



Wspomagana mikrofalowo synteza 1,2,4-triazol-5-onu (TO)

MATEUSZ SZALA, STANISŁAW CUDZIŁO, RAFAŁ LEWCZUK

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2, mszala@o2.pl

Streszczenie. Dokonano przeglądu literatury dotyczącej metod otrzymywania 1,2,4-triazol-5-onu od odkrycia tego związku w 1905 roku do 2010 r. Zaproponowano nową metodę syntezy TO polegającą na naświetlaniu mikrofalami mieszaniny kwasu metanowego (FA) i chlorowodoru semikarbazydu (SCH) przy stosunku molowym równym 2,0 i 2,5. Naświetlanie prowadzono wiązką mikrofal o mocy 800 W w czasie 6-40 minut. Mieszaninę poreakcyjną rozcieńczano wodą lub etanolem w celu odseparowania nieprzereagowanego kwasu mrówkowego. Uzyskaną zawiesinę ochładzano do 5°C, odsączano produkt i suszono w temperaturze 75°C. Zastosowanie mikrofal powoduje, że mieszanina reakcyjna ulega homogenizacji już po ok 10 minutach, co w tradycyjnym procesie wymaga (zależnie od skali) ok 30 minut. TO o najwyższej czystości uzyskano po 15 minutach reakcji przy stosunku molowym FA:SCH wynoszącym 2,5. Budowę produktu potwierdzono technikami analizy strukturalnej (^1H , ^{13}C NMR) i jakościowej (FTIR).

Słowa kluczowe: triazolony, wspomagana mikrofalami synteza, kondensacja kwasów z aminami

1. Wprowadzenie

Historia badań nad 1,2,4-triazol-5-onem (TO) sięga 1905 roku, kiedy to Manchot i Noll [1] otrzymali kilka pochodnych triazolony, wśród których najważniejszą jest, jak się wydaje, 3-nitro-1,2,4-triazol-5-on, określane w literaturze światowej skrótowo NTO. Z powodu nieistnienia w tamtym czasie dostatecznie precyzyjnych technik analizy strukturalnej, autorzy błędnie przypisali mu budowę hydroksynitrotriazolu. Otrzymany przez Manchota i Nolla związek po raz pierwszy prawidłowo zidentyfikowali jako nitrotriazolon Chipen i wsp. w 1966 roku [2]. NTO dzięki wysokim parametrom detonacyjnym i niskiej wrażliwości na bodźce inicjujące

jest w centrum zainteresowania projektantów amunicji o obniżonej wrażliwości LOVA (ang. *low vulnerability ammunition*).

Podstawowym surowcem do otrzymywania NTO jest triazolon. Historycznie pierwszą metodą jego otrzymywania była kondensacja wolnego semikarbazydu z kwasem mrówkowym [3]. Syntezę prowadzono przez 8 godzin w temperaturze wrzenia kwasu mrówkowego. Kolejną metodę otrzymywania TO opublikowano dopiero 67 lat później i polegała ona na redukcji 4-amino-1,2,4-triazol-5-onu otrzymanego w wyniku reakcji semikarbazydu z trietoksymetanem (tzw. ortomrówczan etylu) [4]. Kondensacja do pochodnej aminowej trwała 3 godziny, a redukcja 15 minut, wydajności produktów wynosiły odpowiednio 70 i 60%. Badacze, którzy po raz pierwszy poprawnie zidentyfikowali NTO, zaproponowali również nową metodę otrzymywania triazolonu polegającą na kondensacji chlorowodorku semikarbazydu z 85% kwasem mrówkowym [2]. Reakcję prowadzono przez 20 godzin, a wydajność otrzymywania TO wynosiła ok. 65%. Zastosowanie chlorowodorku semikarbazydu było dużym ułatwieniem, ponieważ jest on ciałem stałym i cechuje się niską prężnością par w przeciwieństwie do ciekłego, lotnego i reaktywnego wolnego semikarbazydu. Lee i Coburn zauważyli, że TO otrzymywany wg opisu Chipena [2] jest zanieczyszczony kwasem mrówkowym, więc zaproponowali usuwanie go poprzez rozcieńczenie mieszaniny poreakcyjnej wodą i destylację pod obniżonym ciśnieniem [5]. Deklarowana przez autorów wydajność reakcji wynosiła 100%. Podobną procedurę zastosował Becuwe, otrzymując po 8 godzinach TO z wydajnością 80% [6]. Becuwe i Delclos otrzymali triazolon z wydajnością 75% o czystości 99% poprzez krystalizację z wody produktu otrzymanego po odparowaniu mieszaniny poreakcyjnej do sucha [7]. Jako substraty zastosowano 90% kwas mrówkowy i chlorowodorek semikarbazydu. Cudziło i Trzciniński usuwali nieprzereagowany kwas mrówkowy poprzez zadanie mieszaniny poreakcyjnej rozcieńczonym roztworem Na_2CO_3 . Czystość otrzymanego TO przekraczała 99%, a wydajność reakcji wynosiła 78% [8].

