

BADANIA UKŁADU 1,3-DITIOLU. III *. 2-AMINO POCHODNE 1,3-DITIOLU

Krzysztof M. PAZDRO i Wanda POLACZKOWA

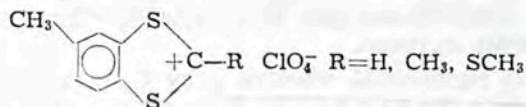
Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Warszawa

Opisano reakcje nadchloranu 4,5-dwufenyl-1,3-ditioliowego z aminami.
Przedyskutowano mechanizm badanych reakcji.

Описывается реакция 4,5-дифенил-1,3-дитиолиового перхлората
с аминами. Дискутируется механизм исследованных реакций.

The reactions of 4,5-diphenyl-1,3-dithiolium perchlorate with amines
are described. The mechanism of investigated reactions is discussed.

Sole benzo-1,3-ditioliowe wykryli Hurtlej i Smiles¹⁾ już w r. 1926 dzięki reakcji *o*-ditiolobenzenu z aldehydem benzoesowym i jego *p*-hydrokso- i metoksypochodnymi oraz utlenieniu otrzymanych tioacetalu kwasem azotowym do barwnych soli. Tego typu barwniki, których budowę autorzy sformułowali jako soli sulfoniowych otrzymali w r. 1959 ponownie, inną metodą Soder i Wizinger²⁾, którzy rozpoznali przyczynę ich barwy w rezonansowej stabilizacji ich kationu. Ci sami autorzy wychodząc z handlowego toluenoditiolu otrzymali trzy nadchlorany 1,3-ditioliowe:

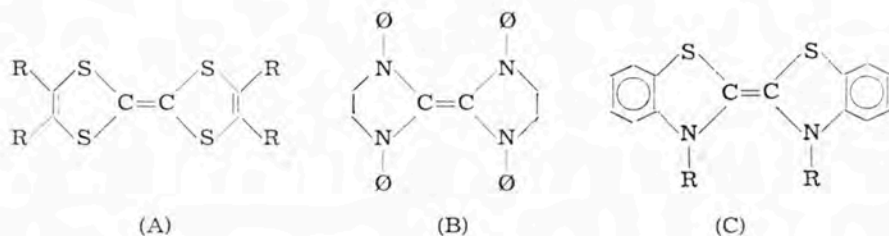


a z nich barwniki wymienione poprzednio oraz mono- i trójmetynocyjaninowe.

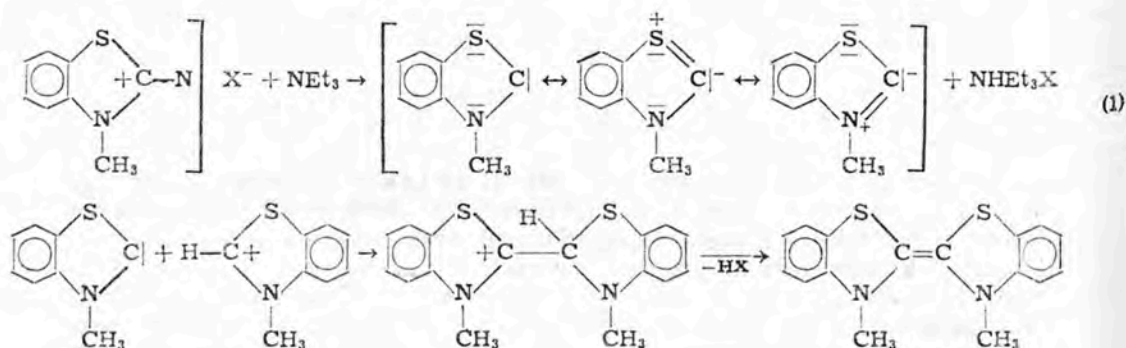
Zainicjowane badania soli 1,3-ditioliowych kontynuowali i dalej rozwijali inni autorzy, głównie z punktu widzenia syntezy barwników³⁾ oraz doskonalenia metod otrzymywania soli niepodstawionych lub z różnymi podstawnikami w położeniu 2 oraz 4 i 5 układu 1,3-ditiolu⁴⁾.

Działanie amin alifatycznych na sole 1,3-ditioliowe zbadano wyczerpująco na przykładach najbardziej reaktywnych soli 2-merkaptometylo-1,3-ditioliowych⁵⁾. Pewne reakcje niepodstawionych przy C₂ soli 1,3-ditioliowych opisali w r. 1969 Takamizawa i Hirai⁶⁾. Są one najbardziej interesujące, ponieważ niektóre z nich prowadzą do układu bis-(1,3-ditiolilidenu-2)⁷⁾ (A), analogu znanych i intensywnie badanych pochodnych heterocyklicznych etylenu, zwanych zazwyczaj „dimerami” karbenów nukleofilowych⁸⁾.

* Cz. II: Pazdro K. M., Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, 44, 1823 (1970).



Jedną z metod otrzymywania takich dimerów, np. (C), polega na działaniu aminą III-rzędową (najczęściej trójetyloaminą) na sole benzotiazoliowej w bezwodnym środowisku aprotowym. Reakcję tę interpretowano^{sb,c)} jako oderwanie protonu od C₂ z wytworzeniem stabilizowanego rezonansu karbenu i jego nukleofilowy atak na kation benzotiazoliowej:



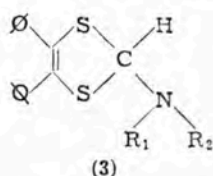
Warunkiem umożliwiającym taką reakcję jest szczególna ruchliwość wodoru przy C₂ soli benzotiazoliowej wykazana przez Breslowa⁹⁾ i stabilizacja rezonansowa karbenu.

Taką szczególną ruchliwość wodoru przy C₂ w solach 4-R(Ar)-1,3-ditioliowych stwierdzili Prinzbach, Berger i Luttringhaus^{7a)} w r. 1965 wymieniając go na deuter w 60^{0/0}-owym CF₃COOD/D₂O w temp. 34°. Autorzy ci przekształcili sole 1,3-ditioliowe działaniem etyldwuizopropioloaminy w odpowiednie dimery (A).

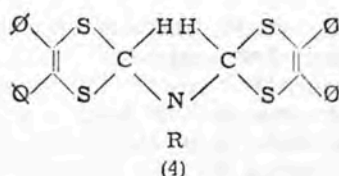
W celu uzyskania przesłanek do wyjaśnienia mechanizmu powstawania dimeru z soli ditioliowej, zajęliśmy się systematycznym badaniem reakcji amin z solami 1,3-ditioliowymi. Obiektem naszych badań był nadchloran 4,5-dwufenylo-1,3-ditioliowy (**1**)^{7b)}.

