

130. Synthèse de nouvelles phényl-1-triazolines-1,2,4-ones-5 substituées en 3

1^{re} communication

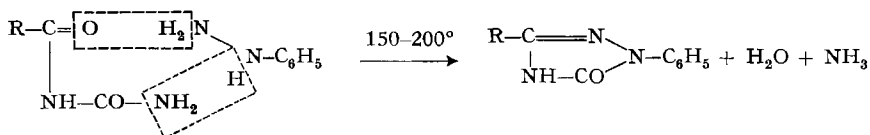
par Ph. Gold-Aubert, D. Melkonian et L. Toribio

(29 IV 64)

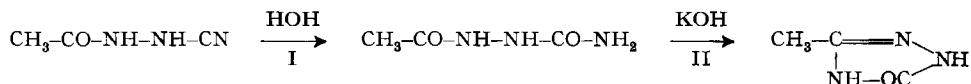
A la suite de travaux effectués pour synthétiser de nouveaux uréides disubstitués [1]¹⁾, en vue d'étudier la relation entre structure et activité de substances anti-épileptiques, nous avons condensé des uréides monosubstitués avec la phénylhydrazine en vue d'obtenir des acyl-semicarbazides R-CO-NH-CO-NH-NH-R'.

En fondant ensemble un uréide et la phénylhydrazine, on observe effectivement dès 140° une vive réaction, mais avec dégagement d'eau en plus du gaz ammoniac, et l'on obtient rapidement un solide jaune, homogène, facile à purifier par cristallisation. On peut réaliser cette condensation aussi en présence d'un solvant à Eb. supérieur à 150° (p. ex. la décaline). La réaction ne donne que peu de produits secondaires et a l'avantage de partir de substances faciles à préparer par hydrolyse des barbituriques, selon un procédé que nous avons décrit ailleurs [2].

Contrairement à ce que nous pensions, il se produit une cyclisation avec production d'une triazolone selon:



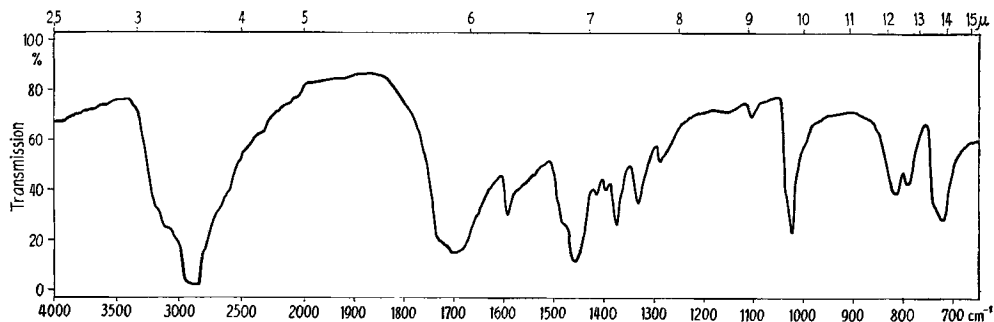
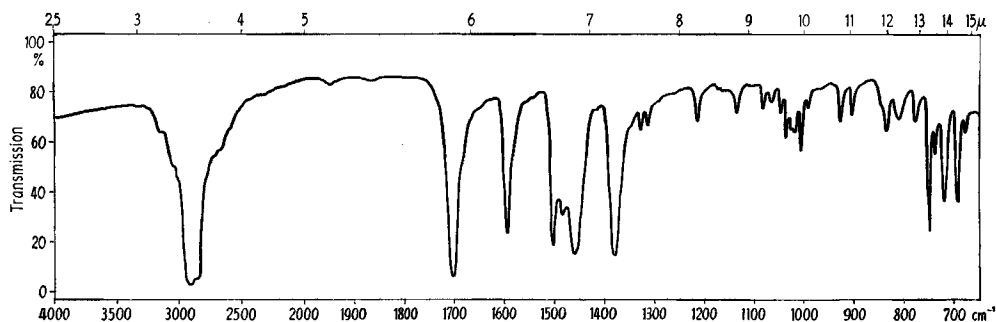
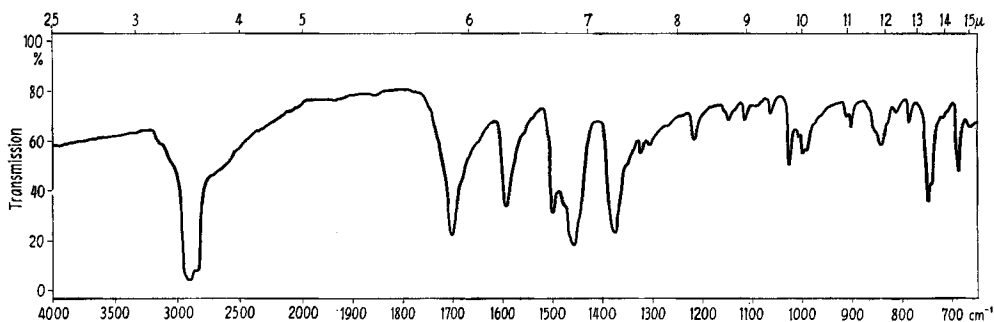
Cette synthèse des triazolones est nouvelle (autres synthèses voir [3]). La structure de nos nouveaux corps résulte du dosage d'azote (voir tableau), de l'analyse plus complète de la substance IV et des spectres IR; ceux-ci (fig. 2 et 3) ont été comparés avec celui d'un produit connu de ce groupe, la méthyl-3-*A*²-triazoline-1,2,4-one-5, que nous avons préparée selon GEHLEN [4] (voir fig. 1):