Kondensacja chlorowodorku semikarbazydu z kwasem mrówkowym przebiega dwuetapowo, najpierw powstaje diformylosemikarbazyd, który w wyniku cyklizacji daje triazolon. Formylowanie semikarbazydu biegnie nawet w niskich temperaturach, lecz cyklizacja wymaga temperatur przekraczających 80°C . Kluczowy etap reakcji jest więc limitowany szybkością i efektywnością dostarczania ciepła do układu. Substraty jak i produkty pośrednie występujące podczas otrzymywania TO są związkami posiadającymi trwałe moment dipolowy, dlatego też podjęto próbę zastąpienia typowego ogrzewania przepływowego za pomocą promieniowania mikrofalowego. Postanowiono zbadać, czy wspomaganie mikrofalami reakcji pomiędzy chlorowodorkiem semikarbazydu i kwasem mrówkowym pozwoli otrzymać triazolon. Jeżeli tak, to jak wpływają na wydajność reakcji i czystość produktu takie czynniki jak czas naświetlania mikrofalami i rodzaj rozpuszczalnika stosowanego do wytrącania produktu. Sprawdzone również, jak na wydajność

otrzymywania i jego czystość wpływa wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej dodatkowej ilości chlorowodoru.

2. Wyniki badań i dyskusja

Podczas doświadczeń stosowano chlorowodorek semikarbazydu o czystości 99% (Acros Organics), kwas metanowy 99% (Acros Organics), kwas solny 35% cz.d.a. (Chempur) i etanol cz. (POCh). Widma magnetycznego rezonansu jądrowego próbek rozpuszczonych w deuterowanym dimetylosulfotlenku (D_6 -DMSO) zarejestrowano w temperaturze 30°C za pomocą aparatu DRX 500 firmy Bruker. Widma IR zarejestrowano za pomocą aparatu firmy Thermo Scientific model Nicolet iS10 (z przystawką ATR). Badanie DTA wykonano na aparacie Labsys firmy SETARAM. Próbkę o masie ok. 5 mg umieszczano w otwartym tyglu platynowym i ogrzewano z szybkością 5 K/min. Atmosferę pieca stanowił argon podawany z natężeniem 50 ml/min. Temperaturę topnienia wyznaczano za pomocą aparatu SMP3 firmy Stuart Scientific, ogrzewając próbkę w kapilarze szklanej z szybkością 2 K/min.

Doświadczenia prowadzono w komercyjnym piecu mikrofalowym firmy Panasonic model NN-E205 (2,45GHz, 800W) wyposażonym w wydajną chłodnicę zwrotną z króćcami doprowadzającym i odprowadzającym medium chłodzące znajdującymi się przy wylocie górnym chłodnicy.

Badania prowadzono wg następującej procedury: odważoną porcję utartego chlorowodoru semikarbazydu (SCH) umieszczano w kolbie kulistej o objętości 500 cm³, a następnie dodawano odmierzoną objętość kwasu mrówkowego (FA) i ewentualnie ustaloną objętość kwasu solnego. Kolbę z reagentami umieszczano w komorze pieca mikrofalowego, przyłączano chłodnicę zwrotną i rozpoczynano naświetlanie. Co 2 minuty robiono przerwę trwającą 30 sekund w celu kontroli mieszaniny reakcyjnej. Naświetlanie prowadzono w czasie 6-40 min. Po zakończeniu naświetlania mieszaninę poreakcyjną rozcieńczano wodą lub etanolem, po czym ochładzano do 5°C. Rozcieńczenie wodą lub etanolem gorącej mieszaniny poreakcyjnej nie powodowało natychmiastowego wytrącenia produktu. Produkt wytrącał się dopiero po ochłodzeniu rozcieńczonej mieszaniny poreakcyjnej. Zastosowanie takiej procedury powodowało, że po ochłodzeniu otrzymywano produkt wstępnie przekryształizowany. Wytrącony produkt odsączano pod obniżonym ciśnieniem, przemywano 100 cm³ zimnego etanolu i suszono 24 godziny w temperaturze 75°C. Uzyskany produkt ważono i poddawano analizie. Każde doświadczenie wykonano trzykrotnie, uzyskane wyniki uśredniano.