Potwierdziliśmy dawniejsze obserwacje⁷⁾, że trzeciorzędowe aminy alifatyczne (trójetyloamina, N,N-dwumetylobenzyloamina) reagują z nadchloranem **1** w rozpuszczalnikach aprotowych tworząc ilościowo bis-(4,5-dwufenylo-1,3-ditioliliden-2), tzw. dimer (**2**). Natomiast drugorzędowe aminy alifatyczne (piperydyna, dwubenzyloamina) w reakcji z solą **1** tworzą N-(1,3-ditiolilo-2)-dwualkiloaminy: (**3a**) opisaną przez Takamizawa i Hirai⁶⁾ oraz (**3b**).

Pierwszorzędowe aminy alifatyczne (etyloamina, benzyloamina) reagują z dwoma molami nadchloranu **1** tworząc N,N-dwu-(1,3-ditiolilo-2)-alkiloaminy (**4a**) i (**4b**).



- a — $R_1, R_2 = -(CH_2)_5-$
 b — $R_1 = R_2 = -CH_2-O-$
 c — $R_1 = H, R_2 = C_2H_5$

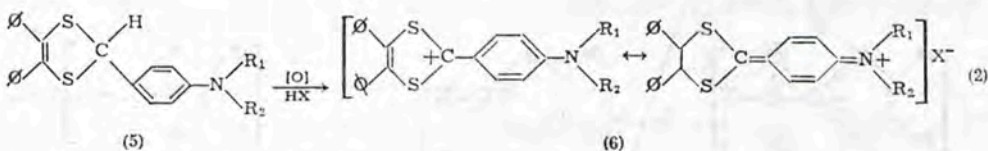


- a — $R = C_2H_5,$
 b — $R = -CH_2-O-$
 c — $R = H$

Stosując duży nadmiar etyloaminy wyodrębniliśmy produkt pośredni reakcji, mono-ditioliloetyloaminę (**3c**), przechodzącą ilościowo w reakcji z nadchloranem **1** w dwu-(ditiolilo)-etyloaminę (**4a**).

25⁰/₀-owy roztwór wodny amoniaku reaguje z nadchloranem **1** tworząc dwu-(ditiolilo)aminę (**4c**) natomiast amoniak w bezwodnym rozpuszczalniku organicznym, lub w stanie ciekłym tworzy dimer **2**. Leaver, McKinnon i Robertson¹⁰⁾ w reakcji nadchloranu 2,4,5-trójfenylo-1,3-ditioliowego z amoniakiem w środowisku bezwodnym otrzymali 2-amino-2,4,5-trójfenylo-1,3-ditiol, co jest zrozumiałe, bo zablokowanie C₂ grupą fenylową uniemożliwia powstanie dimeru.

Zupełnie inaczej od alifatycznych zachowują się aminy aromatyczne jak N-metylo- i N,N-dwumetyloanilina, które reagują z nadchloranem **1** (zgodnie z obserwacjami^{3,4)}, dokonany mi na innych od naszego obiektach) z wytworzeniem bezbarwnych leukozwiązków (**5**) w wyniku podstąpienia grupy ditiolilowej w pozycji *para*. Związki **5** utleniają się nadzwyczaj łatwo w obecności kwasu do barwnych soli (**6**) o kationie stabilizowanym przez rezonans:



a — $R_1 = R_2 = CH_3$; b — $R_1 = H, R_2 = CH_3$; c — $R_1 = H, R_2 = 4,5$ -dwufenylo-1,3-ditiolil-2:

W reakcji z N-metyloaniliną wyodrębniliśmy leukozwiązek **5a** w reakcji z N,N-dwumetyloaniliną tylko barwnik **6a**, jednak chromatograficznie stwierdziliśmy, że i w tym przypadku powstaje początkowo bezbarwna substancja, różowiejąca momentalnie w obecności powietrza. Anilina reaguje z dwoma molami soli **1** tworząc leukozwiązek **5c**, zawierający grupę ditiolilową w pierścieniu i przy azocie.

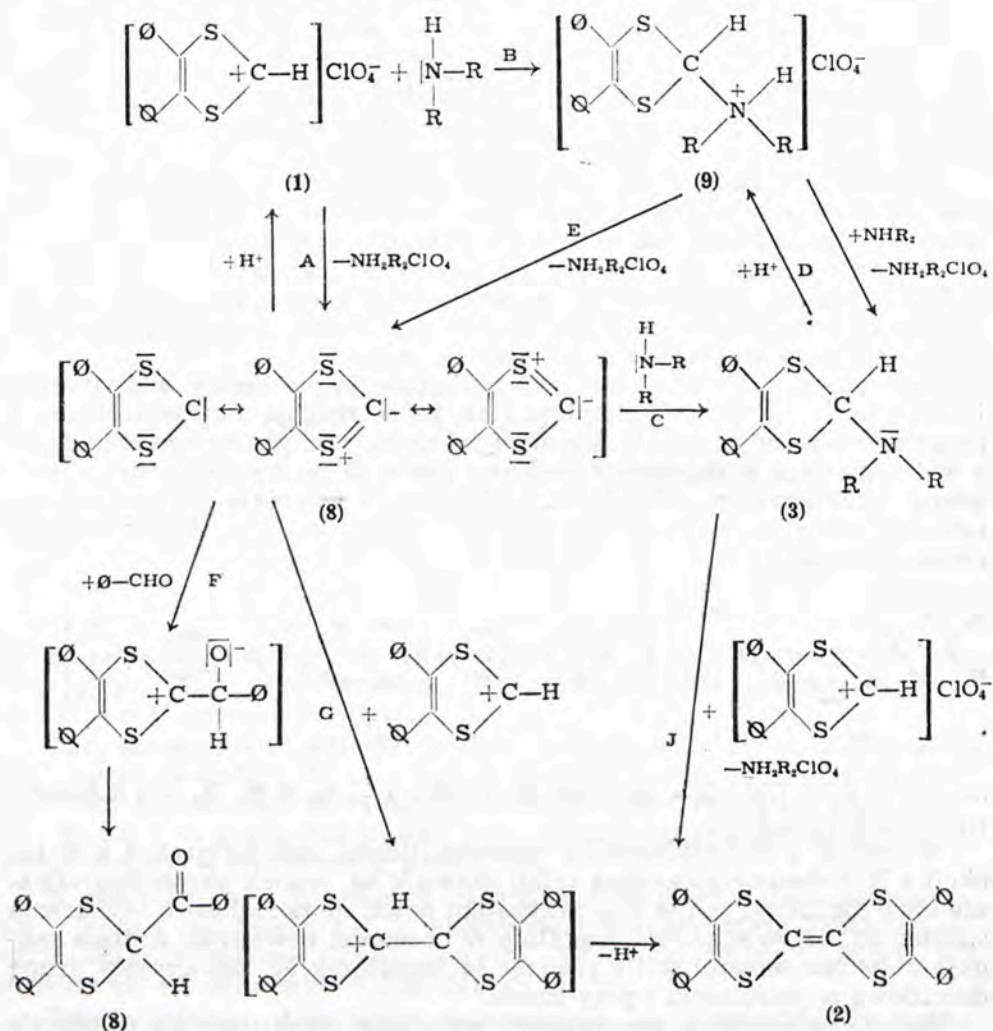
Budowę wszystkich otrzymanych związków ustaliliśmy na podstawie widm, głównie NMR a także IR.

