



**POLITECHNIKA WARSZAWSKA**

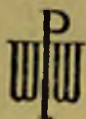


ISSN 0137-2300

**PRACE NAUKOWE • CHEMIA • z. 27**

**Daniela Buza**

**BADANIE PRZEBIEGU REAKCJI SOLI  
1,3-DITIOLOWYCH Z ODCZYNNIKAMI  
NUKLEOFILOWYMI**



WYDAWNICTWA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ • WARSZAWA 1981

## Spis rzeczy — Содержание — Contents

Daniela Buza — Badanie przebiegu reakcji soli 1,3-ditiolowych z odczynnikami nukleofilowymi . . . . .	3
Исследование процесса реакции 1,3-двумиолиевых солей с нуклеофильными реагентами	
Study of the reaction-course of 1,3-dithiolylium salts with nucleophilic reagents	

**POLITECHNIKA WARSZAWSKA**



**PRACE NAUKOWE**

**CHEMIA z. 27**



**WARSZAWA 1981**

**WYDAWNICTWA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ**

**REDAKTOR DZIAŁOWY**

prof. dr hab. Henryk Buchowski

**OPINIODAWCA**

prof. dr hab. Wanda Polaczkowa



**Redaktor techniczny – Halina Wilochowa**

**WYDAWNICTWA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ, 00-665 WARSZAWA, NOWOWIEJSKA 24  
ИЗДАТЕЛЬСТВА ВАРШАВСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА  
00-665 ВАРШАВА, ул. НОВОВЕЙСКАЯ 24  
WARSAW TECHNICAL UNIVERSITY PUBLICATIONS, 00-665 WARSAW, NOWOWIEJSKA 24**

**Nakł. 200+30. Ark. wyd. 5,34. Ark. druk. 7. Papier offset, kl. III 70 g. Oddano do druku  
26. II. 1981 roku. Druk ukończono w czerwcu 1981 r. Zamówienie nr 228. L-13. Cena zł 21,-**

**Wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Warszawskiej, W-wa, ul. Kopińska 12/16.**



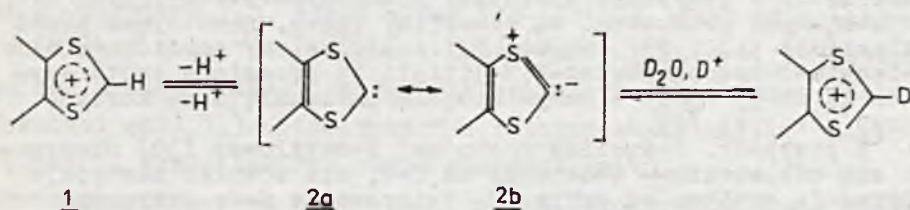
Daniela Buza

Instytut Chemii i Technologii Organicznej

## BADANIE PRZEBIEGU REAKCJI SOLI 1,3-DITIOILOWYCH Z ODCZYNNIKAMI NUKLEOFILOWYMI

Rękopis dostarczono 3. 11. 1980

Sole 1,3-ditioiowe (1) charakteryzują się dużą ruchliwością wodoru związanego z atomem węgla sąsiadującym z atomami siarki. Wodór ten ulega wymianie na deuter działaniem  $D_2O$  w środowisku mocnych kwasów, przy czym w procesie tym pośrednio uczestniczy karben  $\leftrightarrow$  ylid (2), zgodnie z



Określono względną C-H kwasowość różnie podstawionych nadchloranów 1,3-ditioiowych (tabl. II.1.B.1) na podstawie pomiarów szybkości wbudowywania deuteru w pozycję 2 tych soli. Wykazano, że względne szybkości wymiany H/D są miarą łatwości oddysocjowania protonu od C-2, ponieważ reakcja zachodzi zgodnie z mechanizmem "internal return". Stwierdzono, że kation benzo-1,3-ditioiowy (6a) jest silniejszym C-H kwasem od kationu 4-fenylowego (7a), który z kolei ma bardziej kwasowy charakter od pochodnej 4,5-difenylowej (7e), zaś najslabszym C-H kwasem w badanej serii jest kation 4,5-dimetylowy (8). Kwasowy charakter tych kationów zmienia się odwrotnie proporcjonalnie do nukleofilowości karbenu  $\leftrightarrow$  ylidu 2 powstającego po oddysocjowaniu protonu, która jest tym większa, im większy jest udział struktury 2b. Nukleofilowy charakter karbenu ylidu 1,3-ditioiowego wynika z oddziaływania elektronów p na atomie siarki z pustym orbitalem na karbenowym atomie węgla. W przypadku pochodnych benzo-, fenyl- i difenylowych elektrony te mogą również uczestniczyć w sprzężeniu p- $\pi$  arom, co przeciwdziałała nukleofilowości karbenu  $\leftrightarrow$  ylidu 2, więc wzmacnia kwasowy charakter odpowiedniego kationu 1 (schem. II.3.1).

Sole 1,3-ditioliowe są też dobrymi elektrofilami, przy czym centrum reaktywności w cząsteczce jest atom węgla w pozycji 2. Przejawia się to w reakcjach hydrolizy tych soli, które polegają na nukleofilowym ataku cząsteczki wody na C-2. Stwierdzono, że hydroliza nadchloranów benzo-1,3-ditioliowych (6a-c), 4-arylo- i 4,5-diarylo-1,3-ditioliowych (7a-h) jest procesem odwracalnym, a pierwotnymi produktami reakcji są prawdopodobnie we wszystkich przypadkach odpowiednie 2-hydroksy-1,3-ditiole, tzn. pseudozasady karbinolowe 19a-c lub 12a-h. Są to związki reaktywne i nie zawsze można je wyodrębnić. Stwierdzono, że mono- i diarylowe pochodne zasad karbinolowych (12a-h) ulegają wprawdzie w pewnym stopniu przemianom tautomerycznym polegającym na otwieraniu pierścienia heterocyklicznego (schem. III.2.2), ale niektóre z nich zostały wyodrębnione, oczyszczone i zidentyfikowane. Natomiast wyodrębnianymi produktami hydrolizy soli benzo-1,3-ditioliowych (6a-c) są związki zbudowane z dwóch lub trzech reszt układu benzo-1,3-ditiolu (związki 17a-c lub 18a-c). Związki te są produktami dalszych przemian karbinoli 19a-c, których przejście do powstawania jest postulowane na podstawie badań widmowych mieszanin reakcyjnych; w trakcie tych przemian zawsze następuje otwarcie pierścienia 1,3-ditiolowego (schem. III.3.3 i III.3.5).

Następnie stwierdzono, że reakcje z wodą soli 2-fenylbenzo-1,3-ditioliowych 22a-b oraz soli 2-metylobenzo-1,3-ditiolowej 30 również nie zatrzymują się na etapie odpowiednich karbinoli. W przypadku hydrolizy pochodnych 2-fenylowych wyodrębnionymi produktami są disulfidy 24a-b, powstające przez utlenianie tioli 25' (schem. III.4.3). Należy wnosić, że dla 2-fenyl-2-hydroksybenzo-1,3-ditioli 25 przemiana tautomeryczna  $25 \rightleftharpoons 25'$  jest w dużym stopniu przesunięta na korzyść formy otwartej (25').

W przypadku hydrolizy pochodnej 2-metylowej (30) obserwuje się nukleofilowy atak wody na C-2, ale również następuje oderwanie protonu od grupy  $\text{CH}_3$  związanej z C-2, przy czym drugi sposób reagowania jest preferowany.

Łatwość otwierania pierścienia 1,3-ditiolowego dla układów zawierających skondensowany z nim pierścień benzenowy została zaobserwowana również w reakcjach soli 6a-d z aminami alifatycznymi, zwłaszcza cyklicznymi. Stwierdzono, że w reakcjach tych soli z piperydyną i morfoliną, obok oczekiwanych N-(benzo-1,3-ditiolilo-2)amin 42a-d lub 42'a-d, powstają również produkty otwarcia pierścienia - związki 18a-d; w pewnych warunkach mogą one być głównymi, a nawet niemal jedynymi produktami (tabl. IV.2.B.1).

Obserwowane fakty doświadczalne nie dały się pogodzić z poprzednio postulowanym przebiegiem reakcji amin alifatycznych z solami 1,3-ditioliowymi, polegającym na nukleofilowym ataku aminy na C-2 [35e]. Zaproponowano inny przebieg dla tej reakcji, obejmujący przejściowe powstawanie karbenu i jego reakcję z aminą, prowadzącą do ylidu amoniowego 44 (schem. IV.2.B.2). Propozycji tej nie można wprawdzie uznać w pełni udokumentowaną, ale jest ona zgodna z wynikami wykonanych doświadczeń.



## ROZDZIAŁ I

### UWAGI OGÓLNE O WŁASNOŚCIACH SOLI 1,3-DITIOLIOWYCH

#### I.1. WSTĘP

Pięcioczłonowy układ heterocykliczny z dwoma atomami siarki w pozycjach 1,3, czyli układ 1,3-ditiolu, jest od szeregu lat badany w Zakładzie Chemii Organicznej I.Ch.T.O. PW. Interesujące wyniki zostały osiągnięte zwłaszcza w problemie reaktywności soli 1,3-ditioliowych z różnymi odczynnikami nukleofilowymi. Przedstawiona praca obejmuje znaczną część badań prowadzonych przeze mnie wraz z moimi współpracownikami dotyczących tego problemu. W piśmiennictwie chemicznym ostatniego 10-lecia zagadnienie to stanowi niebagatelną i stale rosnącą pozycję obejmującą, oprócz licznych artykułów oryginalnych, również opracowania monograficzne [1].

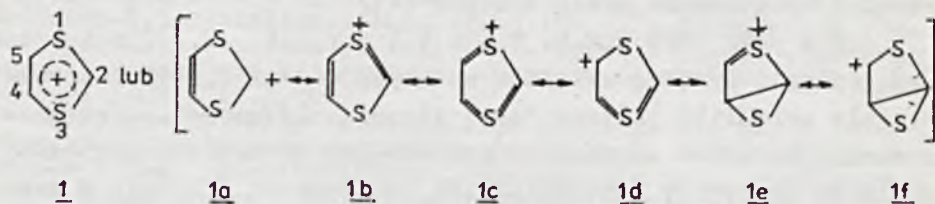
Już w roku 1926 W.R.H. H u r t l e y i S. S m i l e s [2] opisali syntezę związków będących solami 1,3-ditioliowymi, ale określili je jako "sole ditiolosulfoniowe". Jest zrozumiałe, że wobec obowiązujących wówczas w chemii organicznej poglądów na reguły wartościowości, autorzy ci nie byli w stanie zaproponować poprawnej struktury otrzymanym przez siebie związkom. Dopiero w roku 1958 L. S o d e r i R. W i z i n g e r [3] zasugerowali, że opisane przez Hurtleya i Smilesa związki benzo-1,3-ditiolo-1-sulfoniowe są pochodnymi kationu benzo-1,3-ditioliowego stabilizowanego rezonansem.

Pseudoaromatyczny charakter kationów 1,3-ditioliowych, obecność w pierścieniu heteroatomów dysponujących pustymi orbitalami 3d w sferze walencyjnej - oto niektóre z problemów, które w pełni uzasadniają duże zainteresowanie, i wagę podejmowanych badań nad budową i własnościami chemicznymi tej klasy związków.

## 1.2. ELEKTRONOWA BUDOWA KATIONÓW 1,3-DITIOLOWYCH

Kation 1,3-ditioliowy **1** ma budowę nienasyconego, pięciocząłkowego pierścienia z dwoma atomami siarki, z których każdy może uczestniczyć w mezomerycznym układzie wiązań za pomocą wolnej pary elektronowej 3p. Jon taki posiada zatem pseudoaromatyczny sektet  $\pi$  elektronów i jest izo- $\pi$ -elektronowy z jonem tropyliowym, z którego można go wywieść przez zastąpienie dwóch wiązań podwójnych C=C przez dwa atomy siarki.

Delokalizację wiązań  $\pi$  w jonie 1,3-ditioliowym można zapisać wzorem skróconym **1** lub za pomocą struktur granicznych **1a-f**. Największy udział w hybrydzie rezonansowej mają zapewne struktury: karboniowa **1a** oraz sulfoniowa **1b**, a zatem ładunek dodatni jest głównie zlokalizowany w obrębie ugrupowania S-C-S. Struktury "decetowe" **1c-d** oraz "z długim wiązaniem" **1e-f** mają niewielkie znaczenie: podaję je zgodnie z monografią "Advances in Heterocyclic Chemistry" [1a].



Schemat I.2.1

Posługując się teorią mechaniki kwantowej R. Zahradnik i J. Koutecký [4], [5] przeprowadzili obliczenia orbitali molekularnych dla kationu 1,3-ditioliowego



oraz kilku jego pochodnych i sporządzili diagramy molekularne tych układów; w obliczeniach tych stosowano przybliżenie Hückla do metody LCAO. Analogiczne obliczenia wykonali nieco później A. Takami zawa i K. Hirai [6] dla serii kationów 4-(p-podstawionych)-fenylo-1,3-ditioliowych, również ujmując wyniki tych obliczeń w formę diagramów molekularnych. Wszystkie te obliczenia wskazują, że pozycja 2 w pierścieniu 1,3-ditioliowym charakteryzuje się najmniejszą gęstością elektronów  $\bar{n}$ , a poza tym, że rząd wiązania między C-4 i C-5 we wszystkich przypadkach jest bliski wartości izolowanego wiązania podwójnego.

W literaturze nie ma dotychczas publikacji dotyczących badań strukturalnych kationu 1,3-ditioliowego, brak jest np. jakichkolwiek danych o długościach wiązań C-S i C-4-C-5 oraz o wielkości kątów wiązań w tej cząsteczce. Z pewnością z danych tych można by bardziej precyzyjnie wnioskować o stopniu delokalizacji ładunku dodatniego, a zwłaszcza o udziale w tej delokalizacji elektronów 3p z atomu siarki.

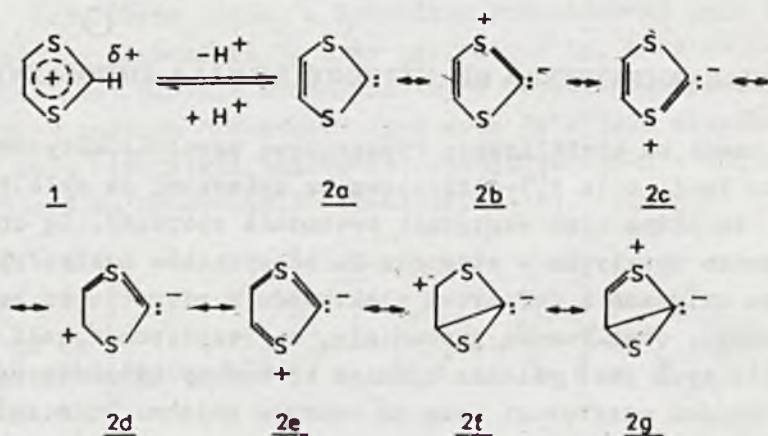
### 1.3. CHARAKTERYSTYKA REAKTYWNOŚCI SOLI 1,3-DITIOLOWYCH

Z uwagi na stabilizację rezonansową pseudoaromatycznego kationu 1a-f, sole 1,3-ditioliowe są związkami na tyle trwałymi, że można nimi względnie swobodnie operować. Są one jednak bardzo reaktywne w stosunku do odczynników nukleofilowych, co jest związane z deficytem elektronów w pierścieniu heterocyklicznym. Jest rzeczą zrozumiałą, że reaktywność soli 1,3-ditioliowych jest zależna również od budowy nie-heterocyklicznej części cząsteczki oraz od rodzaju anionu. Podstawienie pierścienia heterocyklicznego w pozycjach 4 i (lub) 5 grupami elektronodonorowymi (+I, +M) powoduje złagodzenie deficytu elektronów w kationie 1, a tym samym spadek jego elektrofilowego charakteru. W przeciwnym kierunku działają podstawniki elektronoakceptorowe (-I, -M).

Do niedawna najczęściej wyodrębnianymi solami ditioliowymi były nadchlorany, prawdopodobnie z uwagi na łatwość ich kry-

stabilizacji oraz względną trwałość. Ostatnio coraz powszechniej operuje się czterofluoroboranami 1,3-ditioliowymi, które są substancjami równie trwałymi jak nadchlorany, a jednak znacznie od nich bezpieczniejszymi. Nie prowadzono żadnych badań, których celem byłoby stwierdzenie, czy istnieje korelacja między reaktywnością soli 1,3-ditioliowych i rodzajem anionu. Istnienie takiej zależności wydaje się bardzo prawdopodobne. Wskazuje na to choćby porównanie przesunięć chemicznych w widmach  $^1\text{H}$  NMR dla protonów związanych z C-2 w nadchloranie (11,51 ppm w  $\text{CF}_3\text{COOD}$ ) i czterofluoroboranie (10,57 ppm w  $\text{CF}_3\text{COOD}$ ) benzo-1,3-ditioliowym.

Drugą charakterystyczną cechą soli 1,3-ditioliowych jest ruchliwość wodoru związanego z atomem węgla sąsiadującym z heteroatomami (C-2-H); są one więc C-H kwasami. Tendencja do odszczepiania tego wodoru jest uzasadniona zarówno efektywną polaryzacją indukcyjną wiązania C-2-H w kationie 1,3-ditioliowym 1, jak i trwałością sprzężonej zasady tego kationu, którą jest cykliczny ditiokarben 2.



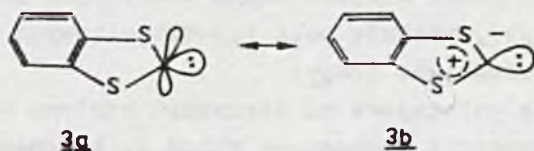
Schemat I.3.1

Karbeny 1,3-ditioliowe zachowują pseudoaromatyczny sekstet elektronów, a ich stabilizację rezonansową wyraża się za pomocą struktur granicznych 2a-g, przy czym najważniejsze znacze-



nie przypisuje się obojętnej strukturze karbenowej **2a** oraz strukturom ylidowym **2b** i **2c**.

W nowszej literaturze można znaleźć jedynie nieliczne sugestie na temat budowy elektronowej karbenów 1,3-ditioliowych [7], [8]. J. N a k a y a m a [8] tak formułuje swój pogląd na ten temat: "Karben benzo-1,3-ditioliowy może być stabilizowany rezonansem dzięki włączeniu w tworzenie układu sprzężonego p-orbitalu z karbenowego atomu węgla (który formalnie biorąc jest pusty i może przyjmować elektrony) oraz d orbitali z atomów siarki. Można więc oczekiwać, że karben taki jest nukleofilem". Stwierdzenie to autor ilustruje następującymi strukturami



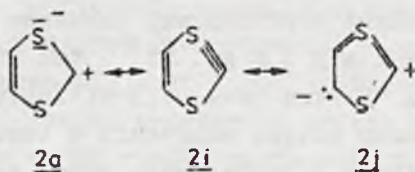
Schemat I.3.2

Podane przez Nakayamę struktury **3a-b** nie mają nic wspólnego z udziałem orbitali d w tworzeniu układu sprzężonego. Obrazują one jedynie nakładanie p-elektronów z atomu siarki z pustym p orbitalem na C-2.

Karbenowy atom węgla (C-2) dysponuje wolną parą elektronów, która prawdopodobnie zajmuje orbital  $\delta$  typu  $sp^2$  (skierowany na zewnątrz pierścienia heterocyklicznego, leżący w jednej z nim płaszczyźnie [7]) oraz pustym orbitalem typu p (leżącym w płaszczyźnie prostopadłej). Atom siarki z kolei dysponuje pustym orbitalem 3d oraz parą elektronów 3p. Możliwe są następujące oddziaływania: i) Przyjęcie wolnej pary elektronów z atomu siarki na pusty orbital C-2, co wyrażają ylidowe struktury graniczne **2b-g**; oddziaływanie to determinuje nukleofilowy charakter karbenu  $\leftrightarrow$  ylidu 1,3-ditioliowego. ii) Nakładanie orbitalu d z atomu siarki z parą elektronów  $\delta$  z karbenowego atomu węgla, postulowane przez R. B r e s l o w a [9] jako nakładanie d- $\delta$  w przypadku karbenów tiazo-



liowych; oddziaływanie to można zapisać strukturami granicznymi 2h-j



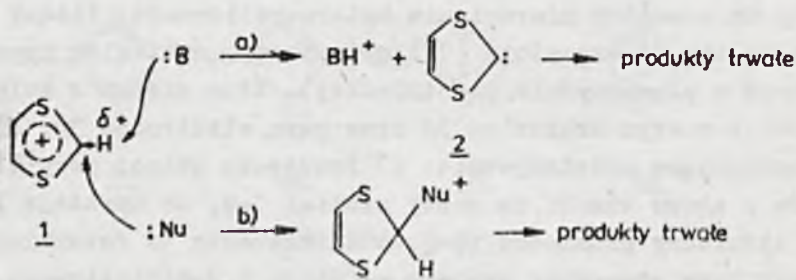
Schemat I.3.3

Jak widać, nakładanie d- $\sigma$  przeciwdziała nukleofilowości karbenów 1,3-ditioliowych, a sprzyja ich elektrofilowości.

Biorąc pod uwagę miejsce ataku odczynnika nukleofilowego (lub zasadowego), reakcje soli 1,3-ditioliowych można podzielić na dwie zasadnicze grupy:

a. Reakcje polegające na oderwaniu protonu od C-2, prowadzące do wytworzenia karbenu  $\leftrightarrow$  ylidu 2, który w zależności od warunków reakcji i rodzaju odczynnika atakującego ulega dalszym przemianom w produkty trwałe.

b. Reakcje polegające na ataku odczynnika nukleofilowego na atom węgla w pozycji 2, który wykazuje najmniejszą gęstość elektronów  $\pi$ , co prowadzi do utworzenia trwałych 2-podstawionych pochodnych 1,3-ditiolu lub innych związków trwałych, np. produktów otwarcia pierścienia heterocyklicznego



Schemat I.3.4

Często zdarza się, że reakcje obu typów współzawodniczą ze sobą.

Problem udziału karbenu  $\rightarrow$  ylidu 2 w reakcjach różnych pochodnych 1,3-ditiolu jest często przedmiotem dociekań, ponieważ z budowy uzyskiwanych produktów końcowych nie zawsze można wnioskować w sposób całkowicie pewny o drodze reakcji, a więc nie można rozstrzygnąć, czy przebiega ona według mechanizmu "karbenowego" (a), czy według "nukleofilowego" (b). Zagadnienie to będzie szerzej dyskutowane w różnych miejscach niniejszej pracy.

## ROZDZIAŁ II

### KATIONY OLIOWE JAKO KWASY BRÖNSTEDA

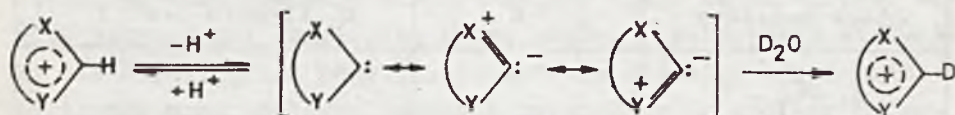
W rozdziale tym oprócz układu 1,3-ditioliowego 1 są rozważane również pokrewne układy heterocykliczne, przede wszystkim tiazoliowy ( $\text{Th}^+$ ) oraz imidazoliowy ( $\text{Im}^+$ ), a niekiedy też oksazoliowy ( $\text{Ox}^+$ ). Wydaje mi się, że takie rozszerzenie tematu jest celowe dla wykazania, jaką rolę spełniają atomy siarki w określaniu reaktywności soli 1,3-ditioliowych ( $\text{Dith}^+$ ).

#### II.1. WYMIANA WODORU PRZY C-2 NA DEUTER W SOLACH AZOLIOWYCH I 1,3-DITIOLOWYCH

Heterocykliczne sole oliowe (schemat II.1.1), do których zalicza się m.in. pochodne 1,3-ditioliowe ( $\text{Dith}^+$ ), tiazoliowe ( $\text{Th}^+$ ), imidazoliowe ( $\text{Im}^+$ ) i oksazoliowe ( $\text{Ox}^+$ ), odznaczają się wyraźną ruchliwością wodoru związanego z atomem węgla, który sąsiaduje z dwoma heteroatomami (C-2). C-H kwasowość tych soli w istotny sposób jest zależna od rodzaju heteroatomów, których wpływ dotyczy zarówno łatwości rozrywania wiązania C-2-H, jak i trwałości karbenu  $\rightarrow$  ylidu oliowego powstającego po oddysocjowaniu protonu.



Dla porównania kwasowości wodorów przy C-2 w poszczególnych solach oliwowych wykorzystywana jest reakcja wymiany izotopowej H/D, której ulegają wszystkie ww. sole.



kation oliwowy

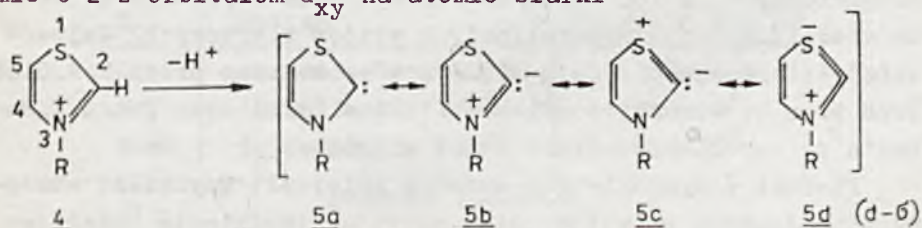
karben ↔ ylid oliwowy

X = Y = S	kation soli 1,3-ditioliowej	(Dith <sup>+</sup> )
X = S, Y = N-R	kation soli N-alkilotiazoliowej	(Th <sup>+</sup> )
X = Y = N-R	kation soli 1,3-dwualkiloimidazoliowej	(Im <sup>+</sup> )
X = O, Y = N-R	kation soli N-alkiloksazoliowej	(Ox <sup>+</sup> )

Schemat II.1.1

### II.1.A. Względne reaktywności kationów Ox<sup>+</sup>, Th<sup>+</sup> i Im<sup>+</sup>

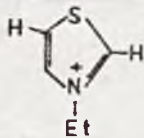
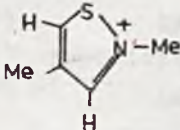
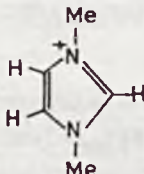
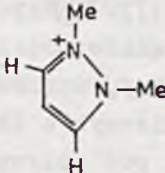
Na początku lat 60 R. B r e s l o w [9], badając zachowanie się różnych soli azoliowych jako związków modelowych przy ustalaniu mechanizmu funkcjonowania tiaminy, stwierdził, że wodór przy C-2 w solach tiazoliowych (4) niezwykle łatwo ulega wymianie na deuter. Reakcja ta zachodzi pod wpływem D<sub>2</sub>O w obojętnym środowisku i w pokojowej temperaturze. Autor wysunął hipotezę, że wymiana ta przebiega z przejściowym powstawaniem karbenu ↔ ylidu 5 o budowie rezonansowej, sugerując jednocześnie, że szczególna rola atomu siarki w stabilizacji ylidu tiazoliowego związana jest z nakładaniem d-6, czyli oddziaływaniem podwójnie obsadzonego orbitalu sp<sub>x</sub>p<sub>y</sub> (6) na atomie C-2 z orbitalem d<sub>xy</sub> na atomie siarki



Schemat II.1.A.1

T a b l i c a II.1.A.1

Stałe szybkości wymiany H/D w D<sub>2</sub>O (31°C):  $r_{H/D} = k_2 [sól] [OD^-]$ 

Jodek azoliowy	H	$k_2$ (l·mole <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )
	H-2	$9,8 \cdot 10^5$
	H-3 H-5	$1,6 \cdot 10^1$ $3,0 \cdot 10^2$
	H-2	$3,0 \cdot 10^2$
	H-3(5)	$9 \cdot 10^{-3}$

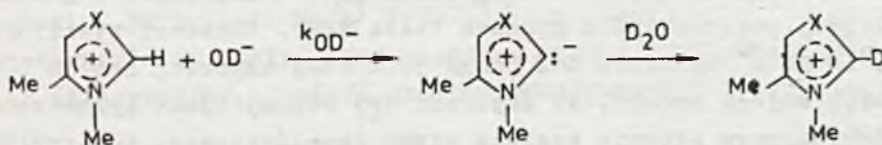
Prace Breslawa zainspirowały kilka grup badawczych do podjęcia badań kinetyki wymiany H/D w różnych solach azoliowych, jak też w odpowiednich azolach. Badania te doprowadziły do określenia względnej reaktywności poszczególnych układów heterocyklicznych, a ich celem nadrzędnym było uzyskanie dowodów na stabilizację heterocyklicznych ylidów siarkowych. Najbardziej interesujące wydają się prace prowadzone przez R.A.Olofsona wraz ze współpracownikami (1964 - 1970) oraz przez P.Haake'a ze współpracownikami (1963 - 1969).

Pierwsi z wymienionych autorów zmierzili szybkości wbudowywania deuteru w poszczególne pozycje pierścienia heterocy-

klicznego różnych soli azoliowych [10]. Wybrane przykłady użytych przez nich wyników są podane w tabl. II.1.A.1.

Łatwo można zauważyć, że sąsiedztwo atomu siarki w pierścieniu wywiera znacznie efektywniejszy wpływ na ruchliwość wodoru przy  $C_\alpha$  niż sąsiedztwo atomu azotu. Z porównania stałych  $k_2$  dla odpowiednich pozycji pierścienia tiazoliowego i imidazoliowego oraz izotiazoliowego i pyrazoliowego wynika, że zastąpienie azotu przez siarkę jest równoznaczne z  $10^2 - 10^4$  krotnym wzrostem szybkości reakcji wymiany H/D. Zdaniem Olofsona, gdyby za różnice w reaktywności odpowiedzialne były przede wszystkim efekty indukcyjne tych heteroatomów (atom siarki jest mniej elektroujemny od atomu azotu) lub efekty kulombowskie (więcej ładunku dodatniego powinno być na azocie niż na siarce), wówczas należałoby oczekiwać przeciwnego kierunku ich wpływu na ruchliwość wodoru przy  $C_\alpha$ . Autor ten skłania się do przyjęcia postulatu nakładania d-6 jako czynnika odpowiedzialnego za zwiększoną ruchliwość wodorów w heterocyklicznych solach zawierających siarkę [10a].

P. H a a k e i współpracownicy [11] zbadali kinetykę wymiany H/D wodoru przy C-2 w jodkach 3,4-dwumetylooksazoliowym ( $Ox^+$ ), 3,4-dwumetylotiazoliowym ( $Th^+$ ) i 1,3,4-trójmetyloimidazoliowym ( $Im^+$ ) stwierdzając, że szybkości badanych reakcji spełniają równanie:  $r_{H/D} = k_{OD^-} [sól] [OD^-]$ . Uzyskane przez tych autorów wyniki oraz zaproponowany przebieg wymiany H/D są podane na schemacie II.1.A.2.



X	kation	$k_{OD^-}$ ( $M^{-1}sek^{-1}$ )
O	oksazoliowy ( $Ox^+$ )	$3,8 \cdot 10^7$
S	tiazoliowy ( $Th^+$ )	$3,7 \cdot 10^5$
N-Me	imidazoliowy ( $Im^+$ )	$1,3 \cdot 10^2$

Schemat II.1.A.2



Szereg względnych reaktywności badanych soli azoliowych

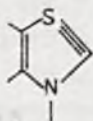
$$\text{Ox}^+ : \text{Th}^+ : \text{Im}^+ = 10^{5,5} : 10^{3,5} : 1$$

wskazuje, że tworzenie ylidu  $\leftrightarrow$  karbenu (przez oderwanie wodoru od C-2) jest procesem korzystniejszym energetycznie dla jonu tiazoliowego ( $\text{Th}^+$ ) niż dla jonu imidazoliowego ( $\text{Im}^+$ ). Stwierdzenia tego, które jest w pełni zgodne z obserwacjami O l o f s o n a [10], nie da się wyjaśnić efektami indukcyjnymi heteroatomów.

