

BADANIA UKŁADU 1,3-DITIOLU. VI. * REAKTYWNOŚĆ KARBENU 4,5-DWUFENYLO-1,3-DITIOLIOWEGO

Krzysztof M. PAZDRO i Wanda POLACZKOWA

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

Opisano reakcje karbenu 4,5-dwufenylo-1,3-ditioliowego uzyskiwanego in situ z 2-piperydino-4,5-dwufenylo-1,3-ditiolu z aldehydami, związkami nienasyconymi i furanem.

Описаны реакции 4,5-дифенил-1,3-дитиолкарбена генерированного in situ из 2-пиперидин-4,5-дифенил-1,3-дитиола с альдегидами, ненасыщенными соединениями и фураном.

The reactions of 4,5-diphenyl-1,3-dithiolium carbene generated in situ from 2-piperidino-4,5-diphenyl-1,3-dithiol with aldehydes, unsaturated compounds and furane are described.

Opisane poprzednio doświadczenia¹⁾ nad reakcjami karbenu 4,5-dwufenylo-1,3-ditioliowego ze związkami C—H kwasowymi, które zinterpretowaliśmy nukleofilowym charakterem karbenu, kontynuowaliśmy z innymi obiektami: aldehydami aromatycznymi i alifatycznymi, związkami nienasyconymi oraz niektórymi układami heterocyklicznymi.

Jako prekursora karbenu używaliśmy 2-piperydino-4,5-dwufenylo-1,3-ditiolu. Reakcje prowadziliśmy w benzenie lub toluenie w temperaturze wrzenia. Wrzący roztwór pochodnej piperydynowej zakwaszaliśmy kwasem trójchlorooctowym w ilości 1,1 mola na mol tej pochodnej. W warunkach tych następuje w ciągu kilku minut ilościowy rozkład pochodnej piperydynowej, a powstający in situ karben tworzy bis-(1,3-ditioliliden-2), zwany dalej dimerem, bądź reaguje z wprowadzonym do roztworu odczynnikiem. Powstaje mieszanina, której skład zależy, jak się wydaje, od reaktywności karbenu względem dodanego odczynnika i jego nadmiaru w stosunku do pochodnej piperydynowej, a tym samym jego nadmiaru w stosunku do karbenu. Stosowanie odpowiedniego nadmiaru odczynnika pozwala na wyeliminowanie konkurencyjnej reakcji tworzenia się dimeru, co w efekcie prowadzi do otrzymania tylko jednego produktu. Minimalny nadmiar odczynnika, który należy zastosować, aby nie tworzył się dimer, bądź ilość powstającego dimeru w serii reakcji prowadzonych ze stałym nadmiarem odczynnika przyjmujemy za miarę reaktywności karbenu w stosunku do danego związku.

Reakcja karbenu z aldehydem benzoesowym prowadzi, jak wykazaaliśmy wcześniej²⁾, do 2-benzoilo-4,5-dwufenylo-1,3-ditiolu (I). Stosując

* Cz. V: Pazdro K. M., Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, 45, 1487 (1971).

Tablica 1—Table 1

Reakcje karbenu generowanego in situ z 2-piperydino-4,5-dwufenyl-1,3-ditiol

The reactions of the carbene generated in situ from 2-piperidino-4,5-diphenyl-1,3-dithiol

N — numer doświadczenia (number of experiment), S — stosunek molowy pochodnej piperydino-
nowej do reagentu (the mole ratio of piperidino derivatives to reactant), * nie wyodrębniono ilościowo,
lecz stwierdzono identyczność za pomocą TLC (not isolated quantitatively but its identity
verified by TLC)

Reagent Reactant	N	S	Produkt Product	% dimeru % of dimer	Wyd. Yield %	Rozpuszczalnik Solvent
	1	1:20		0	88	benzen
	2	1:5	— „ —	72	*	benzen
	3	1:10		0	91	benzen
	4	1:5	— „ —	11	*	benzen
	5	1:10		0	88	toluen
	6	1:5	— „ —	12	*	toluen

