

Grażyna MACIK-BARAŃSKA, Andrzej NIEWIADOMY

**Badania katalitycznej aktywności acetonu w reakcji  $S_E$  elektrofilowego podstawienia atomu wodoru z pierścienia 1,3,5-trójhdroksybenzenu dwusiarczkiem węgla**

Studies on Catalytic Activity of Acetone in  $S_E$  Reaction of Electrophilic Substitution of Hydrogen Atom of 1,3,5-trihydroxybenzene Ring by Carbon Disulphide

Исследование каталитической активности ацетона в реакции  $S_E$  электрофильного замещения атома водорода из кольца 1,3,5-тригидроксибензена сероуглеродом

Pierwsze prace nad syntezą mono- i wielopodstawnych hydroksytiokwasów aromatycznych pochodzą z 1888 roku. Przedstawione przez Blocka i Bugge [1] syntezy tiokwasów w środowisku bezwodnym z zastosowaniem  $AlCl_3$  jako katalizatora oraz prace Lippmana i Fleisnera [2] skłoniły nas do badań nad wykorzystaniem w tych syntezach acetonu - katalizatora reakcji typu  $S_N1$  i  $S_N2$ .

Mechanizm oddziaływań nukleofilowego acetonu w reakcji podstawiania zaktywowanej obecnością zasad cząsteczki  $CS_2$  w pierścieniu karboanionu 1,3,5-trójhdroksybenzenu określono w oparciu o badania spektrometryczne w podczerwieni.

## CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA

Aparatura: Spektrometry Specord 72 (Carl Zeise Jena) Perkin Elmer 325.

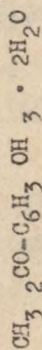
Cdczynniki: 1,3,5-trójhdroksybenzen  $C_6H_3(OH)_3 \cdot 2H_2O$  cz.d.a., nujol spektralnie czysty Fluka A.G. Buchs SG, aceton cz.d.a. Reactivul (Bukareszt), dwusiarczek węgla - technicznie czysty, oczyszczony nad rtęcią zadawano 0.05 molowym roztworem  $KMnO_4$ , po destylacji suszono za pomocą  $CaCl_2$  i ponownie destylowano.

Badania prowadzono w celu wykazania bezpośrednich oddziaływań elektronowych protonowo-akceptorowego rozpuszczalnika z grupami -OH silnie zasadowego a względnie słabo polaryzowanego rodnika 1,3,5-trójhdroksybenzenu i określenia charakteru indukowanych obecnością acetonu zmian gęstości elektronowej w atomach węgla cząsteczki  $CS_2$ . Wykonano widma IR układu  $C_6H_3(OH)_3 \cdot 2H_2O - (CH_3)_2CO$  oraz porównawczo  $C_6H_3(OH)_3 \cdot 2H_2O$  w zawieszynie z  $CS_2$  i nujolem, a także widma 0,05 molowego roztworu  $CS_2$  w acetonie. Wyniki przedstawiono w tab. 1.

W widmie oscylacyjnym układu  $C_6H_3(OH)_3 \cdot 2H_2O - (CH_3)_2CO$  zaobserwowano znaczne przesunięcia pasm drgań rozciągających  $\nu_{sym}^{OH}$  od wartości 3590 i 3550  $cm^{-1}$  dla grup niezwiązanych monomeru w rozpuszczalnikach niepolarnych do wartości 3380  $cm^{-1}$  w kompleksie - drgania zdeformowane (tab. 1).

Stwierdzono również przesunięcia w kierunku mniejszych liczb falowych do częstości 1690 i 1670  $cm^{-1}$  rozszczepionego dubletu pasm zaburzonych bezpośrednio drgań  $\nu_{C=O}$  w stosunku do częstości standardowych [3] drgań wiązania  $>C=O$  w acetonie przy 1715  $cm^{-1}$  oraz indukowane zmiany energii drgań rozciągających

Tab. 1. Charakterystyczne częstotliwości drgań rozciągających w widmie oscylacyjnym kompleksu charge-transfer (aceton-1,3,5-tróhydroksybenzen) zarejestrowane dla układu



Rodzaj drgań rozciągających ( $\text{cm}^{-1}$ )		
$\nu_s(\text{OH})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$
Monomer	drżania zdeformowane	drżania w zaburzonej cząsteczce acetonu
1,3,5-tróhydroksybenzen - najwolne drżania	kompleks 1,3,5-tróhydroksybenzen-aceton $\nu_s(\text{OH} \leftarrow \text{O}=\text{C} \leftarrow)$ drżania zdeformowane	asym. sym.
3550 s	3380 m	1460
3590 s	1690 - 1670	1370

Oznaczenia: asym., sym., - drżania asymetryczne i symetryczne

s - pasmo silne

m - pasmo słabe

łańcucha C-C-C symetrycznych przy  $1370\text{ cm}^{-1}$  i asymetrycznych przy  $1460\text{ cm}^{-1}$ .

