

## BADANIA UKŁADU 1,3-DITIOŁU. V. \* REAKCJE KARBENU 4,5-DWUFENYLO-1,3-DITIOŁOWEGO ZE ZWIĄZKAMI C—H KWASOWYMI

Krzysztof M. PAZDRO i Wanda POLACZKOWA

*Zakład Chemii Organicznej Instytutu Chemii i Technologii Organicznej  
Politechniki, Warszawa*

Opisano reakcje karbenu 4,5-dwufenylo-1,3-ditiolowego uzyskiwanego *in situ* z 2-amino- lub 2-alkoksypochoodnych 4,5-dwufenylo-1,3-ditiolu ze związkami zawierającymi aktywną grupę metylenową, oraz reakcje kationu 4,5-dwufenylo-1,3-ditiolowego z karboanionami.

Описаны реакции 4,5-дифенил-1,3-дитиолкарбена генерированного *in situ* из 2-амино-или 2-алкоксипроизводных 4,5-дифенил-1,3-дитиола с соединениями, содержащими активные метиленовые группы, а также реакции 4,5-дифенил-1,3-дитиолкатиона с карбанионами.

The reactions of 4,5-diphenyl-1,3-dithiolium carbene generated *in situ* from 2-amino- or 2-alkoxy-4,5-diphenyl-1,3-dithiol with the active methylene compounds and the reactions of 4,5-diphenyl-1,3-dithiolium cation with carbanions are described.

Wykazaliśmy poprzednio<sup>1,2)</sup>, że 2-amino- (1) i 2-alkoksy- (2) pochodne 1,3-ditiolu stanowią potencjalne źródło stabilizowanego rezonansem, nukleofilowego karbenu 4,5-dwufenylo-1,3-ditiolowego (3), który powstaje podczas zakwaszania roztworów związków typu 1 lub 2 w obojętnych rozpuszczalnikach organicznych. Wyzyskujemy te reakcje do zbadania charakteru chemicznego i reaktywności karbenu 3. Fragmentem tych badań są reakcje wytwarzanego *in situ* karbenu 3 z tzw. związkami C—H kwasowymi (oznaczonymi dalej symbolem R—CHXY). Produktami tych reakcji są związki, w których wodór czynnej grupy metylenowej podstawiony jest grupą 4,5-dwufenylo-1,3-ditiolilową.

Jako prekursorów karbenu używaliśmy 2-piperydino- (1a) i 2-metoksy-4,5-dwufenylo-1,3-ditiolu (2a), związków stosunkowo najłatwiej dostępnych w stanie czystym<sup>1,2)</sup>. Stosowaliśmy benzen jako rozpuszczalnik podstawowy, aczkolwiek sprawdziliśmy, że taki sam wynik (przynajmniej jakościowo) można uzyskać w chlorku etylenu. Inne rozpuszczalniki stosowaliśmy tylko w specjalnie uzasadnionych przypadkach.

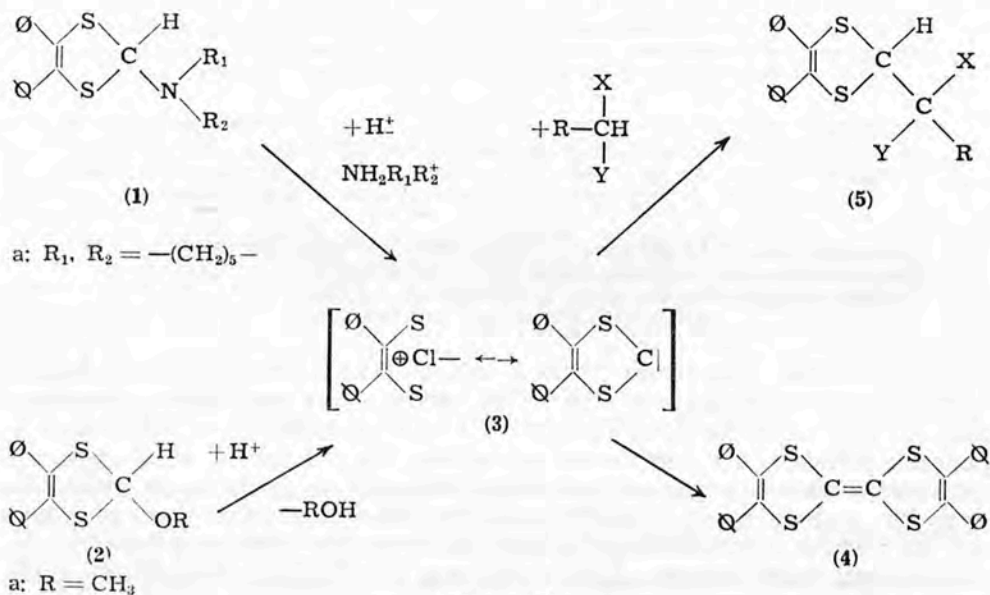
Reakcje prowadziliśmy w temp. 70—80°C, w której karbenowy rozpad związków 1 i 2 zachodzi w ciągu kilku minut; w temp. pokojowej szybkość generowania karbenu jest tak mała, że nie może być wyzyskana do celów preparatywnych. Roztwory związków 1 i 2 zakwaszaliśmy kwasem trój-