	7	1:50	—————	ilość. quant.	—	benzen lub toluen
	8	1:20		0	82	benzen
	9	1:10	— „ —	10	*	benzen
	10	1:50	—————	ilość. quant.		benzen lub toluen
	11	1:5		0	90	benzen
	12	1:1	— „ —	3	*	benzen
	13	1:50		0	88	benzen
	14	1:20	— „ —	10	*	benzen
	15	1:50	?	57		benzen
	16	1:200	?	38		benzen

aldehyd benzoesowy do wykrywania karbenu powstającego *in situ* w reakcji nadchloranu 4,5-dwufenylo-1,3-ditioliowego z aminami, oraz w innych reakcjach^{2,3)}, musieliśmy używać ok. 200 molowego nadmiaru aldehydu w celu wyeliminowania konkurencyjnej reakcji tworzenia się dimeru. Stosowana obecnie metoda i technika generowania karbenu pozwala na użycie zaledwie 20-krotnego nadmiaru aldehydu benzoesowego, aby ten sam cel osiągnąć (tablica 1, dośw. 1 i 2).

Doświadczenia 2 i 3 z aldehydem *m*-nitrobenzoesowym wykazały, że reakcja karbenu przebiega niemal ilościowo z 10-krotnym nadmiarem aldehydu, a więc znacznie łatwiej, niż z aldehydem benzoesowym, co potwierdza przyjęty przez naszych poprzedników i przez nas mechanizm reakcji polegający na ataku karbenu na węgiel karbonylowy aldehydu w pierwszym etapie reakcji²⁾.

Reakcje karbenu z aldehydem masłowym (dośw. 5 i 6), w których powstał aldehyd α -(4,5-dwufenylo-1,3-ditiolilo-2)-masłowy (3) wskazują, że jeżeli w położeniu α w stosunku do grupy aldehydowej znajduje się wodór, to karben atakuje go wybiórczo, co jest zgodne z reakcjami opisanymi poprzednio przez Hartzlera⁴⁾ i przez nas¹⁾.

Doświadczenia 7—10 wykazały, że karben nie atakuje wiązań wielokrotnych. W reakcji z cykloheksenem otrzymaliśmy wyłącznie dimer bez względu na zastosowany nadmiar alkeny i inne warunki. W reakcjach z ketonami α,β nienasyconymi wynik był analogiczny: benzylidenoaceton nie reagował z karbenem (dośw. 10), a benzylidenoaceton dał produkt podstawienia aktywnego wodoru przy węglu α (dośw. 8 i 9). Podobnie w reakcji z benzylidenoaniliną otrzymaliśmy związek, któremu na podstawie widma NMR przypisaliśmy budowę α -(4,5-dwufenylo-1,3-ditiolilo-2)-benzylidenoaniliny (5).

Przeprowadzone reakcje karbenu ze związkami nienasyconymi potwierdzają jego nukleofilowy charakter. Zupełnie nieoczekiwany natomiast był wynik reakcji karbenu z furanem. Widmo NMR otrzymanego produktu wskazuje, że jest to 2-(α -furylo)-4,5-dwufenylo-1,3-ditiol (6). Nastąpiło więc podstawienie w pierścieniu furanu 1,3-ditiolilem. Wynik ten sugeruje dwoistą naturę karbenu 1,3-ditioliowego, który reaguje z furanem jako elektrofil, co jednak w świetle jego reakcji z innymi odczynnikami wydaje się mało prawdopodobne. Mechanizm tej ostatniej reakcji pozostaje zatem kwestią otwartą. Szukaliśmy analogii do sposobu reagowania karbenu 1,3-ditioliowego z furanem próbując przeprowadzić reakcję z tiofenem. W tym przypadku (dośw. 15 i 16) oprócz dimeru powstała mieszanina kilku produktów reakcji, z której nie zdołaliśmy wyodrębnić produktu podstawienia z powodu jego nietrwałości, którą wykazała TLC.

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).

Do oczyszczania i rozdzielania substancji stosowano techniki chromatograficzne omówione poprzednio²⁾. Temperatury topnienia podano bez poprawek.