Jak wynika z widm IR roztworu  $\text{CS}_2$  w acetonie efektem solwatacyjnych oddziaływań dipolarnego acetonu z elektrofilową cząsteczką  $\text{CS}_2$  jest podwyższenie częstości drgań  $\nu_{\text{C=O}}$  do wartości  $1735\text{ cm}^{-1}$  oraz przesunięcia charakterystycznych pasm  $\nu_{\text{sym C=S}}$  dwusiarczku węgla do wartości 2140, 2090, 1530 i  $830\text{ cm}^{-1}$ .

#### WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można przyjąć, że obserwowany w roztworach acetonu wzrost nukleofilowości anionu aromatycznego w reakcji  $\text{S}_{\text{E}}$  jest wynikiem transferowej delokalizacji elektronów do pierścienia aromatycznego po utworzeniu stabilizowanych rezonansem (efekt mezomeryczny w grupie C=O acetonu) wiązań międzycząsteczkowych  $\text{OH} \leftarrow \text{O} - \text{C}(\text{CH}_3)_2$ . Efekty obserwowane w widmach układu  $\text{CS}_2$  - aceton związane z powstawaniem wiązań przeniesienia ładunku  $\text{S}_2\text{C} \leftarrow \text{O} \rightleftharpoons \text{C}(\text{CH}_3)_2$  pozwalają sądzić, że przy silnej solwatacji acetonem wyrównanie lokalnego deficytu elektronowego na atomie węgla w  $\text{CS}_2$  powoduje obniżenie aktywności odczynnika elektrofilowego.

Otrzymane wyniki pozwalają na modyfikację powszechnie stosowanej w syntezie metody Lippmana.

Wprowadzenie do syntezy w miejsce alkoholu etylowego korzystnego również z punktu widzenia kinetyki reakcji układu rozpuszczalników aceton-woda (1+1) zapewnia jednokierunkowy przebieg reakcji przy wydajności rzędu 85-89%.

## PISMIENNICTWO

1. Block H.J., Bugge J.: Prakt. Chem., 282 (1910). Patent 214888.
2. Lippman E., Fleisner F.: Monatsh 9, 305 1888 ; 10, 617 (1889).
3. Silverstein R.M., Bassler G.C.: Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych, PWN Warszawa 1970 .

## SUMMARY

On the basis of the IR spectra of  $C_6H_3(OH)_3 \cdot 2H_2O - (CH_3)_2CO$  it was found that an increase in nucleophilicity observed in acetone solutions results from the formation of intermolecular bonds of charge transfer of the type  $-OH \leftarrow \leftarrow O = C <$  stabilized by resonance (mesomeric effect in  $C=O$  group of acetone).

The changes in energy of basic stretching vibrations of the symmetric bond  $C=S$  observed in oscillation spectra of  $CS_2$  solution in acetone as well as an increase in the frequency of  $\nu_{C=O}$  vibrations allow to presume that a decrease in  $CS_2$  activity is connected with an increase in electron density on electrophilic reagent carbon atoms when the formation of co-ordination forms with acetone of  $S_2C \leftarrow OC(CH_3)_2$  type is over.

The results of investigations have been used for modification of Lippman's synthesis.

## РЕЗЮМЕ

На основе спектров IR системы  $C_6H_3(OH)_3 \cdot 2H_2O - /CH_3/_2 CO$  определено, что наблюдаемый в растворах ацетона рост нуклеофильности карбоаниона 1,3,5-тригидроксибензола возникает из образования стабилизированных резонансом /мезомерический эффект в группе  $C=O$  ацетона/ междумолекулярных связей передачи заряда типа  $-OH \leftarrow O = C \leftarrow$ .

Изменения энергии основных растягивающих колебаний симметрической связи  $C=S$ , наблюдаемые в осциллирующих спектрах раствора  $CS_2$  в ацетоне, а также повышение частоты колебаний  $\nu_{C=O}$ , позволяют предполагать, что понижение активности  $CS_2$  связано с повышением электронной плотности на атомах углерода электрофильного реагента после образования координационных форм с ацетоном типа  $S_2C \leftarrow OC/CH_3/2$ . Результаты исследований использовано в модификации синтеза бипмана.



ANNALES UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA

---

Nakład 550+25 nadd., ark. wyd. 11,25, ark. druk. 14,375+3 wkł. Papier offset. kl. V,  
70 g, B1. Oddano do powielenia w grudniu 1985 r., powielono w lutym 1986 r.

Cena zł 180,—

---

Tłoczono w Drukarni UMCS w Lublinie, zam. nr 418/85