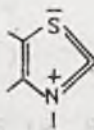
H a a k e i wsp. [11] uznali, że dla zrozumienia obserwowanych różnic w szybkościach wymiany H/D w solach azoliowych trzeba rozważyć dwa aspekty tego problemu: 1) względne trwałości stanów podstawowych (tj. porównać potencjalne kwasowości jonów azoliowych) oraz 2) względne trwałości stanów przejściowych reakcji, a właściwie karbenów  $\leftrightarrow$  ylidów, które są produktami pośrednimi w tej reakcji.

Jak wiadomo, z wartości stałych sprężenia  $^{13}\text{C-H}$  można wnioskować o charakterze wiązania C-H w stanie podstawowym. Przyjmując, że  $J(^{13}\text{C-H})$  stanowią miarę potencjalnej kwasowości wiązania C-H w kationach azoliowych, autorzy zmierzili wartości  $J(^{13}\text{C-2-H})$  dla porównywanych soli. Wynoszą one: 246 cps dla  $\text{Ox}^+\text{J}^-$ , 216 cps dla  $\text{Th}^+\text{J}^-$  i 220 cps dla  $\text{Im}^+\text{J}^-$  [11]. Oznacza to, że wodory przy C-2 w jonach  $\text{Th}^+$  i  $\text{Im}^+$  w stanie podstawowym powinny być prawie tak samo podatne do oddysocjowania. Gdyby więc proces wymiany H/D był pod kontrolą energii stanu podstawowego, to reaktywności soli tiazoliowej i imidazoliowej powinny być z grubsza takie same. Ponieważ stwierdzono, że  $\text{Th}^+\text{J}^-$  wymienia H-2 ponad 3000 razy szybciej niż  $\text{Im}^+\text{J}^-$ , a więc należy wnosić, że szybkość tej reakcji jest wyznaczana w decydującym stopniu energią stanu przejściowego. Autorzy doszli do wniosku, że stan przejściowy reakcji wymiany H/D w solach azoliowych ma budowę podobną do budowy karbenu  $\leftrightarrow$  ylidu, który jest związkiem pośrednim tej reakcji. (Dokładne omówienie mechanizmu reakcji wymiany H/D zawiera rozdz. II.1.C). Zatem wszystkie czynniki, które sprzyjają stabilizacji karbenu  $\leftrightarrow$  ylidu, będą również obniżały energię stanu przejściowego reakcji wymiany H/D. Zdaniem H a a k e ' a i wsp. [11].

większa trwałość ylidu  $\leftrightarrow$  karbenu wywodzącego się od  $\text{Th}^+$  (w porównaniu z ylidem  $\leftrightarrow$  karbenem wywodzącym się od  $\text{Im}^+$ ) może być uzasadniona nakładaniem d- $\sigma$ , czyli wzajemnym oddziaływaniem pustego orbitalu d na atomie siarki z podwójnie obsadzonym orbitalem  $\sigma$  na C-2, co było postulowane przez innych autorów [9], [10]. Uważają oni, że oddziaływanie to jest ułatwione, gdyż wskutek częściowego ładunku dodatniego na atomie siarki (5c) następuje "kontrakcja" jej orbitali walencyjnych i orbitale d stają się zdolne do utworzenia wiązania z sąsiednim atomem węgla. Stabilizację rezonansową karbenu  $\leftrightarrow$  ylidu tiazoliowego autorzy ci zapisują za pomocą struktur granicznych 5a-c (schem. III.1.A.1, str. 9), jednak dla wyrażenia nakładania d- $\sigma$  proponują strukturę 5e z sześcieelektronowym wiązaniem między siarką i węglem, wypowiadając się jednocześnie przeciwko zapisowi 5d zaproponowanemu przez B r e s - l o w a [9] i O l o f s o n a [10a]



5e



5d

Ponadto ci sami autorzy podają alternatywne wytłumaczenie roli, jaką odgrywa atom siarki w stabilizacji ylidu  $\leftrightarrow$  karbenu 5. Sugerują mianowicie, że wiązanie  $\pi$ , w które atom siarki wnosi parę elektronów ( $-\overset{-}{\text{S}}=\overset{+}{\text{C}}<$ ) jest mocniejsze (ma niższą energię) niż analogiczne wiązanie między azotem i węglem, na co wskazywałaby trwałość heteroaromatycznych układów siarkowych.

### II.1.B. Sole 1,3-ditioliowe

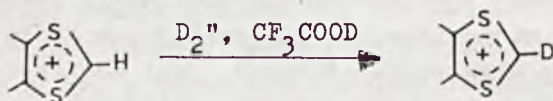
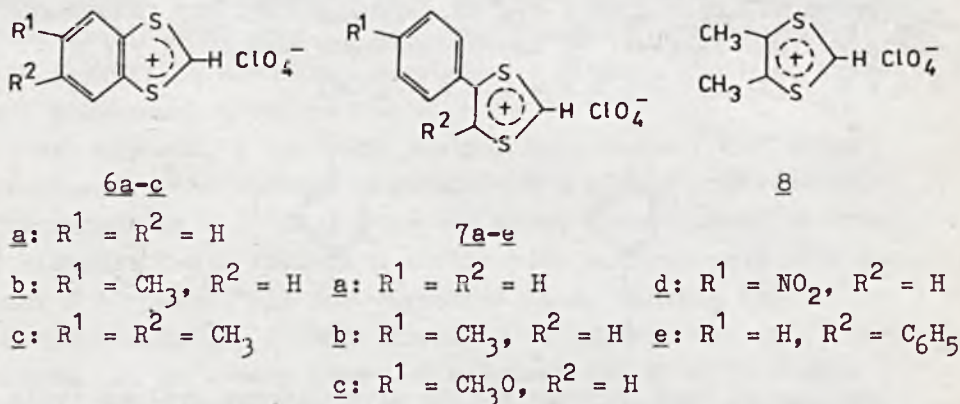
Badania wymiany H/D wykonane przez nas w Z.Ch.Org. [12], [13] dla szeregu soli 1,3-ditioliowych 6, 7 i 8, jak również





dane literaturowe na ten temat [7], [14], wykazały, że sole te są nieporównanie silniejszymi C-H kwasami od soli tiazolio-  
wych. Stanowi to potwierdzenie tezy o szczególnej roli atomów  
siarki w stabilizacji rezonansowej cyklicznych karbenów —  
ylidów oliowych (por. schem. I.3.1 i I.3.3).

Kinetykę wymiany wodoru przy C-2 na deuter dla soli 1,3-  
ditioliowych bada się w silnie kwaśnym środowisku ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}-$   
 $\text{D}_2\text{O}$ ), w tych warunkach bowiem szybkość reakcji maleje na ty-  
le, że można stosować technikę NMR do ustalania okresów po-  
łówkowej wymiany. Ponadto kwaśne środowisko zapobiega reak-  
cjom ubocznym, zwłaszcza hydrolizie soli 1,3-ditioliowych  
(por. rozdz. III)



Schemat II.1.B.1

W. K r a s u s k i [12] w ramach pracy doktorskiej,  
której byłam opiekunem naukowym, wykonał pomiary kinetyczne  
wymiany H/D wodoru przy C-2 dla nadchloranów 6a-c, 7a, 7e i 8;  
wyniki tych pomiarów są podane w tabl. II.1.B.1. Mierząc wid-  
ma NMR odpowiednich roztworów tych soli w  $\text{CF}_3\text{COOD}-\text{D}_2\text{O}$  obserwo-  
wał on stopniowe zanikanie sygnału odpowiadającego protonowi  
przy C-2 i stwierdził, że szybkość zanikania tego sygnału  
spełnia równanie kinetyczne charakterystyczne dla reakcji



pseudopierwszego rzędu. W ten sposób wyznaczył wartości  $\tau_{1/2}$  i obliczył stałe szybkości  $k$  (pseudopierwszego rzędu); wyniki tych pomiarów są podane w tabl. II.1.B.1.

T a b l i c a II.1.B.1

Warunki i wyniki pomiarów szybkości wymiany H/D dla soli 1,3-ditioliowych 6a-c, 7a, 7e i 8;  $r_{H/D} = k[\text{sól}]$  [12]

Sól	Stężenie $\text{CF}_3\text{COOD}$ w $\text{D}_2\text{O}$ (N)	$\tau_{1/2}$ (min)		Stała szybkości $k \cdot 10^3$ ( $\text{sek}^{-1}$ )		Względna reaktywność	
		25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C
<u>6a</u>	6,0	8,5		1,357		1,0	
	7,6	18,0	8,5	0,642	1,357	1,0	1,0
	8,0	45,0		0,256		1,0	
<u>7a</u>	6,0	12,0		0,963		0,71	
	7,6	40,0	18,0	0,288	0,642	0,45	0,47
	8,0	98,0		0,118		0,46	
<u>6b</u>	6,0	22,0		0,525		0,39	
	7,6	44,0	23,0	0,262	0,502	0,41	0,37
	8,0	132,0		0,087		0,34	
<u>6c</u>	6,0	24,0		0,481		0,35	
	7,6	52,0	29,0	0,222	0,398	0,35	0,29
	8,0	136,0		0,088		0,34	
<u>7e</u>	6,0	37,0		0,312		0,23	
	7,6	58	32	0,198	0,351	0,30	0,26
	8,0	150		0,077		0,30	
<u>8</u>	6,0	144		0,08		0,06	
	7,6	215	58	0,053	0,198	0,08	0,15
	8,0	750		0,015		0,06	

Z danych w tabl. II.1.B.1 widać, że ze wzrostem stężenia kwasu maleje szybkość wymiany H/D, co świadczy, że reakcja

podlega katalizie zasadowej. Ustalenie rodzaju zasady dokonującej odprotonowania kationu 1,3-ditioliowego jest raczej niemożliwe ze względu na warunki, w jakich prowadzi się pomiary kinetyczne. Przymuszczalnie funkcję zasady pełni cząsteczka  $D_2O$  lub też sprzężona zasada rozpuszczalnika ( $CF_3COO^-$ ) solwatowana cząsteczkami  $D_2O$ . Ponadto okazało się, że szybkość wymiany H/D znacznie wzrasta z temperaturą, a zatem jest to reakcja endotermiczna.

Stosując taką samą technikę i analogiczne warunki pomiarów, zmierzaliśmy wspólnie z W. G r a d o w s k ą [13] szybkości wymiany H/D wodoru przy C-2 dla nadchloranów 4-arylo-1,3-ditioliowych 7a-d; wyniki tych pomiarów są podane w tabl. II.1.B.2.

Wyznaczone przez nas wartości  $\tau_{1/2}$  dla wymiany H/D w solach 1,3-ditioliowych są w zasadzie zgodne z danymi literaturowymi na ten temat [7], [14].

T a b l i c a II.1.B.2

Warunki i wyniki pomiarów szybkości wymiany H/D dla soli 7a-d ( $28^\circ C \pm 2^\circ C$ ) [13]

Sól	Stężenie $CF_3COOD$ w $D_2O$ (N)	$\tau_{1/2}$ min	Stała szybkości $k \cdot 10^3$ ( $sek^{-1}$ )	Względna reaktywność
<u>7a</u>	6,0	11,3	1,022	1,0
	7,0	13,3	0,868	
	7,6	28,5	0,405	
<u>7b</u>	6,0	13,6	0,849	0,83
	7,0	23,7	0,487	0,56
	7,6	45,0	0,257	0,63
<u>7c</u>	6,0	20,9	0,553	0,54
	7,0	28,1	0,411	0,47
	7,6	52,3	0,222	0,55
<u>7d</u>	9,18	19,5	0,592	-

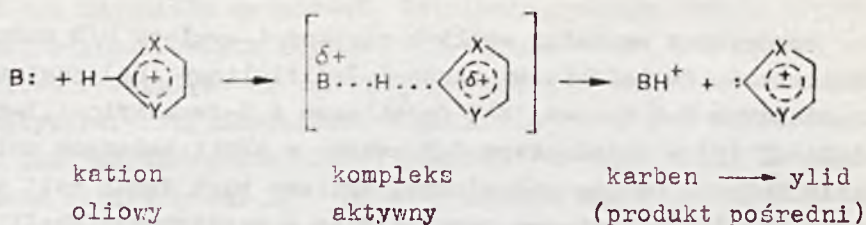
Porównując wartości stałych szybkości wymiany H/D można stwierdzić, że nadchloran benzo-1,3-ditioliowy (6a) jest najmocniejszym C-H kwasem, zaś nadchloran 4,5-dwumetylo-1,3-ditioliowy (8) - najsłabszym C-H kwasem w serii badanych soli ditioliowych. Okresy połowicznej wymiany tych dwóch soli wynoszą jak 1:15. Zaobserwowane różnice w reaktywności soli 1,3-ditioliowych można przypisać wpływom elektronowym podstawników. Podstawniki elektronoakceptorowe (-I, -M) sprzyjają odrywaniu wodoru od C-2, zaś donorowe (+I, +M) - hamują ten proces. Nie prowadzono badań, z których można byłoby wnioskować, jaki jest mechanizm działania podstawników w tej reakcji. Sądzę, że działanie to dotyczy stabilizacji, bądź destabilizacji karbenu  $\leftrightarrow$  ylidu 1,3-ditioliowego powstającego przejściowo w reakcji wymiany H/D. Ponadto bardzo ciekawa wydaje mi się obserwacja, że wodór przy C-2 w kationie benzo-1,3-ditioliowym (sól 6a) jest wyraźnie bardziej "kwasowy" niż w jego fenylowym analogu (sól 7a). Zagadnienia te będą dyskutowane w następnych rozdziałach (II.2.C i II.3).

### II.1.C. Mechanizm reakcji wymiany H/D

Pierwszym etapem procesu wymiany H/D w solach oliwowych jest odprotonowanie kationu oliwego i utworzenie stabilizowanego rezonansem karbenu  $\leftrightarrow$  ylidu (schem. II.1.1).

M. A. S c h r o e d e r i R. C. M a k i n o [15]  
rozważając przebieg odprotonowania kationów azoliowych doszli do wniosku, że główne zmiany zachodzące podczas tworzenia się kompleksu aktywnego w tej reakcji polegają na zbliżaniu się zasady (B:) do kationu oraz przeniesieniu protonu od pierścienia do zasady. W trakcie tego tworzenia nie zachodzą żadne zmiany w hybrydyzacji atomów, a przede wszystkim nie ulega naruszeniu struktura  $\pi$ -elektronów w pierścieniu, czyli układ reagujący nie traci aromatyczności. Autorzy ci podają następujący zapis odprotonowania

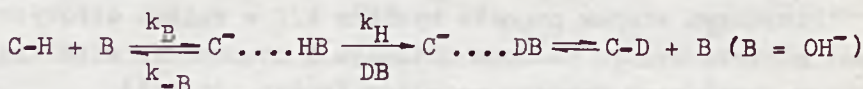




Schemat II.1.C.1

Ci sami autorzy, po wnikliwym rozważeniu danych literaturowych dotyczących tego problemu, postulują, że w kompleksie aktywnym reakcji odrywania protonu od C-2 kationu oliwego wiązanie C-H jest w dużym stopniu rozerwane. Jeśli więc kompleks aktywny (stan przejściowy) ma budowę zbliżoną do karbenu  $\longleftrightarrow$  ylidu, będącego produktem pośrednim reakcji, to wszelkie czynniki, które sprzyjają stabilizacji (lub destabilizacji) tego produktu, będą obniżały (lub zwiększały) energię stanu przejściowego.

J. A. Z o l t e w i c z i L. S. H e l m i c k [16] na podstawie badań kinetyki wymiany H/D N-podstawionych kationów pirydyniowych wykazali, że odprotonowanie tych heterocyklicznych C-H kwasów zachodzi zgodnie z mechanizmem "internal return", czyli wg schem. II.1.C.2.



Schemat II.1.C.2

Mechanizm ten dochodzi do głosu w przypadkach, gdy bariera energetyczna reprotonowania związku pośredniego (karbonionu lub karbenu  $\longleftrightarrow$  ylidu powstającego w reakcji C-H kwasu z zasadą) jest niewielka [15], [16]. Wówczas bowiem reakcja rekombinacji ( $k_{-B}$ ), czyli powrót do reagentów, może skutecznie konkurować z reakcją wymiany H/D ( $k_H$ ) zachodzącą między związkiem pośrednim i rozpuszczalnikiem. Wyznaczona doświadczalnie szybkość wymiany H/D ( $r_{H/D}$ ) w przypadku działania mechanizmu

"internal return" nie jest miarą szybkości odprotonowania C-H kwasu, ale jest wyrażona następującym wzorem

$$r_{H/D} = \frac{k_B \cdot k_H [C-H] [B]}{k_{-B} + k_H} = k_2 [C-H] [B] = k_\psi [C-H] .$$

W etapie limitującym szybkość całego procesu wymiany izotopowej ( $k_H$ ) następuje rozerwanie wiązania wodorowego, jakie tworzy związek pośredni z cząsteczkami wody ( $C^- \dots HB$ ); ten powolny etap poprzedza równowaga  $K_B = k_B/k_{-B}$ . Szybkość reakcji wymiany H/D rośnie ze wzrostem stężenia kompleksu  $[C^- \dots HB]$ . Równowagowe stężenie tego kompleksu, choć niewielkie, zależy od stężenia i mocy zasady B. Z tego względu w reakcjach wymiany izotopowej, w których działa mechanizm "internal return" obserwuje się często specyficzną katalizę zasadową, czyli kinetyczną dominację najsilniejszej zasady, jaką jest anion wywodzący się od rozpuszczalnika (lyate ion) [16].

Jeśli reprotoonowanie zachodzi bardzo szybko, czyli  $k_H \ll k_{-B}$ , to

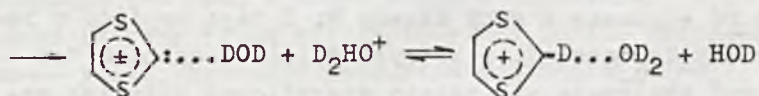
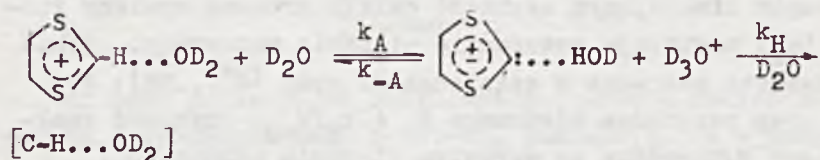
$$k_2 = \frac{k_B \cdot k_H}{k_{-B}} = K_B \cdot k_H = \frac{K_A}{K_{H_2O}} \cdot k_H ,$$

gdzie

$K_B = k_B/k_{-B}$  jest stałą równowagi reakcji odprotonowania C-H kwasu przez zasadę  $B = OH^-$ .

Można zatem wnioskować o termodynamicznej C-H kwasowości soli oliwowych na podstawie pomiarów szybkości wbudowywania deuteru w wiązanie C-2-H. Jeśli bowiem dla danej serii soli oliwowych wyznaczy się stałe szybkości  $k_2$  lub  $k_\psi$ , to ich stosunek jest równoznaczny ze stosunkiem stałych dysocjacji kwasowej ( $K_A$ ) tych C-H kwasów, oczywiście zakładając, że  $k_H$  dla danej serii związków jest stałe. Takie założenie nie budzi zastrzeżeń, gdyż  $k_H$  dotyczy "reakcji" polegającej na wymianie cząsteczek wody solwatacyjnej, jeśli reakcja wymiany H/D przebiega w środowisku wodnym (schem. II.1.C.2).

Sądę, że dla reakcji wymiany izotopowej soli 1,3-ditioliowych, zachodzących w środowisku silnie kwaśnym, można przyjąć bez zastrzeżeń wystąpienie "powrotu wewnątrzcząsteczkowego" w etapie odrywania protonu od kationu. Przez analogię do sformułowania Zoltewicza (schem. II.1.C.2), mechanizm wymiany H/D dla soli 1,3-ditioliowych można zapisać



Schemat II.1.C.3

a równanie kinetyczne tej reakcji jest następujące

$$r_{\text{H/D}} = \frac{k_A \cdot k_H [\text{C-H...OD}_2]}{k_H + k_{-A} [\text{D}^+]} = K_A \cdot k_H \cdot \frac{[\text{C-H...OD}_2]}{[\text{D}^+]} = k_\psi [\text{C-H...OD}_2].$$

Reprotonowanie karbenu  $\longleftrightarrow$  ylidu 1,3-ditioliowego w środowisku kwaśnym zachodzi zapewne z szybkością bliską szybkości procesów kontrolowanych dyfuzją ( $k_{-A} \gg k_H$ ). Odrywający się od C-2 proton z pewnością pozostaje związany wiązaniem wodorowym z karbenowym atomem węgla, a proces odprotonowania nie pociąga za sobą istotnych zmian w strukturze elektronowej pierścienia, ani nie wymaga istotnych zmian w solwatacji cząstek reagujących. Ponadto para elektronowa pozostająca na C-2 po oderwaniu protonu jest w dużym stopniu zlokalizowana (schem. I.3.1). Zgodnie z poglądami literaturowymi [15], [16], są to właśnie czynniki sprzyjające obniżeniu bariery energetycznej reprotonowania, a więc ułatwiające "powrót wewnątrzcząsteczkowy".



## II.2. OBLICZENIA ORBITALI MOLEKULARNYCH DLA KATIONÓW I KARBENÓW $\leftrightarrow$ YLIDÓW OLIWYCH

Podejmowano szereg prób zastosowania obliczeń kwantowo-mechanicznych w celu stwierdzenia, czy obliczone trwałości karbenów  $\leftrightarrow$  ylidów powstających po odprotonowaniu heterocyklicznych kationów oliwnych (schem. II.1.1) mogą być przydatne do interpretacji wyznaczonych doświadczalnie względnych reaktywności tych kationów. M.A. Schroeder i R.C. Makino [15] uważają, że reakcja wymiany H/D w solach azoliowych jest szczególnie odpowiednia do szukania korelacji między obserwowaną reaktywnością a parametrami obliczonymi, gdyż w trakcie tej reakcji budowa elektronowa pierścienia heterocyklicznego nie ulega tak istotnym zmianom, jakie np. następują podczas reakcji podstawienia elektrofilowego.

### II.2.A. Układy azotowe

J.D. Vaughan, Z. Mughrabi i E.Ch. Wu [17] oraz M.A. Schroeder i R.C. Makino [15] obliczyli energie odprotonowania, zdefiniowane jako

$$\Delta E = E(\text{ylid} \leftrightarrow \text{karben}) - E(\text{kation})$$

dla szeregu heterocyklicznych kationów zawierających w pierścieniu atomy azotu oraz dla kationu oksazoliowego. W obliczeniach tych stosowana była metoda CNDO/2. Wybrane z literatury przykłady obliczonych energii odprotonowania podane są w tabl. II.2.A.1.

Analizując wyniki własnych pomiarów szybkości wymiany H/D [17] oraz dane literaturowe [11], [16], autorzy ci stwierdzili, że względne kwasowości kinetyczne wiązań C-H w porównywanych kationach oliwnych tworzą następujący szereg:

oksazoliowy > tetrazoliowy > triazoliowy  
> imidazoliowy > pirydyniowy

Szereg ten jest zgodny z obliczonymi wielkościami  $\Delta E$ .

T a b l i c a II.2.A.1

Obliczone energie odprotonowania  
dla różnych kationów oliowych (met. CNDO/2)

Kation	Pozycja	$\Delta E^*$	Literatura
4-Metylooksazoliowy	2	0,604	17
Imidazoliowy	2	0,631	17
Imidazoliowy	2	0,634	15
4-Metyloimidazoliowy	2	0,639	17
1-Metyloimidazoliowy	2	0,642	17
1,3-Dimetyloimidazoliowy	2	0,652	17
1,4-(Di-H)-1,2,4-triazoliowy	5	0,626	15
1,4-(Di-H)-tetrazoliowy	5	0,614	15
1,4-Dimetylotetrazoliowy	5	0,639	15
Pirydyniowy	2(6)	0,667	17

\* Mała wartość  $\Delta E$  oznacza względnie dużą trwałość karbenu  $\leftrightarrow$  ylidu oliowego, czyli odpowiada bardziej "kwaśnym" solom.

Wymienieni autorzy nie wykonywali obliczeń numerycznych dla układów z siarką w pierścieniu, ponieważ stosowany przez nich program nie jest odpowiedni do orbitali d. Zdaniem autorów uwzględnienie orbitali d w obliczeniach numerycznych jest konieczne, aby obliczone parametry mogły stanowić podstawę do porównywania trwałości ylidów  $\leftrightarrow$  karbenów oliowych zawierających atomy siarki.

### II.2.B. Układy z azotem i (lub) siarką

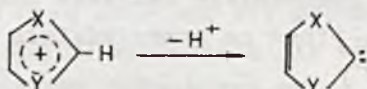
Problem roli atomu siarki jako  $\alpha$ -heteroatomu w cyklicznych układach oliowych rozważali H.C. S o r e n s e n i L.L. I n g r a h a m [18]. Stosując metodę SCF-MO autorzy ci obliczyli gęstości ładunku Q na poszczególnych atomach pierścienia dla kationów: 1,3-ditioliowego ( $\text{Dith}^+$ , X = Y = S), tiazol-

liowego ( $\text{Th}^+$ ,  $X = \text{S}$ ,  $Y = \text{N-R}$ ) i imidazoliowego ( $\text{Im}^+$ ,  $X = Y = \text{N-R}$ ) oraz dla karbenów  $\leftrightarrow$ ylidów tworzących się po odprotonowaniu tych kationów (schem. II.1.1). Wyniki tych obliczeń podane są w tabl. II.2.B.1.

Z obliczonych gęstości ładunku na poszczególnych atomach pierścienia dla kationów  $\text{Dith}^+$  i  $\text{Im}^+$  (tabl. II.2.B.1) wynika, że atom siarki jest obdarzony większym ładunkiem dodatnim (+0,44) niż atom azotu (+0,41), a zatem siarka efektywniej osłabia wiązanie  $\text{C}_\alpha\text{-H}$  niż azot.

T a b l i c a II.2.B.1

Obliczone gęstości ładunku  $Q$ ,  
dla kationów i karbenów  $\leftrightarrow$ ylidów oliwowych [18]



Atom	Ditioliowy		Tiazołiowy		Imidazoliowy	
	kation	karben	kation	karben	kation	karben
X	+ 0,44	+ 0,06	+ 0,38	+ 0,04	+ 0,41	+ 0,30
C-2	+ 0,09	- 0,09	+ 0,13	- 0,30	+ 0,15	- 0,40
Y	+ 0,44	+ 0,06	+ 0,45	+ 0,36	+ 0,41	+ 0,30
C-4	+ 0,02	- 0,01	+ 0,09	+ 0,02	+ 0,02	- 0,10
C-5	+ 0,02	- 0,01	- 0,05	- 0,13	+ 0,02	- 0,10

Następnie na podstawie obliczonych wartości ładunku na C-2 ( $Q_{\text{C-2}}$ ) autorzy ci określili "procent karbenowego charakteru", czyli stopień neutralności karbenów  $\leftrightarrow$ ylidów powstających po oddysocjowaniu protonu od kationów  $\text{Dith}^+$ ,  $\text{Th}^+$  i  $\text{Im}^+$ . Zostało to określone z wzoru

$$\% \text{ karbenowego charakteru} = (1 + Q_{\text{C-2}}) \times 100 \%$$

przy założeniu, że  $Q_{\text{C-2}} = 0$  dla 100 % udziału struktury karbenowej i  $Q_{\text{C-2}} = 1$  dla 100 % udziału struktury ylidowej. Tak



więc obliczono, że karben $\leftrightarrow$ ylid 1,3-ditioliowy (Dith) wykazuje 90% charakter karbenowy, tiazoliowy (Th) - 70%, zaś imidazoliowy (Im) - 60%.

Autorzy ci obliczyli również różnice energii elektronów  $\pi$  dla danego jonu i odpowiadającego mu karbenu  $\leftrightarrow$ ylidu,  $\Delta E^{\pi}$ . Wartości te charakteryzują łatwość odprotonowania porównywanych kationów, zgodnie z szeregiem:  $\text{Dith}^+ > \text{Th}^+ > \text{Im}^+$ . Stwierdzono liniową zależność między obliczonymi wartościami  $\Delta E^{\pi}$ ; a "karbenowością" karbenów  $\leftrightarrow$ ylidów oliwowych wyznaczoną z obliczeń  $Q_{C-2}$ . Zdaniem autorów oznacza to, że im bardziej karbenowy (czyli neutralny) charakter wykazuje produkt pośredni reakcji odprotonowania kationów oliwowych, tym łatwiej zachodzi dysocjacja wiązania C-H. Duży udział ylidowej struktury tego produktu pośredniego zwiększa nukleofilowość karbenowego atomu węgla, przez co przeciwdziała oddysocjowaniu protonu.

Z rozważań i obliczeń Sorensena i Ingrahama wynika więc, że azot jako  $\alpha$ -heteroatom w heterocyklicznych kationach oliwowych wywiera słabszy (w porównaniu z siarką) wpływ na jonizację wiązania  $C_{\alpha}$ -H i jednocześnie sprzyja nukleofilowości karbenowego atomu węgla w związku pośrednim reakcji odprotonowania tych kationów. Natomiast siarka jako  $\alpha$ -heteroatom w analogicznych układach sprzyja jonizacji wiązania  $C_{\alpha}$ -H i nadaje cechy raczej elektrofilowe niż nukleofilowe karbenowemu atomowi węgla.

Uważam, że wnioski płynące z rozważań tych autorów dość dobrze tłumaczą obserwowane różnice w reaktywnościach heterocyklicznych układów kationowych z atomami azotu i (lub) siarki w pierścieniu, tj.  $\text{Dith}^+$ ,  $\text{Th}^+$  i  $\text{Im}^+$ , przy czym odnoszą się one przede wszystkim do reakcji polegających na odprotonowaniu tych kationów. Wiadomo, że sole 1,3-ditioliowe niepróbnianie łatwiej ulegają wymianie H/D od soli tiazoliowych, nie mówiąc już o imidazoliowych (por. rozdz. II.1.A i II.1.B). Ponadto, z wielu doświadczeń wykonanych przeze mnie lub z moim współdziałaniem wynika, że karbeny  $\leftrightarrow$ ylidy 1,3-ditioliowe, generowane w inny sposób, są w istocie słabszymi nukleofilami od ich analogów zawierających w pierścieniu atom azotu zamiast

siarki. Część z tych doświadczeń jest opublikowana [19], pozostałe są opisane w pracy doktorskiej W. Krasuskiego wykonanej w Z.Ch.Org. PW [12b].

### II.2.C. Układ 1,3-ditioliowy

W. K r a s u s k i [12b] obliczył gęstość  $\pi$  elektronów na węglu w pozycji 2 ( $q_{C-2}$ ) oraz energie  $\pi$  elektronów dla kilku różnie podstawionych kationów 1,3-ditioliowych, dla których zmierzył również szybkości wymiany H/D kwasowych wodorów przy C-2 (tabl. II.1.B.1). W obliczeniach numerycznych stosował on metodę HMO, nie uwzględniając udziału orbitali d z atomów siarki, w czym wzorował się ściśle na opisanych poprzednio obliczeniach MO wykonanych dla analogicznych układów [4]-[6]. Wyniki obliczeń dokonanych przez W. Krasuskiego są podane w tabl. II.2.C.1.