\* Cz. IV: *Roczniki Chem.*, 45, 1249 (1971).

chlorooctowym, jako dobrze rozpuszczalnym w stosowanych rozpuszczalnikach i dość mocnym, aby spowodować szybki rozpad karbenowy substratu. Reakcja rozpadu piperydynopochodnej **1a** wymaga stechiometrycznej, a metoksypochodnej **2a** jedynie katalitycznej ilości kwasu, jak to wykazaliśmy poprzednio<sup>1,2)</sup>.

Rozpad związków **1** i **2** zachodzący wyłącznie w obecności kwasów bez dodatku innych odczynników prowadzi ilościowo do bis-(4,5-dwufenylo-1,3-ditiolilidenu-2), tzw. dimeru (**4**). Wprowadzenie do środowiska reakcji aktywnego związku metylenowego zdolnego do reakcji z karbenem daje na ogół mieszaninę związku **5**, stanowiącego produkt reakcji karbenu z tym związkiem oraz dimeru **4** (schemat 1). Skład tej mieszaniny zależy, jak się wydaje, głównie od reaktywności karbenu względem związku C—H kwasowego i stosunku stechiometrycznego prekursora karbenu **1** bądź **2** do tego związku.

Stosowanie nadmiaru (często 20 molowego) tego odczynnika pozwala na wyeliminowanie konkurencyjnej reakcji tworzenia się dimeru **4**, co w efekcie prowadzi do otrzymania tylko produktu **5**. Minimalny nad-



Schemat 1

miar odczynnika  $\text{R}-\text{CHXY}$ , który należy zastosować, aby nie tworzył się dimer, bądź ilość powstającego dimeru w serii reakcji prowadzonych przy stałym nadmiarze takiego odczynnika uważamy za miarę reaktywności karbenu względem  $\text{R}-\text{CHXY}$ . Jeżeli bez względu na stosowany nadmiar  $\text{R}-\text{CHXY}$  powstaje ilościowo wyłącznie dimer **4**, to wskazywałoby, że karben nie reaguje z tym odczynnikiem. Jednak Nakai i Okawara<sup>3)</sup> stwierdzili, że N,N-dwumetyloaminometylotiokarben nie reaguje wprawdzie z maleinianem metylu, gdyż produktem reakcji był tylko odpowiedni dimer karbenu, lecz następuje izomeryzacja maleinianu do fumaranu, co świadczy niewątpliwie o pewnym oddziaływaniu karbenu na maleinian, jeśli izomeryzację powoduje rzeczywiście karben, a nie np. dimer karbenu. Z tego względu stosujemy dalej umowne wy-

rażenie, że karben „nie reaguje” z R—CHXY, jeżeli jedynym produktem reakcji jest dimer 4.

Wszystkie doświadczenia poprzedziliśmy sprawdzeniem, czy prekursorzy karbenu 1a, 2a lub dimer 4 nie reaguje bezpośrednio z substratem R—CHXY, co podważałoby sens naszych eksperymentów.

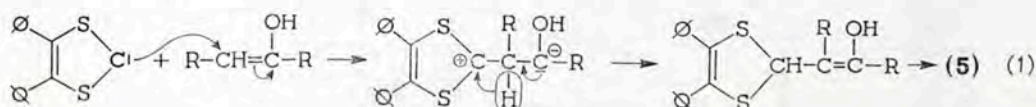
Wyniki doświadczeń ilustruje tablica 1, w której aktywne związki metylenowe uszeregowane są wg malejącej reaktywności w stosunku do karbenu. Oprócz tego stwierdziliśmy, że karben „nie reaguje” z nitrometanem, malonianem etylu, acetonitrylem, acetonem, dwumetylosulfonem i trójfenylometanem. W reakcjach z tymi odczynnikami powstał niemal ilościowo dimer jako jedyny produkt.