Badania prowadzono przy dwóch stosunkach molowych kwasu mrówkowego do chlorowodoru semikarbazydu: 2,5 i 2,0. Stosunek molowy reagentów wynoszący 2,5 został określony eksperymentalnie jako optymalny podczas wcześniejszych badań [8]. Wyniki doświadczeń przy stosunku molowym reagentów wynoszącym 2,5

przedstawiono w tabelach 1 i 2. W celu sprawdzenia, czy naświetlanie mikrofalami pozwoli otrzymać TO przy stosunku molowym reagentów wynoszącym 2,0, wykonano doświadczenia, których wyniki przedstawiono w tabeli 2. Wyniki badań wpływu dodatku chlorowodoru na wydajność otrzymywania TO przedstawiono w tabeli 3.

TABELA 1

Wyniki badania wpływu czasu naświetlania na wydajność i czystość otrzymywanego TO

Reagenty, FA/SCH [g]	Stosunek molowy substratów, FA:SCH	Rozcieńczalnik	Czas naświetlania [min]	Wydajność [%]	Temp. topnienia [°C]
69,0/66,9	2,5	woda, 85 cm ³	6	36,1	239,0
			10	56,9	239,5
			15	62,9	239,0
			25	62,9	237,2
			35	63,0	238,2
			40	63,3	238,4

Po pierwszej serii badań zauważono, że wydajność otrzymywania produktu i jego czystość szacowana na podstawie temperatury topnienia praktycznie nie różnie przy naświetlaniu dłuższym niż 25 minut, dlatego też pozostałe doświadczenia prowadzono w czasie 6-25 minut.

TABELA 2

Wyniki badania wpływu czasu naświetlania na wydajność i czystość powstającego produktu przy różnych stosunkach molowych reagentów i rozpuszczalnikach stosowanych do wytrącania produktu

Reagenty, FA/SCH [g]	Stosunek molowy substratów, FA:SCH	Rozcieńczalnik	Czas naświetlania [min]	Wydajność [%]	Temp. topnienia [°C]
69,0/66,9	2,5	etanol, 85 cm ³	6	68,0	200,0
			10	72,9	220,0
			15	73,3	226,2
			25	74,3	234,0
		etanol, 200 cm ³	6	69,6	200,0
			10	66,5	217,6
			15	72,7	228,0
			25	83,3	204,0
69,0/55,2	2,0	etanol, 200 cm ³	6	89,8	165,0
			10	85,3	183,0
			15	83,5	204,0
			25	87,6	208,0

TABELA 3

Wyniki badania wpływu dodatku chlorowodoru na wydajność otrzymywania TO. Czas naświetlania mikrofalami: 15 minut (3 min + 6 · 2 min)

Reagenty, FA/SCH [g]	Stosunek molowy substratów, FA:SCH	Dodatek 35% HCl _{aq} [cm ³]	Rozcieńczalnik	Wydajność [%]	Temp. topnienia [°C]
69,0/66,9	2,5	0,5	woda, 85 cm ³	64,1	237,0
		1,0		63,5	237,0
		1,5		63,9	237,3
		2,0		62,7	237,8

Kluczowy dla biegu reakcji kondensacji chlorowodoru semikarbazydu z kwasem metanowym jest etap homogenizacji mieszaniny reakcyjnej, ponieważ wyjściowa mieszanina jest układem ciec-ciało stałe. W przypadku syntezy wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym, homogenizacja mieszaniny substratów następuje już po ok. 10 minutach naświetlania, a w układzie, do którego dodawano chlorowódor, homogenizacja następowała już po 4 minutach. Podczas procesu realizowanego w warunkach ogrzewania przeponowego, np. za pomocą czaszy grzejnej, czas niezbędny do uzyskania homogeniczności masy reakcyjnej przy identycznej masie substratów wynosił ok. 30 minut [8]. Po około 15 minutach prowadzenia reakcji wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym nie obserwowano już wywiązywania się chlorowodoru. Podczas ogrzewania tradycyjnego zanik wywiązywania się chlorowodoru obserwowano dopiero po ok. 1 godzinie od rozpoczęcia syntezy. Krótki czas niezbędny do uzyskania homogenizacji oraz objętościowe ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej podczas syntezy w mikrofalach powodują, że ten typ prowadzenia reakcji praktycznie nie wymaga mechanicznego mieszania reagentów podczas syntezy. Z mieszania mechanicznego można zrezygnować pod warunkiem użycia do syntezy utartego chlorowodoru semikarbazydu, ponieważ ma on tendencję do zbrylania się podczas przechowywania.