Z ditioliloamin typu **3** i **4** nie zdołaliśmy otrzymać soli czwartorzędowych. Pod działaniem mocnego kwasu w nadmiarze odtwarzają one sól ditioliową (**1**), a w obecności kwasu octowego lub stoechiometrycznych ilości mocnych kwasów jak również z jodkiem metylu tworzą dimer **2**. Nie ulegają natomiast przemianie na dimer we wrzącym acetonie, toluenie, ksylenie, w przeciwieństwie do analogów szeregu benzotiazolu^{8b)}.

Reakcja soli ditioliowej z drugorzędową aminą alifatyczną może przebiegać wg jednego z co najmniej trzech mechanizmów:

1. Amina atakuje proton przy węglu C-2 soli (droga A na schemacie) z wytworzeniem karbenu 8 (analogicznie do poglądów przyjętych w układzie benzotiazolu^{8b,c}); równ: (1)), który reaguje z drugą cząsteczką aminy (droga C) z wytworzeniem 2-aminopochodnej (3) (mechanizm AC).

2. Amina atakuje węgiel C-2 soli (droga B) z wytworzeniem jonu ditioliloamoniowego (9), który ulega odprotonowaniu pod działaniem drugiej cząsteczki aminy (droga D) tworząc 3 (mechanizm BD).



3. Wytworzony drogą B jon 9 rozpada się na karben 8 (droga E), który reaguje z aminą (droga C) tworząc 3 (mechanizm BEC).

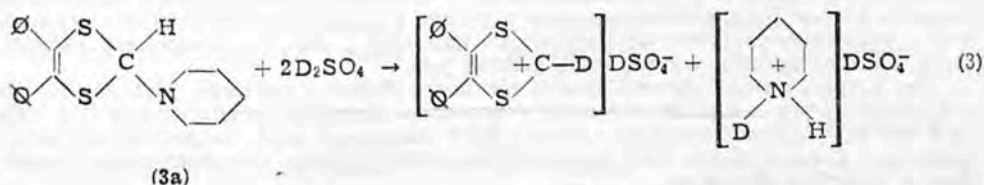
Analogicznie mogłyby przebiegać reakcje soli 1 z aminą pierwszorzędową.

Na problem tworzenia się karbenu rzuciła światło seria reakcji z aldehydem benzoesowym. W reakcji soli 1 z trójetyloaminą w obecności dużego nadmiaru aldehydu tworzy się 2-benzoilo-4,5-dwufenylo-1,3-ditiol (7), który zawiera wiązanie C₂ ditiolu z węglem grupy karbonylowej.

Wiązanie to mogło powstać tylko na skutek ataku nukleofilowego karbenu **8** (bez względu na to jak powstał) na węgiel aldehydowy (droga F) i przeniesienia anionu wodorkowego zgodnie z interpretacją dotyczącą innych układów^{8c)}. Sprawdziliśmy, że ani sól **1** ani dimer **2** nie reagują z aldehydem benzoesowym (w odróżnieniu od dimerów zawierających układ imidazolidyny^{8a)} i benzotiazolu^{8c)}).

Odtwarzanie soli ditioliowej przez aminy **3** w nadmiarze mocnych kwasów mogłoby przebiegać na zasadzie odwracalności reakcji D i B. Taki przebieg reakcji nie tłumaczyłby jednak tworzenia się dimeru **2** w reakcji amin **3** ze stechiometryczną ilością mocnych kwasów bądź w kwasie octowym, ponieważ powstawanie dimeru wymaga udziału karbenu. W celu wyjaśnienia przebiegu tych reakcji wykonaliśmy próby „detekcji” karbenu in situ aldehydem benzoesowym i uzyskaliśmy wynik pozytywny. Benzoilopochodna **7** powstaje w reakcjach amin **3** i **4** z kwasem octowym lub stechiometryczną ilością mocnych kwasów jeżeli w środowisku reakcji znajduje się aldehyd benzoesowy. Przyjmując, że pierwszym etapem reakcji aminy **3** z kwasem jest protonowanie azotu z wytworzeniem jonu **9** i uwzględniając wynik doświadczenia z aldehydem benzoesowym, należałoby przyjąć, że jon **9** rozpada się drogą E na karben, przy czym: 1° w nadmiarze kwasu karben ulega protonowaniu tworząc kation ditioliowy; 2° w obecności stechiometrycznych ilości kwasu powstający jon ditioliowy może reagować z następnym karbenem drogą G z wytworzeniem dimeru **2**.

Jeżeli rozpad amin **3** w nadmiarze mocnych kwasów przebiega rzeczywiście drogami D E A, to powstająca sól ditioliowa nie zawiera przy C₂ tego atomu wodoru, który znajdował się przy tym węglu w aminie **3**. Wniosek ten potwierdziliśmy doświadczalnie używając do reakcji D₂SO₄. Reakcja pochodnej 2-piperydynowej (**3a**) z nadmiarem kwasu deuterio-siarkowego prowadzi do powstania soli ditioliowej zawierającej deuter przy C₂:



co stwierdziliśmy na podstawie widma NMR. Widmo to zmierzono w roztworze CH₃CN kilka minut po dodaniu D₂SO₄, co pozwala na wyeliminowanie z rozważań wymiany H/D w powstającym jonie ditioliowym, ponieważ półokres wymiany H/D w solach 1,3-ditioliowych jest rzędu 34—166 min, jak to wykazał Prinzbach^{7a)} i co sprawdziliśmy doświadczalnie mierząc widmo NMR nadchloranu **1** w CH₃CN z dodatkiem D₂SO₄ w różnych odstępach czasu. Wymiana H/D na etapie (**9**) wydaje się nieprawdopodobna, ponieważ jon ten jest nietrwały; nie wykryliśmy go nawet w temp. -36° mierząc widmo NMR roztworu **3a** zakwaszonego nadmiarem CF₃COOH, które wykazało jedynie obecność równomolowej mieszaniny jonu ditioliowego i piperydynowego. Nietrwałość jonu **9** uniemożliwia wyodrębnienie soli czwartorzędowych amin **3**.