Autor próbował korelować wartości wyznaczone doświadczalnie (stałe szybkości wymiany,  $k_{H/D}$ ) z wielkościami obliczonymi numerycznie sporządzając wykresy funkcji:  $\log k_{H/D} = f(q_{C-2})$  oraz  $\log k_{H/D} = f(\Delta E\pi)$ , ale uzyskane zależności wykazują duże odchylenia od liniowości [12]. Stwierdził on, że ogólny trend zmian reaktywności poszczególnych soli 1,3-ditioliowych dość dobrze koreluje z gęstością elektronów na C-2 w kationach ( $q_{C-2}$ ), podkreślając, że stałe szybkości  $k_{H/D}$  zapewne zależą również od innych czynników, np. od solwatacji, która to własność nie musi zmieniać się w taki sam sposób dla układów typu benzo (sole 6a-c), jak dla pochodnych arylowych (sole 7a i 7e), czy pochodnej dimetylowej (sól 8). Wprawdzie wszystkie te związki są solami 1,3-ditioliowymi, ale różnią się budową szkieletu węglowego cząsteczki. Na ogół dobre korelacje liniowe między parametrami obliczonymi i wartościami doświadczalnymi uzyskuje się porównując pochodne serii o podobnym szkielecie węglowym (np. dla p-podstawionych soli 4-arylo-1,3-ditioliowych obserwuje się liniową zależność  $\log K_{R+} = f(q_{C-2})$ , por. rozdz. III.1). Tym niemniej kilka cieka-



T a b l i c a II.2.C.1

Obliczone gęstości elektronów ( $q_{C-2}$ ) oraz energie odprotonowania ( $\Delta E^\pi$ ) metodą HMO 12b

Symbol	Układ 1,3-ditioliowy		$q_{C-2}$	$\Delta E^\pi$ **
<u>6a</u>	Benzo-	kation	0,5808	0,1969
		karben	0,2584	
<u>6b</u>	5-Metylobenzo-	kation	0,5851	0,1980
		karben	0,2592	
<u>6c</u>	5,6-Dimetylobenzo-	kation	0,5906	0,1994
		karben	0,2604	
<u>7a</u>	4-Fenyl-	kation	0,6441	0,2146
		karben	0,2754	
<u>7e</u>	4,5-Difenyl- **	kation	0,6443	0,2146
		karben	0,2756	
<u>8</u>	4,5-Dimetylo-	kation	0,6943	0,2271
		karben	0,2856	
1	1,3-Ditioliowy	kation	0,6477	0,2167
		karben	0,2789	

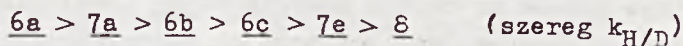
\*  $\Delta E = E^\pi_{\text{kation}} - E^\pi_{\text{karben}}$  jest miarą energii odprotonowania kationu; mała wartość  $E$  odpowiada bardziej "kwasowym" solom.

\*\* Pierścienie fenylowe pod kątem  $\theta = 45^\circ$  względem pierścienia 1,3-ditioliowego.

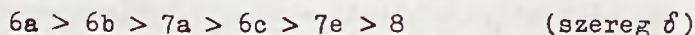
wych obserwacji W. Krasuskiego zasługuje na podkreślenie.

Biorąc pod uwagę stałe szybkości wymiany H/D (tabl. II.1. B.1), porównywane sole ditioliowe można ułożyć w następujący szereg malejącej reaktywności

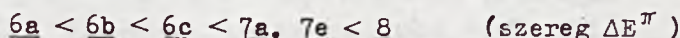




zaś porównując wartości przesunięć chemicznych protonów przy C-2 w widmach  $^1\text{H}$  NMR tych soli, uzyskuje się szereg malejącego ekranowania C-2-H, różniący się minimalnie od szeregu pierwszego



Natomiast biorąc pod uwagę parametry obliczone (np.  $\Delta E^\pi$ ) porównywane sole 1,3-ditioliowe można uszeregować według wzrastającej energii odprotonowania kationu



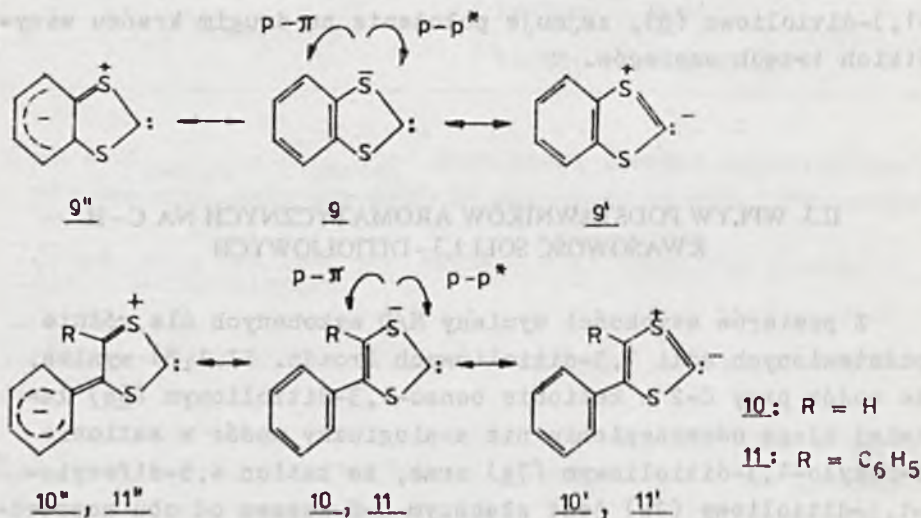
Ogólny trend zmian wszystkich trzech parametrów ( $k_{\text{H/D}}$ ,  $\delta$  i  $\Delta E^\pi$ ) jest zgodny z elektronowymi własnościami podstawników: grupy donorowe (+ I) zwiększające gęstość elektronów w pierścieniu heterocyklicznym hamują wymianę wodoru przy C-2 na deuter, przesuwały rezonans tego wodoru ku wyższym polom oraz zwiększają energię odprotonowania kationu. W przeciwnym kierunku działają grupy elektronoakceptorowe. Najsilniejszemu w badanej serii C-H kwasowi, tj. soli benzo-1,3-ditioliowej (6a), odpowiadają najmniejsza wartość  $\Delta E^\pi$  oraz największa wartość  $\delta$ , zaś najsłabszy C-H kwas, tj. sól 4,5-dimetylo-1,3-ditioliowa (8), zajmuje położenie na drugim krańcu wszystkich trzech szeregów.

### II.3. WPLYW PODSTAWNIKÓW AROMATYCZNYCH NA C-H KWASOWOŚĆ SOLI 1,3-DITIOLOWYCH

Z pomiarów szybkości wymiany H/D wykonanych dla, różnie podstawionych soli 1,3-ditioliowych (rozd. II.1.B) wynika, że wodór przy C-2 w kationie benzo-1,3-ditioliowym (6a) łatwiej ulega odsczczeniu niż analogiczny wodór w kationie 4-fenyl-1,3-ditioliowym (7a) oraz, że kation 4,5-difenyl-1,3-ditioliowy (7e) jest słabszym C-H kwasem od obu poprzednich. Panuje ogólny pogląd, że o szybkości wymiany H/D decy-

duże przede wszystkim energia stanu przejściowego reakcji, którego budowa jest zbliżona do odpowiedniego karbenu  $\leftrightarrow$  ylidu. Widocznie więc karben  $\leftrightarrow$  ylid benzo-1,3-ditioliowy 9 jest efektywniej stabilizowany niż karben  $\leftrightarrow$  ylid 4-fenyl-1,3-ditioliowy 10, a ten z kolei efektywniej niż karben  $\leftrightarrow$  ylid 4,5-difenyl-1,3-ditioliowy 11. W literaturze spotyka się pojedyncze wzmianki w formie ogólnikowych stwierdzeń, iż "skondensowany pierścień benzenowy powoduje lepszą stabilizację rezonansową karbenu  $\leftrightarrow$  ylidu" [7]; nie podejmowano jednak prób uzasadnienia tego problemu.

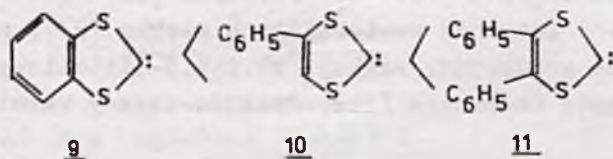
Sądzę, że obserwowany szereg C-H kwasowości tych soli, tj.  $6a > 7a > 7e$ , można uzasadnić rozważając "stopień karbenowości" (neutralności) karbenów  $\leftrightarrow$  ylidów 9 - 11 (schem. II.3.1) powstających po oddysocjowaniu protonu (rozdz. II.2.B). Prawdopodobnie w układzie benzo-1,3-ditioliowym (9) para elektronów  $\delta$  na C-2 jest w większym stopniu zlokalizowana na tym atomie węgla niż w pozostałych układach (tj. 10 i 11). Zatem ze względu na mniejszy udział struktury 9' karben  $\leftrightarrow$  ylid benzo-1,3-ditioliowy jest mniej nukleofilowy od pochodnych 4-fenylowej i 4,5-difenylowej, a to sprzyja dysocjacji wiązania C-2-H. Propozycję tę dobrze ilustruje rozważenie następujących struktur granicznych



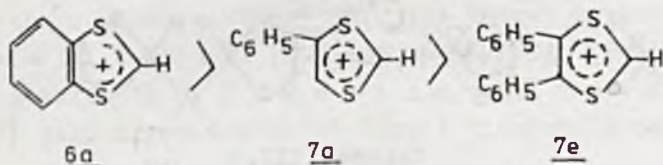
Schemat II.3.1



Para elektronów p z atomu siarki jest zaangażowana zarówno w sprzężenie p- $\pi$  z sekstetem aromatycznym (struktury 9'', 10'', 11''), jak również w nakładaniu na pusty orbital p\* karbenowego atomu węgla (struktury ylidowe 9', 10', 11'). Im bardziej elektrony p z atomu siarki są zaangażowane w sprzężeniu p- $\pi_{\text{arom}}$ , tym mniejszy jest udział struktur ylidowych w hybridzie rezonansowej opisującej budowę karbenu  $\leftrightarrow$  ylidu, a więc tym mniej nukleofilowy ma on charakter. W pochodnych typu benzo, gdzie atom siarki jest bezpośrednio związany z pierścieniem aromatycznym, sprzężenie p- $\pi_{\text{arom}}$  jest zapewne efektywniejsze (struktura 9'') niż, gdy siarka jest oddzielona od pierścienia aromatycznego wiązaniem winylowym, jak w pochodnej 4-fenylowej, czy 4,5-difenylowej (struktury 10'' lub 11''). Efektywność sprzężenia wiąże się z koniecznością zachowania maksymalnej koplanarności układu sprzężonego. Dobrą ilustracją tego jest układ 4,5-difenylowy, w przypadku którego dwa pierścienie fenylowe utrudniają sobie nawzajem koplanarne ułożenie z pierścieniem heterocyklicznym, a przynajmniej z wiązaniem winylowym. Wychylenie grupy fenylowej ogranicza stopień sprzężenia p- $\pi_{\text{arom}}$  (struktura 11''), wskutek czego para p elektronów z atomu siarki w większym stopniu partycypuje w nakładaniu na pusty orbital z atomu C-2 (p-p\*, struktura 11'). Wzmaga to nukleofilowość karbenu  $\leftrightarrow$  ylidu 11, co utrudnia dysocjację wiązania C-H. Nukleofilowość rozważanych karbenów rośnie w szeregu



który jest równoległy do szeregu malejącej C-H kwasowości odpowiednich kationów 1,3-ditioliowych



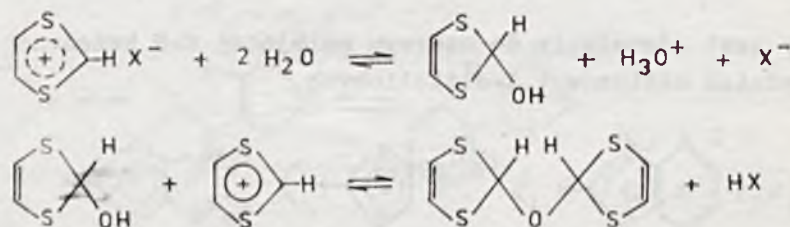


## ROZDZIAŁ III

### HYDROLIZA SOLI 1,3-DITIOLIOWYCH

Sole 1,3-ditioliowe w zetknięciu z wodą niezwykle łatwo ulegają hydrolizie, przy czym wydzielający się kwas mineralny (którego sprzężoną zasadą jest anion wchodzący w skład soli) nadaje środowisku odczyn silnie kwaśny. Zachowanie to świadczy o dużej elektrofilowości soli 1,3-ditioliowych i zdecydowanie odróżnia je od soli tiazoliowych i imidazoliowych, które rozpuszczają się w wodzie dając roztwory o odczynie obojętnym, a hydrolizie połączonej z otwieraniem pierścienia heterocyklicznego ulegają dopiero w środowisku alkalicznym [20], [21].

Przez analogię do soli tropyliowych [22] oraz do innych aromatycznych kationów zawierających siarkę [23], można by oczekiwać, że produktami reakcji soli 1,3-ditioliowych z wodą są odpowiednie karbinole (tzw. "pseudo-zasady karbinolowe"



Schemat III.1

[24]), które istnieją w stanie równowagi z solami. Możliwe również wydaje się powstawanie dwucząsteczkowych "eterów" zgodnie ze schem. III.1.

Taki ogólnikowy pogląd na reakcję hydrolizy soli 1,3-ditioliowych został przedstawiony w monografii "Advances in Heterocyclic Chemistry" [1a], jednak sami autorzy zastrzegają, że są to "domniemania o charakterze spekulatywnym".

Prowadzone przeze mnie badania pozwoliły ustalić rzeczywisty przebieg tej reakcji; wyniki moich prac są częściowo opublikowane [25]. Okazało się, że głównymi, choć nie jedynymi, produktami reakcji soli 4-arylo- i 4,5-diarylo-1,3-ditioliowych (7a-h) z wodą są odpowiednie "zasady karbinolowe" 12, natomiast w reakcjach soli benzo-1,3-ditioliowych (6a-c) używa się przede wszystkim produkty otwarcia pierścienia heterocyklicznego. Wyniki tych doświadczeń są treścią dalszych części niniejszego rozdziału.

### III.1. TERMODYNAMICZNA TRWAŁOŚĆ KATIONÓW 1,3-DITIOLOWYCH WZGLĘDEM WODY

Powszechnie przyjętym kryterium trwałości termodynamicznej karbokationów jest wartość  $pK_{R^+}$  określająca położenie stanu równowagi między kationem i karbinolem, zgodnie z



Wartość  $pK_{R^+}$  wyrażona równaniem

$$pK_{R^+} = pH - \log \frac{[ROH]}{[R^+]}$$

jest liczbowo równa wartości pH, przy której stężenia karbokationu  $[R^+]$  i karbinolu  $[ROH]$  są równe [23], [26]. Kryterium to zastosowali H.A. Takami zawa i K. Hirai [6], [27] jako miarę trwałości (czyli elektrofilowości) katio-

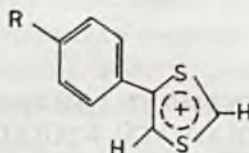
nów 1,3-ditioliowych. Autorzy ci przyjęli, że kationy te reagują z wodą jak kwasy Lewisa, tj. do stanu równowagi, której położenie określa wielkość  $pK_{R^+}$



Dla szeregu soli 1,3-ditioliowych określili oni metodą spektrofotometryczną wartości  $pK_{R^+}$ ; wyniki tych pomiarów są podane w tabl. III.1.1-3.

T a b l i c a III.1.1

Wartości  $pK_{R^+}$  dla nadchloranów 4-(p-podstawionych)-fenylo-1,3-ditioliowych w 10 % MeOH [6]



7a-d, i

Symbol soli	7d	7i	7a	7b	7c
$R^1$	$\text{NO}_2$	Br	H	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{O}$
$pK_{R^+}$	0,84	1,73	2,10	2,43	2,59

Z pomiarów tych wynika, że podstawniki donorowe stabilizują kation 1,3-ditioliowy: sole takie są mniej elektrofilowe, a więc 50 % przereagowanie ich z wodą następuje przy wyższych wartościach  $pK_{R^+}$ . W przeciwnym kierunku działają grupy elektronoakceptorowe, tj. destabilizują jony 1,3-ditioliowe. Dla tej samej serii soli 1,3-ditioliowych autorzy [6] stwierdzili



liniową zależność między  $pK_{R^+}$  i stałymi Hammeta, którą wyraża równanie

$$\log K_{R^+} = 1,67 \cdot \sigma_p - 2,10$$

oraz brak korelacji liniowej ze stałymi  $\sigma^+$  (wg Deno) i  $\sigma_x$  (wg Yukawa-Tsuno). Na tej podstawie autorzy wnioskują, że podstawniki w pozycji para pierścienia fenyłowego przy C-4 oddziałują na centrum reakcji (C-2) raczej poprzez efekty indukcyjne niż rezonansowe.

Ci sami autorzy wykonali też obliczenia orbitali molekularnych metodą Hückla (HMO) dla kationów 7a-d i 7i stwierdzając, że istnieje dobra liniowa zależność między zmierzoną doświadczalnie wartością  $pK_{R^+}$  i obliczoną gęstością elektronów na atomie węgla w pozycji 2 ( $q_{C-2}$ ).

K. H i r a i [27] wykonał analogiczne pomiary  $pK_{R^+}$  dla soli mono-, di- i trifenylo-1,3-ditioliowych, których wyniki są podane w tabl. III.1.2.

T a b l i c a III.1.2

Wartości  $pK_{R^+}$  dla soli fenylo-, difenylo- i trifenylo-1,3-ditioliowych (met. UV) [27]

Kation 1,3-ditioliowy	w 10 % DMF	w 50 % EtOH
4-Fenylo-	2,2	0,7
4,5-Difenylo-	1,8	0,3
2,4-Difenylo-	4,4	3,3
2,4,5-Trifenylo-	-	2,6

Autor ten zwraca uwagę, że fenył w pozycji 2 pierścienia ditioliowego zwiększa stabilność kationu o 2,3 - 2,6 jednostki  $pK$ , natomiast wprowadzenie fenyłu w pozycję 5 - powoduje destabilizację układu o 0,4 - 0,7 jednostki  $pK$ , co jego zdaniem wynika z "interferencji w koplanarnym ułożeniu lub z efektu indukcyjnego grupy fenyłowej".

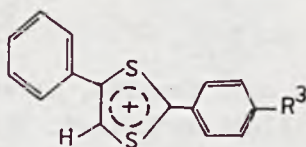
Stabilizacja kationu 1,3-ditioliowego przez fenyl w pozycji 2 jest związana z dodatnim efektem mezomerycznym fenylu (+M)



Jeśli w pozycji para tego pierścienia fenylowego znajdują się podstawniki elektronodonorowe ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), to stabilizacja ta jest jeszcze efektywniejsza, co przejawia się wzrostem wartości  $\text{pK}_{\text{R}^+}$  dla odpowiednich kationów 2-(p-podstawionych)-fenylo-4-fenylo-1,3-ditioliowych (tabl. III.1.3).

T a b l i c a III.1.3

Wartości  $\text{pK}_{\text{R}^+}$  dla nadchloranów 2-(p-podstawionych) fenylo-1,3-ditioliowych w 50% EtOH (UV) [27]



$\text{R}^3$	H	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	$\text{CH}_3\text{O}$
$\text{pK}_{\text{R}^+}$	3,32	3,67	3,79	4,1

K. H i r a i [27] stwierdził liniową zależność między wartościami  $\text{pK}_{\text{R}^+}$  dla kationów 2-(p-podstawionych)-4-fenylo-1,3-ditioliowych a parametrem  $\sigma^+$  wyprowadzonym przez Browna-Okamoto dla solwolizy chlorku t-kumylu; zależność tę wyraża równanie

$$\text{pK}_{\text{R}^+} = -1,0 \cdot \sigma^+ + 3,33 .$$

Biorąc pod uwagę parametr  $\sigma^+$  wyprowadzony przez Deno dla dysocjacji trójfenylokarbinoli uzyskuje się też liniową zależ-

ność z wartościami  $pK_{R^+}$ , przy czym  $\rho$  wynosi wtedy - 1,2. Małe wartości  $\rho$  dla reakcji soli 1,3-ditioliowych badanych przez K. Hirai świadczą o mniejszej efektywności wpływu podstawników na centrum reakcji w układzie kationu ditioliowego w porównaniu z typowymi karbokationami (t-kumylowym czy trytylowym). Jest to spowodowane stabilizacją centrum kationowego atomami siarki.

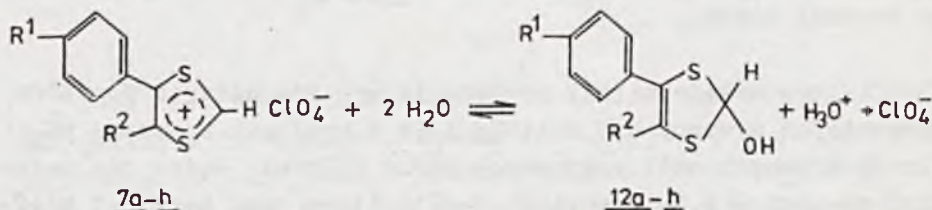
Ciekawe wydaje mi się porównanie wyników naszych pomiarów dotyczących wymiany H/D soli 7a i 7e z wynikami oznaczeń  $pK_{R^+}$  dla tych samych soli wykonanych przez K. Hirai. Autor ten ustalił, że kation 4,5-difenylo-1,3-ditioliowy jest bardziej elektrofilowy w reakcji z wodą od kationu 4-fenyloвого, co przejawia się większą wartością  $pK_{R^+}$  dla 7a niż dla 7b (tabl. III. 1.2). Natomiast według naszych ustaleń sól 4,5-difenyłowa 7e jest mniej reaktywna w reakcji wymiany H/D niż sól 4-fenyłowa (tabl. II.1.B.1). Widocznie w reakcji kationów 1,3-ditioliowych z wodą, w której nie uczestniczą karbeny  $\leftrightarrow$  ylidy, o reaktywności układu decydują głównie efekty indukcyjne podstawników, zaś w trakcie reakcji wymiany H/D, zachodzącej z udziałem karbenu  $\leftrightarrow$  ylidu 1,3-ditioliowego, do głosu dochodzą oddziaływania mezomeryczne (por. dyskusja w rozdz. II.3). Wydaje mi się, że zbadanie korelacji między wartościami  $k_{H/D}$  a stałymi podstawników  $\sigma$  (lub  $\sigma^+$ ) dla 4-(p-podstawionych)fenylo-1,3-ditioliowych i 4-(p-podstawionych)fenylo-5-fenylo-1,3-ditioliowych mogłoby dostarczyć interesujących informacji na ten temat.

### III.2. SOŁE 4-ARYLO- I 4,5-DIARYLO-1,3-DITIOLOWE

Wyniki moich doświadczeń prowadzonych przy współudziale W. Gradowskiej, a dotyczących hydrolizy soli 4-arylo- i 4,5-diarylo-1,3-ditioliowych 7a-h [25a], potwierdziły w zasadzie tezę A. Takami zawy i K. Hirai [6], że związki te zachowują się względem wody jak typowe kwasy Lewisa, tzn. istnieją w stanie równowagi z karbinolami 12, zgodnie ze schem.



III.2.1. Stwierdziłam mianowicie, że produktami hydrolizy nadchloranów 7a-h są 2-hydroksy-4-arylo- lub 2-hydroksy-4,5-diarylo-1,3-ditiole 12a-h, które działaniem mocnych kwasów mineralnych przechodzą w wyjściowe sole ditioliowe łatwo i ilościowo



	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$		$\text{R}^1$	$\text{R}^2$
a:	H	H	e:	H	$\text{C}_6\text{H}_5$
b:	$\text{CH}_3$	H	f:	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$
c:	$\text{CH}_3\text{O}$	H	g:	$\text{CH}_3\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5$
d:	$\text{NO}_2$	H	h:	$\text{NO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5$

Schemat III.2.1

Karbinole 12 są związkami niezbyt trwałymi: są wrażliwe na działanie tlenu i ogrzewanie, a ponadto niektóre z nich ulegają dość łatwo samorzutnemu otwieraniu pierścienia heterocyklicznego (schem. III.2.2). Utrudnia to zatem zarówno wydzielenie ich z mieszaniny reakcyjnej, jak i oczyszczanie. Z serii pochodnych diarylowych powiodło mi się wyodrębnienie i scharakteryzowanie metodami spektralnymi jedynie dwóch zasad karbinolowych, a mianowicie: 2-hydroksy-4,5-difenylo-1,3-ditiolu 12e oraz 2-hydroksy-4-fenylo-5-(p-tolilo)-1,3-ditiolu 12f, zaś w serii pochodnych monoarylowych - jedynie 2-hydroksy-4-(p-nitrofenylo)-1,3-ditiolu 12d. Poprzednio A. T a k a m i z a w a i K. H i r a i [6] otrzymali 2-hydroksy-4-fenylo-1,3-ditiol 12a, ale nie podali pełnej charakterystyki tego związku.

Dane spektralne wyodrębnionych 2-hydroksy-1,3-ditioli (tabl. III.2.1) są na tyle charakterystyczne, że mogą stanowić

T a b l i c a III.2.1

Dane spektralne wyodrębnionych 2-hydroksy-1,3-ditioli 12

Związek		Widmo NMR ( $\delta$ , ppm)						Widmo IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) a)		
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Rozpuszczalnik	H <sub>arom</sub>	H-C-5	H-C-2	H-O	CH <sub>3</sub>	Rozpuszczalnik	$\nu_{\text{OH}}$	$\nu_{\text{NO}_2}$
12d NO <sub>2</sub>	H	CD <sub>3</sub> CN	8,23 - 7,63 (4 H) AB, J = 9	7,00 (1 H) singlet	6,70 (1 H) AX, J = 11	5,44 (1 H) AX, J = 11	-	KBr	3400 (s)	1510 (s) 1342 (s)
12e H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CCl <sub>4</sub>	7,14 (10 H) singlet	-	6,29 (1 H) AX, J = 11	2,87 (1 H) AX, J = 11	-	CCl <sub>4</sub>	3575 (s)	-
12f CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CCl <sub>4</sub>	7,05 (5 H) 1 6,88 (4 H) singlety	-	6,25 (1 H) AX, J = 11	2,88 (1 H) AX, J = 11	2,25 (3 H) singlet	KBr	3240 (s)	-

a) Intensywność pasm: (s) - silna, (m) - średnia, (w) - słaba.

T a b l i c a III.2.2

Widma NMR roztworów nadechloranów 4-arylo- i 4,5-diaarylo-1,3-ditioliowych  $7a-h$  w  $CH_3CN - H_2O$  (hydroliza homofazowa)

Sól 1,3-ditioliowa		Mole $H_2O$ na 1 mol soli	Stożenie hydro- lizy (%) a)	Przesunięcia chemiczne protonów ( $\delta$ , ppm)					
				soli 1,3-ditioliowej $\underline{I}$		produktu hydrolizy $\underline{12}$			
				H-C-2 b)	H-C-5 b)	H <sub>arom</sub>	H-C-5 o)	H-C-2 c)	Inne
$7a$ H	H	17 51	15 - 20 30 - 40	11,24 11,25	9,23 9,23	7,92 - 7,53 (m) 7,99 - 7,58 (m)	7,50 - 7,26 (m) 7,52 - 7,28 (m)	nie widać 6,57	10,02 CHO
$7b$ $CH_3$	H	17 51	<10 ok. 30	11,18 11,21	9,18 9,17	7,85 - 7,32 (AB) 7,79 - 7,35 (AB)	7,36 - 7,09 (AB) 7,38 - 7,08 (AB)	6,56 6,55	10,20 10,17
$7c$ $CH_3O$ H	H	17 51	10 20 - 30	11,08 11,15	9,08 9,09	7,84 - 7,04 (AB) 7,85 - 7,05 (AB)	6,95 - 6,71 d) 7,47 - 6,79 (AB)	niewidoczne z szumów; kilka sygnałów 6,6 - 6,2	10,20 10,25
$7d$ $NO_2$ H	H	17 51	50 100	11,29 -	9,41 -	8,43 - 7,99 (AB) -	8,23 - 7,58 (AB) 8,25 - 7,63 (AB)	6,71 6,77	
$7e$ H	$C_6H_5$	17 100	ok. 30 60	11,22(s) 11,34(s)	-	7,46 (s) 7,47 (s)	7,21 (s) 7,20 (s)	-6,41 6,40	4,42 4,7
$7f$ $CH_3$	$C_6H_5$	17 100	20 - 30 50 - 60	11,20(s) 11,28(s)	-	7,46(s) i 7,28(s) 7,44(s) i 7,27(s)	7,19(s) i 7,03(s) 7,19(s) i 7,03(s)	6,39 6,40	
$7g$ $CH_3O$	$C_6H_5$	17 100	10 - 15 ok. 50	11,17(s) 11,24(s)	-	7,48(s) i 7,40-6,93(AB) 7,44(s) i 7,41-6,94(AB)	7,21(s) i 7,18-6,74(AB) 7,20(s) i 7,17-6,73(AB)	6,40 6,41	3,83 $CH_3O$
$7h$ $NO_2$	$C_6H_5$	17 100	50 100	11,43(s) -	-	8,37-7,71(AB) i 7,53(s) -	8,15-7,4(AB) i 7,32(s) 8,15-7,4(AB) i 7,32(s)	6,57 6,57	

a) Oszacowano na podstawie integracji odpowiednich sygnałów w widmie.

b) W przypadku soli  $7g-h$  protony te tworzą układ spinowy AX, J = 3 cps.c) Sygnały mają postać singletów; przyporządkowanie sygnałów odpowiednim protonom dla pochodnych  $12a-c$  raczej arbitralne.

d) Widoczna tylko składowa A układu AB.



metodę wykrywania tych związków w mieszaninach poreakcyjnych. W widmach IR zasad karbinolowych 12d-f występują pasma drgań rozciągających grupy OH w zakresie  $3200 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ , zaś w widmach NMR, oprócz sygnałów wywodzących się od podstawników w pozycjach 4 i 5, widoczne są dwa dublety spinowe w zakresie  $\delta = 6,2 - 6,7 \text{ ppm}$  i  $\delta = 2,8 - 5,5 \text{ ppm}$ , które pochodzą od protonów ugrupowania  $\text{H}-\overset{|}{\text{C}}-\text{OH}$ . Protony te tworzą układ spinowy AX ( $J = 11 \text{ Hz}$ ) i ich sygnały mają postać dobrze wykształconych dubletów jedynie w warunkach całkowicie zahamowanej wymiany chemicznej protonu hydroksylowego. Wobec śladów kwasu, czy wody sygnały te przybierają kształt szerokich, rozmytych pasm, zaś w warunkach szybkiej - w skali czasu NMR - wymiany chemicznej nie obserwuje się odrębnego sygnału protonu z grupy OH, a sygnał protonu metinowego przy C-2 (H-C-2) przybiera postać ostrego singletu (porów. tabl. III.2.2).

Dzięki tym właściwościom mogłam określać skład mieszanin reakcyjnych oraz oszacować stopień przemiany dla reakcji poszczególnych soli 4-arylo- i 4,5-diarylo-1,3-ditioliowych 7a-h z wodą, bez wydzielania produktów hydrolizy. Zmierzyłam w tym celu widma NMR tych soli w  $\text{CH}_3\text{CN}$  z dodatkiem określonych ilości wody. Uzyskane wyniki są zestawione w tabelicy III.2.2. Z tej serii pomiarów można wyciągnąć następujące wnioski:

a. Hydroliza nadchloranów mono- i diarylo-1,3-ditioliowych, zachodząca w układzie homofazowym wobec powstałego w reakcji kwasu nadchlorowego, nie przebiega do końca nawet przy zastosowaniu bardzo dużego nadmiaru molowego wody. Jedynie sole 7d i 7h, zawierające w pierścieniu aromatycznym grupę  $\text{NO}_2$ , są w tych warunkach całkowicie zhydrolizowane na odpowiednie zasady karbinolowe 12d i 12h.

b. Sole diarylowe ulegają nieco łatwiej hydrolizie niż tak samo podstawione sole monoarylowe (tabl. III.2.2).

c. Hydroliza homofazowa soli 4,5-diarylo-1,3-ditioliowych 7e-h zatrzymuje się na etapie odpowiedniego 2-hydroksyzwiązku 12e-h, natomiast w przypadku soli monoarylowych 7a-c powstające 2-hydroksy-4-arylo-1,3-ditiole 12a-c wykazują pewną tendencję do otwierania pierścienia heterocyklicznego, zgodnie ze schematem III.2.2. Uwidacznia się to w widmach NMR wy-

T a b l i c a III.2.3

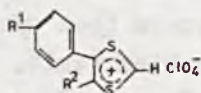
Widma IR produktów hydrolizy heterofazowej nadchloranów  
4-arylo- i 4,5-diarylo-1,3-ditioliowych (7) w  $\text{CCl}_4$

Sól ditioliowa			Charakterystyczne częstotliwości drgań ( $\text{cm}^{-1}$ ) oraz ich intensywności <sup>a)</sup>						
Sym-bol	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	$\nu_{\text{O-H}}$ (wolna)	$\nu_{\text{O-H}}$ (zaso-cjow.)	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$ (for-myl.)	$\nu_{\text{S-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{NO}_2}$
7a	H	H	3570 (w)	3370 (v)	3040 (m) 3070 (m)	2840 (m)		1690 (s)	-
7b	$\text{CH}_3$	H	3570 (s)	3360 (v)	3025 (m) 2920 (m)	2840 (m)		1680 (s)	-
7c	$\text{CH}_3\text{O}$	H	3570 (w)	3350 (v)	3010 (m) 2950 (m)	2840 (m)		1680 (s)	-
7d	$\text{NO}_2$	H	3570 (w)	-	2970 (m)	2860 (w)		1690 (m)	1537 (s) 1355 (s)
7e	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	3570 (w)	3360 (v)	3080 (s)	2835 (w)		1695 (s)	-
7f	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	3575 (m)	3400 (v)	3035 (m) 2930 (m)	2870 (m)		1690 (s)	-
7g	$\text{CH}_3\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5$	3555 (m)	3400 (v)	3100 (w) 2965 (w)	2845 (m)		1690 (s)	-
7h	$\text{NO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5$	3570 (m)	3460 (v)	3075 (m) 2960 (m)	2865 (m)	2460 (w)	1695 (s)	1520 (s) 1345 (s)

<sup>a)</sup> Intensywność pasm: (s) - silna; (m) - średnia; (w) - słaba; (v) - zmienna.