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-piperydino-4,5-dwufenylo-1,3-ditiolu dodawano odczynnik w ilości podanej w tablicy 1, ogrzewano do wrzenia i wkraplano w ciągu 2—3 min ok. 0,5 m benzenowy (lub toluenowy) roztwór zawierający 1,1 mmole CCl_3COOH (na 1 mmol piperydynoditiolu). Po zakończeniu wkraplania gotowano 5 min, ochładzano i sączono przez małą kolumnę z silikażelem (w celu uwolnienia mieszaniny od soli piperydyniowej, ewentualnie nadmiaru kwasu i śladów produktów barwnych), eluując benzenem aż do zaniku substancji organicznych w eluacie. Pozostałość po oddestylowaniu rozpuszczalników zawierała produkt główny, użyty nadmiar substratu i ewentualnie dimer. Jeżeli pozostałość zawierała dimer, to dodawano 20 cm^3 metanolu, ogrzewano 5 min pod chłodnicą zwrotną, ochładzano i odsączano dimer. Z przesączu oddestylowywano metanol, a z pozostałością postępowano jak podano niżej. Jeżeli mieszanina nie zawierała dimeru, to bezpośrednio postępowano jak podano niżej.

1. 2-Benzoilo-4,5-dwufenylo-1,3-ditiol (1)

Nadmiar aldehydu benzoosowego oddestylowano pod ciśn. 1 mm Hg. Pozostałość sączono przez silikażel eluując benzenem. Po oddestylowaniu benzenu otrzymano jasnożółty olej, stanowiący wyłącznie związek 1 (TLC nie wykazała zanieczyszczeń). Widmo IR oraz wartości R_f identyczne z otrzymanymi wcześniej²⁾. Wyd. 88%.

2. 2-(*m*-Nitrobenzoilo)-4,5-dwufenylo-1,3-ditiol (2)

Nadmiar aldehydu *m*-nitrobenzoosowego pozostał częściowo na kolumnie chromatograficznej, a resztę usunięto postępując analogicznie po raz drugi. Po oddestylowaniu benzenu otrzymano olej stanowiący wyłącznie związek 2 (TLC nie wykazała zanieczyszczeń) (91%_o), który zadany mieszaniną aceton—etanol przeszedł w żółty proszek o t.t. 178—180°.

3. Aldehyd α -(4,5-dwufenylo-1,3-ditiolilo-2)-masłowy (3)

Nadmiar aldehydu masłowego został oddestylowany razem z benzenem. Pozostałość zawierała produkty uboczne (TLC); poddano ją chromatografii kolumnowej na silikażelu; eluując mieszaniną heksan—benzen (9:1) usunięto zanieczyszczenia, a następnie eluując benzenem uzyskano czysty (TLC) produkt 3 (80%_o), żółte kryształy o t.t. 80—81° z metanolu.

4. 1-(4,5-Dwufenylo-1,3-ditiolilo-2)-4-fenylobuten-3-on-2 (4)

Nadmiar benzylidenoacetonu oddestylowano pod ciśn. 1 mm Hg. Pozostałość wykazała zanieczyszczenia (TLC). Kryształowano z acetonu otrzymując żółte kryształy o t.t. 161—163°. Wyd. 82%_o.

5. α -(4,5-Dwufenylo-1,3-ditiolilo-2)-benzylidenoanilina (5)

Mieszaninę poddano chromatografii kolumnowej na silikażelu, eluując benzenem. Pierwsze frakcje zawierały czysty produkt 4 (TLC) (90%_o). Jasnożółte kryształy o t.t. 165—166° z dwusiarczku węgla.

6. 2-(α -Furylo)-4,5-dwufenylo-1,3-ditiol (6)

Nadmiar furanu oddestylowano razem z benzenem. Pozostałość oczyszczono na kolumnie z silikażelem, eluując benzenem. Otrzymano jasnożółty olej stanowiący wyłącznie produkt 6 (TLC) (88%_o).