On constate l'apparition de bandes nettes autour de 1700–1720 cm⁻¹ (CONH), de 1580–1600 cm⁻¹ (C=N, cyclique), et pour les dérivés IV et VI à 1500 cm⁻¹ (phényle). Des bandes communes aux trois substances et à d'autres de la même famille apparaissent à 1325–1330 cm⁻¹ et à 1020–1030 cm⁻¹.

Par ailleurs, nous avons comparé nos spectres avec ceux qu'indiquent MAUTNER & KUMLER [5] pour d'autres triazolones et constaté leur analogie.

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 1191.

Fig. 1. Spectre IR. de la méthyl-3- Δ^2 -triazoline-1,2,4-one-5Fig. 2. Spectre IR. de la phényl-1-(α -phénylpropyl)-3- Δ^2 -triazoline-1,2,4-one-5 (IV)Fig. 3. Spectre IR. de la phényl-1-(α -éthylpropyl)-3- Δ^2 -triazoline-1,2,4-one-5 (VI)

Partie expérimentale

Nous avons préparé les substances du tableau; nous décrivons en détail la synthèse de deux d'entre elles²⁾.

Phényl-1-(α -phénylpropyl)-3- Δ^2 -triazoline-1,2,4-one-5 (IV). Dans un ballon avec agitateur et réfrigérant à reflux on introduit 21,6 g (0,1 mole) de phényléthylacétylurée, 10,8 g (0,1 mole) de phénylhydrazine et 120 ml de décaline. On chauffe à reflux, en agitant, durant 8 h. Il se forme

²⁾ Le D^r K. EDER (Ecole de Chimie de l'Université de Genève) a fait les dosages de C, H et N, et M. C. HERSCHMANN (Labor. de Chimie physique, Université de Genève) a déterminé les spectres IR.

SUMMARY

We describe a new process of preparation of 1,2,4-triazol-5-ones substituted in position 3, by condensing ureides with phenylhydrazine, with or without solvent. The characteristics of 11 substances are given, as well as 3 infra-red spectra.

SAPOS S.A.
(Département de Recherches)
Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] PH. GOLD-AUBERT & L. TORIBIO, *Arch. Sci.* **16**, 405 (1963).
[2] PH. GOLD-AUBERT *et al.*, *Arch. int. Pharmacodyn.* **91**, 437 (1952).
[3] K. T. POTTS, *Chem. Reviews* **61**, 87–127 (1961); S. BELLIONI, *Ann. Chimica* **52**, 187 (1962).
[4] H. GEHLEN, *Liebigs Ann. Chem.* **563**, 185 (1949).
[5] H. G. MAUTNER & W. D. KUMLER, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 4076 (1955).

131. Organo-metal Substitutions¹⁾

by C. K. Ingold

(11. IV. 64)

This lecture is on mechanism, but it is connected with the present "eruption" of preparative activity in the area of overlap between organic and inorganic chemistry. The recent accretion of knowledge in this area has washed out the boundary between inorganic and organic chemistry, the last of the traditional internal frontiers in chemistry to have retained some degree of definiteness. Today, and for the future, if one is an organic chemist, every metal in the periodic table is of potential interest; and if one is an inorganic chemist, so is every type of organic structure.

Some of us can remember the time, some 30 years ago, when various stoichiometrically different general reactions, up to then regarded as belonging to quite unrelated departments of organic chemistry, were accepted as members of a single great family of reactions, which were named "nucleophilic aliphatic substitutions". These general reactions, despite their different fields of application, were bound into one family by common mechanisms. Even at that time one felt that a counterpart family, which might be named "electrophilic aliphatic substitutions", must exist; but it is only within recent years that such a family has been shown to exist and that work to establish its common mechanistic pattern has been begun.

In nucleophilic substitution, the groups that enter or leave a substrate carry their bond-electrons with them; and commonly they are anions, such as halide ions or

¹⁾ PARACELTUS Lecture delivered before the Swiss Chemical Society on February 22nd, 1964, at the Winter Meeting of the Society in Fribourg, on the occasion of the award of the PARACELTUS Medal. The material presented was also incorporated into a lecture delivered on April 22nd, 1964, under the title "Electrophilic Aliphatic Substitutions" in the "Frontiers in Chemistry" lecture series at Wayne State University, Detroit, Michigan. – Published here by special permission of the Editorial Board. The same subject matter will appear in "Record of Chemical Progress" (Wayne State University).