T a b l i c a III.2.4

Widma NMR produktów hydrolizy heterofazowej nadchloranów 4-arylo- i 4,5-diarylo-  
-1,3-ditioliowych (7) w  $\text{CCl}_4$  <sup>a)</sup>



Sól ditioliowa			Przesunięcia chemiczne ( $\delta$ , ppm) oraz intensywności sygnałów (mm)						
Sym-bol	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>		H <sub>arom</sub> lub H-Csp <sup>2</sup>					(R <sup>1</sup> ) -CH <sub>3</sub> lub -OCH <sub>3</sub>
7a	H	H	10,05 (2) 10,00 (6) 9,86 (5)	7,95 - 7,17 (183)	co najmniej cztery nieprzyporządkowane sygnały w zakresie 6,3 - 5,7 (28)				-
7b	CH <sub>3</sub>	H	10,05 (2) 9,97 (5) 9,63 (7)	7,87 - 6,89 (150)	co najmniej pięć nieprzyporządkowanych sygnałów w zakresie 6,2 - 5,34 (42)				2,25 - 2,21 <sup>b)</sup> (92)
7c	CH <sub>3</sub> O	H	10,11 (5) 10,02 (6)	8,08 - 6,71 (108)	co najmniej osiem nieprzyporządkowanych sygnałów w zakresie 6,34 - 5,40 (30)				3,74 - 3,70 <sup>b)</sup> (75)
7e	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10,03 (4)	7,13 (185)	6,61 (4)	6,32 (6) <sup>c)</sup>	5,32 (4)	3,16 (6) <sup>c)</sup>	-
7f	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10,06 (4)	7,16 - 6,88 (160)	6,58 (5)	6,28 (3) <sup>c)</sup>	5,30 (4)	2,98 (3) <sup>c)</sup>	2,26 - 2,22 <sup>b)</sup> (50)
7g	CH <sub>3</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10,04 (3)	7,53 - 6,57 (179)	6,48 (3)	6,24 (5) <sup>c)</sup>	5,33 (3)	3,39 (5) <sup>c)</sup>	3,69 - 3,66 <sup>b)</sup> (56)
7h	NO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10,00 (4) 9,94 (1)	8,05 - 7,09 (161)	6,66 (4)	6,36 (18) <sup>c)</sup>	5,45 (1) 5,37 (4)	4,00 (18) <sup>c)</sup>	-

<sup>a)</sup>Widma produktów hydrolizy soli 7d nie można było zanalizować z powodu małej rozpuszczalności w  $\text{CCl}_4$ .

<sup>b)</sup>Widoczne co najmniej dwa sygnały grup CH<sub>3</sub>.

<sup>c)</sup>Sygnały mają kształt szerokich, rozmytych dubletów.



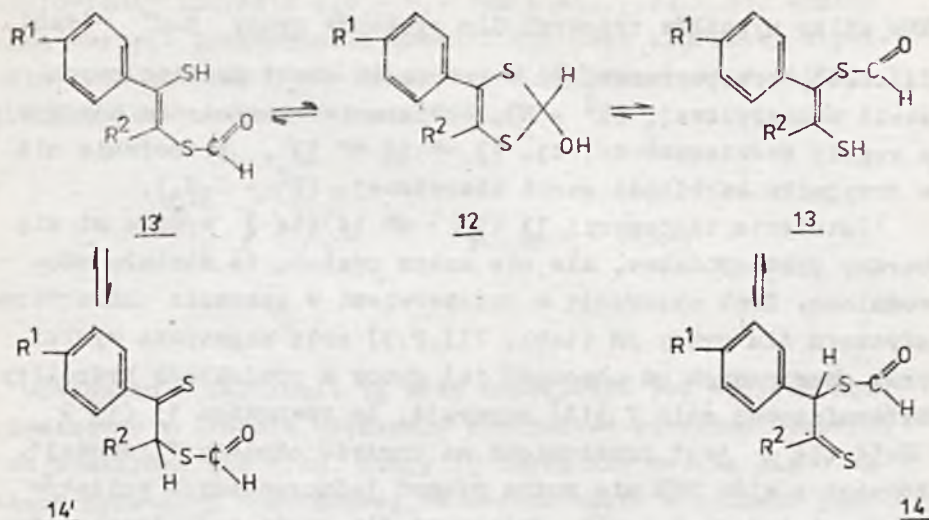
stąpieniem sygnałów charakterystycznych dla protonów formylowych ugrupowania  $-S-C \begin{smallmatrix} O \\ // \\ H \end{smallmatrix}$  w zakresie  $\delta$  ok. 10 ppm [25b,c].

Jeśli reakcję z wodą soli 1,3-ditioliowych 7a-h prowadzi się w układzie heterofazowym (bez  $CH_3CN$ ), ekstrahując powstające produkty czterochlorkiem węgla, to zarówno w przypadku serii mono-, jak i diarylowej oprócz zasad karbinolowych 12 tworzą się również związki zawierające ugrupowanie tiolomrówczanowe  $-S-C \begin{smallmatrix} O \\ // \\ H \end{smallmatrix}$ , będące zapewne produktami otwarcia pierścienia heterocyklicznego wg schem. III.2.2. Skład mieszanin reakcyjnych po hydrolizie heterofazowej określiłam mierząc widma NMR i IR uzyskiwanych ekstraktów czterochlorkowych. Wyniki tych pomiarów są zestawione w tablicach III.2.3 i III.2.4.

Na obecność karbinoli 12 w produktach hydrolizy heterofazowej wskazuje przede wszystkim absorpcja w zakresie 3350 - 3570  $cm^{-1}$  w widmach IR (tabl. III.2.3). Ponadto w widmach NMR dla serii diarylowej są widoczne szerokie sygnały w zakresie charakterystycznym dla protonów metinowych przy C-2 i hydroksylowych z ugrupowania  $H-C \begin{smallmatrix} | \\ OH \end{smallmatrix}$  (tabl. III.2.4). Poszerzona postać tych sygnałów jest spowodowana wymianą chemiczną protonu grupy OH.

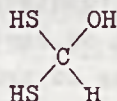
O obecności związków z grupą tiolomrówczanową w produktach hydrolizy heterofazowej soli 7a-h świadczy zarówno absorpcja w IR w zakresie charakterystycznym dla drgań rozciągających grupy C=O (tabl. III.2.3), jak i sygnały występujące w widmach NMR przy  $\delta$  ok. 10 ppm, które pochodzą od protonów formylowych (tabl. III.2.4).

Sądzę, że produkty zawierające ugrupowanie tiolomrówczanowe ( $-S-C \begin{smallmatrix} O \\ // \\ H \end{smallmatrix}$ ) tworzą się z zasad karbinolowych 12 wskutek otwierania pierścienia heterocyklicznego w sposób przedstawiony na schemacie III.2.2.



Schemat III.2.2

2-Hydrokso-1,3-ditirole **12** są cyklicznymi pochodnymi kwasu ditio-ortomrówkowego,



, ale formalnie biorąc można

je również traktować jako hemimerkaptale "merkapto-aldehydów" **13**. W takim ujęciu proces otwierania i zamykania pierścienia heterocyklicznego w karbinolach **12**, przebiegający do stanu równowagi  $12 \rightleftharpoons 13$ , polega na wewnątrzcząsteczkowej reakcji tworzenia i rozpadu cyklicznego hemimerkaptalu<sup>1</sup>. Z zasad karbinolowych **12** podstawionych w pozycjach 4 i 5 różnymi podstawnikami mogą powstawać dwa izomeryczne "merkapto-aldehydy" **13** i **13'** (schem. III.2.2). Z kolei "merkapto-aldehydy" **13** i **13'**, jako układy entiolowe, mogą ulegać przemianie tautomerycznej typu entiol  $\rightleftharpoons$  tion z utworzeniem odpowiednich "tiono-aldehydów" **14** i **14'**.

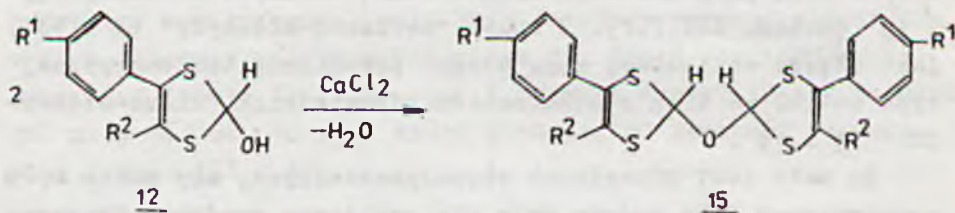
Za mało jest przesłanek eksperymentalnych, aby można było rozstrzygnąć jaką budowę mają nie-cykliczne produkty tworzące się podczas hydrolizy heterofazowej soli 4-arylo- i 4,5-dia-rylo-1,3-ditioliowych. Na podstawie wystąpienia w widmach

<sup>1</sup>Jest to przykład tautomerii typu łańcuch  $\rightleftharpoons$  pierścień.

NMR kilku sygnałów typowych dla protonów grupy  $S-C \begin{matrix} O \\ // \\ H \end{matrix}$  (tabl. III.2.4), przypuszczam, że w przypadku zasad karbinolowych serii monoarylowej, ( $R^2 = H$ ), otwieranie pierścienia następuje z reguły dwukierunkowo, tj.  $13 \rightleftharpoons 12 \rightleftharpoons 13'$ , przeciwnie niż w przypadku karbinoli serii diarylowej ( $R^2 = C_6H_5$ ).

Istnienie tautomerii  $13$  ( $13'$ )  $\rightleftharpoons$   $14$  ( $14'$ ) wydaje mi się bardzo prawdopodobne, ale nie można uważać, że zostało udowodnione. Brak absorpcji w podczerwieni w zakresie charakterystycznym dla grupy SH (tabl. III.2.3) oraz negatywne wyniki prób chemicznych na obecność tej grupy w produktach hydrolizy heterofazowej soli  $7$  [13] sugerują, że równowaga  $13$  ( $13'$ )  $\rightleftharpoons$   $14$  ( $14'$ ) jest przesunięta na korzyść odmiany "tionowej". Również z widm NMR nie można wysnuć jednoznacznych wniosków na temat tej tautomerii, zwłaszcza dla serii pochodnych monoarylowych, w przypadku których obszar 6,6 - 5,3 ppm jest nieczytelny z uwagi na mnogość sygnałów (tabl. III.2.4). Dla serii diarylowej też trudno jest rozstrzygnąć, czy sygnały w obszarze 5,5 - 5,3 ppm pochodzą od protonów grupy SH w układzie entiolowym ( $>C=C-SH$ ), czy od protonów metinowych z ugrupowania  $>CH-C=S$  (tabl. III.2.4).

Przypuszczam, że w warunkach hydrolizy heterofazowej soli 1,3-ditioliowych  $7e-h$ , oprócz 2-hydroksy-1,3-ditioli  $12$  oraz produktów ich ewentualnych przemian tautomerycznych ( $13$  i  $13'$  oraz  $14$  i  $14'$ ), powstają związki o budowie "eterów"  $15$ , prawdopodobnie przez odwodnienie dwóch cząsteczek karbinoli  $12$ .

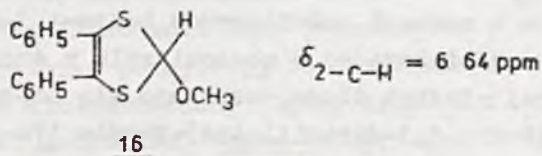


Schemat III.2.3

Na obecność tego rodzaju związków wskazują sygnały rezonansowe występujące w widmach NMR produktów hydrolizy soli



diarylowych w zakresie 6,6 - 6,7 ppm (tabl. III.2.4). Analogiczna wartość przesunięcia chemicznego jest charakterystyczna dla protonu przy C-2 w 2-metoksy-4,5-difenylo-1,3-ditiolu 16, który jest związkiem znanym [28a].



Odwodnienie karbinoli 12 może następować pod wpływem środka suszącego w trakcie osuszania ekstraktów czterochlorkowych przed pomiarami ich widm. Etery 15 chyba nie tworzą się w warunkach hydrolizy homofazowej, w każdym razie w widmach NMR roztworów soli 7e-h w  $\text{CH}_3\text{CN}$  zawierających wodę nie obserwuje się sygnałów w zakresie 6,6 - 6,7 ppm (tabl. III.2.2).

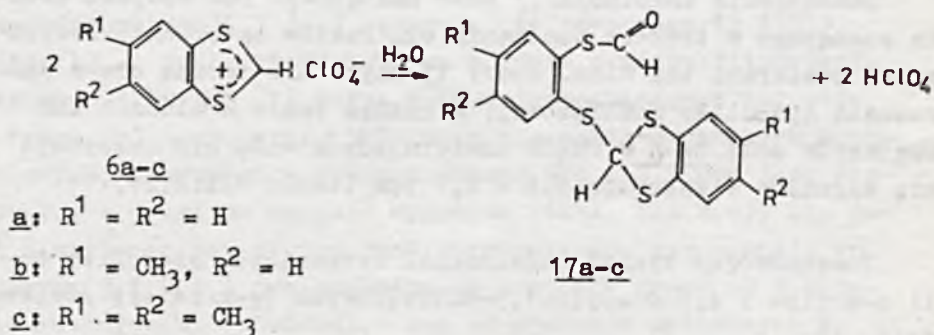
Podsumowując wyniki doświadczeń dotyczących hydrolizy soli 4-arylo- i 4,5-diarylo-1,3-ditioliowych 7a-h należy stwierdzić, że:

a. Pierwotnymi produktami reakcji są niewątpliwie 2-hydroksy-1,3-ditiole 12, które jednak bardzo łatwo ulegają wtórnym przemianom tautomerycznym, polegającym przede wszystkim na otwieraniu pierścienia heterocyklicznego. Okazało się, że przemiany te szczególnie łatwo zachodzą w rozpuszczalniku niepolarnym i w nieobecności kwasu (hydroliza heterofazowa) oraz, że pochodne serii monoarylowej są bardziej podatne na otwieranie pierścienia od pochodnych serii diarylowej. Wtórne reakcje karbinoli 12 są zapewne przyczyną trudności napotkanych przy ich wyodrębnianiu.

b. Hydroliza soli diarylowych zachodzi nieco łatwiej niż monoarylowych. Ponadto dla obu szeregów soli podstawniki elektroakceptorowe w pierścieniu aromatycznym sprzyjają reakcji z wodą, zaś donorowe - działają w przeciwnym kierunku. Jest to w pełni zgodne z wynikami badań A. Takami z a w y i K. Hirai [6], [27].

## III.3. SOLE BENZO-1,3-DITIOLOWE

Badania moje wykazały, że hydroliza soli benzo-1,3-ditioliowych przebiega w sposób o wiele bardziej złożony niż reakcja ich arylowych i diarylowych analogów [25]. Stwierdziłam mianowicie, że w reakcji nadchloranów benzo-1,3-ditioliowych 6a-c z wodą, przebiegającej w acetonitrylu w środowisku kwaśnym i trwającej niezbyt długo, uzyskuje się odpowiednie tiolomrówczany o-(benzo-1,3-ditiolilotio)-fenylu 17a-c [25b-d], zgodnie z



Schemat III.3.1

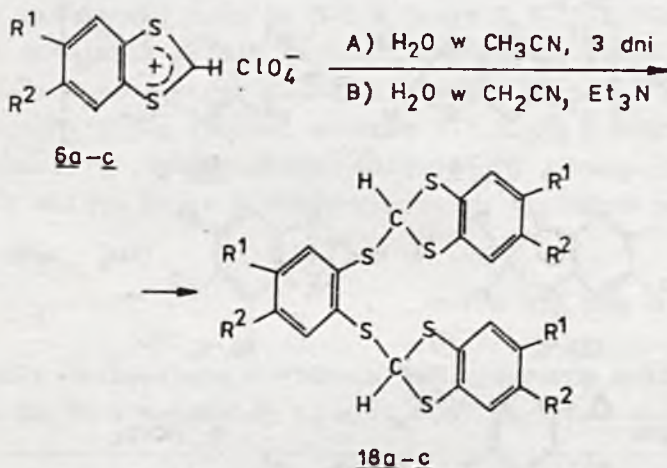
T a b l i c a III.3.1

Warunki i wyniki reakcji hydrolizy soli benzo-1,3-ditioliowych 6a-c

Sól	H <sub>2</sub> O w CH <sub>3</sub> CN				H <sub>2</sub> O w CH <sub>3</sub> CN + 2 mole Et <sub>3</sub> N		H <sub>2</sub> O w CH <sub>3</sub> CN + 1 mol Et <sub>3</sub> N		H <sub>2</sub> O w CH <sub>3</sub> CN + 1,05 mola Et <sub>3</sub> N	
	15 min.		3 dni		Prod.	%	Prod.	%	Prod.	%
	Prod.	%	Prod.	%						
<u>6a</u>	<u>17a</u>	93,5	<u>18a</u>	74,6	<u>18a</u>	89	<u>17a</u>	20	<u>18a</u>	80
<u>6b</u>	<u>17b</u>	95	<u>18b</u>	70,5	<u>18b</u>	73,4	<u>18a</u>	40		
<u>6c</u>	<u>17c</u>	95,6	<u>18c</u>	50	<u>18c</u>	84,9				

Reakcja ta zachodzi bardzo łatwo, nawet w temperaturze pokojowej, a produkty 17a-c uzyskuje się z wydajnością prawie ilościową przez wytrącenie wodą z roztworu acetonitrylowego (tabl. III.3.1).

Jeśli roztwory acetonitrylowe nadchloranów 6a-c zawierające ok. 20-krotną ilość moli wody pozostawi się na okres ok. 3 dni w temperaturze pokojowej, to uzyskiwanymi produktami hydrolizy są nie tiolomrówczany 17a-c, tylko 2,2'-(o-fenyleneoditio)bis(benzo-1,3-ditiole) 18a-c [25d], zgodnie z



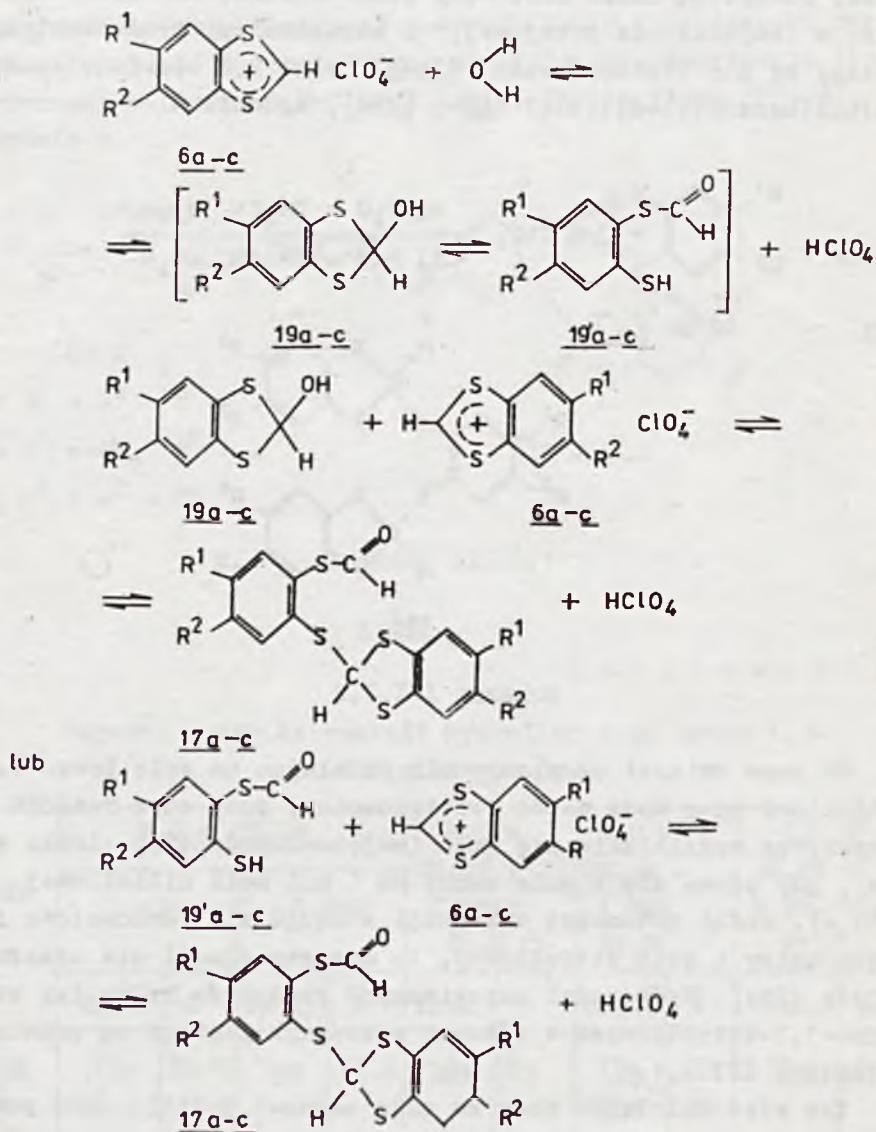
Schemat III.3.2

Te same związki otrzymuje się działając na sole benzo-1,3-ditioliowe 6a-c wodą wobec trietyloaminy, przy czym reakcji towarzyszy wydzielanie się gazu (najprawdopodobniej tlenu węgla), gdy używa się 2 mole aminy na 1 mol soli ditioliowej [25d,e]. Jeśli natomiast w reakcji stosuje się równomolowe ilości aminy i soli ditioliowej, to dekarbonylacji nie obserwuje się [25c]. Wydajności uzyskiwanych produktów hydrolizy soli benzo-1,3-ditioliowych w różnych warunkach reakcji są podane w tabelicy III.3.1.

Tak więc działanie wody na sole benzo-1,3-ditioliowe powoduje otwarcie pierścienia heterocyklicznego, co następuje z łatwością nie spotykaną dla analogicznych układów heterocyk-



licznych. Ten nietypowy, a jednocześnie bardzo interesujący fakt skłonił mnie do podjęcia bardziej szczegółowych badań przebiegu hydrolizy soli benzo-1,3-ditioliowych. Badania te



Schemat III.3.3

wykazały, że wyodrębnione związki, tj. 17a-c lub (i) 18a-c są wtórnymi produktami reakcji. Tak jak w przypadku soli 4-arylo- i 4,5-diarylo-1,3-ditioliowych, pierwotnymi produktami reakcji soli 6a-c z wodą są odpowiednie 2-hydroksybenzo-1,3-ditiole 19a-c. Związki te nie dają się wyodrębnić, gdyż łatwo ulegają dalszym przemianom na związki 17a-c lub 18a-c, zależnie od warunków reakcji. Na schemacie III.3.3 przedstawiłam moją propozycję przebiegu reakcji hydrolizy soli benzo-1,3-ditioliowych 6a-c, zachodzącej w środowisku kwaśnym, w której wyodrębnianymi produktami są tiolomrówczany 17a-c.

Atak cząsteczki wody na C-2 w jonie 1,3-ditioliowym prowadzi do powstania zasady karbinolowej 19a-c, która prawdopodobnie jest w równowadze tautomerycznej z odmianą "merkpto-aldehydową" 19'a-c (porów. schemat III.2.2). W następnym etapie karbinol 19 (lub "merkpto-aldehyd" 19') reaguje jako nukleofil z solą 6 dając końcowy produkt - tiolomrówczan 17.

T a b l i c a III.3.2

Sygnaly występujące w widmach NMR roztworów soli 6a-c w  $\text{CH}_3\text{CN}$  z dodatkiem 12 moli wody na 1 mol soli

Po- cho- dna	Przesunięcia chemiczne protonów ( $\delta$ , ppm)					
	soli <u>6</u>		<u>17</u>	<u>17</u> + <u>19</u>	<u>19</u>	<u>17</u>
	2-C-H	H <sub>arom</sub>	$-\text{S}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	H <sub>arom</sub>	2-C-H	2-C-H
<u>6a</u>	11,45 (s)	8,87-7,99 (m)	10,05 (s)	7,67-7,04 (m)	6,62 (s)	6,39 (s)
<u>6b</u>	11,47 (s)	8,67-7,87 (m)	10,15 (s)* 10,09 (s)	7,55-6,91 (m)	6,60 (s)	6,40 (s)* 6,31 (s)
<u>6c</u>	11,12 (s)	8,40 (s)	10,05 (s)	7,42-6,98 (m)	6,56 (s)	6,25 (s)

\* W reakcji powstają dwa izomeryczne tiolomrówczany 17b [25d]

Stwierdzenie przejściowego powstawania karbinoli 19a-c stało się możliwe dzięki zbadaniu składu mieszanin reakcyjnych przed wyodrębnieniem z nich produktów końcowych. Dokonałam tego na podstawie pomiarów widm NMR roztworów soli 6a-c w  $\text{CH}_3\text{CN}$  z dodatkiem określonych ilości wody [25c,d]. Analiza tych widm, których wyniki są zestawione w tablicy III.3.2, wskazuje, że w roztworze, oprócz substratu (soli 6) i tiolomrówczanu (17), jest jeszcze drugi produkt hydrolizy, którym - jak sądzę - jest odpowiedni 2-hydroksybenzo-1,3-ditiol 19a-c. Dowodzi tego singletowy sygnał o przesunięciu chemicznym  $\delta$  ok. 6,6 ppm występujący w każdym z tych widm. Jest to zakres charakterystyczny dla rezonansu protonów metinowych przy C-2 w 2-alkoksybenzo-1,3-ditiolach [28b,c]. Ponadto, jeśli od intensywności multipletu  $\text{H}_{\text{arom}}$  produktów hydrolizy soli 6a-c (tabl. III.3.2) odejmiemy się udział równoważny protonom aromatycznym danego tiolomrówczanu (17a-c), to stosunek pozostałej powierzchni tego multipletu do powierzchni sygnału metinowego przy  $\delta$  ok. 6,60 ppm wynosi: 4:1 dla soli 6a, 3:1 dla soli 6b i 2:1 dla soli 6c, czyli odpowiada stosunkowi  $\text{H}_{\text{arom}}:\text{H}_{\text{C-2}}$  w odpowiednich zasadach karbinolowych 19a-c.

Kwasowa hydroliza soli benzo-1,3-ditioliowych w układzie homofazowym zachodząca zgodnie ze schem. III.3.3 i prowadząca do utworzenia karbinoli 19 i tiolomrówczanów 17, jest reakcją odwracalną, a stopień przemiany soli zwiększa się ze wzrostem stężenia wody w mieszaninie reagującej. Z pomiarów widmowych [25c,d,f] nie można było dokładnie określić stopnia przemiany poszczególnych soli, ani oznaczyć względnych ilości obu produktów hydrolizy. Można jednak było zaobserwować pewne prawidłowości, a mianowicie:

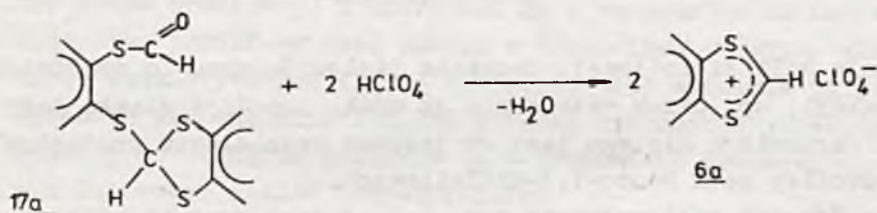
a. Łatwość reagowania z wodą trzech porównywanych soli maleje w szeregu 6a > 6b > 6c, czyli najmniej reaktywna jest pochodna z dwiema grupami  $\text{CH}_3$  w pierścieniu aromatycznym. Z integracji sygnałów rezonansowych odpowiednich protonów wynika, że w roztworze zawierającym ok. 12 moli wody na 1 mol soli ditioliowej hydrolizie ulega w przybliżeniu połowa zawartej w roztworze soli 6a; w przypadku soli 6b zhydrolizowana jest w tych warunkach ok. 1/3 jej część, a w przypadku soli 6c - tylko ok. 1/5 część. Przy stosunku molowym wody do soli ditio-



liowej wynoszącym ok. 20, w roztworze nie ma już wykrywalnych widmowo ilości soli 6a ani 6b, zaś sól 6c jest jeszcze wyraźnie widoczna w widmie NMR.

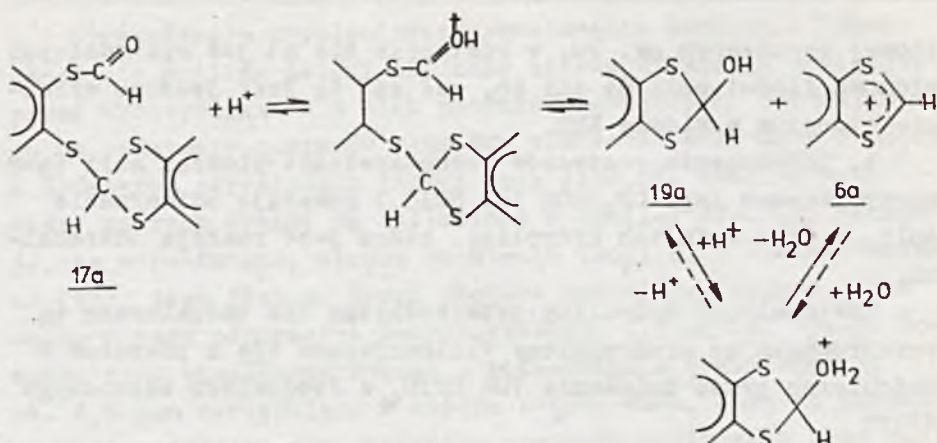
b. Zakwaszenie roztworów wodno-acetonitrylowych soli 6a-c mocnym kwasem (np.  $\text{CF}_3\text{COOH}$  lub  $\text{HClO}_4$ ) powoduje odtwarzanie soli, a więc cofa ich hydrolizę, która jest reakcją odwracalną.

Odwracalność hydrolizy potwierdziłam dla nadchloranu 6a przeprowadzając wyodrębniony tiolomrówczan 17a z powrotem w nadchloran przez działanie 70%  $\text{HClO}_4$  w środowisku bezwodnego eteru



Przemiana tiolomrówczanu 17a w sól 6a stanowi dokładne odwrócenie hydrolizy, o czym mogłam się przekonać śledząc widma NMR roztworów tiolomrówczanu 17a w  $\text{CD}_3\text{CN}$  z dodatkiem  $\text{CF}_3\text{COOH}$  i (lub) wody [25c]. Zakwaszenie roztworu 17a w  $\text{CH}_3\text{CN}$  niewielką ilością  $\text{CF}_3\text{COOH}$  powoduje rozpad cząsteczki na zasadę karbinolową 19a i sól ditioliową 6a, o czym świadczy pojawienie się w widmie sygnałów przy  $\delta = 11,45$  ppm i  $\delta = 6,62$  ppm. Z porównania intensywności tych sygnałów można wnosić, że oba związki tworzą się w równomolowych ilościach. Pod wpływem większych ilości kwasu zasada karbinolowa 19a przekształca się w sól ditioliową 6a, zaś w obecności wody sól 6a ulega hydrolizie dając 19a i 17a. Przemiany te są zestawione na schem. III.3.4.

