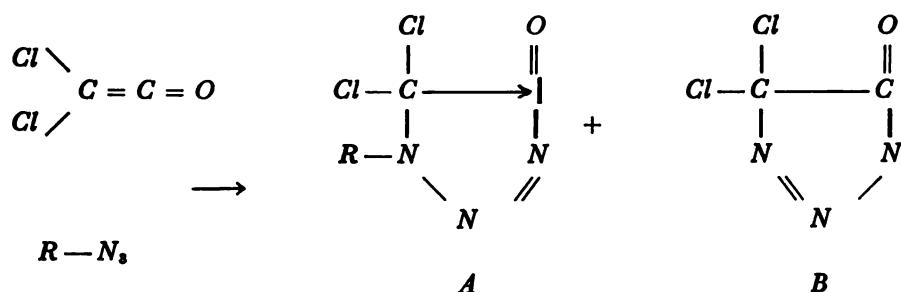


Además se ha demostrado que el grupo azido es capaz de reaccionar con otros grupos funcionales no saturados, como por ejemplo: alquinos, carbonilos, nitrilos, etc. y en particular tiene interés la posibilidad de reacción entre un ceteno y una azida, la cual daría lugar a la formación de una Δ^2 -Triazolinona.

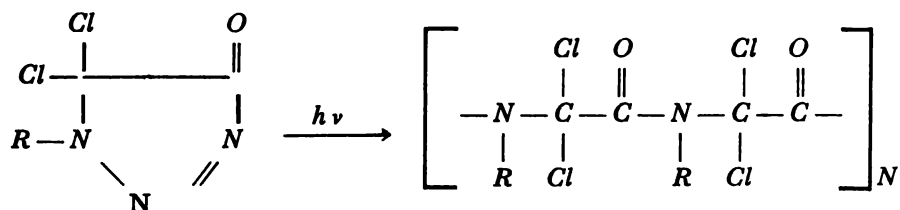
RESULTADOS Y DISCUSION

El ceteno sintetizado para efectuar la reacción fue el dicloroceteno, el cual se preparó por deshalogenación del cloruro de tricloro-acetilo con zinc (4). Este método de síntesis se seleccionó principalmente en base a la activación del proceso de cicloadición, causada por el complejo $Zn/ZnX_2 \cdot (C_2H_5)_2O$ (5). El dicloroceteno generado en el proceso es atrapado por el grupo azido y con ello se presenta la posibilidad de formación de dos isómeros:



La 1-fenil,5,5-dicloro,4-oxo, Δ^2 -1,2,3-triazolinona y el 1-butil derivado, presentan un máximo de absorción en el ultravioleta en 310 y 308 nm respectivamente, lo cual evidentemente señala que la fórmula (A) es la que representa al compuesto obtenido. Por otro lado en el infrarrojo sólo se tiene un pico de carbonilo en 1650 cm^{-1} (el dímero del dicloro ceteno presenta una banda de carbonilo en 1940 cm^{-1}) (6) el cual corresponde a un grupo carbonilo asociado a una doble ligadura, lo que implica que no hay una mezcla de los compuestos (A) y (B) o que cuando menos la sustancia cuya estructura corresponde a (B) está en proporción mínima.

La 1-fenil-dicloro triazolinona y 1-butil-dicloro triazolinona no se pudieron aislar, debido a que son sumamente inestables, y basta irradiar durante un minuto una solución etérea de los compuestos mencionados para que se descompongan y den lugar a la formación de un polímero insoluble en éter, al cual se le atribuye la estructura siguiente:



Este polímero se descompone con mucha facilidad con álcalis diluidos; comportamiento que corresponde a un derivado gem-dihalogenado, el cual presenta una banda de absorción en 1685 cm^{-1} (en nujol) que es característico de un carbonilo del tipo —CO—NR , con átomos de halógeno en α ; no presenta absorción en el ultravioleta cercano, ni en el visible, lo que es consistente con la estructura sugerida.

El análisis elemental cuantitativo del polímero, para cloro y nitrógeno, dan los resultados siguientes:

<i>R = Butilo</i>	<i>Cl</i>	<i>N</i>
% teórico	39.01	7.69
% encontrado	38.70	7.58
<i>R = Fenilo</i>	<i>Cl</i>	<i>N</i>
% teórico	35.15	6.93
% encontrado	34.90	6.85

los cuales corresponden a un compuesto de fórmula condensada $C_8H_8NOCl_2$ y $C_6H_6NOCl_2$ respectivamente.