Z uwagi na tautomerię ketoenolową większości reagujących z karbenem obiektów, zaobserwowaliśmy pewną prawidłowość tym większej reaktywności karbenu względem aktywnego związku metylenowego, im więcej zawierał on enolu. Nasuwało się więc przypuszczenie, że karben reaguje z enolem. Probując rozstrzygnąć ten problem wykonaliśmy serię reakcji z acetylooctanem etylu w różnych rozpuszczalnikach, w których zawartość enolu różniła się dość znacznie. Doświadczenie 4, 5 i 6 (tabl. 1) wykazały, że zawartość enolu w zasadzie nie wpływa na ilość tworzącego się dimeru. Nie można jednak wykluczyć na tej podstawie reakcji karbenu z enolem, ponieważ szybkość przesuwania się równowagi  $\text{keton} \rightleftharpoons \text{enol}$  może być w warunkach reakcji porównywalna z szybkością generowania karbenu. Doświadczenia 1 i 2 z acetyloacetonem, który zawierał w warunkach reakcji 100% enolu wydają się potwierdzać możliwość reakcji karbenu z enolem.

Nie ma też podstaw do wykluczania reakcji karbenu z ketonem, ponieważ karben reaguje z malononitrylem (doświadczenia 10 i 11) tworząc dwa produkty podstawienia: jednego lub obu wodorów grupy  $\text{CH}_2$ . Hartzler<sup>6)</sup> stwierdził, że karben 4,5-dwu-(trójfluorometylo)-1,3-ditioliowy nie reaguje z malononitrylem. Innych rozbieżności z wynikami jego pracy nie stwierdziliśmy.

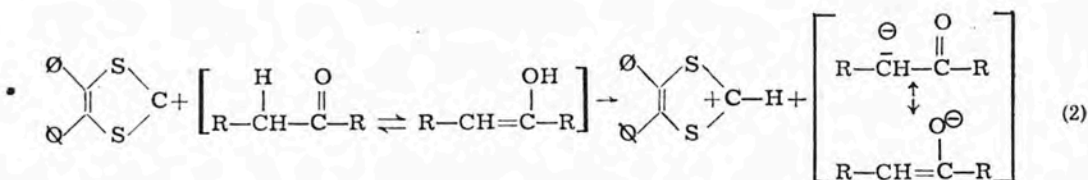
Proponowany przez Hartzlera mechanizm reakcji karbenu ze związkami C—H kwasowymi zakłada atak karbenu na tlen karbonylowy i przegrupowanie utworzonego eteru enolu. Ze względu na nukleofilowy charakter karbenów 1,3-ditioliowych i brak wyraźnych przyczyn przegrupowania się hipotetycznego eteru enolu, mechanizm ten wydaje się mało prawdopodobny.

Rozważaliśmy możliwość ataku karbenu na węgiel  $\alpha$  enolu i przeniesienie anionu wodorokowego od tego węgla do  $\text{C}_2$  ditiolu (analogicznie do mechanizmu reakcji karbenu z aldehydem benzoesowym):

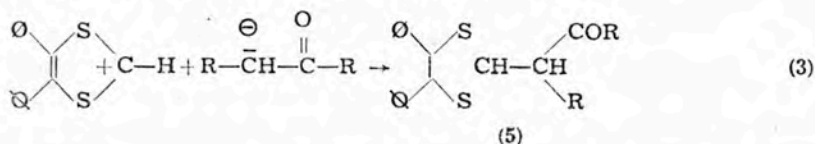


Taką możliwość wykluczyła specjalnie przeprowadzona w tym celu reakcja karbenu z  $\alpha$ -metyloacetylooctanem etylu (doświadczenie 7) pozbawionym wodoru, który mógłby się przegrupować w postaci anionu wodorokowego.