Aminy **3** i **4** reagują łatwo z solą ditioliową (droga J) tworząc ilościowo dimer **2**. 1 Mol pochodnej piperydynowej **3a** reaguje z jednym molem nadchloranu **1** tworząc 0,97 mola dimeru **2**, co dowodzi, że cząsteczka

dimeru składa się zarówno z ditioliłu pochodzącego z aminy **3a** jak i z soli **1**.

Powyższe doświadczenia i rozważania pozwoliły na zaproponowanie mechanizmu reakcji soli ditioliowej z aminami drugo- i pierwszorzędowymi, oraz mechanizm rozpadu pochodnych 2-aminowych 1,3-ditiolu w kwasach. Odrębnym zagadnieniem jest mechanizm reakcji aminy trzeciorzędowej z solą ditioliową, która przebiega poprzez karben, na co wskazuje reakcja z aldehydem benzoesowym. Wg poglądów przyjętych w literaturze^(b,c,11) karben powstaje na skutek bezpośredniego oderwania protonu od C₂ przez aminę (droga A w schemacie lub równ. (1)). Karben może się jednak tworzyć poprzez odpowiedni jon typu **9** (H=R) drogami B i E. Rozpad tego jonu na aminę drogą D jest oczywiście niemożliwy. Fakt ten utrudnia rozstrzygnięcie problemu w jaki sposób powstaje karben. W świetle wywodów i doświadczeń Olofsona¹¹⁾ bardziej uprzywilejowanym miejscem ataku aminy trzeciorzędowej ze względów sterycznych jest proton przy C₂ niż atom C₂. Może to przesądzać o odmiennym mechanizmie reakcji.

Bogata literatura „chemii karbenów nukleofilowych” rozpatruje dwa potencjalne ich źródła: dimery typu (B) lub (C) oraz odpowiednie sole oliowe. Pochodne 2-aminowe ditiolu również stanowią źródło karbenów, które może być przydatne do badania ich własności ze względu na możliwość prowadzenia reakcji w środowisku kwaśnym.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Widma NMR mierzono na aparacie JNM-C-60-HL (Jeol). Wartości przesunięć chemicznych podano względem TMS=O jako wzorca wewnętrznego. Widma IR mierzono spektrofotometrem UR-10 (Zeiss).

Do analitycznej chromatografii cienkowsarstwowej stosowano silikażel G wg Stabla firmy Merck (1 g SiO₂ na 2 cm³ H₂O) lub tlenek glinu G firmy Merck (1 g Al₂O₃ na 1,1 cm³ H₂O), grubość warstwy 0,25 mm. Płytki aktywowano 30 min w temp. 110° i pozostawiano przed użyciem na co najmniej 2 doby w warunkach pokojowych. Chromatogramy wywoływano parami jodu.

Do preparatywnej chromatografii cienkowsarstwowej używano płyt 20×20 cm pokrytych wodną zawiesiną silikażelu stosowanego do płytek analitycznych (1 g SiO₂ na 2 cm³ H₂O; grubość warstwy 1,5 mm). Płyty suszono 24 godz. na powietrzu i aktywowano 1 godz. w temp. 110° bezpośrednio przed użyciem. Chromatogramy rozwijano w układzie pionowym.

Do chromatografii kolumnowej stosowano silikażel 100–200 mesh firmy Schuchardt (München) lub tlenek glinu wg Brockmanna o akt. II–III firmy Merck. Stosunek wagowy substancji do adsorbenta wynosił 1:100 w kolumnach z Al₂O₃ lub 1:25 w kolumnach z SiO₂. Stosunek wewnętrznej średnicy kolumny do wysokości słupa adsorbenta 1:15.

Analizy elementarne wykonano w skali pómikro. T.t. podano bez poprawek.

1. Nadchloran 4,5-dwufenylo-1,3-ditioliowy (1)

Nadchloran (1) otrzymano metodą opisaną wcześniej^{7b)} i krystalizowano rozpuszczając 3 g surowego produktu w mieszaninie 120 cm³ CH₃COOH i 4,5 cm³ 60% -owego HClO₄ w temp. 50–60°. Gorący roztwór przelewano ostrożnie do 1,2 dm³ eteru. Ochłodzono do temp. 0° i odsączono 2,3 g prawie bezb. igieł. Nadchloran **1** rozpuszcza się w acetonitrylu, chlorku metylenu, chlorku etylenu i kwasie trójfluorooctowym, nie rozpuszcza się w innych podstawowych rozpuszczalnikach organicznych. Z alkoholami i wodą reaguje chemicznie.

Widmo NMR w CH₃CN: singlet $\delta = 11,15$ ppm (H-2), singlet $\delta = 7,52$ ppm (protony fenylowe), sygnał rozpuszczalnika $\delta = 2,0$.

2. 2,2-Bis-(4,5-dwufenylo-1,3-ditioliliden) (2)

Do roztworu lub zawiesiny 354 mg (1 mmol) nadchloranu **1** w rozpuszczalniku (chlorek metylenu lub etylenu, acetonitryl, benzen, heksan, czterochlorek węgla, chloroform) w temp. pokojowej lub w temp. wrzenia dodawano 1,1 mmola trójetyloaminy lub *N,N*-dwumetylobenzyloaminy. Mieszano lub wstrząsano 1–2 min, sączono przez małą kolumnę z SiO₂ eluując benzenem i oddestylowywano rozpuszczalniki pod zm. ciśn. Pozostałość ogrzewano 5 min pod chłodnicą zwrotną z 20 cm³ bezw. metanolu. Po ochłodzeniu sączono otrzymując 234–251 mg (92–99%) pomarańczowoczerwonych kryształów rozpuszczalnych w benzenie, słabo rozpuszczalnych w chlorowcopochodnych, zupełnie nie rozpuszczalnych w metanolu i wodzie. Chromatografia cienkowarstwowa nie wykazała zanieczyszczeń (*R*_f = 0,8; SiO₂, benzen). Widmo IR identyczne z otrzymanym wcześniej^(7b).