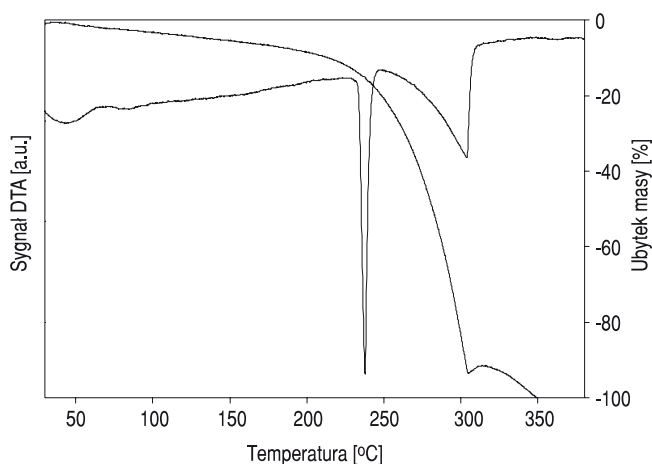
W pierwszej serii doświadczeń już po sześciu minutach uzyskano produkt o wysokiej temperaturze topnienia, lecz z niską wydajnością. Temperatura topnienia jest zbliżona do wartości charakterystycznej dla triazolonu, lecz wydajność, z jaką uzyskano produkt, jest relatywnie niska. Gdy mieszaninę poreakcyjną krystalizowano z etanolu, uzyskiwano produkty o znacznie niższych temperaturach topnienia. Spowodowane to jest najprawdopodobniej lepszą rozpuszczalnością produktów pośrednich w wodzie niż etanolu. Powstający przejściowo monoformylo i diformylo semikarbazyd w pierwszej serii doświadczeń pozostawał w fazie wodnej, dzięki czemu uzyskiwano praktycznie czysty TO. Większe powinowactwo produktów pośrednich do TO niż do alkoholu powodowało, że podczas krystalizacji z etanolu otrzymywano triazonon silnie zanieczyszczony. Innym ważnym zanieczyszczeniem TO jest nieprzereagowany kwas mrówkowy, który jest silnie wiązany przez TO.

Występowanie w układzie dużej ilości nieprzereagowanego kwasu metanowego jest logiczną konsekwencją przerwania reakcji na jej początkowym etapie. Produkt o zadowalającej czystości i wydajności uzyskano już po 15 minutach prowadzenia reakcji. Dalsze naświetlanie mieszaniny reakcyjnej nie powodowało znacznej poprawy wydajności, a produkt uzyskany po długotrwałym naświetlaniu miał minimalnie niższą temperaturę topnienia.

Dodatek nawet niewielkiej ilości chlorowodoru do mieszaniny reakcyjnej pozwala otrzymać triazolon o wysokiej czystości (tab. 3). Wraz ze zwiększaniem ilości wprowadzanego chlorowodoru rośnie czystość otrzymywanego TO, lecz towarzyszy temu nieznaczny spadek wydajności produktu. Powodem tego jest konkurowanie między sobą dwóch efektów, kwas solny katalizuje powstawanie TO, ale jednocześnie zwiększenie objętości mieszaniny reakcyjnej powoduje spadek wydajności poprzez straty produktu wynikające z rozpuszczalności TO w większej objętości mieszaniny poreakcyjnej. Dla uniknięcia zwiększania objętości układu wynikającej z wprowadzania roztworu HCl wprowadza się do układu gazowy HCl.