Zaobserwowane fakty można wyjaśnić zakładając prosty mechanizm ataku karbenu na wodór bez względu na to, czy jest on związany z tlenem czy też z węglem:

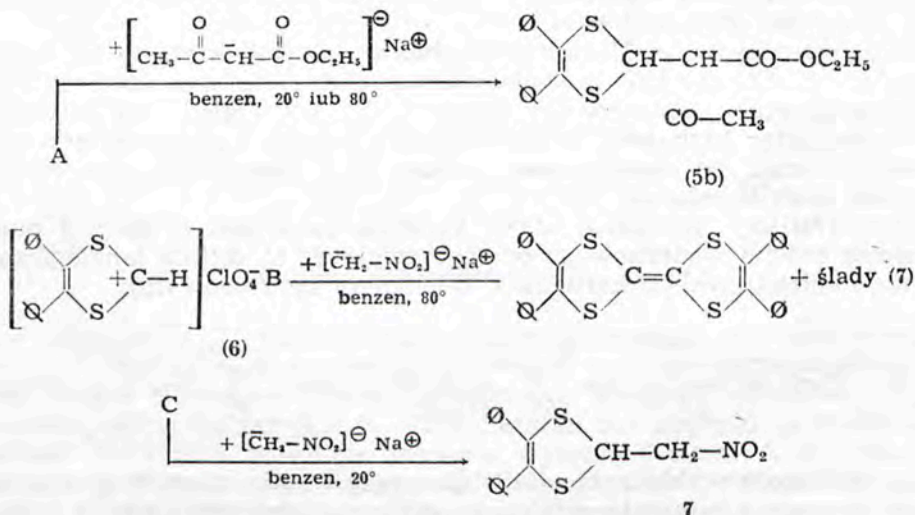


Wytworzony po oderwaniu protonu mezomeryczny anion ulega C-podstawieniu powstającym równocześnie kationem ditioliowym:



Fragment proponowanego przez nas mechanizmu przedstawiony równaniem (3) potwierdza reakcja nadchloranu 4,5-dwufenylo-1,3-ditioliowego<sup>7)</sup> (6) z solą sodową acetyloctanu etylu (droga A w schemacie 2), prowadząca do produktu C-podstawienia 5b.

Analogiczne doświadczenie z solą sodową nitrometanu w temp. 80° doprowadziło do otrzymania dimeru 4 i śladów stwierdzonych chromatograficznie (4,5-dwufenylo-1,3-ditioli-2)-nitrometanu (7) (droga B w schemacie 2). C-Ditiolilinitrometan (7) powstaje natomiast jako jedyny produkt tej reakcji, jeśli prowadzi się ją w temp. 20° (droga C). Te dwa ostatnie doświadczenia świadczą, że anion nitrometylowy atakuje bądź wodór przy C<sub>2</sub> kationu ditioliowego (analogicznie jak jony alkoksylowe, co dyskutowaliśmy poprzednio<sup>2)</sup>), bądź węgiel C<sub>2</sub> w zależności od temperatury mieszaniny reakcyjnej.



Schemat 2

Możliwe, że kwasowość odczynnika jest czynnikiem decydującym o jego reaktywności z karbenem i o tym w jakim stopniu reakcja ta dominuje nad dimeryzacją karbenu. Brak danych o kwasowości ketonu

Tablica 1 — Table 1

Reakcje karbenu generowanego in situ z 2-piperydino-4,5-dwufenylo-1,3-ditiolu (1a)  
 The reactions of carbene generated in situ from 2-piperidino-4,5-diphenyl-1,3-dithiol (1a)

Reagent Reactant	$\begin{array}{c} \text{X} \\   \\ \text{R}-\text{CH} \\   \\ \text{Y} \end{array}$	Rozpuszczalnik Solvent	Temp. °C	Nr doświadczenia Number of experiment	S	Produkt Product	Wyd. Yield %	% dimeru 4 % of dimer 4	Zawartość enolu w R-CHXY, % The enol content in R-CHXY, %
CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>3</sub>		benzen	80	1	1:5		95	0	100**
				2	1:1	„ „ „ „	*	10	
CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		benzen	80	3	1:5		97	0	15**
				4	1:1	„ „ „ „	*	29	15**
				5	1:1	„ „ „ „	*	32	24**
				6	1:1	„ „ „ „	*	27	42
CH <sub>3</sub> -CO-CH(CH <sub>3</sub> )-CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		heptan	98	7	1:5		65	14	22,5***
		ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl + benzen	ok. 83	8	1:20		58	0	
				9	1:5		37	15	
				5d		21			
				5e		57			
		benzen	80	10	1:20		28	0	8,8 · 10 <sup>-2</sup> ****
				11	1:5	„ „ „	*	31	

S — stosunek molowy 1a do reagentu z aktywną grupą metylenową (R-CHXY).

