *N*-oktylimidom kyseliny *N*-oktylamino-hydrazodikarbónovej, vznikajúcim pri termickej cyklizácii *N,N'*-dioktyl-hydrazodikarboxamidu zo sprevádzajúceho *N,N'*-dioktyl-azodikarboxamidu

Tabuľka 5

Bonitácia účinku syntetizovaných zlúčenín pri aplikácii do pôdy

Látka	Kukurica		Cukrová repa		Horčica		Pohánka		Pšenica		Hrach	
	Dávka látky v kg/ha											
	31,6	10,0	31,6	10,0	31,6	10,0	31,6	10,0	31,6	10,0	31,6	10,0
XIV	—	—	0	0	2	1	0	0	2	1	0	0
XV	—	—	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
XX	1,5	0	1,5	0	2,5	0	2	0	2	1	2	0
XXI	1,5	0	2,5	0	3,5	1,5	2,5	1	3	2	2,5	0
XXII	—	—	3	1,5	3	2	1	0	2	1	0	0
XXIII	0	0	3,5	3,5	4	4	3	2,5	2,5	0	0	0
XXIV	1	0	3	1	4,5	2,5	4,5	2,5	2,5	1	1,5	0
XXV	—	—	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
XXVI	0	0	5	1	4,5	2	4,5	1	4	0	0	0
XXVII	0	0	0	0	1,5	0	2	1	2	1,5	0	0
XXVIII	0	0	1,5	0	1	0	0	0	1	0	0	0
XXXII	0	0	0	0	1	0	1,5	0	0	0	0	0

Látky XII, XIII, XVI—XIX, XXIX—XXXI, XXXIII, XXXIV, XXXVI a XXXVII nevykázali za podmienok pokusov nijakú účinnosť.

(—) netestovalo sa.

Bonitačná stupnica 0—5; 0 = nepoškodené rastliny; 5 = totálne uhynuté rastliny.

v dôsledku nedostatočne vykonanej redukcie hydrazínhydrátom. Vo filtráte sme po izolácii látky *XXXV* zachytili a identifikovali *N*-oktylimid kyseliny *N*-oktylaminohydrazodikarbónovej.

Z produktov Dielsovej—Alderovej reakcie sme v každom prípade izolovali len po jednom adukte, a preto predpokladáme, že všetky adukty majú konfiguráciu stabilnejšieho *endo*-izoméru.

Pri porovnaní infračervených absorpčných spektier aduktov (*XV*, *XIX*, *XX*, *XXVIII*, *XXXV*) vidíme charakteristickú polohu pásov vibrácií  $C=O$  pri 1740 a 1800  $cm^{-1}$ , typickú pre spomínané imidy. Pri *N*-substituovaných imidoch kyseliny hydrazodikarbónovej (urazoloch) sú pásy vibrácií  $C=O$  posunuté k nižším vlnčotom (približne o 30  $cm^{-1}$ ) vplyvom vodíkovej väzby. Na porovnanie uvádzame, že pri aduktoch na báze diénov a *N,N'*-disubstituovaných diamidov kyseliny azodikarbónovej je charakteristický jediný pás pri 1700—1670  $cm^{-1}$  [8].

Syntetizované zlúčeniny (*XII*—*XIX*), *N*-substituované imidy kyseliny hydrazodikarbónovej (tab. 2), ďalej zlúčeniny (*XX*—*XXVII*), *N*-substituované-2,3-diaza-6-chlór-cyklohex-5-en-2,3-dikarboximidy (tab. 3) a napokon zlúčeniny (*XXVIII*—*XXXIV*, *XXXVI*, *XXXVII*), *N*-substituované-1,4,5,6-tetrachlór-2,3-diaza-bicyklo[2,2,1]hept-5-en-2,3-dikarboximidy (tab. 4) skúmali sa na herbicídnu účinnosť aplikáciou do pôdy a na list. Herbicídne testy sa uskutočnili podľa metodiky [11].

Výsledky herbicídnych testov uvedených látok sú v tab. 5.