Udowodniłam więc, że podczas hydrolizy homofazowej soli benzo-1,3-ditioliowych w środowisku kwaśnym ustala się określony stan równowagi dynamicznej, w którym uczestniczą (oprócz wody i kwasu) trzy związki: sól ditioliowa, zasada karbinolowa i tiolomrówczan (schemat III.3.3). Stężenia równowagowe tych związków są zależne od stężenia wody i kwasu, jak też od ro-



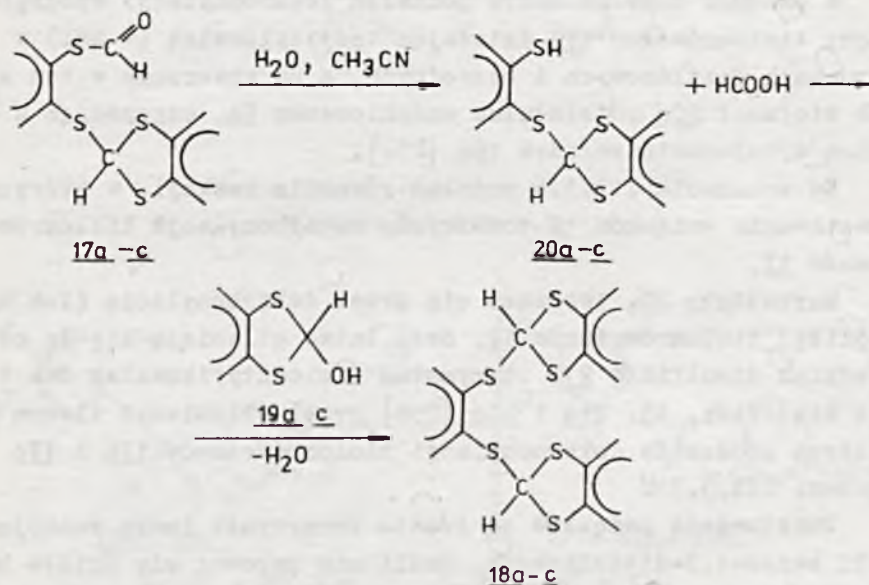
dzaju soli ditioliowej. Usuwanie tiolomrówczanu ze środowiska reakcji, np. przez wytrącanie go wodą, powoduje ciągle jego odtwarzanie i dlatego jest on jedynym wydzielanym produktem hydrolizy soli benzo-1,3-ditioliowych.

Również tiolomrówczan 17a, jako jedyny produkt reakcji, uzyskiwałam prowadząc hydrolizę nadchloranu benzo-1,3-ditioliowego 6a w układzie heterofazowym (bez  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) z jednoczesną ekstrakcją czterochlorkiem węgla [25c]. W widmie NMR czterochlorkowego roztworu poreakcyjnego soli 6a widoczne są sygnały pochodzące od protonów tiolomrówczanu 17a, nie ma natomiast żadnych sygnałów, które wskazywałyby na obecność zasady karbinolowej 19a. Natomiast w analogicznym widmie uzyskanym dla produktów hydrolizy heterofazowej soli 6b, oprócz sygnałów wywodzących się od protonów tiolomrówczanu 17b, obserwuje się dwa słabe, szerokie sygnały w zakresie ok. 6,4 ppm i 3,3 ppm, które są charakterystyczne dla protonów ugrupowania  $\text{H}-\text{C}-\text{OH}$  w zasadach karbinolowych (porów. widma NMR produktów hydrolizy heterofazowej soli diarylowych 7e-h, tabl. III.2.4 i dyskusja w rozdz. III.2).

Zapewne więc hydroliza soli benzo-1,3-ditioliowych w układzie heterofazowym przebiega według takiego samego modelu (schem. III.3.3) jak w układzie homofazowym, ale do warstwy organicznej przechodzą głównie tiolomrówczany 17, gdyż są one lepiej rozpuszczalne w  $\text{CCl}_4$  niż karbinole 19.



Jak już wspominałam, długotrwałe działanie wody na sole benzo-1,3-ditioliowe 6a-c w roztworze  $\text{CH}_3\text{CN}$  prowadzi do powstania związków 18a-c (tabl. III.3.1 i schem. III.3.2). Stwierdziłam, że do całkowitego przebiegu tej reakcji w środowisku kwaśnym potrzeba kilku dni [25d]. Natomiast w roztworze zawierającym katalityczne ilości trójetyloaminy (1,05 m  $\text{Et}_3\text{N}$  na 1 mol soli 6a, tabl. III.3.1) reakcja kończy się po upływie 1 godziny [25c]. Ponadto prowadząc reakcję hydrolizy soli 6a przez 1 godzinę w środowisku obojętnym (1,0 m  $\text{Et}_3\text{N}$  na mol soli 6a, tabl. III.3.1) uzyskałam dwa produkty: tiolomrówczan 17a i związek 18a [25c]. Doświadczenia te dowodzą, że związki 18 powstają z tiolomrówczanów 17, które - jako estry kwasu mrówkowego i tiofenoli 20 - są podatne na hydrolizę. Hydroliza przebiega dość powoli w środowisku kwaśnym, ale dodatek katalitycznych ilości trójetyloaminy wydatnie ją przyspiesza. Na schemacie III.3.5 podałam propozycję przebiegu reakcji powstawania związków 18 w środowisku kwaśnym, obojętnym lub wobec śladów trójetyloaminy



Schemat III.3.5



Potwierdzeniem tej propozycji jest widmo NMR acetonitrylowego roztworu nadchloranu 6a z dodatkiem wody i trójetyloaminy (15 moli  $H_2O$  i 1,0 mol  $Et_3N$  na 1 mol soli 6a) wykonane natychmiast po przygotowaniu. Wskazuje ono, że w roztworze obecny jest jedynie tiolomrówczan 17a i karbinol 19a, natomiast nie ma jeszcze związku 18a. Taki sam skład ma roztwór acetonitrylowy po całkowitej hydrolizie soli 6a w środowisku kwaśnym, przed wyodrębnieniem produktu (por. rys. 5 i 9 w [25b]). Doświadczenia te dowodzą, że powstawanie merkaptanu aryłowego 20, przez hydrolizę tiolomrówczanu 17, jest etapem limitującym szybkość cyklu przemian prowadzących do związku 18 przedstawionych na schem. III.3.5.

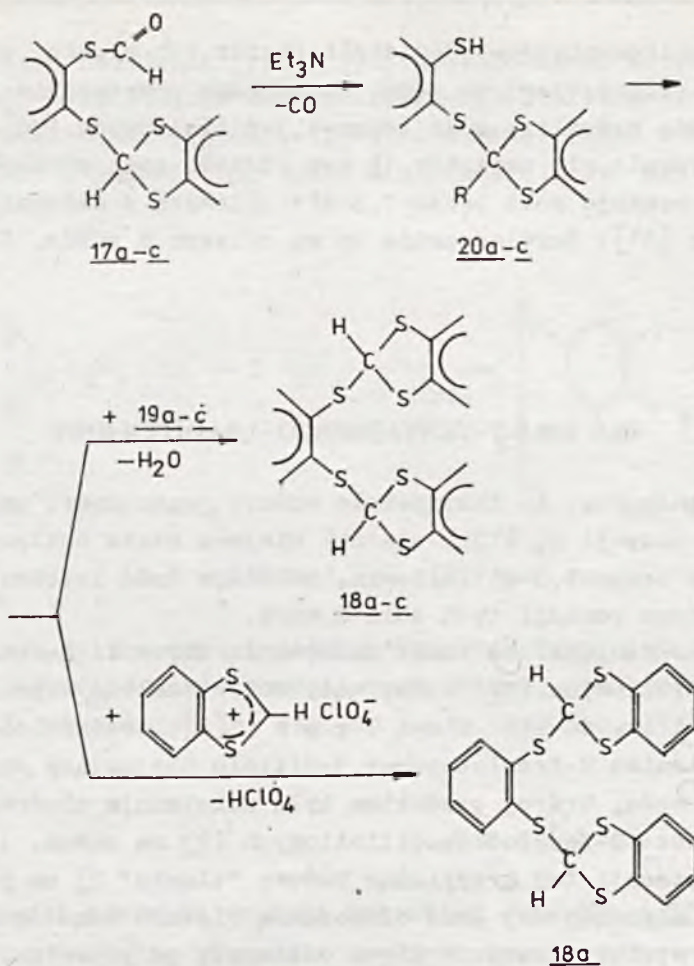
Merkaptany aryłowe 20 mogą powstawać nie tylko przez hydrolizę tiolomrówczanów 17, ale również przez ich dekarbonylację zachodzącą pod wpływem trójetyloaminy. Wskazują na to reakcje soli benzo-1,3-ditioliowych 6a-c z wodą w  $CH_3CN$  w obecności 2 moli aminy na 1 mol soli (tablica III.3.1), podczas których obserwowałam wydzielanie się gazu [25d,e]. Produktami tych reakcji są związki 18a-c.

W osobnym doświadczeniu poddałam dekarbonylacji wyodrębniony tiolomrówczan 17a działając trójetyloaminą (1 mol) w warunkach beztlenowych i bezwodnych, a na utworzony w ten sposób tiofenol 20a podziałałam nadchloranem 6a, otrzymując z dobrą wydajnością związek 18a [25e].

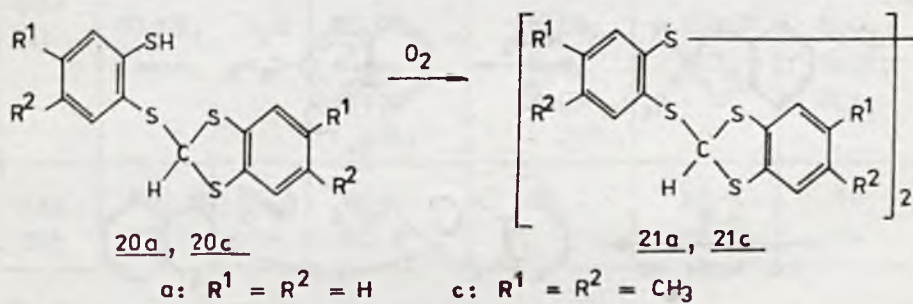
Na schemacie III.3.6 podałam równania reakcji, w których powstawaniu związków 18 towarzyszy dekarbonylacja tiolomrówczanów 17.

Merkaptany 20, tworzące się przez dekarbonylację (lub hydrolizę) tiolomrówczanów 17, dość łatwo utleniają się do odpowiednich disulfidów 21. Otrzymałam i zidentyfikowałam dwa takie disulfidy, tj. 21a i 21c [25d] przez utlenienie tlenem powietrza produktów dekarbonylacji tiolomrówczanów 17a i 17c (schem. III.3.7).

Powstawanie związków 18 często towarzyszy innym reakcjom soli benzo-1,3-ditioliowych, jeśli nie zapewni się ściśle bezwodnego środowiska tych reakcji, jak również pewnym przemianom 2-alkoksybenzo-1,3-ditioli. Zaobserwował to J. N a k a y a m a [8], [29] w swych badaniach dotyczących syntezy i re-



Schemat III.3.6



Schemat III.3.7

akcji 2-alkoksybenzo-1,3-ditioli. Autor ten w pełni zgadza się z moimi propozycjami na temat mechanizmu powstawania związków 18 podczas hydrolizy soli benzo-1,3-ditioliowych [30].

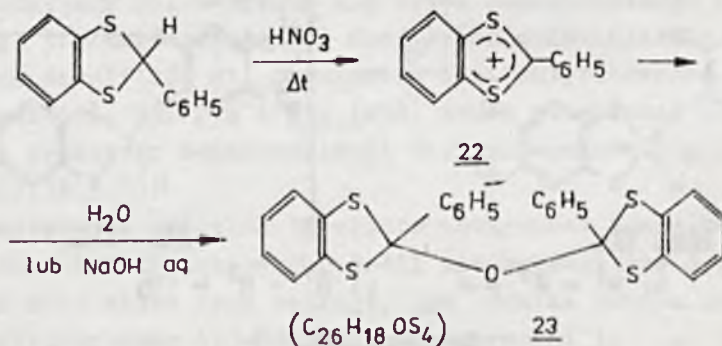
Tworzenie się związków 18 bez udziału wody stwierdziłam badając reakcje soli benzo-1,3-ditioliowych z aminami alifatycznymi [31]; doświadczenia te są opisane w rozdz. IV tej pracy.

### III.4. SOLE 2-FENYLOBENZO-1,3-DITIOLOWE

Okazało się, że zastąpienie wodoru przez fenyl przy atomie węgla w pozycji 2, który stanowi miejsce ataku nukleofilów w kationie benzo-1,3-ditioliowym, powoduje dość istotną zmianę w przebiegu reakcji tych soli z wodą.

Pewne wzmianki na temat zachowania się soli 2-fenylobenzo-1,3-ditioliowych (22) wobec wody można znaleźć w pracach *Hurtleya* i *Smilesa* [2]. Autorzy ci opisali cykl przemian 2-fenylobenzo-1,3-ditiolu obejmujący reakcję soli 22 z wodą, której produktem była substancja zbudowana z dwóch reszt 2-fenylobenzoditioliowych (23 na schem. III.4.1).

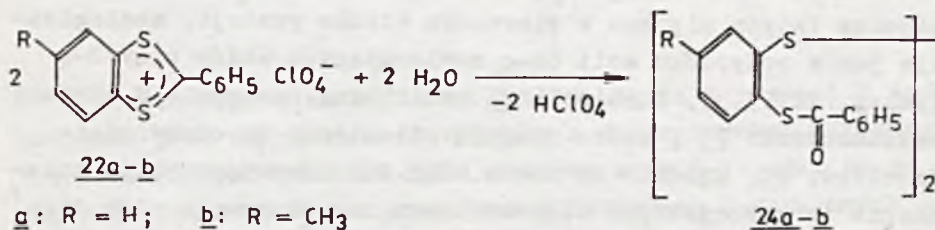
Substancji tej przypisano budowę "tlenku" 23 na podstawie analizy elementarnej oraz oznaczenia ciężaru cząsteczkowego, których wyniki wprawdzie nieco odbiegały od przewidzianych dla wzoru sumarycznego  $C_{26}H_{18}OS_4$ , lecz w ówczesnych czasach możliwości rozstrzygnięcia budowy tego typu związków były ograniczone



Schemat III.4.1



W swoich badaniach [25d], [32] stwierdziłam, że produktami reakcji nadchloranów 2-fenylbenzo-1,3-ditioliowego (22a) oraz 2-fenyl-5-metylobenzo-1,3-ditioliowego (22b) z wodą nie są "tlenki" o budowie 23, tylko disulfidy 24a lub 24b (schem. III.4.2)



Schemat III.4.2

Związki 24 powstają z dobrymi wydajnościami niezależnie od tego, czy środowisko reakcji jest kwaśne, obojętne, czy zasadowe, jak również bez względu na to, czy hydroliza jest

T a b l i c a III.4.1

Warunki i wyniki reakcji hydrolizy soli 22a i 22b

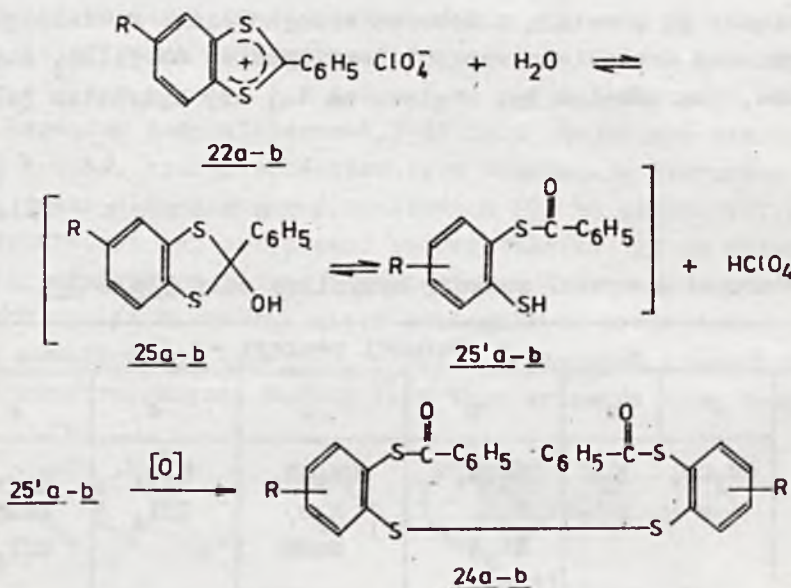
Warunki reakcji -						
Pro- dukt (%)	a*	a**	b	c	d	e
	CH <sub>3</sub> CN,	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> CN, H <sub>2</sub> O, Et <sub>3</sub> N (1 mol)	CH <sub>3</sub> CN, H <sub>2</sub> O, NaOH	H <sub>2</sub> O, CCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O, NaOH, CCl <sub>4</sub>
<u>24a</u>	79	95,4	82,2	92,1	62,5	79
<u>24b</u>	92,1	-	85,4	-	66,4	-

\* Wkraplanie wody do roztworu soli 22 w CH<sub>3</sub>CN.

\*\* Wkraplanie roztworu soli 22a w CH<sub>3</sub>CN do wody.

prowadzona w układzie jednorodnym, czy heterofazowym. Warunki i wyniki wykonanych reakcji soli 2-fenylobenzo-1,3-ditioliowych 22a i 22b z wodą są podane w tablicy III.4.1.

Wyodrębniane w tych reakcjach disulfidy 24 nie są oczywiście pierwotnymi produktami hydrolizy soli 2-fenylobenzo-1,3-ditioliowych 22. Wprawdzie nie udało mi się wykazać obecności "zasad karbinolowych" 25 w mieszaninach reakcyjnych, ale zapewne tworzą się one w pierwszym etapie reakcji, analogicznie jak w przypadku soli 6a-c zawierających wodór przy C-2 (schem. III.3.3). Karbinole 25 przechodzą następnie w odmiany tautomeryczne 25', które ulegają utlenieniu na odpowiednie disulfidy 24, zgodnie ze schem. III.4.3. Prawdopodobnie utlenianie to zachodzi pod wpływem kwasu nadchlorowego (lub jego soli) obecnego w środowisku reakcji



Schemat III.4.3

Obecność podstawnika fenylowego przy C-2 w pierścieniu 2-hydroksy-1,3-ditiolu przypuszczalnie sprzyja przesunięciu równowagi tautomerycznej  $25 \rightleftharpoons 25'$  na korzyść odmiany nie-cyklicznej

nej. Ponadto podstawnik ten stwarza dodatkowe możliwości stabilizacji rezonansowej kationów 2-fenyl-1,3-ditioliowych, co można zapisać strukturami granicznymi

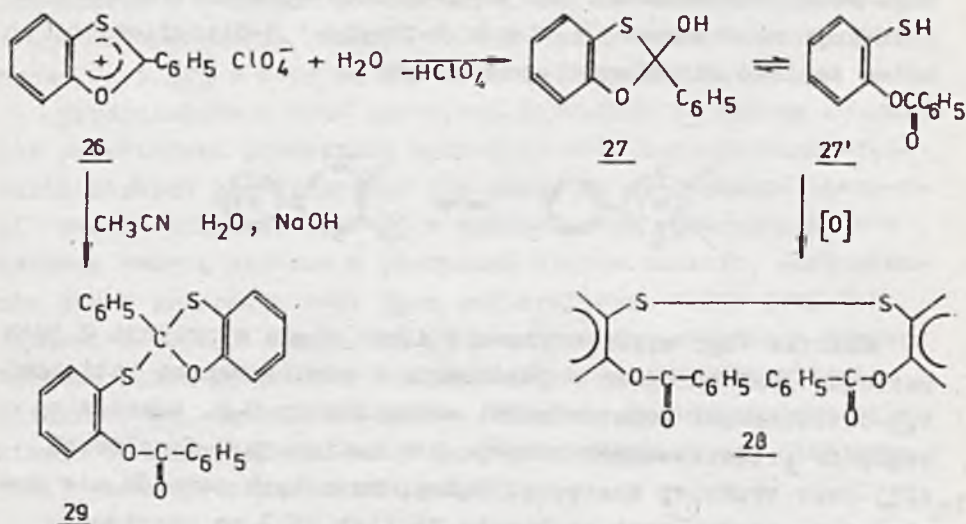


Wskutek tego elektrofilowość atomu węgla w pozycji 2 tych kationów jest mniejsza w porównaniu z analogicznymi kationami 1,3-ditioliowymi podstawionymi wodorem przy C-2. Również ze względów przestrzennych pozycja 2 w kationach 2-fenylowych (22) jest trudniej dostępna. Sądzę, że z tych powodów nie dochodzi do skutku atak karbinolu 25 (lub 25') na cząsteczkę soli 22, co jest zawsze obserwowane w przypadku reakcji soli benzo-1,3-ditioliowych 6a-c zawierających wodór przy C-2 (schem. III.3.3).

Do pewnego stopnia analogiczne zachowanie wykazuje sól 2-fenylbenzo-1,3-oksatioliowa 26 wobec wody, co stwierdzili Degani, Fochi i Tundo [33]. Hydroliza nadchloranu 26 również nie zatrzymuje się na etapie cyklicznej "pseudozasady" 27; w środowisku kwaśnym produktem reakcji jest disulfid 28, który zapewne tworzy się przez utlenienie związku 27', będącego tautomeryczną odmianą karbinolu 27. W środowisku zasadowym natomiast produktem reakcji jest związek 29, tworzący się z pewnością z wyjściowej soli 26 i "merkaptanu" 27' zgodnie ze schem. III.4.4.

W identycznych warunkach z soli 2-fenylbenzo-1,3-ditioliowych (22) nie otrzymuje się produktów analogicznych do związków 29, tylko odpowiednie disulfidy 24 (tabl. III.4.1). Jest to zapewne związane z mniejszą elektrofilowością atomu węgla w pozycji 2 pierścienia 1,3-ditioliowego niż pierścienia 1,3-oksatioliowego.

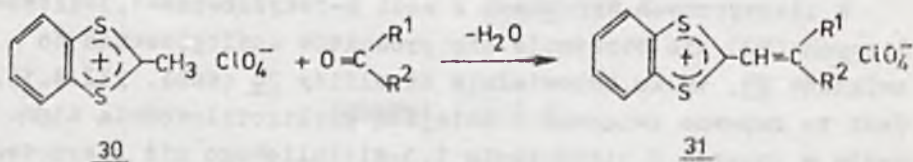




Schemat III.4.4

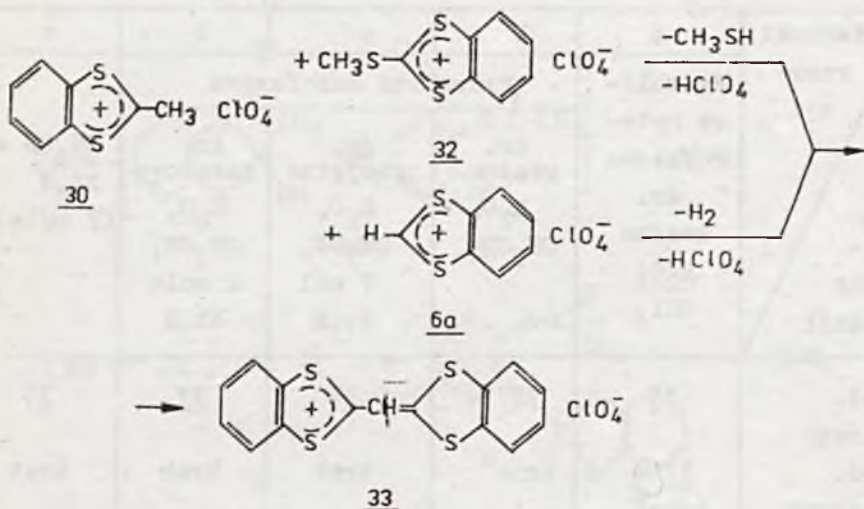
### III.5. SOLE 2-METYLOBENZO-1,3-DITIOLOWE

Deficyt elektronów w pierścieniu 1,3-ditioliowym przejawia się wzmożoną kwasowością grup funkcyjnych znajdujących się w pozycji 2; m.in. niezwykle dużą ruchliwość wykazują wodory grupy metylowej w solach 2-metylobenzo-1,3-ditioliowych 30. Zaobserwowali to po raz pierwszy L. S o d e r i R. W i - z i n g e r [34] stwierdzając, że nadchloran 2-metylobenzo-1,3-ditioliowy 30 ulega kondensacji ze związkami karbonylowymi z utworzeniem barwników cyjaninowych 31



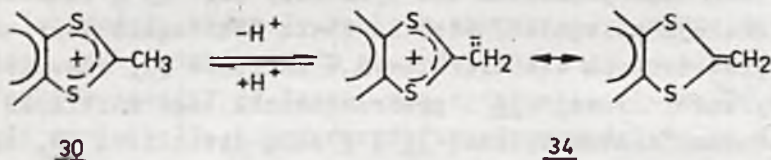
Schemat III.5.1

Ci sami autorzy stwierdzili też, że nadchloran 30 reaguje również z solą 2-metylotio-1,3-ditioliową 32 oraz z solą 6a dając odpowiedni barwnik cyjaninowy 33 [3b], [34], zgodnie z



Schemat III.5.2

W monografii dotyczącej reaktywności soli 1,3-ditioliowych [1a] ruchliwość wodoru grupy  $\text{CH}_3$  w kationie 30 uzasadniona jest stabilizacją rezonansową tzw. "anhydrozasady" 34 powstającej po odprotonowaniu kationu 30, zgodnie z



Schemat III.5.3

Badając przebieg hydrolizy nadchloranu 2-metylobenzo-1,3-ditioliowego 30 [32], stwierdziłam, że sól ta znacznie łatwiej ulega odprotonowaniu niż sole 2-H-benzo-1,3-ditioliowe 6a-c. Wyniki wykonanych przeze mnie tej serii reakcji są zestawione w tabl. III.5.1.

T a b l i c a III.5.1

Produkty reakcji nadchloranu 2-metylobenzo-1,3-ditioliowego (30) z wodą i (lub) trójetyleaminą

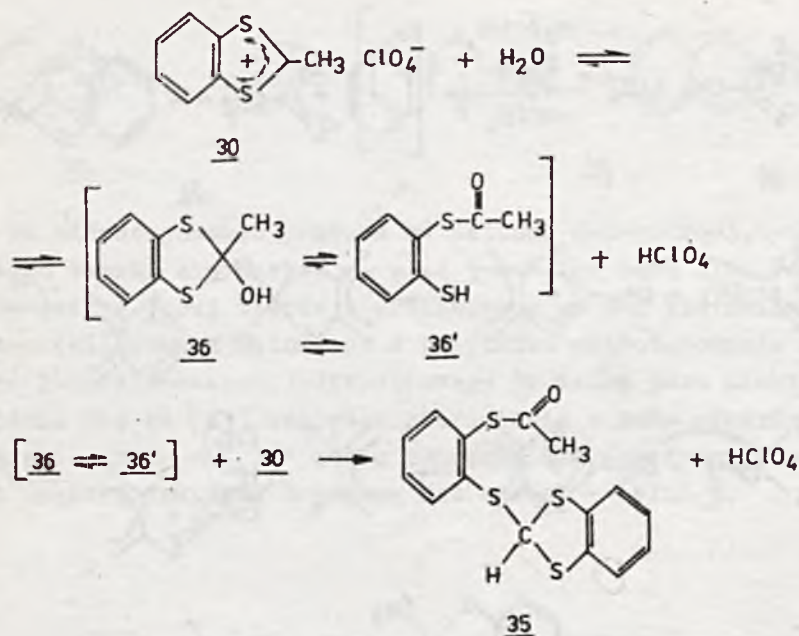
Warunki reakcji	a	b	c	d	e
	Hydroliza heterofazowa śr. kwaśne H <sub>2</sub> O, CCl <sub>4</sub>	Hydroliza homofazowa			CH <sub>3</sub> CN + Et <sub>3</sub> N (2 mole)
		śr. kwaśne H <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> CN	śr. obojętne H <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> CN, 1 mol Et <sub>3</sub> N	śr. zasadowe H <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> CN, 2 mole Et <sub>3</sub> N	
prod. główny	<u>35</u>	<u>37</u>	<u>37</u>	<u>37</u>	<u>37</u>
prod. uboczne	<u>37</u> + inne*	inne*	brak	brak	brak

\* Nie wyodrębniano i nie zidentyfikowano.

Okazało się, że w reakcji nadchloranu 30 z wodą przebiegającej w układzie heterofazowym w środowisku kwaśnym (tabl. III.5.1, reakcja a) powstaje tioloctan 35 jako produkt główny. Związek ten powstaje zapewne w analogicznym cyklu przemian, jaki zaproponowałam dla hydrolizy soli 6a-c (schem. III.3.3). Reakcja polegałaby więc na ataku cząsteczki wody na C-2, który jest centrum elektrofilowym w kationie 30, utworzeniu "zasady karbinolowej" 36 i przeréagowaniu tego karbinolu (lub jego odmiany tautomerycznej 36') z solą ditioliową 30, zgodnie ze schem. III.5.4.

Tioloctan 35 jest produktem hydrolizy soli 30 tylko wtedy, gdy reakcja zachodzi w układzie heterofazowym wobec kwasu wydzielającego się z soli ditioliowej. Jeśli natomiast na sól 30 działa się wodą w roztworze acetonitrylowym, to zarówno w środowisku kwaśnym (reakcja b), jak i obojętnym (reakcja c) czy zasadowym (reakcja d) produktem reakcji jest przede wszystkim



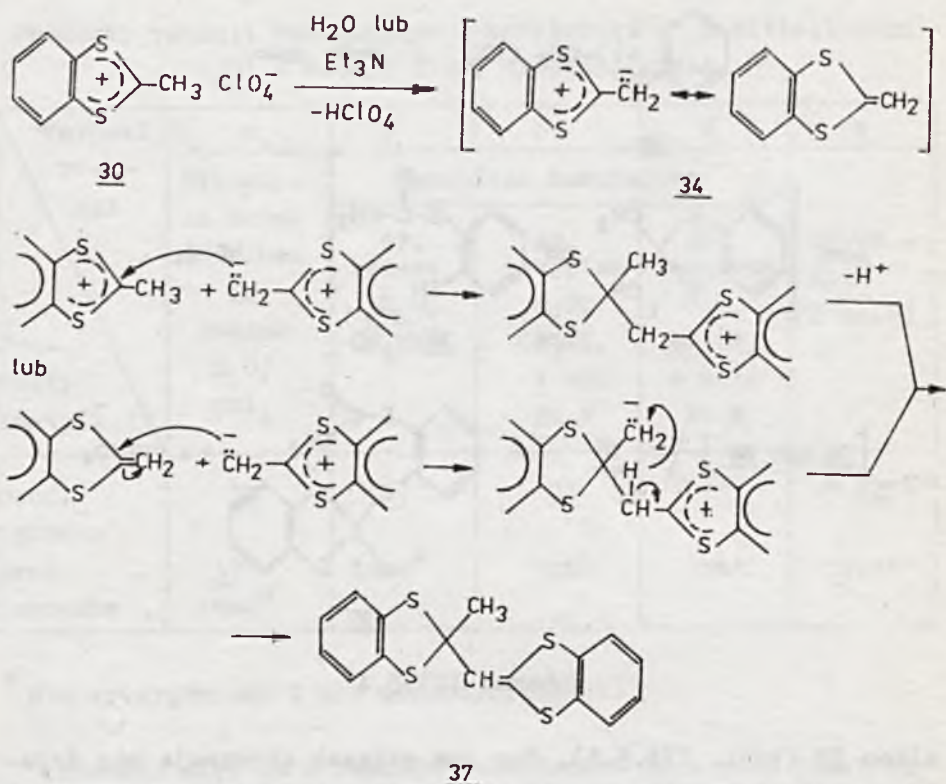


Schemat III.5.4

alken 37 (tabl. III.5.1). Ten sam związek otrzymuje się działając trójetyloaminą na nadchloran 30 w bezwodnym acetonitrylu (reakcja e).