Rozcieńczanie mieszaniny poreakcyjnej większą ilością etanolu nie powodowało wzrostu czystości produktu, czego powodem była najprawdopodobniej wspomniana wyżej słaba rozpuszczalność produktów pośrednich w etanolu. Uzyskane wyższe wydajności produktów podczas doświadczeń z rozcieńczaniem 85 i 200 cm³ etanolu można wytłumaczyć obecnością zanieczyszczeń, które podczas krystalizacji z wody pozostawały w fazie ciekłej. Zastosowanie etanolu spowodowało, że otrzymano zanieczyszczony triazolon.

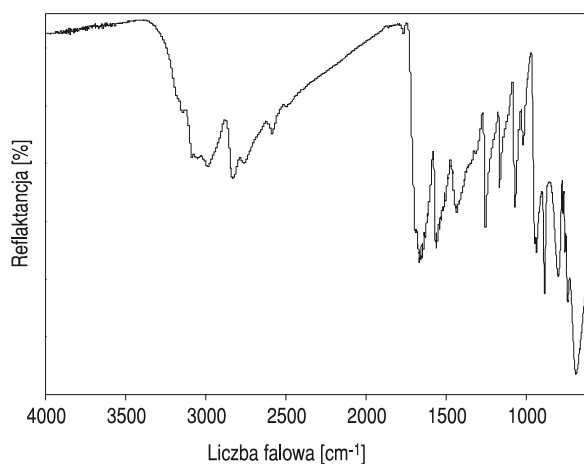
Próbkę TO uzyskaną przy stosunku molowym FA:SCH wynoszącym 2,5 po naświetlaniu mikrofalami przez 15 minut i krystalizowaną z wody (reakcja nr 3, tab. 1) poddano badaniu techniką DTA/TG. Uzyskane krzywe DTA i TG przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Krzywe DTA/TG triazolonu otrzymanego w warunkach syntezy wspomagannej mikrofalami

Na krzywej DTA próbki TO obserwuje się ostry efekt endotermiczny z maksimum pików przy 238°C ($T_{\text{ONSET}} 234^\circ\text{C}$), który można przypisać topnieniu próbki. Topnieniu próbki towarzyszy powolny ubytek masy obserwowany na krzywej TG. Zaraz po zakończeniu pików topnienia pojawia się drugi pik endotermiczny o dużej szerokości z maksimum przy ok. 300°C, któremu towarzyszy szybki ubytek masy, co można przypisać odparowaniu próbki. Powolny ubytek masy podczas topnienia można przypisać zwiększeniu prężności par TO w okolicy temperatury topnienia. Wystąpienie wąskiego i ostrego pików topnienia próbki pozwala przypuszczać, że otrzymany związek cechuje się wysoką czystością.

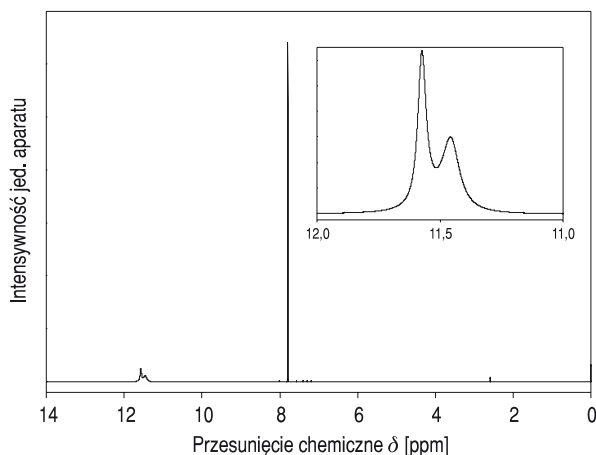
Zarejestrowano widmo w podczerwieni próbki TO, dla której następnie wykonano badania techniką NMR. Widmo FTIR przedstawiono na rysunku 2.



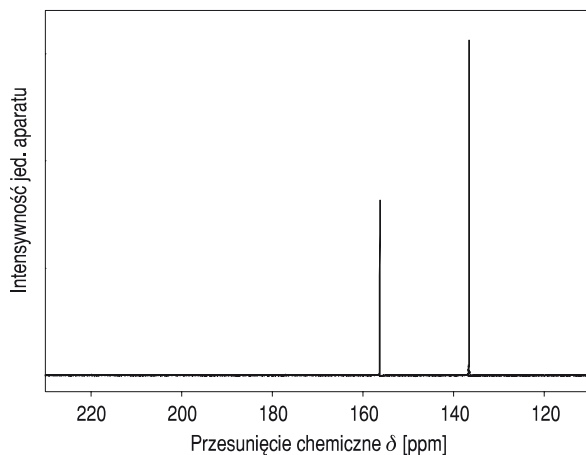
Rys. 2. Widmo FTIR próbki triazolonu otrzymanego podczas syntezy wspomaganiej mikrofalami