S — molar ratio of 1a to active methylene reactant (R-CHXY)

\* Nie wyodrębniono ilościowo, lecz stwierdzono identyczność i czystość chromatograficznie — Not isolated quantitatively but its identity and purity verified by TLC.

\*\* Dane z integracji widma NMR mierzonego w temperaturze, rozpuszczalniku i stężeniu (0,14 m) zgodnym z warunkami doświadczenia — Data from integration of the NMR spectrum measured under identical conditions (temperature, solvent and concentration 0,14 M) as those of experiment.

\*\*\* W temp. 20<sup>o</sup> — At 20°C<sup>o</sup>.

\*\*\*\* W MeOH w temp. 20<sup>o</sup> — In MeOH at 20°C<sup>o</sup>.

i enolu w odpowiedniej temperaturze i rozpuszczalniku nie pozwala obecnie na korelację otrzymanych wyników z kwasowością aktywnych związków metylenowych.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Widma NMR mierzono na aparacie JNM-C-60 (Jeol). Wartości przesunięć chemicznych podano względem TMS = 0 jako wzorca wewnętrznego.

Widma IR mierzono spektrofotometrem UR-10 (Zeiss, Jena). Ciężary cząsteczkowe mierzono na aparacie „Vapor-pressure osmometer” Mod. 302-b firmy Hewlett-Packard, USA. Błąd pomiaru  $\pm 5\%$ .

Do oczyszczania i rozdzielania substancji stosowano techniki chromatograficzne omówione poprzednio<sup>1)</sup>.

Analizy elementarne wykonano w skali półmikro lub mikro. Temp. topnienia podano bez poprawek.

### I. Reakcje karbenu 4,5-dwufenylo-1,3-ditioliowego

#### Postępowanie ogólne

Do 0,14 m roztworu (w rozpuszczalniku podanym w tablicy 1) zawierającego 1 lub 2 mmole 2-piperidyno-4,5-dwufenylo-1,3-ditiolu (**1a**), dodawano związek C—H kwasowy w ilości podanej w tablicy 1, ogrzewano do odpowiedniej temperatury (tablica 1) i szybko wkrapłano benzenowy roztwór 1,1 mmola  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  (na 1 mmol **1a**). Po 10 min utrzymywania odpowiedniej temperatury, ochładzano i sączono przez małą kolumnę z żelem krzemionkowym (w celu uwolnienia mieszaniny od soli piperidyniowej, ewentualnego nadmiaru kwasu i śladów produktów barwnych) eluując benzenem aż do zaniku substancji organicznych w eluacie. Pozostałość po oddestylowaniu rozpuszczalników zawierała produkt typu **5**, użyty nadmiar substratu i ewentualnie dimer **4**, a w doświadczeniach 7, 10 i 11 (tablica 1) jeszcze inne nie zidentyfikowane produkty uboczne. Jeżeli pozostałość zawierała dimer **4**, to dodawano 20  $\text{cm}^3$  metanolu, ogrzewano 5 min pod chłodnicą zwrotną, ochładzano i odsączano dimer **4** (wyd. patrz tablica 1). Z przesączu oddestylowywano metanol, a z pozostałością postępowano jak podano niżej. Jeżeli mieszanina nie zawierała dimeru to bezpośrednio postępowano jak podano niżej.

A. 3-(4,5-Dwufenylo-1,3-ditiolilo)-acetyloaceton (**5a**). Nadmiar acetyloacetonu oddestylowano pod zmn. ciśn. Pozostałość stanowiącą wyłącznie **5a** (95%) (chromatografia cienkowarstwowa (TLC) nie wykazała zanieczyszczeń) krystalizowano z abs. etanolu otrzymując bezb. kryształy (70%) o t.t. 134–135°.

B.  $\alpha$ -(4,5-Dwufenylo-1,3-ditiolilo)-acetylooctan etylu (**5b**). Nadmiar acetylooctanu etylu oddestylowano pod ciśn. 1 mm Hg. Pozostałość stanowiącą wyłącznie **5b** (97%) (TLC nie wykazała zanieczyszczeń) krystalizowano z abs. etanolu otrzymując bezb. kryształy (75%) o t.t. 130–131°.