Sądzę, że alken 37 powstaje z soli 30 w reakcji obejmującej oderwanie protonu od grupy metylowej (przez cząsteczkę aminy lub wody), która to reakcja skutecznie konkuruje z hydrolizą, czyli atakiem wody na C-2. Utworzona po odprotonowaniu "anhydrozasada" 34 łącząc się z solą ditioliową 30 daje końcowy produkt 37. Dimeryzacja "anhydrozasady" 34 na alken 37 jest procesem mało prawdopodobnym. Proponowane przemiany są przedstawione na schem. III.5.5.

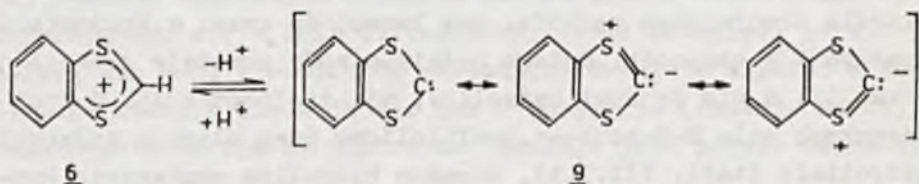
Odprotonowanie soli 2-metylobenzo-1,3-ditioliowej 30 w układzie homofazowym zachodzi tak łatwo, że nawet w środowisku kwaśnym i w obecności dużego nadmiaru wody powstaje głównie alken 37, a nie produkt hydrolizy, tj. tioloctan 35. W tych warunkach sole 2-H-benzo-1,3-ditioliowe 6a-c ulegają wyłącznie hydrolizie (tabl. III.3.1). Ponadto hydroliza skutecznie kon-

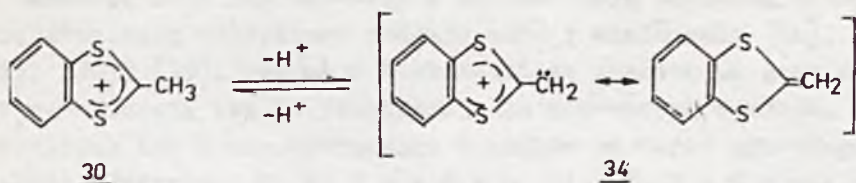


Schemat III.5.5

kuruje z odprotonowaniem soli 6 nawet wobec umiarkowanych ilości wody w środowisku zasadowym [25e]. Natomiast odprotonowanie soli 2-H-benzo-1,3-ditioliowych 6 zachodzi bardzo łatwo działaniem zasad w środowisku bezwodnym (rozdz. IV.2).

Sądzę, że zaobserwowaną różnicę w łatwości odprotonowania soli 6 i 30 dobrze tłumaczy rozważanie trwałości sprzężonych zasad wywodzących się od kationów tych soli, a mianowicie





Po oddysocjowaniu protonu od kationu 2-H-benzo-1,3-ditioliowego tworzy się karben  $\leftrightarrow$  ylid 9 z wolną parą elektronów, która jest w dużej mierze zlokalizowana na C-2 pierścienia heterocyklicznego. Natomiast w przypadku odprotonowania kationu 2-metylobenzo-1,3-ditioliowego 30 wolna para elektronów znajduje się na  $C_\alpha$  względem pierścienia i może utworzyć wiązanie  $\pi(C_2 = C_\alpha)$ ; zatem tworząca się anhydrozasada 34 jest cząstką znacznie trwalszą niż karben  $\leftrightarrow$  ylid 9.



## ROZDZIAŁ IV

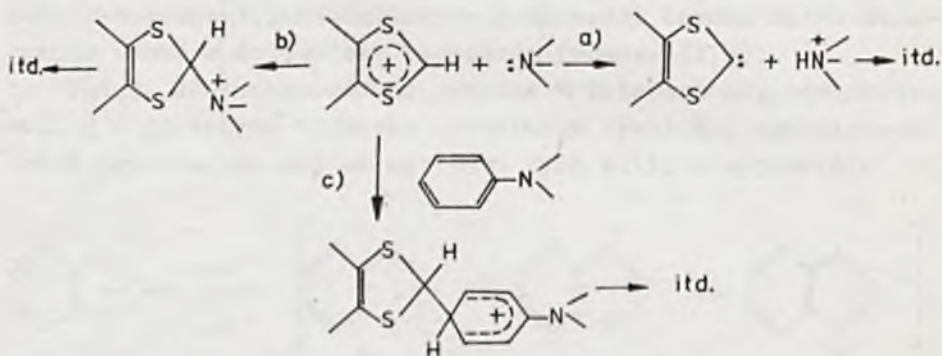
### REAKCJE SOLI 1,3-DITIOLIOWYCH Z AMINAMI

Aminy w reakcjach z solami 1,3-ditiołowymi zachowują się jak zasady, bądź też jak odczynniki nukleofilowe, czyli mogą dokonywać:

a) odprotonowania kationu 1,3-ditiołowego, co prowadzi do utworzenia karbenu, lub też

b) nukleofilowego ataku grupy aminowej na C-2 w kationie ditiołowym, co prowadzi do N-alkilowania amin.

Ponadto, w przypadku amin aromatycznych może zachodzić reakcja polegająca na elektrofilowym podstawieniu do pierścienia aromatycznego (C-alkilowanie amin aromatycznych, reakcja c) na schem. IV.1)



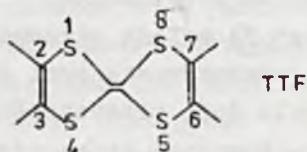
Schemat IV.1

Reakcje soli ditioliowych z aminami mają obszerną literaturę dotyczącą wszelkiego rodzaju amin i wielu soli [1a], [27], [30], [35]. Jednak w większości ze znanych mi prac autorzy ograniczają się do przedstawienia uzyskanych wyników, nie komentując ich i nie wyciągając wniosków na temat przebiegu reakcji. Jedynie K. M. P a z d r o i W. P o l a c z k o w a [35d,e] na podstawie swoich doświadczeń wysunęli pewne sugestie odnośnie mechanizmu reakcji amin z nadchloranem 4,5-difenylo-1,3-ditioliowym (7e).

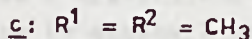
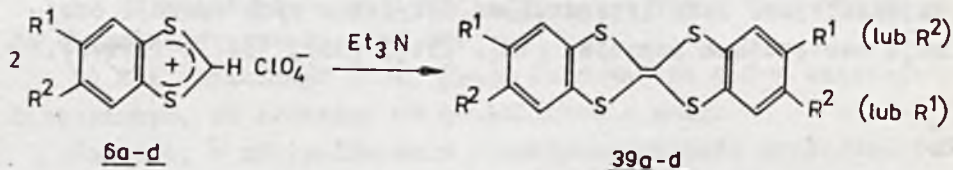
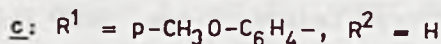
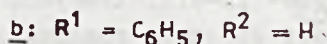
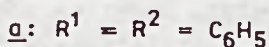
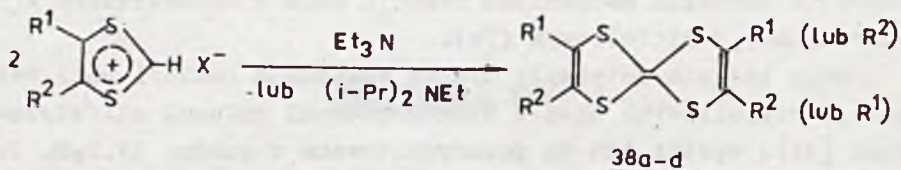
Moje badania dotyczyły przede wszystkim reakcji soli benzo-1,3-ditioliowych 6a-d z drugorzędowymi aminami alifatycznymi [31]; wyniki ich są przedyskutowane w rozdz. IV.2.B. Jednak w przeglądzie literatury omówiłam również reakcje soli 4-arylo- i 4,5-diarylo-1,3-ditioliowych, z uwagi na dość istotne różnice między sposobem reagowania, jaki zaobserwowałam dla soli typu benzo-, a tym, jaki jest opisany dla pochodnych arylo- i diarylo-1,3-ditioliowych. Z przeglądu literatury wyłączyłam natomiast reakcje z aminami aromatycznymi. Najważniejsze dane literaturowe dotyczące tych reakcji obejmują następujące pozycje: [1a], [3b], [30], [34] i [35b-e].

#### IV.1. REAKCJE Z AMINAMI ALIFATYCZNYMI TRZECIORZĘDOWYMI

Trzeciorzędowe aminy alifatyczne z dużą łatwością odprotonowują sole 1,3-ditioliowe (reakcja a) na schemacie IV.1) z wytworzeniem odpowiedniego karbenu. Jeśli reakcja ta zachodzi w warunkach bezwodnych i bezprotonowych, to końcowym produktem jest tzw. "dimer" karbenu, czyli pochodna 1,4,5,8-tetrafulwalenu (TTF) o wzorze:



Reakcja ta została zastosowana ponad 10 lat temu do otrzymania kilku pochodnych tetratiafulwalenu, a mianowicie pochodnej 2,3,7,6-tetrafenylowej **38a** [35c,e], 2,6 (lub 7)-diarylowych **38b** i **38c** [14] i 2,6(lub 7)-dimetylowej **38d** [14], jak też kilku dibenzotetratiafulwalenów **39a-d** [25e,f], [31]. Przykłady tych syntez są podane na schemacie IV.1.1.



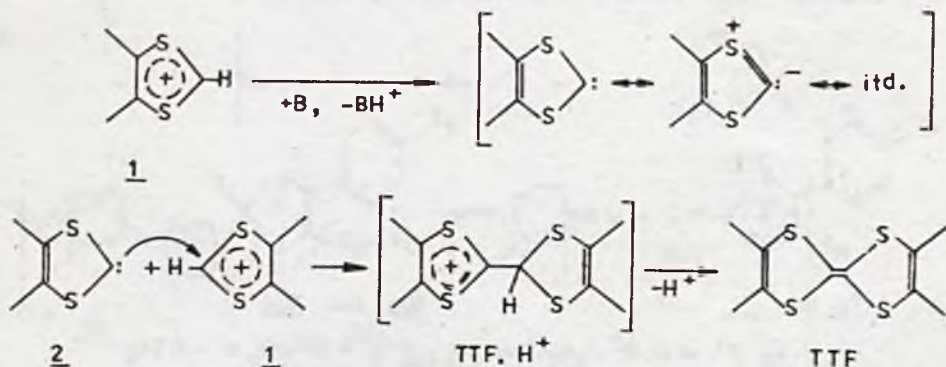
Schemat IV.1.1

Najczęściej używanymi w tych reakcjach aminami są trójetyloamina lub N-etylodwuziopropylaamina.

W następnych latach tą metodą otrzymano wiele pochodnych tetratiafulwalenu. Zainteresowanie tymi związkami stale wzrasta z uwagi na niezwykle dużą przewodność elektryczną ich kompleksów typu donor-akceptor, które wykazują własności "metal organicznych" i są obecnie intensywnie badane [36].



sem karbenu — ylidu 2, który jest sprzężoną zasadą kationu 1,3-ditioliowego 1 (por. schem. I.3.1). W nieobecności innych reagentów karben ↔ ylid reaguje jako nukleofil z kationem 1 dając, poprzez TTF·H<sup>+</sup>, odpowiednią pochodną tetratiafulwalenu



Schemat IV.1.2

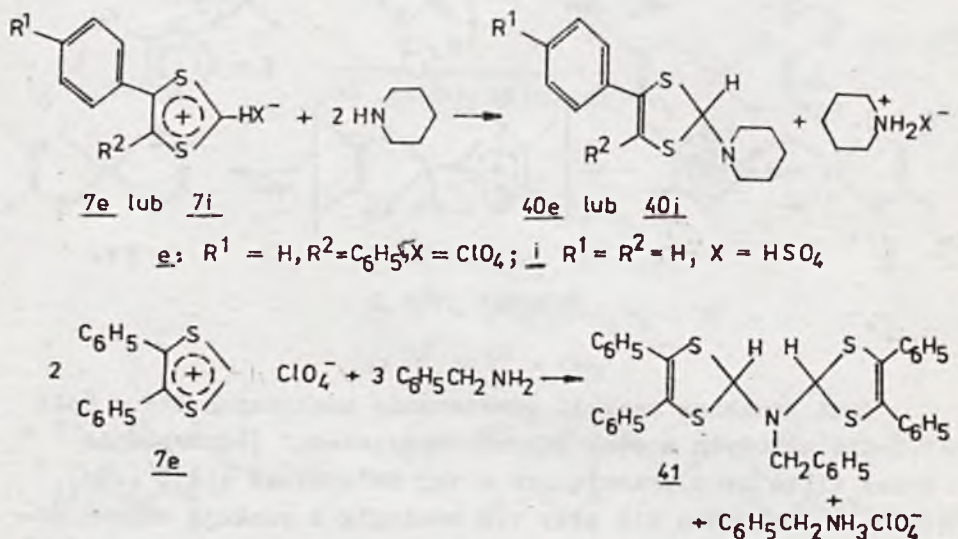
Taki przebieg reakcji powstawania pochodnych TTF z soli 1,3-ditioliowych został sformułowany niemal jednocześnie przez kilka grup pracujących w tej dziedzinie [14], [25e], [35d]. Posłużono się przy tym analogią z reakcją odprotonowania soli N-alkilotiazoliowych przez aminy III-rzędowe [37].

## IV.2. REAKCJE Z AMINAMI ALIFATYCZNYMI PIERWSZO- I DRUGORZĘDOWYMI

### IV.2.A. Sole 4-arylo- i 4,5-diarylo-1,3-ditioliowe

Wodory grupy aminowej w aminach alifatycznych pierwszo- i drugorzędowych z łatwością ulegają podstawieniu jedną lub dwiema grupami ditiolilowymi w reakcjach tych amin z solami 1,3-ditioliowymi. Zostało to stwierdzone dziesięć lat temu przez Pazdrę i Polaczkową dla nadchloranu 4,5-difenylo-1,3-ditioliowego 7e [35d,e] oraz przez Takami z a w e i i H i r a i dla wodorosiarczanu 4-fenylo-1,3-ditioliowego 7i

[35b]. Wybrane przykłady z wykonanych przez tych autorów reakcji z różnymi I i II rzędownymi aminami są podane na schem. IV.2.A.1. Produktami tych reakcji uzyskiwanymi z bardzo dobrymi wydajnościami, były odpowiednie N-(1,3-ditiolilo-2)-aminy 40 lub N,N-bis(1,3-ditiolilo-2)aminy, np. 41

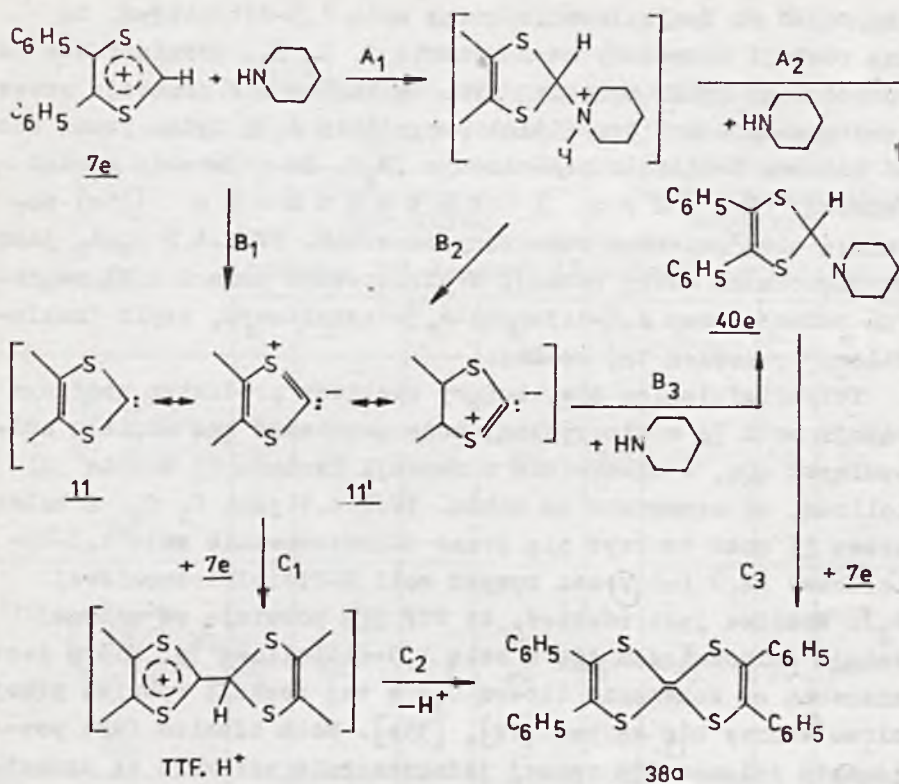


Schemat IV.2.A.1

Ponadto K. M. P a z d r o [38] stwierdził, że w reakcji soli 7e z piperydyną obok aminozwiązku 40e powstaje jako produkt uboczny tetratiafulwalen 38a, jeśli w reakcji nie zapewni się odpowiedniego nadmiaru aminy. Obserwacji tej autor nie komentuje.

P a z d r o i Polaczkowa [35e] rozważając drogi, na jakich może nastąpić przemiana reagentów w produkty w badanych przez siebie reakcjach soli 7e z aminami, zaproponowali następujący schemat

Potraktowanie soli 1,3-ditioliowych III rzędowną aminą alifatyczną prowadzi do wytworzenia stabilizowanego rezonan-



Schemat IV.2.A.2

N-Ditioliloamina **40e** może powstawać zgodnie z drogą oznaczoną na schemacie  $A_1$ ,  $A_2$ , polegającą na nukleofilowym ataku aminy na C-2 kationu 1,3-ditioliowego i następnym odprotonowaniu kationu N-ditioliloamoniowego przez inną cząsteczkę aminy. (W żadnym etapie tego cyklu przemian nie bierze udziału karben, dlatego w dalszej części pracy drogę tę będę określała jako "nukleofilową"). Możliwa jest również inna sekwencja reakcji prowadząca do produktu **40e**. Jest ona oznaczona na schemacie  $B_1$ ,  $B_2$ , a polega na odprotonowaniu kationu 1,3-ditioliowego i powstaniu karbenu (atak aminy na wodór przy C-2), który następnie w reakcji z aminą daje produkt końcowy, tj. **40e** (droga "karbenowa"). Trzecia z kolei droga, na której



może dojść do N-alkilowania aminy solą 1,3-ditioliową, to ciąg reakcji oznaczony na schemacie  $A_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$ , różniący się od poprzedniego cyklu przemian tym, że karben nie powstaje przez odprotonowanie kationu ditioliowego (nie  $A_1$ ), tylko przez rozpad kationu N-ditioliloamoniowego ( $B_2$ ). Na podstawie swoich dociekań Pazdro i Polaczkowa [35e] postulują ciąg przemian oznaczony na schem. IV.2.A.2  $A_1$ ,  $A_2$  jako przypuszczalną drogę reakcji N-alkilowania amin I i II rzędowych nadchloranem 4,5-difenylo-1,3-ditioliowym, czyli "nukleofilowy" przebieg tej reakcji.

Tetratiafulwalen 38a, będący niekiedy produktem ubocznym reakcji soli 7e z piperydyną, może powstawać bez udziału aminozwiązku 40e, a mianowicie w reakcji karbenu 11 z solą ditioliową, co oznaczono na schem. IV.2.A.1 jako  $C_1$ ,  $C_2$ . Z kolei karben 11 może tworzyć się przez odprotonowanie soli 1,3-ditioliowej ( $A_1$ ) lub przez rozpad soli N-ditioliloamoniowej ( $B_2$ ). Możliwe jest również, że TTF 38a powstaje we wtórnej reakcji aminozwiązku 40e z solą 1,3-ditioliową 7e, która jest oznaczona na schemacie literą  $C_3$ ; w tej reakcji również przejściowo tworzy się karben [12], [35e]. Moim zdaniem fakt powstawania związku 38a raczej jednoznacznie wskazuje na uczestnictwo karbenu w tej reakcji.

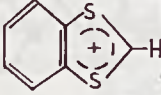
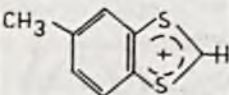
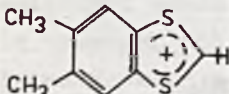
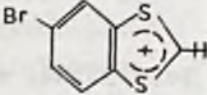
#### IV.2.B. Sole benzo-1,3-ditioliowe

W reakcjach soli benzo-1,3-ditioliowych z drugorzędowymi aminami alifatycznymi, podobnie jak w reakcjach z wodą, zaobserwowałam wyraźną tendencję do otwierania pierścienia heterocyklicznego, czego nie obserwowali w swych doświadczeniach ani Pazdro i Polaczkowa, ani Takamizawa i Hirai.

Dla kilku nadchloranów benzo-1,3-ditioliowych z różnymi podstawnikami w pierścieniu benzenowym 6a-d stwierdziłam, że reagują one łatwo i szybko tak z piperydyną, jak i z morfoliną dając dwa produkty: odpowiednią N-(benzo-1,3-ditiolilo-2)-aminę 42 (lub 42') oraz związek 18, będący produktem otwar-

T a b l i c a IV.2.B.1

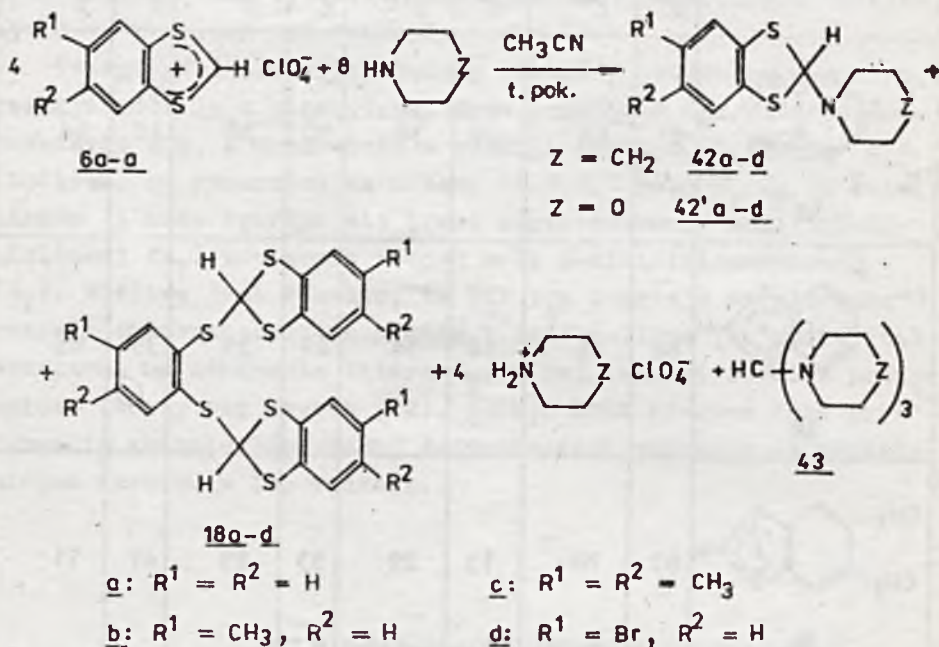
Procentowe udziały produktów uzyskiwanych  
w reakcjach soli 6a-d z piperydyną i z morfoliną

Sól 1,3-ditioliowa	Produkty reakcji z piperydyną				Produkty reakcji z morfoliną			
	związek 18		związek 42		związek 18		związek 42'	
	K*	Z**	K*	Z**	K*	Z**	K*	Z**
 <u>6a</u>	91	64	9	36	90	36	10	64
 <u>6b</u>	88	66	12	34	61	35	39	65
 <u>6c</u>	87	78	13	22	53	29	47	71
 <u>6d</u>	90	51	10	49	74	26	26	74

\* K - oznacza "kwaśne" środowisko reakcji.

\*\* Z - oznacza "zasadowe" środowisko reakcji.

cia pierścienia 1,3-ditoliowego. Ten drugi produkt reakcji jest takim samym związkiem, jaki otrzymuje się w wyniku zasadowej hydrolizy soli benzo-1,3-ditoliowych (rozdz. III.3). Oczywiście obecnie omawiane reakcje były wykonywane w warunkach ściśle bezwodnych, aby wykluczyć możliwość udziału wody w postawianiu związków 18a-d. Sumaryczny bilans reakcji soli 6a-d z piperydyną i morfoliną jest podany na schemacie IV.2. B.1.



Schemat IV.2.B.1

W żadnej z wykonanych reakcji soli 6a-d z piperydyną, ani z morfoliną nie zauważyłam powstawania odpowiedniego tetrafiawaluenu, tj. związku 39a-d. Stwierdziłam natomiast, że względne ilości obu produktów uzyskiwanych w tych reakcjach, tj. związków 42 (lub 42') i 18, zależą w istotny sposób od kolejności dodawania reagentów, a mianowicie stosunkowo więcej aminozwiązków 42 lub 42' uzyskuje się dodając sól ditoliową 6 do aminy. Taką procedurę umownie określam jako "zasa-



dowe" środowisko reakcji; odwrotne postępowanie - tj. dodawanie aminy do soli 6 - określam terminem "kwaśne" środowisko reakcji. Względne ilości poszczególnych produktów uzyskiwanych w tych reakcjach są podane w tabl. IV.2.B.1.

wyniki tych doświadczeń pozwoliły oszacować wpływ trzech parametrów na kierunek reakcji, a mianowicie: środowiska reakcji, zasadowości aminy i elektrofilowości soli 1,3-ditioliowej. Okazało się, że:

1. "Nadmiar" aminy ("zasadowe" środowisko) sprzyja powstawaniu aminozwiązków 42 (lub 42'), zaś "nadmiar" soli 1,3-ditioliowej ("kwaśne" środowisko) jest korzystny dla powstawania produktów z otwartym pierścieniem 18.

2. W reakcjach z morfoliną z reguły otrzymuje się mniej produktów z otwartym pierścieniem (tj. związków 18), niż w analogicznych reakcjach z piperydyną - niezależnie od sposobu prowadzenia reakcji oraz niezależnie od rodzaju soli 1,3-ditioliowej. Zatem użycie słabszej zasady jest korzystne dla reakcji tworzenia aminozwiązku.

3. Nie stwierdzono wystąpienia współzależności między względnymi udziałami obu produktów reakcji, a elektrofilowością badanych soli benzo-1,3-ditioliowych, która byłaby ogólna dla wszystkich serii wykonanych reakcji. Wpływ elektrofilowości soli 6 na kierunek reakcji przejawia się najbardziej w przypadku reakcji z morfoliną zachodzących w warunkach "kwaśnych", w których tendencja do tworzenia aminozwiązków rośnie w szeregu 42'a < 42'b < 42'c, czyli zgodnie ze spadkiem elektrofilowości atomu węgla w pozycji 2 odpowiedniego kationu ditioliowego<sup>1</sup>. Przeciwną, choć nieco mniej wyraźną tendencję

<sup>1</sup> Przyjmuję, że elektrofilowość porównywanych soli maleje w szeregu: 6a > 6b > 6c, czyli zgodnie z ich C-H kwasowością określoną na podstawie pomiarów szybkości wymiany na deuter wodoru związanego z C-2 (patrz: tabl. II.1.B.1 oraz [12]). Dla pochodnej 6d pomiarów szybkości wymiany H/D nie wykonywano, dlatego nie można jej włączyć do tych rozważań.

obserwuje się w reakcjach z piperydyną zachodzących w warunkach "zasadowych".

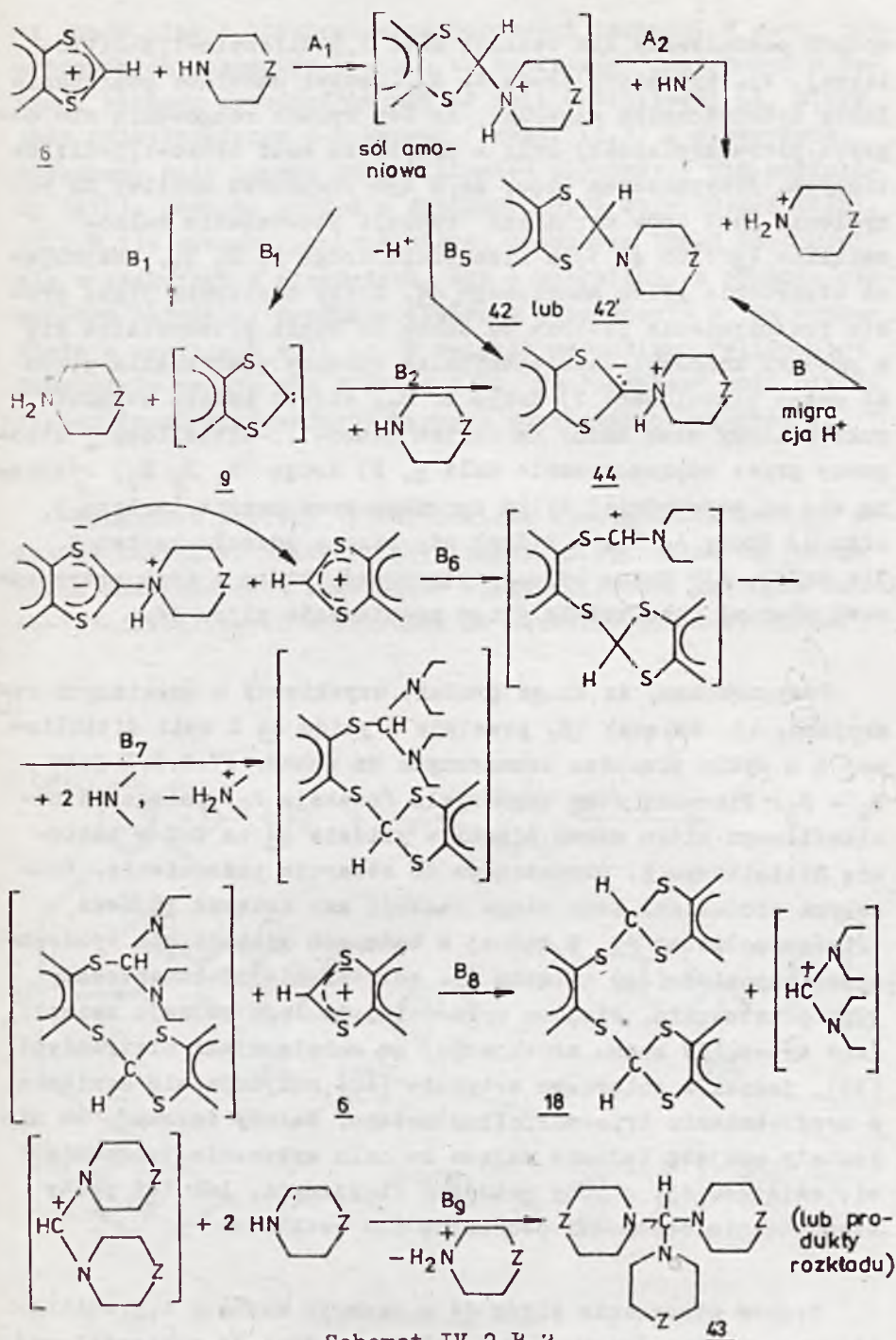
Zatem największą tendencję do powstawania aminozwiązków 42 obserwuje się w reakcjach z mniej zasadową morfoliną, gdy są one prowadzone wobec "nadmiaru" tej aminy. Natomiast większa tendencja do powstawania produktów z otwartym pierścieniem, tj. związków 18, jest cechą charakterystyczną reakcji z bardziej zasadową piperydyną, zwłaszcza, gdy są one prowadzone w warunkach "nadmiaru" soli ditioliowej.