Fytotoxicky pozoruhodné pri aplikácii do pôdy sú *N*-substituované 2,3-diaza-6-chlór-cyklohex-5-en-2,3-dikarboximidy, pri ktorých sa v niekoľkých prípadoch prejavuje určitý účinok aj pri dávke 10 kg/ha. Táto dávka je totiž približne hornou hranicou herbicídne významného pôsobenia (tab. 6). Pri prvej skupine derivátov sa zvyšuje celková fytotoxicita v poradí substituentov: benzyl (*XXVII*), metyl (*XX*), potom približne na rovnakej úrovni etyl (*XXI*) a izopropyl (*XXII*), ďalej nasledujú najlepšie ohodnotené, ale sumárnym účinkom nezreteľne diferencované butyl (*XXIII*), izobutyl (*XXIV*) a cyklohexyl (*XXVI*). Nijaký účinok sa nezaznačil pri oktylderiváte (*XXV*). Z pokusných objektov sú výrazne atakované horčica, cukrová repa, pohánka a pšenica. Ide o obvyklé poškodenia (popáleniny, nekrózy, uhynutie orgánov). Pri alkyloch s rozvetveným reťazcom (*XXII*, *XXIV*) je nápadná i chloróza listov. Pri sledovanej nižšej dávke najviac pôsobili 4-uhlíkaté alkyly, predovšetkým butyl (*XXIII*).

Zo zlúčení na báze imidu kyseliny hydrazodikarbónovej ukazuje mierny fytotoxický účinok na citlivejšie rastliny (chloróza, prípadne i slabé porušenie orgánov) jedine izopropylderivát (*XIV*). Ostatné deriváty sú v použitých dávkach neúčinné.

V sledovanom smere sa neprejavili deriváty 1,4,5,6-tetrachlór-2,3-diaza-

-bicyklo[2,2,1]hept-5-en-2,3-dikarboximidu, ak oprávnene pokladáme za zanedbateľné nepatrné inhibičné prejavy pri derivátoch *XXVIII* a *XXXII*.

Pri aplikácii na list bolo vidieť nevelké poškodenie orgánov (kontaktný účinok), najmä pri 1 % koncentrácii na horčici v prípade etylderivátu (*XXI*) a butylderivátu (*XXIII*). Fytotoxické príznaky pri ostatných testovaných zlúčeninách buď sa vôbec neprejavili, alebo neboli dostatočne zreteľné.

Tabuľka 6

Bonitácia účinku štandardov pri aplikácii do pôdy

Herbicíd	Dávka účinnej látky kg/ha	Kukurica	Cukrová repa	Horčica	Pohánka	Pšenica	Hrach
2,4-D	10,0	2,5	5	5	2,5	2,5	5
	3,16	1	5	5	1,5	1,5	5
	1,0	0	3	4	0	0	4,5
CIPC	10,0	5	4	4	5	5	5
	3,16	4,5	2	3,5	5	5	2
	1,0	3	0	1	5	5	0
Simazín	10,0	0	5	5	5	4,5	3,5
	3,16	0	5	5	5	4	3
	1,0	0	5	5	5	4	2,5

Tabuľka 7

Prehľad hodnôt  $LC_{50}$  a  $It$ 

Látka	Hodnoty	
	$LC_{50}$	$It$
<i>XXIX</i>	0,031	109,6
<i>XXX</i>	0,026	130,8
<i>XXXI</i>	0,029	117,3
<i>XXXII</i>	0,0266	127,9
<i>XXXIII</i>	0,0305	111,4
<i>XXXIV</i>	0,0275	123,8
<i>XXXV</i>	0,032	106,2
<i>XXXVII</i>	0,035	97,1

Pri uskutočnených testoch prejavili značný fyto toxický účinok 2,3-diaza-6-chlór-cyklohex-5-en-2,3-dikarboximidy, *N*-substituované na imidickom dusíku trojuhlíkatými a štvoruhlíkatými alkylmi. Uplatnila sa tu aj substitúcia cyklohexylom. Toto zhodnotenie testovaných látok sa vzťahuje na aplikáciu do pôdy. Pri postreku na list boli zlúčeniny prakticky neúčinné.

Syntetizované zlúčeniny *XXIX—XXXV* a *XXXVII* typu *N*-substituovaných 1,4,5,6-tetrachlór-2,3-diaza-bicyklo[2,2,1]hept-5-en-2,3-dikarboximidov (tab. 4) po zistení, že samotné neprejavujú insekticídnu účinnosť, podrobili sme skúškam na synergickú účinnosť v zmesi s pyretrom. Pokusy sa uskutočnili na *Musca domestica* zo štandardného laboratórneho chovu za použitia metódy otočného stola.

Výsledky synergicko-insekticídnych testov, vyjadrených indexom toxicity uvedených zlúčenín, sú v tab. 7.