3. *N*-(4,5-Dwufenylo-1,3-ditiolilo)-piperydyna (3a)*N,N*-dwubenzyl-(4,5-dwufenylo-1,3-ditiolilo)-amina (3b)

Dwu-(4,5-dwufenylo-1,3-ditiolilo)-benzyloamina (4b)

N-metylo-*p*-(4,5-dwufenylo-1,3-ditiolilo)-anilina (5b)*N*-(4,5-dwufenylo-1,3-ditiolilo)-*p*-(4,5-dwufenylo-1,3-ditiolilo)-anilina (5c)

Do roztworu 2–4 mmoli aminy w 20 cm³ rozpuszczalnika dodawano 2 mmole nadchloranu **1**. Zawiesinę mieszano 2–3 min i odsączano wytrącony nadchloran aminy. Przesącz chromatografowano na SiO₂ eluując benzenem aż do zaniku sub-

Tablica 1—Table 1

Produkt Product	Amina Amine	M	Rozpuszczalnik Solvent	Temp. °C	WS %	Rozpuszczalnik do krystalizacji Solvent for crystallization	WK		T.t. M.p. °C	B
							mg	%		
3a	Piperydyna Piperidine	2,5	Benzen Benzene	20	95	Etanol Ethanol	564	83	120	ż
3b	(C ₆ H ₅ —CH ₂) ₂ NH	2,5	Benzen Benzene	20	92	Etanol Ethanol	700	76	153—154	b
4b	C ₆ H ₅ —CH ₂ —NH ₂	3,5	Chlorek etylenu Ethylene chloride	20	96	Etanol Ethanol	123	20	80—81	ż
5b	C ₆ H ₅ —NHCH ₃	2,0	Benzen* Benzene	80	96	Metanol* Methanol	304	42	178	b
5c	C ₆ H ₅ —NH ₂	4,0	Benzen Benzene	80	94	<i>n</i> -Propanol— —heksan 2:3 <i>n</i> -Propanol— —hexane 2:3	83	12	168 rozkt. decomp.	b

M — liczba mmoli aminy na 2 mmole nadchloranu **1**

M — number of mmole of amine per 2 mmole of perchlorate **1**

WS — wydajność surowego produktu

WS — yield of raw product

WK — wydajność po krystalizacji

WK — yield after crystallization

B — barwa: ż — żółty, b — bezbarwny

B — colour: ż — yellow, b — colourless

* — wykonano w atmosferze czystego azotu

* — performed in the atmosphere of pure nitrogen

stancji organicznych w eluacie. Benzen oddestylowano pod zm. ciśn. w strumieniu azotu, a pozostałość krystalizowano. Szczegółowe warunki reakcji i wyd. podano w tablicy 1, a dane identyfikacyjne w tablicy 2.

4. N-(4,5-Dwufenylo-1,3-ditiolilo)-etyloamina (3c) i N,N-dwu-(4,5-dwufenylo-1,3-ditiolilo)-etyloamina (4a)

Do 25 cm³ roztworu benzenowego etyloaminy (ok. 2 g) zabezpieczonego chłodnicą zwrotną ze stałym CO₂, dodano 1418 mg (4 mmole) nadchloranu 1. Zawiesinę mieszało kilka minut a następnie oddestylowano pod zm. ciśn. nadmiar etyloaminy i ok. 15 cm³ benzenu. Pozostałość poddano chromatografii na SiO₂ elując benzenem aż do zaniku substancji organicznych w eluacie. Benzen oddestylowano pod zm. ciśn. Chromatografia ciekowarstwowa (Al₂O₃, benzen) wykazała, że pozostałość jest mieszaniną dwóch związków o R_f = 0,6 i 0,9. Mieszaninę rozdzielono chromatograficznie na Al₂O₃ elując kolumnę heksanem. Pierwszych 5000 cm³ eluatu zawierało czysty związek o R_f = 0,9. Heksan oddestylowano pod zm. ciśn., otrzymano 530 mg (48%) 4a w postaci bezb. oleju. Po krystalizacji z eteru naftowego (40–60°) otrzymano bezb. płatki o t.t. 124–125°. Droga dalszego eluowania kolumny benzenem (200 cm³) otrzymano 465 mg (39%) 3c, R_f = 0,6 w postaci bezb. oleju krzepnącego po kilku dniach. Dane identyfikacyjne podano w tablicy 2.

5. Dwu-(4,5-dwufenylo-1,3-ditiolilo)-amina (4c)

Do 709 mg (2 mmole) nadchloranu 1 dodano 10 cm³ 25%-owego wodnego roztworu amoniaku. Zawiesinę wstrząsano 3 min i ekstrahowano benzenem (2 razy po 10 cm³). Roztwór benzenowy suszono MgSO₄, zagęszczano pod zm. ciśn. do obj. 5 cm³ i poddano chromatografii na Al₂O₃ elując heksanem aż do otrzymania bezb. eluatu. Frakcję heksanową odrzucono ponieważ zawierała dimer 2. Następnie eluowano benzenem aż do zaniku substancji organicznych w eluacie. Benzen oddestylowano pod zm. ciśn. w strumieniu azotu. Otrzymano 500 mg (95%) białego proszku. Chromatografia ciekowarstwowa nie wykazała zanieczyszczeń (Al₂O₃, benzen—heksan w różnych stosunkach). Krystalizowano z ok. 200 cm³ etanolu otrzymując 330 mg (63%) białych płatków o t.t. 174–175°. Dane identyfikacyjne podano w tablicy 2.

6. Reakcje nadchloranu (1) z amoniakiem w środowisku bezwodnym

A. Do rozpuszczalnika (benzen lub chlorek etylenu) nasyconego suchym gazowym NH₃ dodano nadchloran 1. Postępując jak w p. 2 wyizolowano dimer 2 z wyd. ponad 90%.

B. Do ciekłego amoniaku (–34°) dodano nadchloran 1. Postępując jak wyżej otrzymano 95% dimeru 2.

7. Nadchloran 2-(p-N,N-dwumetyloamino)-fenylo-4,5-dwufenylo-1,3-ditiolowy (4a)

Do wrzącego roztworu 709 mg (2 mmole) nadchloranu 1 w 20 cm³ chlorku etylenu wkraplano roztwór 242 mg (2 mmole) N,N-dwumetyloaniliny w 2 cm³ chlorku etylenu. Mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną 5 min. Chlorek etylenu oddestylowano pod zm. ciśn. Pozostałość krystalizowano z kwasu octowego. Otrzymano 685 mg (65%) ciemnozielonego krystalicznego produktu (roztwory fioletowe) o t.t. 242°. Dane identyfikacyjne podano w tablicy 2.