Tablica 2—Table 2

N — numer związku (number of compound), K — krotność sygnału (signal multiple), A — obliczono (calculated), B — otrzymano (found), S — singlet, d — dublet (doublet), t — tryplet (triplet), k — kwartet (quartet), m — multiplet

N	Analiza — Analysis, %				Widmo NMR Spectra					Widmo IR cm^{-1}	
		C	H	N	S	Rozp. Solvent	K	J	δ		protony protons
2	A	65,2	3,7	3,5		CDCl_3	s		5,65	CH	1685 C=O
	B	65,5	4,2	3,1			m		7,35	14 aromat.	
3	A	69,9	5,5		19,6	CS_2	t		1,10	CH_3	1722 C=O
	B	70,1	5,6		19,2		m		2,00	$\text{CH}-\text{CH}_2$	
							d		4,80	CH	
							s		6,85	$2 \times \text{C}_6\text{H}_5$	
						s		9,60	CHO		
4	A	75,0	5,0		16,0	CDCl_3	d	} 6,8	3,50	CH_2	1650 C=O
	B	75,3	5,4		15,5		t		5,12	CH ditiolu	
							d	} 16,5	4,72	CH=CH	
							d		7,55	$3 \times \text{C}_6\text{H}_5$	
							m		7,15		
5	A	77,2	4,8	3,2		CS_2	s		5,08	CH	
	B	77,3	4,8	3,7			m		7,22	$4 \times \text{C}_6\text{H}_5$	
6	A	70,8	4,3		19,9	CCl_4	s	} AMX	5,60	CH ditiolu	
	B	70,5	4,2		20,3		m		6,18	} 3H furanu	
							m		6,32		
							m		7,20		
							s		6,98		

Dane identyfikacyjne otrzymanych związków zestawiono w tablicy 2.

Pomiary widm wykonano w Pracowni Aparatury Unikalnej Wydziału Chemii Politechniki Warszawskiej.

Otrzymano 11.XI.1971.

LITERATURA CYTOWANA

1. Pazdro K. M., Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, **45**, 1487 (1971).
2. Pazdro K. M., Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, **44**, 1823 (1970); *ibid.*, **45**, 811 (1971).
3. Pazdro K. M., Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, **45**, 1249 (1971).
4. Hartzler H. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1412 (1970); *ibid.*, **92**, 1413 (1970).

**STUDIES ON THE 1,3-DITHIOL SYSTEM. PART VI.
REACTIVITY OF 4,5-DIPHENYL-1,3-DITHIOLIUM CARBENE**

by K. M. PAZDRO and W. POLACZKOWA

Institute of Organic Chemistry and Technology, Polytechnical University, Warszawa

In continuation of our studies on the reactivity of 4,5-diphenyl-1,3-dithiolium carbene the reactions of 2-(piperidino)-4,5-diphenyl-1,3-dithiol, as precursor of carbene, with some aldehydes, unsaturated compounds and furane were carried out. The reaction conditions as well as the way of establishing the reactivity of carbene were analogous to the previously described ones¹). The carbene reactivity was established in the following way: 1° by using as small as possible an excess of reagent to prevent the formation of bis-(1,3-dithiolylden-2) so called dimer, or 2° by establishing the quantity of the dimer formed in a set of reactions with constant excess of reagent. Table 1 summarizes the data illustrating the results. In reactions of the carbene in situ with aromatic aldehydes (Table 1, exp. 1—4) the presently applied method and technique of generating carbene enabled to diminish the excess of aldehyde preventing the competitive formation of the dimer to 20 mole/mole in the case of benzaldehyde and to 10 mole/mole in the case of *m*-nitrobenzaldehyde with formation of 2-aroilo-4,5-diphenyl-1,3-dithiol. The greater ability of the latter to reaction with carbene corroborates the accepted mechanism of these reactions. Butyraldehyde reacting with carbene in situ gave a product with a dithiolylyl group at C_α (Table 1, exp. 5, 6), just as the other aliphatic carbonyl compounds^{1,4}). Dithiolium carbene showed no tendency to reaction with multiple bonds (exp. 7—9), since did not react either with cyclohexene or with benzylidene acetophenone and the only reaction with benzylidene acetone was the substitution H_α. Likewise benzylidene aniline gave *α*-(4,5-diphenyl-1,3-dithiolylyl-2)-benzylidene aniline as stated by the NMR data. Thus all the reactions of 4,5-diphenyl-1,3-dithiolium carbene mentioned above and the previously described ones are indicative of its nucleophilic character. On the other hand the carbene reacting with furane gave 2-(*α*-furyl)-4,5-diphenyl-1,3-dithiol (NMR) which suggests its electrophilic property, however the mechanism of reaction accounting for this result is not clear. Dithiolium carbene with thiophene gave a complicated mixture of products.