Z dosiahnutých výsledkov je zrejmé, že pridávaním skúšaných zlúčenín do pyretra v pomere 9 : 1 sa pri väčšine dosiahlo určité zlepšenie jeho insekticídneho účinku, s výnimkou zlúčeniny *XXXVII*, kde sa zistil mierny pokles účinku pyretra.

Záverom možno konštatovať, že ani jedna zo skúšaných zlúčenín neprejavila schopnosť prenikavejšie zosilňovať insekticídny účinok pyretra.

*Ďakujeme Ing. S. Gahérovi, vedúcemu entomologického oddelenia Výskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave, za stanovenie testov insekticídnej a synergickej účinnosti.*

*Ďakujeme J. Grňáčkovej a D. Hatalovej z Laboratória chémie PFUK v Bratislave za vykonanie analýz.*

## СИНТЕЗ ИМИДА АЗОДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ, ЕГО *N*-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ДИЕНОФИЛОВ В РЕАКЦИИ ДИЛЬСА—АЛЬДЕРА

М. Фурдик †, С. Микулашек, М. Ливарж, С. Приеградны

Кафедра органической химии

Естественного факультета Университета им. Коменского, Bratislava

Исследовательский институт агрохимической технологии,  
Bratislava

В работе описывается новый способ приготовления *N*-замещенных имидов гидразодикарбоновой кислоты (уразолов) на основе термической циклизации *N,N'*-дизамещенных диамидов гидразодикарбоновой кислоты (схема 2). Теоретически обосновывается, почему практически не протекает аминолиз диэтилэфира гидразодикарбоновой кислоты на соответствующие диамиды при лабораторной и повышенной температуре (схема 1).

Реакцией Дильса—Альдера 2-хлор-бута-1,3-диена и 1,2,3,4-тетрахлорциклопентадиена с рядом *N*-замещенных имидов азodikarboňovej кислоты, приготовленных окислением *N*-замещенных имидов гидразодикарбоновой кислоты (схема 2), были

получены соответствующие продукты, у которых изучалась гербицидная, инсектицидная и синергически-инсектицидная действенность.

*Preložila T. Dillingarová*

## SYNTHESIS OF THE AZODICARBOXYLIC ACID IMIDE, ITS N-SUBSTITUTED DERIVATIVES AND THEIR USE AS DIENOPHILES IN THE DIELS—ALDER REACTION

M. Furdík †, S. Mikulášek, M. Livař, S. Priehradný

Department of Organic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Komenský University,  
Bratislava

Research Institute of Agricultural Technology,  
Bratislava

A new method of preparation of *N*-substituted hydrazodicarboxylic acid imides (urazoles) is described, based on the thermic cyclization of the *N,N'*-disubstituted hydrazodicarboxylic acid imides (see Scheme 2). A theoretical explanation is given, why aminolysis of the diethyl hydrazodicarboxylate to the proper diamides does not take place at room and raised temperature (see Scheme 1).

The adducts resulting from the Diels—Alder reaction of 2-chloro-buta-1,3-diene and 1,2,3,4-tetrachlorocyclopentadiene with a series of *N*-substituted hydrazodicarboxylic acid imides (see Scheme 2), were tested as herbicides, insecticides and combined synergists and insecticides.

*Preložil Z. Votický*

### LITERATÚRA

1. Furdík M., Mikulášek S., Priehradný S., *Acta Facult. rer. natur. Univ. Comenianae* (v tlači).
2. Stollé R., *Ber.* **45**, 273 (1912).
3. Cookson R. C., Gilani S. S. H., Stevens J. D. R., *Tetrahedron Letters* **14**, 615 (1962).
4. Thiele J., Stange O., *Ann.* **283**, 41 (1894).
5. Cooper K. E., Ingold E. H., *J. Chem. Soc.* **1926**, 1895.
6. Slotta K. H., Tschesche R., *Ber.* **62**, 142 (1929).
7. Stollé R., *Ber.* **43**, 2470 (1910).
8. Mikulášek S., *Kandidátska dizertačná práca*. Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava 1966.
9. Thiele J., *Ann.* **270**, 1 (1892).
10. McBee E. T., Meyers R. K., Baranauckas C. F., *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 86 (1955).
11. Müller Z., Ungvarský C., Priehradný S., *Biológia* **20**, 31 (1965).

Do redakcie došlo 17. 10. 1966

*Adresa autorov:*

*Ing. Slavoj Mikulášek, CSc., Katedra organickej chémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.  
Ing. Milan Livař, CSc., RNDr. Samo Priehradný, Výskumný ústav agrochemickej  
technológie, Bratislava.*