8. 2-Benzoiło-4,5-dwufenylo-1,3-ditiol (7)

Mieszaninę 709 mg (2 mmole) nadchloranu 1 32 g (ok. 300 mmoli) aldehydu benzoowego i 8 cm³ benzenu ogrzewano do wrzenia i powoli wkraplano 202 mg (2 mmole) trójetyloaminy. Benzen oddestylowano pod zm. ciśn., a następnie oddestylowano aldehyd z łaźni wodnej pod zm. ciśn. ok. 2 mm Hg w strumieniu azotu.

Chromatografia cienkowarstwowa (SiO_2 , benzen — heksan 1:1) wykazała, że pozostałość zawiera żółty produkt główny ($R_f = 0,4$) i zanieczyszczenia ($R_f = 0,1$; $0,2$; $0,6$; $0,7$). Mieszaninę poddano chromatografii kolumnowej na silikażelu eluując heksanem aż do zaniku w eluacie substancji o $R_f = 0,6$ i $0,7$, a następnie benzenem aż do zaniku produktu głównego ($R_f = 0,4$). Benzen oddestylowano pod zm. ciśn. Nie udało się dobrać rozpuszczalnika do krystalizacji. Dalsze oczyszczenie wykonano metodą preparatywnej chromatografii cienkowarstwowej na SiO_2 , nanosząc po 100 mg substancji na jedną płytę. Chromatogramy rozwijano układem benzen — heksan 3:7. Usuniętą warstwę silikażelu, zawierającą żółtą substancję ($R_f = 0,3-0,4$) wsypano do kolumny chromatograficznej i eluowano bezw. eterem. Po oddestylowaniu eteru, rozpuszczono pozostałość w $0,5 \text{ cm}^3$ benzenu i odparowano benzen w eksykatorze próżniowym. Otrzymano 430 mg (60%) żółtego proszku o t.t. 155° . Dane identyfikacyjne podano w tabelicy 2.

Analogiczna reakcja wykonana z 35 mg nadchloranu **1**, 1 g aldehydu benzoowego i 17 mg piperydyny w $0,45 \text{ cm}^3$ benzenu prowadziła tylko do związku **3a** (opisanego wyżej). Mieszanina poreakcyjna nie zawierała nawet śladowych ilości **7** (chromatografia cienkowarstwowa).

Dimer **2** ogrzewano 6 godz. z aldehydem benzoowym w temp. wrzenia. Roztwór nie zawierał związku **7** (chromatografia cienkowarstwowa). Dimer zregenerowano z wyd. 95%.

9. Reakcje amin (**3a**), (**3c**), (**4a**), (**4c**), (**5c**) z kwasami, jodkiem metylu, nadchloranem (**1**) (postępowanie ogólne)

A. Reakcje z CH_3COOH

$0,1 \text{ mmola}$ aminy rozpuszczono w 1 cm^3 CH_3COOH i ogrzewano przez 15 min w temp. 70° mieszając. Kwas octowy oddestylowano pod zm. ciśn. Pozostałość sączono przez kolumnę z SiO_2 , eluując benzenem aż do otrzymania bezb. eluatu. Benzen oddestylowano, pozostałość ogrzewano 5 min pod chłodnicą zwrotną z 5 cm^3 metanolu. Po ochłodzeniu odsączono dimer **2**.

B. Reakcje z nadmiarem HClO_4

$0,1 \text{ mmola}$ aminy ogrzewano do temp. 50° w 2 cm^3 CH_3COOH zawierającym 3% HClO_4 i wlewano do 30 cm^3 eteru. Po ochłodzeniu odsączono nadchloran **1**, który identyfikowano porównując widmo IR z wzorcem.

C. Reakcje z stechiometryczną ilością HClO_4 lub H_2SO_4

Do wrzącego roztworu $0,1 \text{ mmola}$ aminy w 2 cm^3 acetonu lub chlorku etylenu wkraplano powoli roztwór ok. $0,1 \text{ mmola}$ HClO_4 lub ok. $0,05 \text{ mmola}$ H_2SO_4 w 1 cm^3 acetonu, po czym roztwór ogrzewano 3 min, szybko ochładzano i sączono przez SiO_2 eluując benzenem aż do otrzymania bezb. eluatu. Benzen oddestylowano, pozostałość ogrzewano 5 min z 5 cm^3 metanolu, ochładzano i odsączano dimer **2**.

D. Reakcje z nadchloranem (**1**)

Do roztworu $0,1 \text{ mmola}$ aminy w 2 cm^3 wrzącego benzenu dodawano $0,1 \text{ mmola}$ związku **1** i ogrzewano 5 min. Skład mieszaniny określano drogą chromatografii cienkowarstwowej lub wyodrębniano dimer **2** jak w reakcjach A.

E. Reakcje z CH_3COOH lub H_2SO_4 w obecności aldehydu benzoowego

Mieszaninę 2 g aldehydu benzoowego, $0,5 \text{ cm}^3$ benzenu i 200 mg CH_3COOH lub 5 mg ($0,05 \text{ mmola}$) H_2SO_4 ogrzewano do wrzenia i wkraplano roztwór $0,1 \text{ mmola}$ aminy w $0,2 \text{ cm}^3$ benzenu i ogrzewano 3 min. Aldehyd, benzen i CH_3COOH oddestylowano pod zm. ciśn. w strumieniu N_2 . Pozostałość sączono przez SiO_2 eluując benzenem. Produkty identyfikowano drogą chromatografii cienkowarstwowej.

F. Reakcje z CH_3J

$0,1 \text{ mmola}$ aminy ogrzewano pod chłodnicą zwrotną z 1 cm^3 CH_3J 3—4 godz. Produkt identyfikowano drogą chromatografii cienkowarstwowej.

Wyniki reakcji A—F zestawiono w tabelicy 3.