C.  $\alpha$ -Metylo- $\alpha$ -(4,5-dwufenylo-1,3-ditiolilo)-acetylooctan etylu (**5c**). Nadmiar  $\alpha$ -metyloacetylooctanu etylu oddestylowano pod ciśn. 1 mm Hg, a pozostałość oczyszczono metodą preparatywnej chromatografii cienkowarstwowej na żelu krzemionkowym<sup>1)</sup> nanosząc po 90 mg na jedną płytę. Chromatogramy rozwijano mieszaniną benzen—octan etylu 95:5. Usuniętą warstwę żelu krzemionkowego ( $R_f = 0,2\text{—}0,3$ ) wsypano do kolumny i eluowano benzenem. Pozostałość po oddestylowaniu benzenu (65%) krystalizowano z etanolu (45%) (w temp.  $-20^\circ$ ) otrzymując bezb. kryształy o t.t. 97–98°.

D. Dwucyjano-(4,5-dwufenylo-1,3-ditiolilo)-metan (**5d**) i dwucyjano-dwu-(4,5-dwufenylo-1,3-ditiolilo)-metan (**5e**). Nadmiar malonitrylu pozostał na kolumnie z żelem krzemionkowym. Mieszaninę **5d** i **5e** rechromatografowano na kolumnie z  $\text{SiO}_2$  eluując benzenem. Początkowe frakcje zawierały **5e**, a dalsze **5d**. Uzyskano w postaci olejów: 58% **5d** i 37% **5e** (TLC nie wykazała zanieczyszczeń). Oba produkty krystalizowano z mieszaniny czterochlorek węgla—eter naftowy 40–50° (w temp.  $-5^\circ$ ), otrzymując bezb. kryształy: **5d** o t.t. 124° (45%) i **5e** o t.t. 201° (22%). W doświadczeniach 9 skład mieszaniny określono z widma NMR, ponieważ **5d** i **5e** są nie rozpuszczalne w metanolu.

E.  $\alpha$ -(4,5-Dwufenylo-1,3-ditiolilo)-cyklopentanon (5f). Nadmiar cyklopentanonu oddestylowano pod zm. ciśn. Pozostałość oczyszczano metodą preparatywnej chromatografii cienkowarstwowej na żelu krzemionkowym<sup>1)</sup>, nanosząc po 120 mg na jedną płytę. Chromatogramy rozwijano benzenem. Usuniętą warstwę żelu krzemionkowego ( $R_f = 0,45-0,55$ ) wysypano do kolumny i eluowano benzenem. Pozostałość po oddestylowaniu benzenu (28<sup>o</sup>/o) krystalizowano z etanolu otrzymując żółte kryształy o t.t. 107—108° (19<sup>o</sup>/o).

Analogiczną serię doświadczeń wykonano wychodząc z 2-metoksy-4,5-dwufenylo-1,3-ditiolu (2a), stosując 0,1 mmola  $CCl_3COOH$  na 1 mmol 2a. TLC wykazała identyczność produktów.

## II. Reakcja nadchloranu 4,5-dwufenylo-1,3-ditioliowego (6) z solą sodową acetylooctanu etylu i z solą sodową nitrometanu

A. Do zawiesiny 1 mmola soli sodowej acetylooctanu etylu w 5 cm<sup>3</sup> benzenu o temp. 20° dodano roztwór 1 mmola nadchloranu 6 w 5 cm<sup>3</sup> benzenu. Mieszanina natychmiast zhomogenizowała się. Sączono przez żel krzemionkowy eluując benzenem. Otrzymano 95<sup>o</sup>/o 5b. Po krystalizacji z etanolu t.t. i t.t. mieszaniny 130—131°;  $R_f$  identyczny z otrzymanym wyżej.

B. Do roztworu 1 mmola nadchloranu 6 i 1 mmola acetylooctanu etylu w benzenu o temp. 20° wrzucono kawałek sodu. Po 15 min postępując jak w p. A wyizolowano i zidentyfikowano 5b. Identyczny wynik otrzymano prowadząc reakcję we wrzącym benzynie.

C. Do roztworu 1 mmola nadchloranu 6 w 5 cm<sup>3</sup> chlorku etylenu dodano w temp. 20° 1 mmol soli sodowej nitrometanu. Mieszano 10 min i postępując jak w p. A wyizolowano 4,5-dwufenylo-1,3-ditiolilitrometan (7) (91<sup>o</sup>/o) w postaci szybko krzepnącego oleju. Krystalizowano z etanolu (68<sup>o</sup>/o), otrzymując jasnożółte kryształy o t.t. 140—141°.

