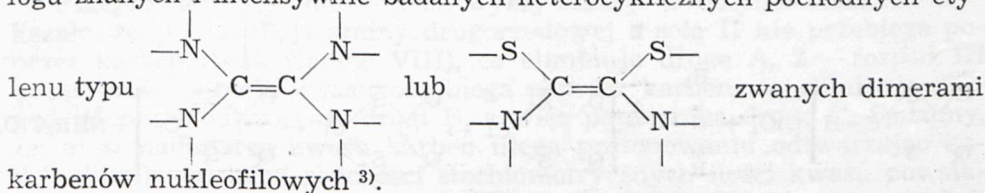


BADANIA UKŁADU 1,3-DITIOLU. II\*. REAKCJE NADCHLORANU  
4,5-DWUFENYLO-1,3-DITIOLOWEGO Z AMINAMI

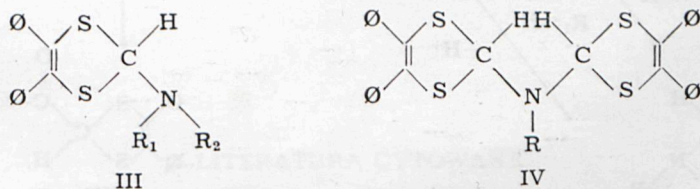
STUDIES ON THE 1,3-DITHIOL SYSTEM. PART II. REACTIONS OF  
4,5-DIPHENYL-1,3-DITHIOLIUM PERCHLORATE WITH AMINES

Reakcje amin z solami 1,3-ditiolowymi badano dotychczas na przykładzie soli 2-podstawionych. Pewne reakcje soli niepodstawionych przy C<sub>2</sub> opisano dopiero w r. 1969<sup>1)</sup>, a są one najbardziej interesujące, ponieważ niektóre z nich prowadzą do układu bis-(1,3-ditiolilidenu-2) (I)<sup>2)</sup>, analogu znanych i intensywnie badanych heterocyklicznych pochodnych ety-



Obiektem naszych badań był nadchloran 4,5-dwufenylo-1,3-ditiolowy (II)<sup>2b)</sup>. Potwierdziliśmy wcześniejsze obserwacje<sup>2)</sup>, że trzeciorzędowe aminy alifatyczne reagują z solami typu II tworząc ilościowo dimer Ia<sup>2b)</sup>. Drugorzędowe aminy alifatyczne (piperydyna, dwubenzylamina) w reakcji z solą II tworzą N-(1,3-ditiolio-2)-dwaalkiloaminy<sup>1)</sup>: odpowiednio IIIa (95%, t.t. 120°, jasnożółty) i IIIb (76%, t.t. 153—154°, bezb.). Pierwszorzędowe aminy alifatyczne (etyloamina, benzylamina) reagują z dwoma molami II tworząc N,N-dwu-(1,3-ditiolilo-2)-alkiloaminy: odpowiednio IVa (48%, t.t. 124—125°, bezb.), i IVb (96%, t.t. 80—81°, żółty). W reakcji soli II z etyloaminą stosowaliśmy duży nadmiar aminy i wyodrębniliśmy produkt pośredni IIIc (39%, bezb.), przechodzący ilościowo w IVa pod działaniem II. Amoniak w postaci 25%-owego roztworu wodnego tworzy w reakcji z II dwu-(1,3-ditiolilo)-aminę IVc (95%, t.t. 174—175°, bezb.), a w stanie gazowym lub ciekłym (-34°) — dimer Ia.

Stwierdziliśmy, że ditioliloaminy III i IV nie tworzą soli czwartorzędowych. Pod działaniem mocnego kwasu w nadmiarze odtwarzają sól