Consideramos que los datos espectroscópicos y la formación del polímero por descomposición fotoquímica son suficientes para asegurar la formación de la Δ^2 -triazolinona en la reacción que ocurre entre el dicloroceteno y la azida sustituida.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de la Fenil Azida: En un matraz erlenmeyer de 1,000 ml sumergido en un baño de hielo-sal, se colocaron 125 ml. de agua, 75 ml (0.81 moles) de ácido clorhídrico conc., 72 ml (0.78 moles) de anilina y 300 g de hielo picado; la temperatura de la mezcla se mantuvo entre $0\text{--}5^\circ\text{C}$ y se le adicionó lentamente una disolución de 57.5 g (0.183 mol) de nitrito de sodio en 100 ml de agua, de tal manera que la temperatura no pase de 5°C , agitándose ocasionalmente, una vez que se completó esta operación, se adaptó un agitador magnético y se añadió gota a gota una disolución de 60 g (0.92 mol) de azida de sodio disuelta en 100 ml de agua, con agitación constante y la mezcla se dejó agitando a temperatura ambiente durante 4 horas, finalmente la fenil azida se separó por decantación y se destiló, recogiendo la fracción que hierve a 70°C a 11 mm de Hg. Con un rendimiento del 75%.

Preparación de la Butil Azida: En un matraz balón de 1 lt se colocaron 13.7 g (0.1 mol) de bromuro de butilo y 250 ml de una mezcla *EtOH-H₂* 1:1 que contenía 7.15 g (0.11 mol) de azida de sodio y la mezcla se calentó a temperatura de reflujo durante 24 horas; en seguida se dejó enfriar la mezcla y se filtró para separar el bromuro de sodio formado, el filtrado se sometió a una destilación fraccionada, recogiéndose la fracción que hierve a 65°C y 582 mm de Hg que corresponde a la butil azida. Con un rendimiento del 85%.

Preparación de cloruro de tricloro acetilo: En un matraz balón de 1 lt, se colocaron 163.5 g (1.0 mol) de ácido tricloro acético anhidro y se añadieron 202.5 g (1.7 ml) de cloruro de tionilo, así como dos gotas de dimetil formamida; la mezcla se calentó a temperatura de reflujo durante dos horas, posteriormente se destiló recogiendo la fracción que hierve a 110°C a 582 mm de Hg. Con un rendimiento del 90%.

Activación del Zinc: En un matraz erlenmeyer de 500 ml, se disolvieron 14 g (0.016 mol) de sulfato de cobre hidratado en 150 ml de agua y a esta solución se le añadieron 60 g de polvo de zinc. La mezcla se agitó durante 3 horas, el zinc se separó por filtración y se lavó varias veces con una mezcla acetona-éter y finalmente se desecó en una estufa de vacío durante 24 horas a temperatura ambiente.

Preparación de 1-fenil,5,-dicloro,4-oxo, Δ^2 -1,2,3 triazolina: En un matraz balón de tres bocas de 500 ml (protegido de la luz) al cual se le adaptó un refrigerante en posición de reflujo (con una trampa de humedad), un termómetro, un embudo de separación y un agitador magnético; se colocaron 15 g (0.23 mol) de zinc activado, 200 ml de éter etílico anhidro y 22 g de final azida, por medio del embudo de separación se añadieron gota a gota 20 ml (0.182 mol) de cloruro de tricloro acetilo, manteniéndose una agitación vigorosa y una temperatura de 30°C durante 6 horas (la reacción se siguió hasta obtener la desaparición de la banda en 2100 cm^{-1} en el infrarrojo) al final de las cuales se filtró en la oscuridad para eliminar el zinc.

La solución etérea presentó una λ max. en 310 nm y un hombro en 270 nm, bandas de absorción en el IR en 3050 y 1650 cm^{-1} .

Preparación de 1-butil,5,5-dicloro,4-oxo, Δ^2 -1,2,3-triazolina: Se empleó el mismo método del ejemplo anterior con las cantidades siguientes: 20 g (0.182 mol) de cloruro de tricloro acetilo, 15 g de zinc activado, 200 ml de éter anhidro y 18 g (0.182 mol) de butil azida.

La solución etérea presentó un λ max. en 308 nm y una banda en el IR en 1655 cm^{-1} .

Fotólisis de las triazolinas: la solución etérea obtenida en las reacciones anteriores, contenida en un matraz de vidrio se irradió con una lámpara ultravioleta de onda larga durante un minuto, lo cual fue suficiente para la desaparición del máximo en 308 ó 310 nm; el precipitado formado se separó por filtración y disuelto en DMSO no presentó absorción por encima de 300 nm y tiene una banda de absorción en el IR en 1685 cm^{-1} que fue igual para el fenil y butil derivado.

BIBLIOGRAFIA

1. R. Huisgen, R. Grashey y J. Saver. The chemistry of Alkenos. Interscience, London. p. (1963). K. Alder, G. Stein, *Ann. Chem.*, 515 (1955).
2. R. Huisgen, G. Szeimies, L. Mobius. *Chem. Ber.*, 98, 475 (1966).
3. G. Rembarz. B. Kirchhoff, G. Dongowski, *J. Prakt. Chem.* 33, 199 (1966).
4. W. T. Brady, H. G. Liddell, W. L. Vaughn, *J. Org. Chem.* 31, 626 (1966).
5. W. T. Brady. *Synthesis*, 415 (1971).
6. W. T. Brady. *J. Org. Chem.* 31, 2676 (1966).