W widmie IR próbki TO zarejestrowanym w fazie stałej obserwowano pasma odpowiadające następującym drganiom szkieletu cząsteczki (w cm^{-1}): 3100 (N–H), 2830 (C–H), 1651 (C=O), 1557 (C=N), 1434 (C–N), 1254 (C–N). Analiza widma IR produktu potwierdziła występowanie drgań odpowiadających wiązaniom chemicznym występującym w cząsteczce triazolonu. W widmie nie występuje tylko drganie odpowiadające wiązaniu N–N, ponieważ jest ono nieaktywne w widmie IR rejestrowanym zastosowaną techniką. Występuje ono w widmach Ramana przy $\sim 1470 \text{ cm}^{-1}$ [9].

Dla tej samej próbki TO zarejestrowano widma magnetycznego rezonansu jądrowego jąder wodoru (^1H) i węgla (^{13}C). Uzyskane widma przedstawiono na rysunkach 3 i 4. W widmie protonowym próbki TO obserwuje się cztery sygnały o przesunięciach chemicznych wynoszących odpowiednio 2,58; 7,79; 11,46 i 11,58 ppm. Sygnał o przesunięciu 2,58 pochodzi od protonów dimetylosulfotlenku,



Rys. 3. Widmo ¹H NMR próbki triazolonu otrzymanego w warunkach syntezy wspomagananej mikrofalami



Rys. 4. Widmo ¹³C NMR próbki triazolonu otrzymanego w warunkach syntezy wspomagananej mikrofalami

w którym rozpuszczono próbkę TO. Sygnał 7,79 ppm można przypisać atomowi wodoru związanemu z węglem sp^2 (olefinowym). Sygnały o przesunięciach 11,46 i 11,58 ppm pochodzą od protonów związanych z atomami azotu. Stosunek powierzchni pików o przesunięciach 7,79; 11,46 i 11,58 ppm wynosi 1,00:0,95:1,05, co oznacza, że każdy z sygnałów odpowiada tej samej ilości protonów. W przypadku badanego związku każdemu sygnałowi odpowiada jeden proton. Obszar widma pomiędzy 11 i 12 ppm powiększono i umieszczono w prawej części rysunku. Powiększony wycinek widma pozwala zauważyć, że sygnały pochodzące od protonów związanych z atomami azotu wykazują znaczne poszerzenie (podstawa pojedynczego sygnału rozciąga się na 0,75 ppm). Powodem dużej szerokości sygnałów jest

występowanie wewnątrz- i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Częsteczka TO posiada elektroujemny atom tlenu, który może oddziaływać zarówno z protonami zlokalizowanymi na sąsiednich atomach azotu jak i z protonami drugorzędowych grup aminowych sąsiedniej cząsteczki. Proton związany z węglem olefinowym nie daje sygnału o znacznym poszerzeniu, co pozwala wnioskować, że nie uczestniczy on w oddziaływaniach wodorowych w takim stopniu jak protony aminowe. Silne wiązania wodorowe manifestują się w właściwościach makroskopowych kryształów TO, np. w postaci relatywnie wysokiej temperatury topnienia związku. Najbliższy homolog triazolonu, pozbawiony atomu tlenu, to np. 1,2,4-triazol, który topnieje w 121°C [10]. Sygnały o niewielkiej intensywności, które można dostrzec w okolicy sygnału o przesunięciu chemicznym 7,79 ppm, pochodzą od niewielkiej ilości zanieczyszczeń obecnych w badanej próbce. Sumaryczna powierzchnia pików zanieczyszczeń nie przekracza 1% powierzchni pojedynczego sygnału rezonansowego protonu triazolonu.

W widmie ^{13}C NMR próbki TO obserwowano dwa sygnały o przesunięciach chemicznych 136,6; 156,3 ppm, które można przypisać dwóm atomom węgla występującym w cząsteczce TO. Sygnał o niższej wartości przesunięcia chemicznego pochodzi od węgla olefinowego, a o wyższej można przypisać węglowi karbonylowemu. Ze względu na zastosowanie szerokopasmowego odsprzęgania spinów podczas rejestracji widm węglowych, na podstawie powierzchni pod sygnałami, nie można wnioskować o ilości atomów, jakim dany sygnał odpowiada [11]. Zestawienie danych uzyskanych z widm NMR próbki TO pozwala stwierdzić, że zawiera ona śladową ilość zanieczyszczeń, których nie można zidentyfikować tą techniką.