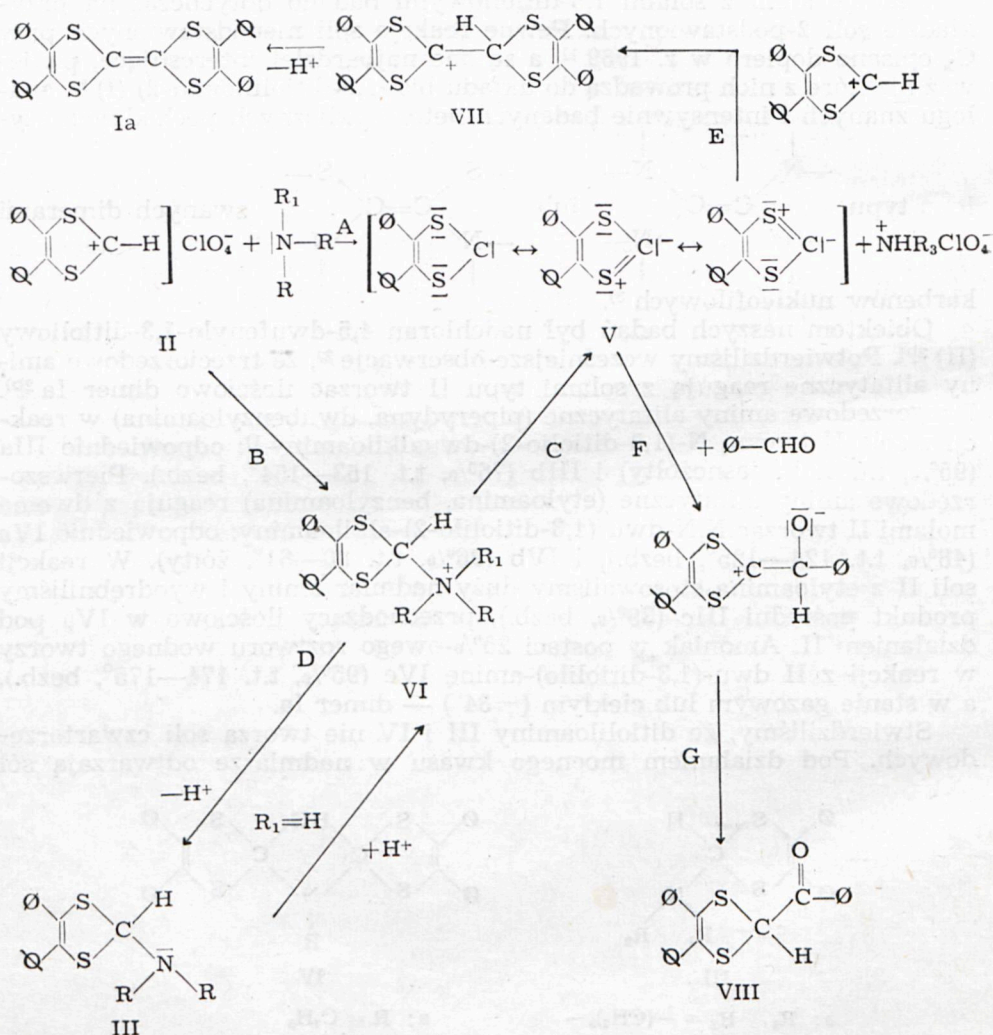


a: R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = —(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>—  
b: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = —CH<sub>2</sub>—Ø  
c: R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

a: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
b: R = —CH<sub>2</sub>—Ø  
c: R = H

\* Za część I cyklu uważamy publikację: Pazdro K. M., *Roczniki Chem.*, 43, 1089 (1969).

ditioliową II, a w  $\text{CH}_3\text{COOH}$  lub w obecności stechiometrycznych ilości mocnych kwasów tworzą Ia. Powyższych faktów nie można wyjaśnić na podstawie poglądów autorów badających układy N-alkilobenzotiazolowe <sup>3b,c)</sup>, którzy zakładają, że amina odrywa proton od  $\text{C}_2$  soli oliowej z wytworzeniem karbenu V (analogicznie do drogi A w schemacie), który atakuje kation oliowy (droga E), tworząc poprzez VII dimer Ia. Wyniki naszych doświadczeń przemawiają za tym, że karben powstaje, lecz na skutek nukleofilowego ataku aminy na węgiel  $\text{C}_2$  jonu ditioliowego (droga B) z wytworzeniem jonu ditioliłoamoniowego VI, który jest nietrwały i rozpada się drogą C na karben V. W reakcji II z aminą drugorzędową ( $\text{R}_1 = \text{H}$ ) nietrwały jon VI może ulegać odprotonowaniu drugą cząsteczką



aminy (droga D), tworząc trwały związek III. W reakcji II z aminami trzeciorzędowymi ( $\text{R}_1 = \text{alkil}$ ) droga D jest oczywiście niemożliwa. Nietrwałość jonu VI potwierdza fakt, że III nie tworzą soli czwartorzędowych oraz widmo NMR zakwaszonego roztworu IIIa, które wykazało obecność rów-

nomolowej mieszaniny jonu ditioliowego i piperydyniowego nawet w temp.  $-36^{\circ}$ .