D. Do roztworu 1 mmola nadchloranu 6 i 1 mmola nitrometanu w 5 cm<sup>3</sup> wrzącego benzenu wrzucono kawałek sodu. Po kilku min postępując jak wyżej wyizolowano dimer 4. TLC wykazała nieznaczne zanieczyszczenie substancją o  $R_f$  identycznym z 7. W analogicznym doświadczeniu w temp. 20° otrzymano tylko 7.

Dane identyfikacyjne otrzymanych związków zestawiono w tablicach 2 i 3.

Tablica 2—Table 2

Wyniki analiz elementarnych i oznaczeń ciężaru cząsteczkowego  
Results of elemental analysis and determination of molecular weight

Związek Compound	Analiza — Analysis, %								C. cząst. Molecular weight	
	Obliczono — Calcd.				Otrzymano — Found				Oblicz. Calcd.	Otrż. Found
	C	H	S	N	C	H	S	N		
5a $C_{27}H_{18}S_2O_2$	67,8	5,0	18,1		67,9	5,4	17,9		354	341
5b $C_{21}H_{21}O_3S_2$	65,6	5,1	16,7		65,3	5,4	16,2		384	370
5c $C_{22}H_{22}S_2O_3$	66,3	5,5	16,1		66,5	5,7	15,7			
5d $C_{18}H_{12}S_2N_2$	67,5	3,7		8,7	67,5	3,9		8,9	320	315
5e $C_{33}H_{22}S_4N_2$	69,0	3,8		4,9	69,1	3,9		5,2	574	553
5f $C_{20}H_{18}S_2O$	71,0	5,3	18,9		71,1	5,5	18,8		338	325
7 $C_{16}H_{13}S_2O_2N$	60,9	4,1	20,3	4,4	60,9	4,2	20,1	4,6		

Widma NMR wykonano w Pracowni Aparatury Unikalnej Wydziału Chemii Politechniki Warszawskiej.

Otrzymano 23.II.1971.

Tablica 3—Table 3

Wyniki pomiarów widma NMR i IR — Results of measurements of NMR and IR spectra

Związek Compound	Widmo — Spectrum NMR					Widmo Spectrum IR cm <sup>-1</sup>
	Rozpusz- czalnik Solvent	K	J	δ	protony protons	
5a	CCl <sub>4</sub>	s d d s	11,0	7,08 5,12 4,51 2,18	2 × C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH pierścień (ring) CH łańcuch (chain) 2 × CH <sub>3</sub>	1707 C = O 1732 C = O  w CCl <sub>4</sub> in
5b	CDCl <sub>3</sub>	s d d k t s	10,8  7,2	7,12 5,19 4,50 4,22 1,28 2,32	2 × C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH pierścień (ring) CH łańcuch (chain) CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CO—CH <sub>3</sub>	1724 C = O 1748 C = O  w — in CCl <sub>4</sub>
5c	CDCl <sub>3</sub>	s s k t s s	7,2	7,13 5,50 4,21 1,26 2,21 1,92	2 × C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CO—CH <sub>3</sub> C—CH <sub>3</sub>	1715 C = O 1740 C = O w — in CCl <sub>4</sub>
5d	CS <sub>2</sub>	s d d	5,3	7,12 4,77 3,98	2 × C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH pierścień (ring) CH(CN) <sub>2</sub>	
5e	CDCl <sub>3</sub>	s s		7,21 5,40	2 × C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 2 × CH	
5f	CS <sub>2</sub>	s d m	3,0	7,13 5,12 2,26	2 × C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH protony pierśc. alifatycznego (protons of ali- phatic ring)	1745 C = O w — in CCl <sub>4</sub>
7	CS <sub>2</sub>	s m (AB <sub>2</sub> )	8,0	7,10 5,06 4,59	2 × C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH CH <sub>2</sub>	1376 NO <sub>2</sub> 1552 w — in KBr

K — krotność sygnału: s — singlet, d — dublet, t — tryplet, k — kwartet, m — multiplet;

J — stała sprzężenia w Hz

K — signal multiple: s — singlet, d — doublet, t — triplet, k — quartet, m — multiplet;

J — conjugation constant in Hz



## LITERATURA CYTOWANA

1. Pazdro K. M., Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, **45**, 811 (1971).
2. Pazdro K. M., Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, **45**, 1249 (1971).
3. Nakai T., Okawara M., *Chem. Comm.*, **1970**, 907.
4. Bańkowska Z., Zadrozna J., *Roczniki Chem.*, **42**, 1591 (1968).
5. Gero A., *J. Org. Chem.*, **19**, 1960 (1954).
6. Hartzler H. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1412 (1970); *ibid.*, **92**, 1413 (1970).
7. Pazdro K. M., *Roczniki Chem.*, **43**, 1089 (1969).