Powyższych obserwacji nie można logicznie zinterpretować przyjmując, że badane reakcje soli benzo-1,3-ditioliowych zachodzą według mechanizmu "nukleofilowego" zaproponowanego dla soli 4,5-difenylo-1,3-ditioliowej 7e (droga A<sub>1</sub> A<sub>2</sub> na schem. IV.2.A.2). Przede wszystkim niezrozumiałe byłoby powstawanie związków z otwartym pierścieniem, tj. 18a-d, na drodze nukleofilowej. Ponadto sole benzo-1,3-ditioliowe, jako bardziej elektrofilowe od soli 4,5-difenylo-1,3-ditioliowej (tabl. II.1.B.1), powinny wykazywać większą tendencję do tworzenia N-(1,3-ditiolilo-2)amin, gdyby reakcje zachodziły drogą "nukleofilową". Z wykonanych doświadczeń wynika, że jest akurat odwrotnie. Następnie, jeśli reakcje te polegały na nukleofilowym ataku aminy na C-2 soli ditioliowej, to w przypadku piperydyny - jako silniejszego nukleofilu - powinno powstawać stosunkowo więcej aminozwiązków, niż w przypadku morfoliny; tymczasem jest również odwrotnie.

Wydaje się zatem, że droga "nukleofilowa" nie może stanowić jedyne go sposobu reagowania soli benzo-1,3-ditioliowych z aminami alifatycznymi. Zaproponowałam więc inny sposób przebiegu tej reakcji, który jest podany na schemacie IV.2.B.2, polegający na przejściowym powstawaniu ylidu amoniowego 44.

N-(Benzo-1,3-ditiolilo-2)aminy 42 lub 42', będące jednym z dwóch produktów omawianych reakcji, mogłyby powstawać w







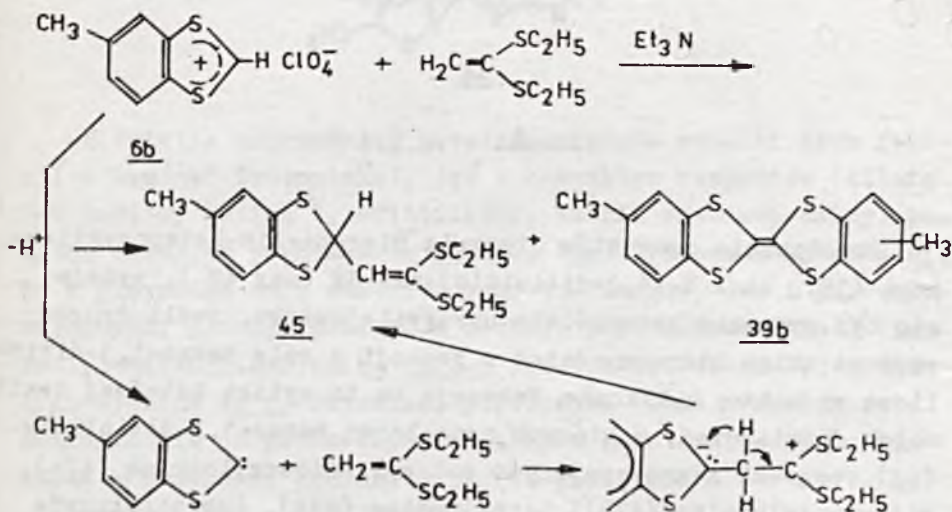
sposób postulowany dla reakcji soli 4,5-difenylo-1,3-ditioliowej, tj. zgodnie z drogą  $A_1 A_2$ . Jednak omówione poprzednio fakty doświadczalne sugerują, że ten sposób reagowania nie odgrywa pierwszoplanowej roli w przypadku soli benzo-1,3-ditioliowych. Przypuszczam więc, że w tym przypadku możliwy do pomysłenia jest inny mechanizm reakcji powstawania amino-związków 42 (lub 42'), a mianowicie droga  $B_1 B_2 B_3$ , obejmująca utworzenie ylidu amoniowego 44, który następnie przez proste przeniesienie protonu od azotu do węgla przekształca się w produkt końcowy. Jako ewentualne sposoby powstawania ylidu 44 można postulować: 1) drogę  $B_1 B_2$ , której istotę stanowi nukleofilowy atak aminy na karben benzo-1,3-ditioliowy 9 utworzony przez odprotonowanie soli 6, 2) drogę  $A_1 B_4 B_2$ , różniącą się od poprzedniej tylko sposobem generowania karbenu 9, oraz 3) drogę  $A_1 B_5$ , w której nie bierze udziału karben 9. Nie sądzę, aby można było rozstrzygnąć, które z tych przypuszczeń stanowi rzeczywistą drogę powstawania ylidu 44.

Przypuszczam, że drugi produkt uzyskiwany w omawianych reakcjach, tj. związek 18, powstaje z ylidu 44 i soli ditioliowej 6 w cyklu przemian oznaczonych na schem. IV.2.B.2 jako  $B_6 - B_9$ . Pierwszy etap tego cyklu (reakcja  $B_6$ ) polega na nukleofilowym ataku atomu siarki w ylidzie 44 na C-2 w kationie ditioliowym 6, prowadzącym do otwarcia pierścienia. Końcowymi produktami tego ciągu reakcji są: związek 18 oraz tris(amino)metan 43. W żadnej z badanych reakcji nie wyodrębniono odpowiedniego związku 43, ani też nie udokumentowano jego powstawania. Wiadomo wprawdzie, że tego rodzaju związki, jako ortoamidy kwasu mrówkowego, są substancjami nietrwałymi [39], jednak w zbiorczym artykule [40] znajduje się wzmianka o wyodrębnieniu tris(morfolino)metanu. Należy żałować, że nie zostały podjęte badania mające na celu wykazanie tworzenia się związków 43, choćby metodami fizycznymi, lub też próby stwierdzenia obecności produktów ich rozkładu.

Szansę utworzenia ylidu 44 w reakcji karbenu 1,3-ditioliowego z aminą (reakcja  $B_2$ ) zależą zarówno od nukleofilowości

ci aminy, jak i elektronoakceptorowości karbenu. W serii rozpatrywanych reagentów powinno to najłatwiej następować w reakcji karbenu wywodzącego się od soli ditioliowej **6a**, która jest najsilniejszym C-H kwasem (rozdz. II.3) z piperydyną. (Wykazano dużo lepszą nukleofilowość piperydyny niż morfoliny [41]). Jest to zgodne z wynikami moich doświadczeń (tabl. IV.2.B.1): proporcjonalnie więcej produktów **18a-d** uzyskuje się w reakcjach z piperydyną, niż z morfoliną, a ponadto stosunkowo najwięcej produktu otwarcia pierścienia - **18a** - powstaje w reakcjach soli **6a**. W świetle mechanizmu "ylidowego" zrozumiąły wydaje się również fakt, że "nadmiar" soli ditioliowej (warunki "kwaśne") sprzyja powstawaniu związków **18**.

Wprowadzie karbony 1,3-ditioliowe w większości reakcji wykazują charakter nukleofilowy (rozdz. I.2), znane są jednak pewne doświadczenia sugerujące elektrofilowość karbenów benzo-1,3-ditioliowych w stosunku do określonych odczynników.

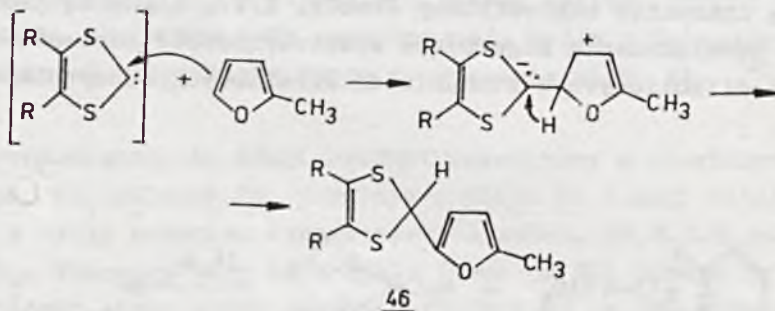


Schemat IV.2.B.3



Mianowicie G. S c h e r o w s k y [7] działając nadchloranem 5-metylobenzo-1,3-ditioliowym (6b) na dietylotioacetal ketenu w obecności  $\text{Et}_3\text{N}$ , otrzymał związek 45, obok "dimeru" karbenu tj. 39b. Zdaniem autora związek 45 powstaje wskutek ataku  $\pi$ -elektronów z wiązania C=C z acetalu ketenu na C-2 karbenu, zgodnie ze schem. IV.2.B.3.

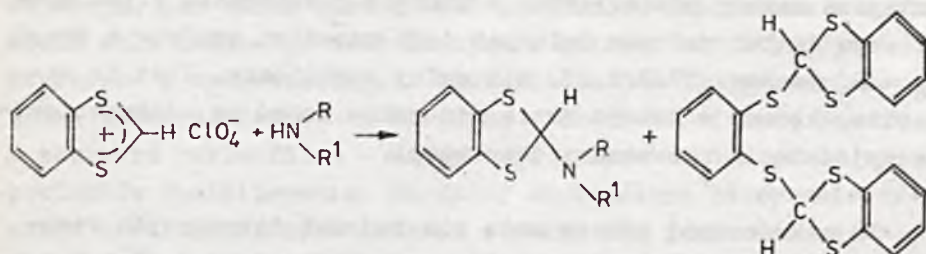
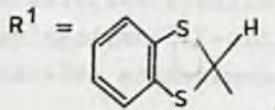
W. G r a d o w s k a [19a] z kolei, generując określonymi sposobami karbeny 1,3-ditioliowe w obecności 2-metylofuranu, otrzymywała produkty podstawienia wodoru przy C-5 pierścienia furanowego grupą 1,3-ditiolilową-2, czyli związki 46, co uzasadniła w następujący sposób (schem. IV.2.B.4).



Schemat IV.2.B.4

Powstawanie produktów otwarcia pierścienia heterocyklicznego (18), obok N-(1,3-ditiolilo)amin 42 (czy 42'), wydaje się być procesem szczególnie uprzywilejowanym, jeśli drugorzędowa amina biorąca udział w reakcji z solą benzo-1,3-ditioliową ma budowę cykliczną. Wskazują na to wyniki kolejnej serii moich doświadczeń, w których nadchloran benzo-1,3-ditioliowy (6a) reagował z następującymi aminami: dibenzyloaminą (47a), diizopropylloaminą (47b), benzyloaminą (47c), lub pirolidyną (47d), przy czym reakcje te prowadzono w acetonitrylu, wobec "nadmiaru" soli ditioliowej [31a]. Reagenty i produkty tych reakcji są podane na schem. IV.2.B.5.



6a47a-d42" a-da: R = R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>a: R = R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>18ab: R = R<sup>1</sup> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHb: R = R<sup>1</sup> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHprodukt  
głównyc: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = Hc: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>d: R-R<sup>1</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>d: R-R<sup>1</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> produkt główny

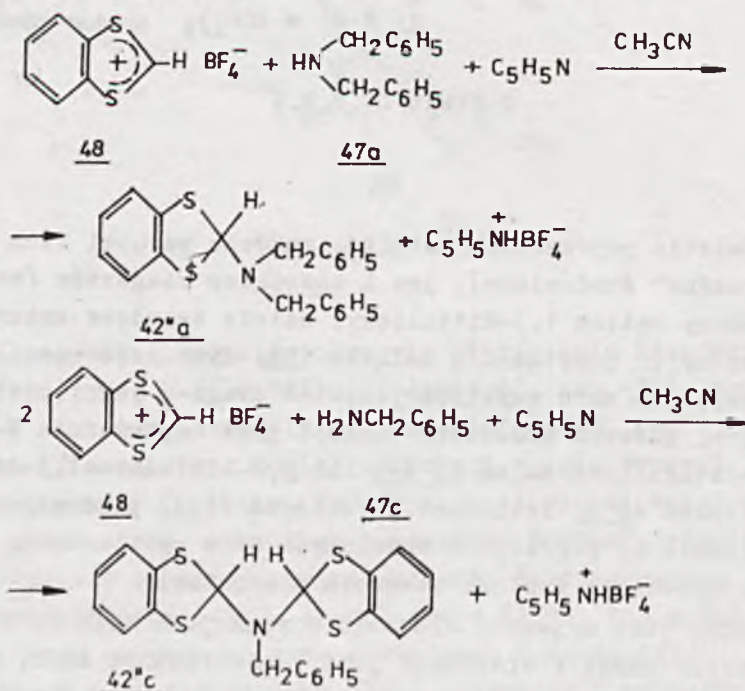
Schemat IV.2.B.5

W świetle poprzednich ustaleń, zarówno warunki tych reakcji ("kwaśne" środowisko), jak i charakter reagentów (silnie C-H kwasowy kation 1,3-ditioliowy, silnie zasadowe aminy) powinny sprzyjać powstawaniu związku 18a. Tymczasem okazało się, że w przypadku amin acyklicznych, tak drugo-, jak i pierwszorzędowych, głównym produktem reakcji jest odpowiednia N-(benzo-1,3-ditiolilo-2)amina 42" a-b lub N,N-bis(benzo-1,3-ditiolilo-2)amina 42" c. Natomiast pirolidyna (47d) przereagowała analogicznie do poprzednio omówionych amin cyklicznych, tj. dając w przewodzie produkt otwarcia pierścienia.

Trudno jest wyjaśnić dlaczego w reakcjach soli 6a z aminami acyklicznymi preferowane jest N-alkilowanie amin, zaś w reakcjach z aminami cyklicznymi dochodzi do głosu proces pro-

wadzący do związków 18. Być może aminy cykliczne stwarzają mniejsze zawady przestrzenne w trakcie powstawania ylidu amoniowego 44 lub podczas dalszych jego przemian zgodnie z drogą B<sub>6</sub> - B<sub>9</sub> (schem. IV.2.B.2), niż aminy acykliczne. Jest to sugestia, której w żadnym razie nie można uznać za udokumentowane wyjaśnienie rozważanej obserwacji.

Po zakończeniu przeze mnie doświadczeń dotyczących reakcji soli 6a-d z aminami ukazała się publikacja J. N a k a y i wsp. [30] poświęcona reakcjom fluoroboranu benzo-1,3-ditioliowego (48) z odczynnikami nukleofilowymi, w tym również z benzylo- i dibenzyloaminą. Stosując w reakcjach, oprócz aminy alifatycznej, pirydynę i dodając sól 48 do mieszaniny tych amin uzyskiwano z bardzo dobrymi wydajnościami N-(benzo-1,3-ditiolilo-2)dibenzyloaminę 42<sup>a</sup> a lub N,N-bis(benzo-1,3-ditiolilo-2)benzyloaminę 42<sup>c</sup>; należy sądzić, że nie obserwowano powstawania związku 18a



Wyniki doświadczeń Nakayamy i wsp. potwierdzają moją obserwację, jak ważną sprawą jest zasadowość środowiska w reakcjach soli benzo-1,3-ditioliowych z aminami alifatycznymi pierwszo- i drugorzędowymi. Zastąpienie jednego gramorównoważnika aminy alifatycznej pirydyną - znacznie słabszą zasadą i słabszym nukleofilem - korzystnie wpływa na tworzenie się produktów N-alkilowania. Bardziej szczegółowe porównanie wyników doświadczeń tych autorów z moimi nie jest możliwe bez podjęcia dodatkowych badań.



## ROZDZIAŁ V

### CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### V.1. UWAGI OGÓLNE

Widma IR, NMR, MS oraz analizy elementarne zostały wykonane w Zakładzie Aparatury Unikalnej lub w Zakładzie Chemii Organicznej I.Ch.T.O. Widma NMR mierzono aparatem INM-MN-1000 (Jeol) lub INM-C-60-HL (Jeol) i wartości przesunięć chemicznych podawano w ppm względem TMS jako wzorca wewnętrznego. Symbole w nawiasach określają krotność sygnałów (s - singlet, d - dublet, t - tryplet, q - kwartet, m - multiplet) oraz liczbę protonów. Widma IR mierzono spektrometrem UR-10 (Zeiss) lub Specord 711 R. Położenia pasm wyrażano w  $\text{cm}^{-1}$ , a względne intensywności określano według skali: s - silne, m - średnie, w - słabe. Widma masowe mierzono spektrometrem masowym LKB 900 (energia bombardujących elektronów 70 eV, napięcie przyspieszające jony 3,5 kV, ciśnienie  $10^{-7}$  mm Hg).

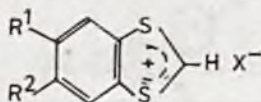
Chromatografię kolumnową wykonywano stosując żel krzemionkowy (100 - 200 mesh) w ilości ok. 50 g na 1 g rozdzielanej substancji. Chromatografię cienkowarstwową (TLC) wykonywano na płytkach pokrytych żelazem krzemionkowym G i aktywowanych w temp.  $120^{\circ}\text{C}$ .

## V.2. SYNTEZA SOLI 1,3-DITIOLIOWYCH

Stosowane w reakcjach sole 1,3-ditioliowe otrzymywano metodami opracowanymi w Z.Ch.Org. albo według opisów podanych w literaturze. Charakterystyczne własności tych soli wraz ze wskazaniem metody ich otrzymywania są zestawione w tabl.V.2.1.

T a b l i c a V.2.1

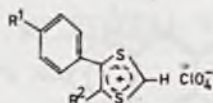
Charakterystyka soli 1,3-ditioliowych stosowanych  
w badanych reakcjach  
Sole benzo-1,3-ditioliowe



Sym- bol	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	T.t °C	Widmo NMR (CF <sub>3</sub> COOD), δ (ppm)	Literatura
<u>6a</u>	H	H	ClO <sub>4</sub>	ok. 185 rozkł.	8,11 - 8,74 (m,4); 11,51 (s,1)	[25d-f], [30], [31]
<u>6b</u>	CH <sub>3</sub>	H	ClO <sub>4</sub>	166-168	2,75 (s,3); 7,92 - 8,69 (m,3); 11,41 (s,1)	[25d], [31b]
<u>6c</u>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	ClO <sub>4</sub>	ok. 206 rozkł.	2,66 (s,6); 8,47 (s,2); 11,22 (s,1)	[25d,f], [31b]
<u>6d</u>	Br	H	ClO <sub>4</sub>	ok. 186 rozkł.	8,18 - 8,93 (m,3); 11,54 (s,1)	[31b]
<u>48</u>	H	H	BF <sub>4</sub>	149-150	7,37 - 8,03 (m,3); 10,57 (s,1)	[30], [31b]

Symbol	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	T.t. °C	Widmo NMR (CF <sub>3</sub> COOD), δ (ppm)	Literatura
30		CH <sub>3</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	140 - 143	3,60 (s,3); 7,80-8,50 (m,4)	[32], [34]
22a		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	228 - 231	7,70 - 8,53 (m)	[25d], [32]
22b		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	154 - 156	2,68 (s,3); 7,76 - 8,50 (m,8)	[25d], [32]

## Sole 4-arylo- 1 4,5-diarylo-1,3-ditioliowe



Symbol	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	T.t. °C	Widmo NMR (CD <sub>3</sub> CN) δ, (ppm)	Literatura
7a	H	H	182 - 183	7,57 - 7,93 (m,5); 9,18 (d,1) 11,12 (d,1)	[13], [42]
7b	CH <sub>3</sub>	H	204 - 205	2,41 (s,3); 7,44 - 7,77 (m, AB, J = 9; 4); 9,14 (d,1); 11,09 (d,1)	[13], [42]
7c	CH <sub>3</sub> O	H	216 - 218	3,93 (s,3); 7,12 - 7,78 (m, AB, J = 9; 4); 9,03 (d,1); 10,99 (d,1)	[13], [42]
7d	NO <sub>2</sub>	H	166 - 167	8,06 - 8,40 (m, AB, J = 9; 4); 9,33 (d,1); 11,24 (d,1)	[13], [42]
7e	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	186 - 187	7,45 (s,10); 11,17 (s,1)	[13], [42]
7f	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	198 - 199	2,39 (s,3); 7,29 - 7,49 (s,9); 11,22 (s,1)	[13]
7g	CH <sub>3</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	165 - 166	3,78 (s,3); 6,95 - 7,33 (m, AB, J = 9; 4); 7,48 (s,5); 10,08 (s,1)	[13]
7h	NO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	178 - 179	7,40 (s,5); 7,67 - 8,24 (m, AB, J = 9; 4); 11,25 (s,1)	[13]

z rozkładem



T a b l i c a V.3.A.1

Charakterystyka produktów hydrolizy soli benzo-1,3-ditioliowych 6a-g  
 Tioleńmrowczany o-(benzo-1,3-ditiolilolito)-fenyłu (17a-c)

Sól / Produkt	Symbol	T.t.* (°C)	Wzór sumar.	Analiza elemen- tarna** (%)			Widmo NMR (CS <sub>2</sub> ) δ (ppm)	Widmo IR KBr (cm <sup>-1</sup> )
				C	H	S		
6a	17a	87,5 - 89 (B; EN = 1:3)	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> OS <sub>4</sub>	52,1 52,6	3,3 3,5	39,8 39,4	6,01 (s,1); 7,02 - 7,57 (m,8); 9,93 (s,1)	1680 (s)
6b	17b	olej	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> OS <sub>4</sub>	nie oznaczano			2,27 i 2,39 (o,s,3); 6,30 i 6,42 (s,s,1); 6,97 - 7,47 (m,6); 10,04 i 10,12 (s,s,1); (w OCl <sub>4</sub> )***	1690 (s)
6c	17c	143 - 144 (B ; EN = 1:3)	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> OS <sub>4</sub>	57,1 57,3	4,8 4,9	33,9 35,3	2,16 (s,6); 2,22 (s,6); 5,89 (s,1); 6,86 (s,2); 7,23 - 7,29 (d,2); 9,96 (s,1)	1676 (s)

2-2'-(o-fecylenoditio)bis(benzo-1,3-ditiolu) 18a-c

Sól / Produkt	Symbol	T.t.* (°C)	Wzór sumar.	Analiza elemen- tarna** (%)			Widmo NMR (CS <sub>2</sub> ) δ (ppm)	TLC	
				C	H	S		R <sub>f</sub>	B : H
6a	18a	128 - 130 (B : H = 1:2)	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> S <sub>6</sub>	53,8 54,0	3,1 3,2	43,0 43,0	6,25 (s,2); 7,20 - 7,42 (m,12)	0,27	1 : 2
6b	18b	129 - 131 (B:H = 1:2)	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> S <sub>6</sub>	56,6 56,4	4,1 4,3	39,4 39,1	2,14 (s,3); 2,35 (s,6); 6,07 (s,1); 6,17 (s,1); 6,80 - 7,21 (m,9)	0,25	1 : 2
6c	18c	206 - 209 (Cl <sub>2</sub> C = OCl <sub>2</sub> )	C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> S <sub>6</sub>	58,9 58,5	4,9 4,8	36,2 36,0	nie mierzono z powodu słab rozpuszczalności	0,52	1 : 1

\* Po krystalizacji z: B - benzen, H - heptan, EN - eter naftowy

\*\* W wierszu górnym podano wartości obliczone, w dolnym - wyznaczone

\*\*\* Prawdopodobnie w reakcji powstają dwa izomeryczne tioleńmrowczany [25d]

## V.3. REAKCJE Z WODĄ

V.3.A. Hydroliza soli benzo-1,3 ditioliowych (6a-c)

Reakcje soli 6a-c z wodą wykonywano w sposób opisany dla nadchloranu benzo-1,3-ditioliowego [25b,c,e]. Warunki reakcji oraz wydajności produktów uzyskiwanych w poszczególnych doświadczeniach są podane w tabl. III.3.1, natomiast charakterystyka tych produktów reakcji - w tabl. V.3.A.1.

V.3.B. Hydroliza soli 2-fenylbenzo-1,3-ditioliowych (22a i 22b)

a) w acetonitrylu w środowisku kwaśnym

Do roztworu 1,2 mmola soli 22a lub 22b w 15 ccm acetonitrylu wkroplono powoli kilka ccm wody do uzyskania lekkiego zmętnienia, mieszając. Po kilku minutach wypadał krystaliczny osad disulfidu 24a lub 24b, który odsączano, przemywano wodą, suszono i krystalizowano. W przypadku soli 22a stosowano również odwrotną kolejność dodawania reagentów, tj. roztwór soli w acetonitrylu wkraplano powoli do wody, uzyskując ten sam produkt reakcji.

b) w acetonitrylu wobec trójetyloaminy

Do roztworu 1,2 mmola soli 22a lub 22b w 15 ccm acetonitrylu wkroplono powoli, mieszając, 0,33 ccm (18 mmoli) wody, a po paru minutach 0,18 ccm (1,2 mmola)  $\text{Et}_3\text{N}$ . Po upływie 1 godz. wylano do wody, wytrącony produkt 24a lub 24b odsączono, przemyto wodą i oczyszczono przez krystalizację.

c) w acetonitrylu wobec NaOH aq

Do 13 ccm 0,5 n roztworu NaOH wkroplono powoli roztwór 1,2 mmola soli 22a w 12 ccm acetonitrylu, mieszając. Po upływie 0,5 godz. odsączono wydzielony produkt reakcji (24a) i oczyszczono go przez krystalizację.

d) w układzie heterofazowym w środowisku kwaśnym .

Zawiesinę 1,2 mmola soli 22a lub 22b w 20 ccm wody wytrząsano w rozdzielaczu dwukrotnie po 0,5 godz. z dwiema porcjami po 15 ccm czterochlorku węgla. Warstwę organiczną przemyto wodą i wysuszono bezw.  $MgSO_4$ . Uzyskany po usunięciu rozpuszczalnika krystaliczny produkt 24a lub 24b oczyszczono przez krystalizację.

e) w układzie heterofazowym w środowisku zasadowym

Reakcję przeprowadzono analogicznie jak w p. d), biorąc do reakcji 1,2 mmola soli 22a oraz 20 ccm 5 % roztworu NaOH zamiast wody. Produktem reakcji był disulfid 24a.

Wyniki wszystkich reakcji (a - e) wraz z charakterystyką produktów są podane w tabl. III.4.1 oraz w tabl. V.3.B.1.

T a b l i c a V.3.B.1

Własności fizyczne disulfidów 24a i 24b

Związek wzór sumaryczny	T.t* (°C)	Analiza elementarna** (%)			W i d m a	
		C	H	S	NMR (CS <sub>2</sub> ) δ(ppm)	IR (cm <sup>-1</sup> )
<u>24a</u> C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	136-140	63,7 63,5	3,7 4,0	26,1 26,3	6,9-7,8 (m)	1660 (s) KBr 1687 (s) CCl <sub>4</sub>
<u>24b</u> C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	165-169	64,9 65,1	4,3 4,3	24,7 24,2	2,16 (s) 2,25 (s) 2,37 (s) 6,8-7,9 (m, 16 H)	1675 (s) KBr

\* Po krystalizacji z mieszaniny benzen - eter naftowy

\*\* W wierszu górnym podano wartości obliczone, w dolnym - wyznaczone.



### V.3.C. Hydroliza nadchloranu 2-metylobenzo-1,3-ditioliowego (30)

a) z wodą w układzie heterofazowym w środowisku kwaśnym  
Zawiesinę 3 mmoli soli 30 w 40 ccm wody wytrząsano przez ok. 0,5 godz. w 30 ccm  $\text{CCl}_4$ , po czym warstwę wodną wyekstrahowano 15 ccm  $\text{CCl}_4$ . Ekstrakt przemyto wodą, wysuszono bezw.  $\text{MgSO}_4$  i po zateżeniu na wyparce próżniowej zmierzono widmo NMR stwierdzając, że głównym produktem reakcji jest tioloctar 35; oprócz tego w reakcji powstał alken 37 oraz pewne ilości substancji niezidentyfikowanej (tabl. V.3.C.1).

Z surowej mieszaniny poreakcyjnej wydzielono krystaliczny tioloctar 35 (tt. 84 - 90°C, wyd. ca 35 %) przez krystalizację z eteru naftowego. Widmo NMR ( $\text{CCl}_4$ ): 2,10 (s,3H); 2,25 (s,3H); 6,80 - 7,80 (m,8H). Widmo IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1710  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

Analiza elementarna:

Dla wzoru  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{OS}_4$  - obliczono: 54,8 % C, 4,0 % H;  
oznaczono: 55,1 % C, 4,3 % H.

b) z wodą w acetonitrylu w środowisku kwaśnym

Do roztworu 2 mmoli soli 30 w 10 ccm  $\text{CH}_3\text{CN}$  wkroplono ok. 1 ccm wody do uzyskania lekkiego zmętnienia i mieszano przez 15 minut. Po wylaniu do wody produkt wyekstrahowano  $\text{CCl}_4$  i ekstrakt przerabiano jak w punkcie a), stwierdzając na podstawie widma NMR, że jest nim alken 37; ubocznie w reakcji powstała substancja o nieustalonej budowie (tabl. V.3.C.1).

Nie uzyskano krystalicznego produktu.

c) z wodą w acetonitrylu w środowisku obojętnym

Do roztworu 3 mmoli soli 30 w 15 ccm  $\text{CH}_3\text{CN}$  wkroplono 0,81 ccm (45 mmoli) wody, a po 5 minutach 3 mmole  $\text{Et}_3\text{N}$  i mieszano przez 1 godzinę. Następnie wylano do wody, wyekstrahowano  $\text{CCl}_4$  i ekstrakt przerabiano jak w punkcie a) stwierdzając, że jedynym produktem reakcji jest alken 37 (tabl. V.3.C.1).

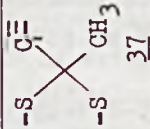
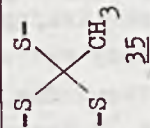
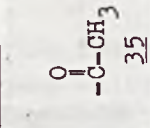
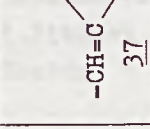
Nie uzyskano produktu w postaci krystalicznej.

d) z wodą w acetonitrylu w środowisku zasadowym

Reakcję wykonano identycznie jak w punkcie c) z tym, że wkroplono 2 mmole  $\text{Et}_3\text{N}$  na 1 mmol soli 30. Widmo NMR suro-

T a b l i c a V.3.C.1

Położenie sygnałów ( $\delta$ , ppm) występujących w widmach NMR surowych mieszanin poreakcyjnych (reakcje a-e) oraz w widmach czystych produktów 35 i 37 (CCl<sub>4</sub>)

Sygnal protonu					H <sub>arom</sub> 35	H <sub>arom</sub> 37	Sygnaly substancji niezidentyfikowanej
Produkt							
tioloocetan 35 (czysty)	-	2,10 (s)	2,25 (s)	-	6,8-7,8 (m)	-	-
alken 37 (czysty)	2,03 (s)	-	-	5,50 (s)	-	6,8-7,2 (m)	-
surowy prod. reakcji (a)	cztery singlety w zakresie od 2,10 do 2,40			5,56 (s)	6,8-7,8 (m)		3,8 (s)
surowy prod. reakcji (b)	2,0 (s)	-	-	5,6 (s)	-	6,85-7,3 (m)	3,25 (s)
surowy prod. reakcji (c)	2,05 (s)	-	-	5,77 (s)	-	-	-
surowy prod. reakcji (d)	2,1 (s)	-	-	5,68 (s)	-	7,0-7,4 (m)	-
surowy prod. reakcji (e)	2,05 (s)	-	-	5,58 (s)	-	6,85-7,25 (m)	-
surowy prod. reakcji (e)	2,05 (s)	-	-	5,65 (s)	-	7,0-7,5 (m)	-

wego produktu wykazało, że jest to alken 37 (tabl. V.3.C.1).

Z surowej mieszaniny poreakcyjnej wydzielono niewielką ilość krystalicznego związku 37 o tt. 75 - 79°C przez krystalizację z eteru naftowego z dodatkiem małej ilości benzenu. Widmo NMR (CCl<sub>4</sub>): 2,03 (s, 3H); 5,50 (s, 1H); 6,80 - 7,20 (m, 8H). MS: m/e = 332 (100 %, M<sup>+</sup>).

Analiza elementarna:

Dla wodoru C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>S<sub>4</sub> - obliczono: 57,8 % C, 3,6 % H;  
oznaczono: 57,2 % C, 3,6 % H.

e) z trójetyloaminą w bezwodnym acetonitrylu

Do roztworu nadchloranu 30 w bezw. CH<sub>3</sub>CN wkroplono 2 mmole Et<sub>3</sub>N na 1 mmol soli i mieszano przez 1 godzinę. Po wylaniu do wody wyekstrahowano CCl<sub>4</sub> i ekstrakt przerabiano jak w punkcie a) stwierdzając, że jedynym produktem reakcji jest alken 37 (tabl. V.3.C.1). Nie uzyskano produktu w postaci krystalicznej.