Fakt regenerowania soli ditioliowej w mocnych kwasach sugeruje rozpad VI bezpośrednio na jon ditioliowy (odwrócenie drogi B). Ewentualność tę wykluczyła seria doświadczeń z aldehydem benzoowym. Sól II pod działaniem aminy trzeciorzędowej w obecności dużego nadmiaru aldehydu tworzy 2-benzoilo-4,5-dwufenylo-1,3-ditiol VIII (60%, t.t.  $155^{\circ}$ , żółty), który zawiera wiązanie C<sub>2</sub> ditiolu z węglem grupy karbonylowej. Wiązanie to mogło powstać tylko w wyniku ataku nukleofilowego karbenu V (bez względu na to jak powstał) na węgiel aldehydowy (droga F) i przeniesienie anionu wodorkowego (droga G) zgodnie z interpretacją w innych układach<sup>3c)</sup>. Sprawdziliśmy, że zarówno sól II jak i dimer Ia nie reagują z  $\sigma$ -CHO w odróżnieniu od dimerów zawierających układ imidazolu<sup>3a)</sup> i benzotiazolu<sup>3c)</sup>. Aldehyd benzoowy jest więc dobrym detektorem tworzącego się przejściowo karbenu w układzie 1,3-ditiolu.

Przeprowadzenie omówionych wyżej reakcji w obecności  $\sigma$ -CHO wykazało, że: 1 — reakcja aminy drugorzędowej z solą II nie przebiega poprzez karben (brak śladów VIII), co eliminuje drogę A, 2 — rozpad III w obecności 1 mola kwasu przebiega poprzez karben, co eliminuje rozpad VI przez odwrócenie drogi B, a więc potwierdza drogę C. Sądzymy, że: a) w nadmiarze kwasu karben ulega protonowaniu odtwarzając kation ditioliowy, b) w obecności stechiometrycznych ilości kwasu powstający jon ditioliowy może reagować z następnym karbenem tworząc drogą E dimer Ia.

Stwierdziliśmy również, że nadchloran II reaguje z metanolem tworząc 2-metoksy-4,5-dwufenylo-1,3-ditiol (92%, t.t.  $78^{\circ}$ , bezb.)<sup>1)</sup>, który w kwasie octowym przechodzi w dimer Ia. Detekcja karbenu  $\sigma$ -CHO dała w tej reakcji wynik dodatni. Powstawanie i własności 2-alkoksy-pochodnych ditioliowych są przedmiotem dalszych badań.

Pełny tekst pracy ogłoszony będzie w *Rocznikach Chemii*.

Katedra Chemii Organicznej  
Politechniki, Warszawa  
7.IV.1970

Krzysztof M. Pazdro  
Wanda Polaczkowa

#### LITERATURA CYTOWANA

1. Takamizawa A., Hirai K., *Chem. Pharm. Bull.*, **17** (9), 1931 (1969).
2. a. Prinzbach H., Berger H., Luttringhaus A., *Angew. Chem.*, **77**, 453 (1965); b. Pazdro K. M., *Roczniki Chem.*, **43**, 1089 (1969); c. Buza D., Gryff-Keller A., Szymański S., *Roczniki Chem.*, w druku.
3. a. Wanzlick H., Lachmann B., *Ann.*, **729**, 27 (1969) oraz prace wcześniejsze i prace w nich cytowane; b. Vorsanger J. J., *Bull. soc. chim. France*, **1966**, 1772 i prace wcześniejsze; c. Metzger J. i współprac., *Bull. soc. chim. France*, **1964**, 2857 i prace tam cytowane.

## SUMMARY

4,5-Diphenyl-1,3-dithiolium perchlorate II<sup>2b)</sup> reacting with tertiary aliphatic amines produces dimer Ia<sup>2)</sup>, with secondary amines — compounds III<sup>1)</sup>, with the primary amines — IV and with aqueous NH<sub>3</sub> — IVc (formulas in the Polish text).

Amines III and IV do not form any quaternary salts; with strong acids taken in excess they are converted back to dithiolium salt; with stoichiometric quantity of strong acid they give dimer Ia.

The mechanism of carben formation from dithiolium salt, which is thought<sup>3b,c)</sup> to proceed by direct deprotonation of dithiolium cation by amine (way A) is discussed. The arguments are presented supporting the view that carben is generated indirectly by decomposition of dithiolyllammonium cation formed from dithiolium salt reacting with amine (ways B and C in the Polish text).

Department of Organic Chemistry,  
Polytechnical University, Warszawa