## STUDIES ON THE 1,3-DITHIOL SYSTEM. PART V. THE REACTIONS OF 4,5-DIPHENYL-1,3-DITHIOLIUM CARBENE WITH C—H ACID COMPOUNDS

by K. M. PAZDRO and W. POLACZKOWA

*Institute of Organic Chemistry and Technology, Polytechnical University, Warszawa*

The reactions of carbene (3) generated by carbenoid cleavage of 2-amino- or 2-alkoxy-1,3-dithiols in acidic medium<sup>1,2)</sup> with C—H acids were performed (Table 1). As precursors of carbene 3 2-piperidino-4,5-diphenyl-1,3-dithiol (1a) and 2-methoxy-4,5-diphenyl-1,3-dithiol (2a) were used, which acidified with trichloroacetic acid in inert organic solvent decomposed at 70–80°C within several minutes, giving quantitatively dimer (4) in absence of another reagents. In the presence of C—H acid a competitive reaction took place involving the substitution of the acidic hydrogen with the 1,3-dithioly group giving (5) (Diagram 1). Due to the competition of these two reactions a mixture of both products 4 and 5 was mainly formed. The carbenoid cleavage of 2-piperidino derivative of 1,3-dithiol required an equimolar amount of strong acid, whereas that of 2-methoxy derivative only a catalytic one, as was previously stated<sup>1,2)</sup>. The carbene reactivity was established experimentally on the ground of the minimum excess of C—H acidic reagent required to prevent the dimer 4 formation, or of the amount of dimer formed in a series of reactions occurring with a constant excess of reagent. Reactivity defined in that way falls in the following sequence: acetylacetone > acetoacetic ester >  $\alpha$ -methylacetoacetic ester > malononitrile > cyclopentanone. Nitromethane, diethyl malonate, acetonitrile, acetone, dimethylsulphoxide, and triphenylmethane did not react with the dithiolium carbene.

The reactions of acetoacetic ester (exp. 4, 5, 6, Table 1) carried out in various solvents containing different amounts of enol showed no correlation between the reactivity of carbene and the enol content, as evidenced additionally by the reaction of malononitrile reacting with carbene 3 giving two C-substituted products (Table 1). On the contrary, 4,5-trifluoromethyl-1,3-dithiolium carbene, studied by Hartzler<sup>6)</sup>, did not react with malononitrile. This fact entitled Hartzler to interpret the mechanism of the reaction as an attack of carbene on the carbonyl oxygen atom of C—H acid and the subsequent rearrangement of the formed enol ether. In view of our experiments (exp. 8, 9) this mechanism seems to be improbable, as well as a mechanism assuming the attack on the  $\alpha$  carbon atom of the enol and the migration of  $\alpha$  hydrogen as hydride anion to C<sub>2</sub> of dithiol (eq. (1)) analogous to that generally accepted for the reaction of carbene with benzaldehyde.

The latter mechanism was now disqualified on the ground of experiment 7:  $\alpha$ -methylacetoacetic ester did react with carbene in spite of lack of the hydrogen atom which should migrate as a hydride anion.

Thus the initial attack of carbene on the acidic hydrogen atom of the reagent (independently enol or ketone (eq. (2)) seems to be the most probable. The mesomeric anion of C—H acid and dithioly cation thus formed react giving the C-substituted compound (eq. (3)). The model reaction between sodioacetoacetate and 1,3-dithiolium perchlorate (6)<sup>7)</sup> (path A in Diagram 2) leading to a C-substituted product 5b confirmed partly the latter mechanism. Nitromethane did not react with carbene 3 generated in situ but sodium salt of nitromethane reacted with dithiolium perchlorate 6 at 80°C giving dimer 4 and at 20°C solely C-dithiolylnitromethane (7) (Diagram 2). Evidently, the direction of the nitromethyl anion attack on the C or H-atom depends on the temperature of the reaction.