3. Wnioski

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Wspomaganie mikrofalami reakcji pomiędzy kwasem mrówkowym a chlorowodorkiem semikarbazylu, a przy stosunku molowym reagentów wynoszącym 2,5 już po 15 minutach pozwala otrzymać triazolon o wysokiej czystości z wydajnością 63% wydajności teoretycznej.
2. Naświetlanie badanych mieszanin reakcyjnych promieniowaniem mikrofalowym ponad 15 minut praktycznie nie zwiększa wydajności i czystości produktu.
3. Zmniejszenie stosunku molowego kwas mrówkowy/semikarbazyl do wartości 2,0 prowadzi do powstania silnie zanieczyszczonego triazolonu.
4. Wylanie na wodę mieszaniny poreakcyjnej pozwala uzyskać czystszy produkt, niż w przypadku gdy zastosowany będzie etanol. Powodem tego jest niższa rozpuszczalność zanieczyszczeń w etanolu niż w wodzie.

5. Dodatek kwasu solnego do mieszaniny reakcyjnej pozwala podwyższyć czystość otrzymywanego TO kosztem spadku wydajności.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2009-2011 jako projekt rozwojowy nr O R00 0018 09.

Artykuł wpłynął do redakcji 2.02.2011 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w marcu 2011 r.

LITERATURA

- [1] W. MANCHOT, R. NOLL, *Ueber Derivate des Triazols*, Justus Liebigs Annalen der Chemie, 343, 1905, 1.
- [2] G. CHIPEN, R. BOKALDER, V. GRINSSTEIN, *1,2,4-triazol-3-one and its nitro and amino derivatives*, Khimiya Geterosiklicheskikh Soedinenii, 2, 1, 1966, 110.
- [3] O. WIDMAN, A. CLEVE, *Ueber das 3-Oxy-1,2,4-triazol und einige Acidylsemicarbazide*, Berichte, 31, 1, 1898, 378-381.
- [4] C. KROGER, P. SELDITZ, M. MUTSCHER, *Über 1.2.4-Triazole, X: Die Umsetzung alkylsubstituierter Semicarbazide mit Orthoameisensäure-triäthylester*, 98, 9, 1965, 3034-3039.
- [5] K. LEE, D. COBURN, Patent USA, US 4, 733, 610, 1988.
- [6] A. BECUWE, Patent USA, US 5, 034, 072, 1991.
- [7] A. BECUWE, A. DELCLOS, *Low-sensitivity explosive compounds for low vulnerability warheads*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 18, 1993, 1-10.
- [8] S. CUDZIŁO, W. TRZCIŃSKI, *Otrzymywanie i badanie parametrów detonacyjnych 3-nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO)*, Biul. WAT, 49, 12, 20, 2000.
- [9] R. SILVERSTEIN i in., *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*, PWN, Warszawa, 2007.
- [10] Karta Charakterystyki 1,2,4-triazol, Nr produktu 90630, CAS 288-88-0, www.sigmaaldrich.com.
- [11] R.S. MACOMBER, *A Complete introduction to modern NMR spectroscopy*, John Wiley & sons, New York, 1998.

M. SZALA, S. CUDZIŁO, R. LEWCZUK

Microwave enhanced synthesis of 1,2,4-triazol-5-one (TO)

Abstract. A new, simplified synthetic route for 1,2,4-triazol-5-one (TO) is reported. Microwave assisted condensation of semicarbazide hydrochloride with formic acid (1.0:2.0 and 1.0:2.5 mole ratio) is time and energy-efficient process. Triazolone synthesis by using classic heating requires 2 h to attain optimum yield. Microwave-enhanced condensation of semicarbazide hydrochloride with formic acid gave the desired product after 15 min with 63% yield.

Structure of the final product was confirmed by the use of ^1H and ^{13}C NMR and FTIR spectroscopy. Melting point determined by DTA technique for a sample obtained in microwave enhanced synthesis was identical like this parameter measured for sample from classical synthesis.

Keywords: triazolone, microwave enhanced synthesis, condensation of organic acids with amines