Tablica 2—Table 2

Związek Com-pound	Analiza				Widmo NMR — NMR spectra					Widmo IR IR spectra cm^{-1}			
	%C	%H	%N	%S	Rozp. Solvent	K	J	δ	S		protony protons		
3a	A	70,8	6,2	4,1	18,9	CCl ₄	s		7,1	10	2 × C ₆ H ₅	3340 NH (w CHCl ₃)	
	B	70,8	6,2	4,5	18,7		s		5,90	1	CH		
3b	A	77,2	5,5	3,1		CCl ₄	s		7,19	10	2 × C ₆ H ₅		
			5,6	3,5			s		7,04	10	2 × C ₆ H ₅		
	B	77,0		5,95	1	s		5,95	1	CH			
				3,85	4	s		3,85	4	2 × CH ₂			
3c	A	68,2	5,7	4,7		CDCl ₃	s		7,22	10	2 × C ₆ H ₅		
	B	68,3	5,9	5,1			s		5,83	1	CH		
4a	A	69,4	4,9	2,5	23,1	CCl ₄	k		2,88	2	CH ₂	brak NH (w CCl ₄)	
							s		2,08	1	NH		
							t		1,14	3	CH ₃		
							s		7,10	20	4 × C ₆ H ₅		
							s		6,26	2	2 × CH		
							t		3,10	2	CH ₂		
B	69,4	4,7	2,9	23,0	k		1,20	3	CH ₃				
4b	A	72,2	4,7	2,3		CCl ₄	s		7,20	5	C ₆ H ₅	brak NH (w CCl ₄)	
			5,1	2,5			s		7,02	20	4 × C ₆ H ₅		
			B	72,1				s		6,20	2		2 × CH
								s		4,20	2		CH ₂

4c	A	68,6	4,4	2,7	CS ₂	s	7,06	20	4 × C ₆ H ₅	3380 NH (w CCl ₄)
	B	68,4	4,6	2,4		d	8,25	2	2 × CH	
5b	A	73,1	5,3	3,9	CDCl ₃	d	7,54	2	} p-C ₆ H ₄	3463 NH (w CHCl ₃)
		72,9	5,5	4,2		d	8,5	2		
				s		7,22	10	2 × C ₆ H ₅		
				s		6,05	1	CH		
				s		3,65	1	NH		
			s	2,87	3	N-CH ₃				
5c	A	21,3	2,3	2,7	CDCl ₃	d	7,55	2	} p-C ₆ H ₄	3420 NH (w CCl ₄)
						d	8,5	2		
	s	7,22	20	CH						
	s	6,40	1	CH						
	s	6,00	1	CH						
			s	4,80	1	NH				
6a	A	58,4	4,2	3,0	CH ₃ CN	d	8,05	2	} p-C ₆ H ₄	1090 ClO ₄ (w KBr)
						d	9,7	2		
	s	9,7	10	2 × C ₆ H ₅						
	s	3,40	6	N(CH ₃) ₂						
7	A	73,4	4,4		CCl ₄	s	7,12	10	2 × C ₆ H ₅	1660 C=O (w CCl ₄)
						s	7,02	5	C ₆ H ₅	
	B	73,6	4,7			s	5,55	1	CH	

A — obliczone; B — otrzymano; K — krotność sygnału: s — singlet, d — dublet, t — tryplet, k — kwartet, m — multiplet; J — stała sprzężenia w Hz; δ — przesunięcie chemiczne w ppm względem TMS = 0; S — powierzchnia sygnału w przeliczeniu na 1 proton zaokrąglona do najbliższej liczby całkowitej

A — calculated, B — found; K — signal multiple: s — singlet, d — doublet, t — triplet, k — quartet, m — multiplet; J — conjugation constant in Hz; δ — chemical shift in ppm in respect to TMS = 0; S — signal surface calculated per 1 proton rounded off to the nearest integer.

Tablica 3—Table 3

Reagent \ Amina Amine	3a	3c	4a	4c	5c
CH ₃ COOH	94% 2	87% 2	79% 2	2	2 i 6c
nadmiar HClO ₄ excess of HClO ₄	60% 1	82% 1	83% 1	85% 1	1 i 6c
HClO ₄ lub H ₂ SO ₄ stech. HClO ₄ or H ₂ SO ₄ stoich.	80% 2		2		
nadchlora 1 perchlorate 1	97% 2	6a	2		
CH ₃ COOH + Ø-CHO	7		7		
H ₂ SO ₄ stech. + Ø-CHO H ₂ SO ₄ stoich. Ø-CHO	7 i 2		7 i 2		
CH ₃ I	2	2	2		

10. Widma NMR produktów rozpadu (3a) w CF₃COOH i D₂SO₄

a) 60 mg związku **3a** rozpuszczono w 0,6 cm³ CDCl₃ (w probówce do oznaczania widm NMR) i ochłodzono roztwór do -50°. Powoli dodano kilka kropli CF₃COOH i oznaczono widmo NMR w temp. -36°: silny sygnał δ = 12,82 ppm (CF₃COOH), singlet δ = 11,31 ppm (1,06 H) — proton C₂ jonu ditioliowego, wąski multiplet δ = 7,49 ppm (11,6 H) — protonów aromatycznych jonu ditioliowego i 2 protony N—H jonu piperydyniowego, słabo rozdzielone multiplety δ = 3,21 ppm (4,15 H) i δ = 1,75 ppm (6,3 H) — protony metylenowe jonu piperydyniowego.

b) 60 mg **3a** rozpuszczono w 0,6 cm³ CH₃CN, dodano 0,2 cm³ D₂SO₄ (zawierającego ok. 90% deuteru) i zmierzono widmo NMR po 6 min od dodania D₂SO₄: singlet δ = 11,15 ppm (0,1 H) — proton C₂ jonu ditioliowego, singlet δ = 10,8 ppm — HDSO₄, singlet δ = 7,52 ppm (11,0 H) — 10 protonów aromatycznych i proton N—H jonu 1-deuteropiperydyniowego 3,20 do 0,70 ppm sygnały CH₃CN i grup CH₂ jonu piperydyniowego.

Widmo NMR nadchlora **1** w CH₃CN/D₂SO₄ zmierzone po 8 a następnie po 20 min od momentu zakwaszenia kwasem deuterosiarkowym nie wykazywało różnic w granicach błędów integracji, a stosunek pól powierzchni singletu H-2 do singletu protonów aromatycznych wynosił 1:10.

otrzymano 5.VIII.1970
(w ostatecznej redakcji 30.XI.1970).

LITERATURA CYTOWANA

- Hurtley W. R. H., Smiles S., *J. Chem. Soc.*, **1926**, 1821; *ibid.*, **1926**, 2265; *ibid.*, **1927**, 534.
- Soder L., Wizinger R., *Helv. Chim. Acta*, **42**, 1733 (1959); *ibid.*, **42**, 1779 (1959).
- Wizinger R., Dürr D., *Helv. Chim. Acta*, **46**, 2167 (1960); Easton D. B. J., Leaver D., McKinnon D. M., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 32.
- Klingsberg E., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3410 (1962); *ibid.*, **86**, 5290 (1964); Leaver D., Robertson W. A. H., McKinnon D. M., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 5104; Campaigne E. i in., *J. Org. Chem.*, **29**, 1703 (1964); *ibid.*, **29**, 1708 (1964); *ibid.*, **29**, 1711 (1964); *ibid.*, **30**, 732 (1965).