#### V.3.D. Hydroliza soli 4-arylo- i 4,5-diarylo-1,3-ditioliowych (7a-h)

a) w układzie heterofazowym w środowisku kwaśnym

Zawiesinę 2 mmoli soli 7a-h w 30 ccm wody wytrząsano przez ok. 0,5 godz. z 30 ccm CCl<sub>4</sub>, po czym warstwę wodną wyekstrahowano 15 ccm CCl<sub>4</sub>. Ekstrakt przemyto wodą, wysuszono bezw. MgSO<sub>4</sub> i po odpowiednim zatężeniu na wyparce próżniowej zmierzono widma NMR i IR; wyniki tych pomiarów są podane w tabl. III.2.3 i III.2.4.

W przypadku hydrolizy nadchloranów 4,5-difenylo-1,3-ditioliowego (7e) i 4-fenylo-5-p-tolilo-1,3-ditioliowego (7f) z mieszanin poreakcyjnych wydzielono i oczyszczono przez krystalizację z CCl<sub>4</sub> następujące produkty: 2-hydrokso-4,5-difenylo-1,3-ditiol [12e; tt. 109 - 110°C, z wydz. gazu; MS: m/e = 272 (63%, M<sup>+</sup>); analiza elementarna - dla wzoru C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>OS<sub>2</sub> - obliczono: 66,1 % C, 4,4 % H, 23,6 % S, oznaczono: 66,1 %



C, 4,3 % H, 23,1 % S] oraz 2-hydroksy-4-fenilo-5-p-tolilo-  
-1,3-ditiol [12f; tt. 111 - 112°C, z wydz. gazu; analiza ele-  
mentarna - dla wzoru  $C_{16}H_{14}OS_2$  - obliczono: 67,1 % C, 4,9 %  
H, 21,7 % S, oznaczono: 67,4 % C, 5,0 % H, 21,5 % S].

b) w  $CH_3CN$  w środowisku kwaśnym

Przygotowywano roztwory soli 7a-h w  $CH_3CN$  zawierające okre-  
ślonę ilośći molowe wody i mierzono ich widma NMR. Wyniki  
tych pomiarów są podane w tabl. III.2.2.

W przypadku hydrolizy nadchloranu 4-p-nitrofenylo-1,3-di-  
toliowego (7d), z roztworu tej soli w  $CH_3CN$  wytrącono wodą  
2-hydroksy-4-p-nitrofenylo-1,3-ditiol (12d, tt. 100 - 102°C,  
z wydz. gazu), którego nie dało się przekrystalizować.

Widma NMR i IR wyodrębnionych karbinoli 12d-f są podane w  
tabl. III.2.1.

#### V.4. REAKCJE SOLI BENZO-1,3-DITOLIOWYCH 6a-d Z AMINAMI

Wszystkie reakcje prowadzono w aparaturze składającej się  
z trójzcyjnej kolby, mieszadła mechanicznego i wkraplacza o-  
raz zabezpieczonej przed dostępem wilgoci. Nie stosowano  
ogrzewania kolby, ani chłodzenia.

##### Z piperydyną i morfoliną

a. W środowisku "kwaśnym": Do roztworu 1 mmola soli 6a-d  
w bezw.  $CH_3CN$  wkraplano powoli roztwór 2 mmoli aminy w 4 ccm  
bezw. acetonitrylu, mieszając. Po wkropleniu aminy mieszanie  
kontynuowano przez 30 min, po czym ochłodzono w lodówce i od-  
sączono wydzielony osad związku 18a-d, który identyfikowano  
przez porównanie z próbkami wzorcowymi. Z przesączu usuwano  
rozpuszczalnik na wyparce próżniowej, do pozostałości dodawa-  
no ok. 30 ccm benzenu, odsączano nadchloran aminy i ponownie  
usuwano rozpuszczalnik. Pozostałość poddawano chromatografii

T a b l i c a V.4.1

Wyniki reakcji nadchloranów 6a-d z piperydyną i z morfoliną

Sól	CH <sub>3</sub> CN* (ccm)	Środowisko reakcji**	Reakcje z piperydyną				Reakcje z morfoliną			
			Wydajność pro- duktów (%)		Eluent do chromatogr. kolumn.	Wydajność pro- duktów (%)		Eluent do chromatogr. kolumn.		
			18a-d	42a-d		18a-d	42a-d			
6a	8	K Z	84 61	8,5 34	benzen	82 34	8,5 61	benzen		
6b	8	K Z	86 62	11,5 32	benzen : heptan 3 : 1	49 31	32 59	benzen		
6c	18***	K Z	74 68	11,5 19	benzen : heptan 4 : 1	50 28	45 68	benzen		
6d	15	K Z	87 48	9,5 47	benzen : heptan 3 : 1	70 22	25 63	benzen		

\* Ilość ccm bezw. acetonitrylu użyta do rozpuszczenia soli 1,3-ditioliowej.

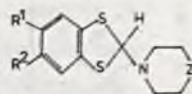
\*\* K - oznacza reakcję w środowisku "kwaśnym" (wkraplanie aminy).

Z - oznacza reakcję w środowisku "zasadowym" (wkraplanie soli 1,3-ditioliowej).

\*\*\* Sól 6c była w zawieszynie.

Tabela V.4.2

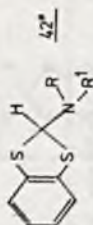
Właściwości fizyczne N-(benzo-1,3-ditiolilo-2)piperdyn **42** (Z = CH<sub>2</sub>)  
 oraz N-(benzo-1,3-ditiolilo-2)morfolin **42'** (Z = O)



Sym- bol	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Temp. top. °C	Analiza elementarna								Widmo NMR (CCl <sub>4</sub> ) δ (ppm)
				Obliczono				Otrzymano				
				% C	% H	% N	% C	% H	% N			
<b>42a</b>	H	H	85 - 88	60,7	6,4	5,9	60,8	6,4	5,8	1,42 (s,6); 2,44 (t,4); 6,07 (s,1); 6,88 - 7,23 (m,4)		
<b>42b</b>	CH <sub>3</sub>	H	olej	62,1	6,9	5,6	nie oznacz.			1,38 (s,6); 2,16 (s,3); 2,41 (t,4); 6,03 (s,1); 6,6 - 7,1 (m,3)		
<b>42c</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	99 - 101	63,4	7,2	5,6	63,4	7,2	5,6	1,38 (s,6); 2,13 (s,6); 2,40 (t,4); 6,01 (s,1); 6,93 (s,2)		
<b>42d</b>	Br	H	olej	45,6	4,5	4,5	nie oznacz.			1,41 (s,6); 2,47 (t,4); 6,19 (s,1); 7,1 - 7,4 (m,3)		
<b>42' a</b>	H	H	62 - 66	55,2	5,5	5,5	54,9	5,5	5,5	2,47 (t,4); 3,52 (t,4); 6,01 (s,1); 6,88 - 7,02 (m,4)		
<b>42' b</b>	CH <sub>3</sub>	H	39 - 43	56,9	5,9	5,5	56,5	5,8	5,4	2,19 (s,3); 2,41 (t,4); 3,48 (t,4); 6,0 (s,1); 6,66 - 7,09 (m,3)		
<b>42' c</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	138 - 141	58,4	6,4	5,2	57,9	6,3	5,0	2,03 (s,6); 2,43 (t,4); 3,53 (t,4); 5,94 (s,1); 6,96 (s,2)		
<b>42' d</b>	Br	H	49 - 54	41,5	3,8	4,4	41,9	3,8	4,3	2,48 (t,4); 3,55 (t,4); 6,08 (s,1); 7,04 - 7,41 (m,3)		



T a b l i c a V.4.3



Wyniki reakcji nadchloranu 6a z aminami 47a-d oraz charakterystyka produktów reakcji

Amina	Sym- bol	R	R'	Wyd. %	T. t. °C	P <sub>c</sub> *	Produkty reakcji					Widmo NMR (CS <sub>2</sub> ) δ (ppm)
							Analiza elementarna %, %					
							C	H	N	S		
Dibenzyl- amina <u>47a</u>	<u>42<sup>a</sup></u>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	44	92-96	0,46	72,2	5,4	4,0	18,4	3,54 (s,4); 6,14 (s,1); 6,89-7,22 (m,14)	
Diisopropy- loamina <u>47b</u>	<u>42<sup>b</sup></u>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	66	155-158	0,57	61,7	7,5	5,5	25,3	1,1-1,16 (d,12); 3,06-3,33 (m,2); 6,66 (s,1); 6,81-7,14 (m,4)	
Benzylc- amina <u>47c</u>	<u>42<sup>c</sup></u>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>		81	126-132	0,42	61,3	4,2	3,4	31,3	3,71 (s,2); 6,17 (s,2); 6,92-7,19 (m,13)	
Pirolidyna <u>47d</u>	<u>18a</u>	-	-	52	129-132	0,3	53,8	3,2	-	43,0	identyczne z próbką wzorcową (p. tabl. V.3.A.1)	

\* Oznaczono metodą TLC (SiO<sub>2</sub>) stosując benzen - heptan 1:2

\*\* W wierszu górnym podano wartości obliczone, w dolnym - wyznaczone.

kolumnowej ( $\text{SiO}_2$ ) wyodrębniając odpowiednie N-(1,3-ditiolilo)aminy 42a-d lub 42<sup>1</sup>a-d oraz związki 18a-d.

b. W środowisku "zasadowym": Do roztworu 2 mmoli aminy w 4 ccm bezw. acetonitrylu wkraplano roztwór soli w 6a-d w bezw. acetonitrylu. Wykonanie reakcji oraz przerabianie mieszanin poreakcyjnych było identyczne jak w punkcie a).

Pewne szczegóły doświadczalne oraz wyniki poszczególnych reakcji są podane w tabl. V.4.1, natomiast charakterystyka aminozwiązków 42a-d i 42<sup>1</sup>a-d - w tabl. V.4.2.

#### Z dibenzylaminą (47a), diizopropylaminą (47b)

##### benzylaminą (47c)

Do zawiesiny 1 mmola nadchloranu 6a w 4 ccm bezw.  $\text{CH}_3\text{CN}$  wkraplano powoli 2 mmole aminy, mieszając. Obserwowano natychmiastowe rozpuszczanie się soli ditioliowej, a po kilku minutach wytrącał się krystaliczny osad, który odsączano (po uprzednim ochłodzeniu) i oczyszczano przez krystalizację z mieszaniny eter naftowy - benzen (3:1). W ten sposób uzyskano odpowiednie N-(1,3-ditiolilo-2)aminy 42<sup>n</sup>a-b oraz N,n-bis-(1,3-ditiolilo-2)aminę 42<sup>n</sup>c. W przesączu poreakcyjnym stwierdzano obecność związku 18a oraz pewnych ilości aminozwiązków 42<sup>n</sup>a-c, jednak próby wyodrębnienia ich nie dały rezultatu. Wyniki tych reakcji oraz charakterystyka uzyskanych produktów są zestawione w tabl. V.4.3.

##### Z pirolidyną (47d)

Reakcję przeprowadzano identycznie jak opisano powyżej; jej produktem głównym był związek 18a (tabl. V.4.3), co stwierdzono przez porównanie z próbką wzorcową (t.t., TLC). Wykazanie obecności N-(benzo-1,3-ditiolilo-2)pirolidyny (48<sup>n</sup>d) w przesączu poreakcyjnym było niemożliwe z uwagi na brak próbki wzorcowej.

## BIBLIOGRAFIA

- [ 1 ] a) H. Prinzbach, E. Futterer: *Advan. Heterocyclic Chem.*, 7, 39 (1966);  
b) E. Campaigne, R.D. Hamilton: *Quart. Report on Sulfur Chem.*, 5, 272 (1970).
- [ 2 ] W.R.H. Hurlley, S. Smiles: *J. Chem. Soc.*, 1926, 1821; *ibid.*, 2263.
- [ 3 ] a) R. Wizinger, L. Soder: *Chimia (Aarau)* 12, 79 (1958);  
b) L. Soder, R. Wizinger: *Helv. Chim. Acta*, 42, 1733 (1959).
- [ 4 ] R. Zahradnik: *Advan. Heterocyclic Chem.*, 5, 1 (1965).
- [ 5 ] R. Zahradnik, J. Koutecky: *Collection Czech. Chem. Commun.*, 28, 1117 (1963).
- [ 6 ] A. Takamizawa, K. Hirai: *Chem. Pharm. Bull.*, 18, 865 (1970).
- [ 7 ] G. Sherowsky, J. Weiland; *Liebigs Ann. Chem.*, 1974, 403.
- [ 8 ] J. Nakayama; *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1975, 525.
- [ 9 ] R. Breslow: *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 3719 (1958).
- [ 10 ] a) R.A. Olofson, J.M. Landsberg: *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 4263 (1966);  
(b) R.A. Olofson, W.R. Thompson, J.S. Michelman; *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 1865 (1964).
- [ 11 ] P. Haake, L.B. Bausher, W.B. Miller: *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 1113 (1969).
- [ 12 ] a) D. Buza, W. Krasuski, prace wysłane do druku w *Polish J. Chem.*;  
b) W. Krasuski: *Praca doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa 1978*.
- [ 13 ] D. Buza, W. Gradowska, doświadczenia nie opublikowane.
- [ 14 ] H. Prinzbach, H. Berger: *A. Lüttringhaus, Angew. Chem.*, 77, 453 (1965).
- [ 15 ] M.A. Schroeder, R.C. Makino: *Tetrahedron*, 29, 3469 (1973).
- [ 16 ] J.A. Zoltewicz, L.S. Helmick: *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 7547 (1970).
- [ 17 ] J.D. Vaughan, Z. Mughrabi: *E. Chung Wu, J. Org. Chem.*, 35, 1141 (1970).
- [ 18 ] H.C. Sorensen, L.L. Ingraham: *J. Heterocycl. Chemistry*, 1971, 551.
- [ 19 ] D. Buza, W. Gradowska: *Polish J. Chem.*, 52, 2071 (1978); *ibid.*, 54, 145 (1980); *ibid.*, 54, w druku (1980).



- [20] a) H.W. Mills, L.M. Clark, J.A. Aeschliman: J. Chem. Soc., 123, 2353 (1923); L.M. Clark, J. Chem. Soc., 1925, 973; *ibid.*, 1926, 232;  
b) H. Vorsanger, Bull. soc. chim. France, 1964, 3118; *ibid.*, 1967, 551; *ibid.*, 556; *ibid.*, 2124.
- [21] J. Boursou: Bull. soc. chim. France, 1971, 3541.
- [22] W.E. Doering, L.H. Knox: J. Am. Chem. Soc., 76, 3203 (1954).
- [23] R.G. Turnbo, D.L. Sullivan, R. Pettit: J. Am. Chem. Soc., 86, 5630 (1964).
- [24] D. Beke: Advan. Heterocyclic. Chem., 1, 167 (1963).
- [25] a) D. Buza, W. Gradowska, wyniki nie opublikowane;  
b) D. Buza, S. Szymański: Roczniki Chem., 45, 501 (1971);  
c) D. Buza, J. Szymoniak: Roczniki Chem., 48, 765 (1974);  
d) D. Buza, H. Adamowicz; wyniki nie opublikowane;  
e) D. Buza, A. Gryff-Keller, S. Szymański: Roczniki Chem., 44, 2319 (1970);  
f) D. Buza, J. Szymoniak: wyniki nie opublikowane.
- [26] a) R. Breslow: "Organic Reaction Mechanisms", W.A. Benjamin, Inc., N.Y., Amsterdam, 1966, str.23;  
b) R. Breslow, H. Hover, H.W. Chang: J. Am. Chem. Soc., 84, 3168 (1962);  
c) A. Streitwieser, Jr.: "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", John Wiley and Sons, N.Y., 1961, str.363;  
d) M.A. Battiste, T.J. Barton: Tetrahedron Letters, 1968, 2951.
- [27] K. Hirai: Tetrahedron, 27, 4003 (1971).
- [28] a) K.M. Pazdro, W. Polaczkowa: Roczniki Chem., 50, 1823 (1976);  
b) D. Buza, S. Szymański, wyniki nie opublikowane;  
c) J. Nakayama: Synthesis 1975, 38.
- [29] J. Nakayama: Synthesis, 1975, 170.
- [30] J. Nakayama, K. Fujiwara, M. Hoshino: Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 3567 (1976).
- [31] a) D. Buza, H. Adamowicz: Roczniki Chem., 50, 1823 (1976);  
b) D. Buza, A. Smolarczyk, - wyniki nie opublikowane.
- [32] D. Buza, J. Głowczyk, wyniki nie opublikowane.
- [33] I. Degani, R. Fochi, P. Tundro: J. Heterocyclic. Chem., 11, 507 (1974).

- [34] L. Soder, R. Wizinger: Helv. Chim. Acta, 42, 1779 (1959).
- [35] a) E. Klinenberg: J. Am. Chem. Soc., 86, 5290 (1964);  
b) A. Takamizawa, K. Hirai: Chem. Pharm. Bull., 17, 1931 (1969);  
c) K.M. Pazdro: Roczniki Chem., 43, 1089 (1969);  
d) K.M. Pazdro, W. Polaczkowa: Roczniki Chem., 44, 1823 (1970);  
e) K.M. Pazdro, W. Polaczkowa: Roczniki Chem., 45, 811 (1971).
- [36] M. Narita: Ch.U. Pittman Jr.: Synthesis, 1976, 489.
- [37] H.W. Wanzlick, H.J. Kleiner, J. Lasek, H.M. Fuldner, H. Steinmaus: Ann., 708, 155 (1967) oraz prace tam cytowane.
- [38] K.M. Pazdro: Praca doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa 1972.
- [39] H. Brederbeck, F. Effenberger, T. Brendle, H. Muffler: Chem. Ber., 101, 1885 (1968).
- [40] J. Hocker, R. Merten: Angew. Chem., 84, 1022 (1972).
- [41] S.L. Johnson: Advan. Physical Organic Chem., 5, str. 284 (1967).
- [42] A. Takamizawa, K. Hirai: Chem. Pharm. Bull., 17, 1924 (1969).

Pani profesor dr Wandzie POLACZKOWEJ serdecznie dziękuję za nieustanne interesowanie się postępami mojej pracy.

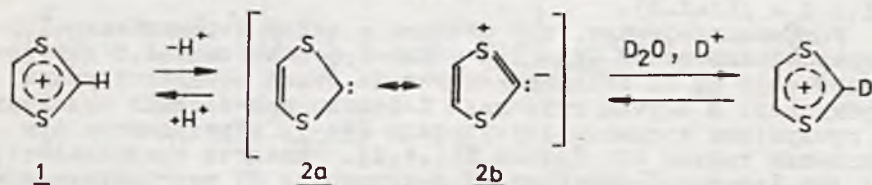
Dziękuję również Panu dr inż. Wacławowi ZAMLYŃSKIEMU za cenne dyskusje wyników moich badań.



## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕАКЦИИ 1,3-ДВУТИОЛИЕВЫХ СОЛЕЙ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

### К р а т к о е   с о д е р ж а н и е

1,3-двумтиолиевые соли (I) отличаются большой подвижностью водорода, связанного с атомом углерода, близлежащим к атомам серы. Этот водород замещается дейтерием в результате воздействия  $D_2O$  в ряде сильных кислот, причем в данном процессе косвенным образом участвует карбен илид (2) согласно реакции



В работе определяется относительная C - H кислотность различным образом замещенных 1,3-двумтиолиевых перхлоратов (таблица II.1.В.1) по результатам измерения скорости введения дейтерия в позицию 2 этих солей. Показывается, что относительные скорости обмена H/ являются мерой легкости отключения протона от C - 2, так как реакция происходит согласно механизму " " . Установлено, что бензо-1,3-двумтиолиевый катион (6a) является более сильной C - H кислотой, чем 4-фениловый катион (7a), который, в свою очередь, имеет более сильный кислотный характер по сравнению с 4,5-двумфениловой производной (7e), а наиболее слабой кислотой исследуемой серии является 4,5-двуметилловый катион (8). Кислотный характер этих катионов изменяется обратно пропорционально нуклеофильности карбена  $\leftrightarrow$  илида 2, образующегося в результате отщепления протона, нуклеофильность которого оказывается тем большей, чем больший удел имеет структура 2. Нуклеофильность 1,3-двумтиолиевого карбена илида определяется воздействием электронов p на атом серы с пустой орбиталью в карбеновом атоме углерода. В случае бензо-, фенило- и двумфенил- производных эти электроны могут также участвовать в связях p -  $\pi$  аром, что противодействует нуклеофильности карбена  $\leftrightarrow$  илида 2, а следовательно усиливает кислотный характер соответствующего катиона I - схема II.3.1.

1,3-двумтиолиевые соли являются к тому же хорошими электролитами, причем центром реактивности в молекуле является атом углерода в позиции 2. Проявляется это в реакциях гидролиза этих солей, то-есть в реакциях, которые заключаются в нуклеофильном воздействии молекулы воды на C - 2. Установлено, что гидролиз бензо-1,3-двумтиолиевых перхлоратов (6a-c), 4-арид- и 4,5-двумарил-1,3-двумтиолиевых перхлоратов (7a-) является реакцией обратимой, а первичными продуктами реакции являются правдоподобно во всех случаях соответствующие 2-окси-1,3-двумтиолы, то-есть карбиноловые псевдооснования 19a-c или же 12a-. Эти соединения являются реактивными и не всегда можно



их отделить. Установлено, что моно- и двуариловые производные карбиноловых оснований (12a-) подвержены, в некоторой степени, таутомерическим преобразованиям, заключающимся в открытии гетероциклического кольца (схема III.2.2). Однако все же некоторые из них были отделены, очищены и идентифицированы. Выделенными продуктами гидролиза бензо-1,3-двудиолиевых солей (6a-α) являются соединения, построенные из двух или трех остатков системы бензо-1,3-двудиолия (соединения 17a-α или 18a-α). Соединения эти являются продуктами дальнейших преобразований карбинолов 19a-α, образование которых в переходных стадиях процесса предопределяется на основании спектральных исследований смесей, участвующих в реакциях. В ходе таких превращений всегда происходит открытие 1,3-двудиолиевого кольца (схема III.3.3 и III.3.5).

Установлено также, что реакции с водой 2-фенилбензо-1,3-двудиолиевых солей 22a-, а также 2-метилбензо-1,3-двудиолиевой соли 30 не останавливаются на этапе соответствующих карбинолов. В случае гидролиза 2-фенило-производных отделенными продуктами являются дисульфиды 24a-, образующиеся при окислении тиолов 25' (схема III.4.3). Следует предполагать, что для 2-фенил-2-оксибензо-1,3-двудиолов 25 таутомерические превращения  $25 \rightleftharpoons 25'$  в значительной степени сдвинуты в сторону открытой формы (25').

В случае гидролиза 2-метиловой производной (30) наблюдается нуклеофильное воздействие воды на C-2, но при этом происходит также отрыв протона от группы  $\text{CH}_3$ , связанной с C-2, причем предпочтительным является второй способ проведения реакции.

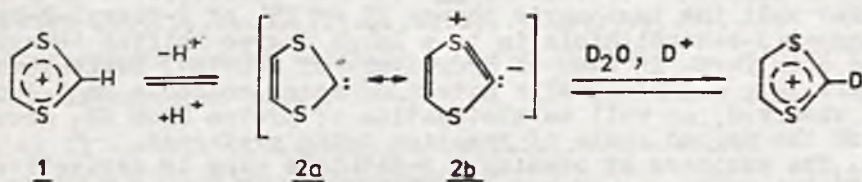
Легкость открытия 1,3-двудиолиевого кольца в системах, содержащих сконденсированное в них бензеновое кольцо, наблюдалась также в реакциях солей 6a-α с жирными аминами, а в особенности циклическими аминами. Установлено к тому же, что в реакциях этих солей с пиперидином и морфолином, наряду с ожидаемыми -(бензо-1,3-двудиоло-2)-аминами 42a-α либо 42' a-α образуются также продукты открытия кольца, а именно - соединения 18a-α. В некоторых условиях могут быть они основными соединениями, а даже и единственными продуктами (таблица IV.2.B.1).

Наблюдаемые экспериментальные факты не соответствуют заранее ожидаемым результатам реакции жирных аминов с 1,3-двудиолиевыми солями, заключающейся в нуклеофильной реакции амина с C-2<sup>35e</sup>. Предлагается иная модель этой реакции, включающая промежуточное образование карбена и его реакцию с амином, ведущую к образованию аммониевого илида 44 (схема IV.2.B.2). Данные предположения нет оснований считать полностью доказанными, однако следует подчеркнуть, что соответствуют они результатам проведенных до настоящего времени экспериментальных исследований.

## STUDY OF THE REACTION-COURSE OF 1,3-DITHIOLYLIIUM SALTS WITH NUCLEOPHILIC REAGENTS

### Summary

The high mobility of the hydrogen atom bonded with carbon adjacent to sulfur atoms is characteristic of 1,3-dithiolylium salts (1). On treatment with  $D_2O$  in strong acids, hydrogen is displaced by the deuterium atom, with carbene  $\leftrightarrow$  ylid (2) shown below as an intermediate



Relative acidity of C-H differently substituted 1,3-dithiolylium perchlorates (table II.1.B.1) was determined on the basis of rate measurements of deuterium incorporation in position 2 in those salts. It was shown that relative rates of H/D exchange are a measure of dissociation ease of proton from C-2. It was found that 1,3-benzodithiolylium cation (6a) is a stronger C-H acid than 4-phenyl cation (7a), which in turn shows a more acidic character than 4,5-diphenyl derivative (7e). The weakest C-H acid of the studied series is 4,5-dimethyl cation (8). Acidity of those cations is inversely proportional to nucleophilicity of carbene  $\leftrightarrow$  ylid (2), formed after the dissociation of proton which is greater when the participation of structure 2b is higher. The nucleophilic character of 1,3-dithiolylium carbene  $\leftrightarrow$  ylid is a result of interaction of p electrons on the sulfur atom and of free orbital on the carbene carbon atom. In case of benzo-, phenyl- and diphenyl-derivatives those electrons can also participate in p- $\pi$  conjugation with aromatic sextet, which counter-acts nucleophilicity of carbene  $\leftrightarrow$  ylid 2, increasing acidity of appropriate 1,3-dithiolylium cation 1 (compare scheme II.3.1).

1,3-Dithiolylium salts are also good electrophiles, with carbon atom in position 2 being reactive centre in a molecule. It can be seen in a hydrolysis reaction of these salts, this being a nucleophilic attack of water molecule on C-2. It was determined that hydrolysis of benzo-, 4-aryl- and 4,5-diaryl-1,3-dithiolylium perchlorates (6a-c, 7a-d and 7e-h) is a reversible process, with primary products being probably in all cases corresponding 2-hydroxy-1,3-dithioles, i.e. carbinol-pseudobases (19a-c, or 12a-h). These compounds are reactive and it is not always possible to isolate them. It was found out that mono and diaryl carbinol-bases undergo to some degree tautomeric conversion of opening 1,3-dithiole ring (scheme III.2.2), however some of them have been isolated, purified and identified. On the other hand products of hydrolysis of 1,3-benzodithiolylium salts (6a-c) are compounds a-c, or 18a-c which are formed out of two, or three 1,3-ben-



zodithiole system remainders. These compounds are products of the further changes undergone by carbinol bases 19a-c whose intermediate formation was postulated on the base of NMR spectra of reaction mixtures; during those changes the opening of 1,3-dithiole ring always takes place (scheme III.3.3 and III.3.5).

Next it was determined that the reaction of 2-phenyl-1,3-dithiolylium salts (22a-b) and 2-methyl-1,3-dithiolylium salt (30) with water does not stop on the stage in which corresponding carbinols (25) are formed. In case of 2-phenyl derivatives isolated hydrolysis products are disulfides 24a-b, formed by oxidation of thioles 25' (scheme III.4.3). It is supposed that the tautomeric change 25  $\rightleftharpoons$  25' of 2-phenyl-2-hydroxy-1,3-benzodithiole is to a large degree shifted towards the open form. In case of hydrolysis of 2-methyl derivative (salt 30), a nucleophilic attack of water molecule on C-2 can be observed, as well as abstraction of proton from  $\text{CH}_3$  group, with the second route of reaction being preferred.

The easiness of opening 1,3-dithiole ring in derivatives containing benzene ring fused with it, was also observed in the reactions of 6a-d salts with aliphatic amines and especially with cyclic amines. It was determined that in the reactions of those salts with piperidine and morpholine, beside expected N-(1,3-dithiole)amines 42a-d or 42'a-d, products of opening the ring 18a-d are also formed; under some conditions they are main, or practically the only products (table IV.2. B.1). Experimental results were not in agreement with the previously postulated course of reactions of aliphatic amines with 1,3-dithiolylium salts, comprising a nucleophilic attack of amine on C-2 [35e]. A different mechanism of this reaction was proposed, including an intermediate formation of 1,3-benzodithiolylium carbene  $\leftrightarrow$  ylid, and its reaction with amine leading to ammonium ylid (49) (scheme IV.2.B.2). This proposition can not be assented as fully proved, but it is in agreement with the experimental results.





## SPIS TREŚCI

Rozdział I .....	5
Uwagi ogólne o własnościach soli 1,3-ditioliowych .....	5
I.1. Wstęp .....	5
I.2. Elektronowa budowa kationów 1,3-ditioliowych .....	6
I.3. Charakterystyka reaktywności soli 1,3-ditioliowych .....	7
Rozdział II .....	12
Kationy oliowe jako kwasy Brønsteda .....	12
II.1. Wymiana wodoru przy C-2 na deuter w solach azoliowych i 1,3-ditioliowych .....	12
II.1.A. Względne reaktywności kationów $Ox^+$ , $Th^+$ i $Im^+$ .....	13
II.1.B. Sole 1,3-ditioliowe .....	17
II.1.C. Mechanizm reakcji wymiany H/D .....	21
II.2. Obliczenia orbitali molekularnych dla kationów i karbenów - ylidów oliowych .....	25
II.2.A. Układy azotowe .....	25
II.2.B. Układy z azotem i (lub) siarką .....	26
II.2.C. Układ 1,3-ditioliowy .....	29
II.3. Wpływ podstawników aromatycznych na C-H kwasowość soli 1,3-ditioliowych .....	31
Rozdział III .....	34
Hydroлиза soli 1,3-ditioliowych .....	34
III.1. Termodynamiczna trwałość kationów 1,3-ditioliowych względem wody .....	35
III.2. Sole 4-arylo- i 4,5-diarylo-1,3-ditioliowe .....	39
III.3. Sole benzo-1,3-ditioliowe .....	50
III.4. Sole 2-fenylbenzo-1,3-ditioliowe .....	60
III.5. Sole 2-metylobenzo-1,3-ditioliowe .....	64
Rozdział IV.....	70
Reakcje soli 1,3-ditioliowych z aminami .....	70
IV.1. Reakcje z aminami alifatycznymi trzeciorzędowymi.	71
IV.2. Reakcje z aminami alifatycznymi pierwszo- i drugorzędowymi .....	73

IV.2.A. Sole 4-arylo- i 4,5-diarylo-1,3-ditioliowe .....	73
IV.2.B. Sole benzo-1,3-ditioliowe .....	77
Rozdział V .....	88
Część doświadczalna .....	88
V.1. Uwagi ogólne .....	88
V.2. Synteza soli 1,3-ditioliowych .....	89
V.3. Reakcje z wodą .....	92
V.3.A. Hydroliza soli benzo-1,3-ditioliowych ( <u>6a-c</u> ) .....	92
V.3.B. Hydroliza soli 2-fenylobenzo-1,3-ditioliowych ( <u>22a</u> i <u>22b</u> ) .....	92
V.3.C. Hydroliza nadchloranu 2-metylobenzo-1,3-ditioliowego ( <u>30</u> ) .....	94
V.3.D. Hydroliza soli 4-arylo- i 4,5-diarylo-1,3-ditioliowych ( <u>7a-h</u> ) .....	96
V.4. Reakcje soli benzo-1,3-ditioliowych <u>6a-d</u> z aminami .....	97
BIBLIOGRAFIA .....	102
Streszczenia .....	105

BIBLIOTEKA GŁÓWNA  
Politechniki Warszawskiej

C.342

Biblioteka Wydz. Chemicznego



40310000001852