5. Mayer R., Gebhardt B., *Ber.*, **97**, 1298 (1964); Mayer R., Schäfer K., *J. prakt. Chem.*, **26**, 297 (1964); Campaigne E., Hamilton R. D., *J. Org. Chem.*, **29**, 2877 (1964); Campaigne E., Rosin T., Hamilton R. D., *J. Org. Chem.*, **30**, 1677 (1965).
6. Takamizawa A., Hirai K., *Chem. Pharm. Bull.*, **17**, 1931 (1969).
7. a. Prinzbach H., Berger H., Lüttringhaus 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.*, **44**, 2319 (1970).
8. 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 in., *Bull. soc. chim. France*, **1964**, 2857.
9. Breslow R., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3719 (1958).
10. Leaver D., McKinnon D. M., Robertson W. A. H., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 32.
11. Olofson R. A., i in., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6554 (1968).

STUDIES ON THE 1,3-DITHIOL SYSTEM. PART III. 2-AMINO DERIVATIVES OF 1,3-DITHIOL

by K. M. PAZDRO and W. POLACZKOWA

Department of Organic Chemistry, Polytechnical University, Warszawa

The present paper deals with the mechanism of the reaction of 4,5-diphenyl-1,3-dithiolium perchlorate (**1**)^{7b} with amines. While the reaction of salt **1** in aprotic solvent with a tertiary amine (NEt₃, PhCH₂NMe₂) led immediately to bis-(4,5-diphenyl-1,3-dithiolyli-2), so-called "dimer (**2**)", we found that secondary amines (piperidine, (PhCH₂)₂NH) in reaction with the same salt **1** gave N-1,3-dithioly-2)-dialkylamines (**3a**)⁶ and (**3b**) (m.p. 120°C and 153–154°C, respectively) and primary amines (EtNH₂, PhCH₂NH₂) yielded N-(1,3-dithioly-2)-ethylamine (**3c**) (when EtNH₂ in a large excess) and N,N-(1,3-dithioly-2)-alkylamines (**4a**) and (**4b**) (m.p. 124–125°C and 80–81°C respectively). From salt **1** and 25% aqueous NH₃ di-(1,3-dithioly-2)-amine (**4c**) (m.p. 174–175°C) and with the gaseous NH₃ (in organic solvent) or in liquid NH₃ (–34°C) dimer **2** was obtained.

The aromatic amines (PhNMe₂, PhNHMe) reacted with salt **1** in the known way^{3,4} to give *p*-substituted colourless leucocompounds (**5**), which were oxidized rapidly in acidic medium to the red dyes (**6**) (eq. (2) in the Polish text). We isolated compounds **5b** and **6a** (m.p. 178°C and 242°C, respectively). Aniline reacted with 2 mole of the salt **1** giving leucocompound (**5c**) (m.p. 168°C, decomp.) twice substituted with dithioly-2 group: in the ring and in the NH₂ group.

We never succeeded in isolating any dithiolyammonium salt from dithiolyamines like **3** and **4**. In an excess of a strong acid they gave back the salt **1** and dimer **2** when adding acetic acid or stoichiometric amount of strong acid, as well as methyl iodide. This suggests that dithiolyammonium cation (**9**) is unstable and decomposes quickly under the reaction conditions. The instability of cation **9** was corroborated by NMR spectrum of **3a** in CDCl₃ solution acidified with CF₃COOH at –36°C which indicated the presence of equimolar amounts of dithiolium and piperidinium ions only.

The formation of dimers analogous to **2**, e.g. of bis-(N-methyl-benzothiazolyl-2) (C), by treating the corresponding benzothiazolium salt with a tertiary amine was interpreted^{8b,c} as the elimination of proton from C₂ of the thiazolium cation to give the resonance stabilized carbene (eq. (1)) attacking the thiazolium salt and yielding dimer (C). The mechanism of the reaction of dithiolium perchlorate **1** with secondary or primary amines could be analogous to that of tertiary amines with the transient formation of carbene (path A of the reaction diagram) reacting with the second molecule of amine (path C) to give **3** or **4**.

In this connection it was important to know whether carbene was a transient stage of the above reactions. We studied the problem of the carbene formation by using benzaldehyde as carbene "detector". In the reaction of perchlorate **1** with

triethylamine and a large excess of benzaldehyde, 2-benzoyl-4,5-diphenyl-1,3-dithiol (**7**) was formed containing C₂ atom of dithiol bonded to carbonyl C-atom of benzaldehyde. Such a bond could be solely formed by an attack of nucleophilic carbene (**8**) on the carbonyl C-atom (path F) and migration of hydride anion from carbonyl to C₂ of the dithiol ring according to the interpretation of the reaction course in analogous systems^(8c). Since, as we stated, dimer **2** did not react with benzaldehyde (contrary to dimers (B)^(8a) and (C)^(8c)) this reaction could be used for detection of transient carbene in the reactions of 1,3-dithiolium cation. Since in the reaction of perchlorate **1** with a secondary amine in presence of benzaldehyde we did not observe any trace of **7**, the supposed ways A and C of the reaction course were improbable. However, the amine could attack immediately C₂-atom of the salt (path B) with the formation of dithiolylammonium cation **9** which, being unstable, undergoes deprotonation by a second molecule of amine to yield **3** or **4** (path D).

The reversibility of ways D and B could be responsible for the formation of dithiolium salt from amines **3** reacting with acids, but it is rather improbable in relation to the NMR spectrum of the dithiolium salt formed from **3a** with D₂SO₄ which indicated D-atom bonded to C₂. In a separate experiment it was proved that the rate of H/D exchange was not responsible for this result.

The above observations allowed us to assume that the first step in the reaction of dithiolyalkylamines **3** or **4** with a strong acid was protonation of the named amines with the formation of an unstable ion **9** which decomposed according to way E to the carbene **8**; the latter in protonation gave salt **1**. The decomposition of the unstable ion **9** to carbene was confirmed by using benzaldehyde as "detector" of carbene.

Since amines **3** and **4** were decomposed to dithiolium salt in presence of excess of a strong acid we suppose that in this case temporarily formed carbene was protonated. In presence of stoichiometric amounts of a strong acid or in acetic acid the formed dithiolium ion can react with the second molecule of carbene by way C giving dimer **2**. We found that 0,97 mole of dimer **2** was formed from 1 mole of dithiolyamine **3a** and 1 mole of perchlorate **1** (path J), thus proving that a molecule of dimer consisted of the dithioly residues which are derived from **3a**, as well as from the salt **1**.