ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Nr 106 Chemia z.24 1964

CZESŁAWA TROSZKIEWICZ, BRONISŁAW PRAJSNAR
ZBIGNIEW NAJZAREK

Katedra Chemii Organicznej

NADAROMATYCZNOŚĆ TIOFENU, FURANU I PIROLU W REAKCJI N-HETEROCYKLOMETYLO-BENZAMIDÓW WOBEC $POCl_3$ I ZWIĄZKÓW AROMATYCZNYCH

W ramach badań reaktywności wiązania amidowego wobec związków fosforu, przeprowadzono próby określenia reaktywności układów heterocyklicznych $HetCH_2$ w amidach podstawionych typu Het CH_2-NHB_z (Het $=\alpha$-C_4H_3NH, α-C_4H_3O, α-C_4H_3S) wobec $POCl_3$ i związków aromatycznych.

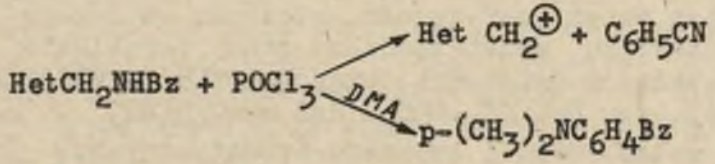
Cytowane przez literaturę badania nie definiują jednoznacznie zachowanie się pochodnych heterocyklicznych układów pięcioczłonowych w reakcjach chemicznych. Teoretyczne i pół-empiryczne rozważania samych tylko pierścieni pirolu, furanu i tiofenu napotykają już na znaczne trudności. Ostatnio dopiero (metodami L.C.A.O. i V.E.S.C.F.) osiągnięto zadowalające wartości ocenianych momentów dipolowych i potencjałów jonizacyjnych. Dla heterocyklometylów $(\alpha$-$C_4H_3O)CH_2$ i $(\alpha$-$C_4H_3S)CH_2$ wykonano tylko uproszczone i nieporównywalne ze sobą obliczenia. Zawodzi też w ich wypadku podana przez Halperna empiryczna metoda określania energii stabilizacji kationów karboniowych, dająca się z powodzeniem zastosować dla jonów węglowodorowych. Jonowe przemiany pochodnych pirolu, furanu wzgl. tiofenu, w czasie których zjawiają się elektrododatnie centra reakcyjne, umiejscowione na egzocyklicznym węglu w pozycji α, zostały zbadane tylko fragmentarycznie.

Na przykładzie furanu i tiofenu stwierdzono, że odpowiednie jony powstają łatwo, ulegając często daleko posuniętym przemianom wtórnym, prowadzącym do niezdefiniowanych

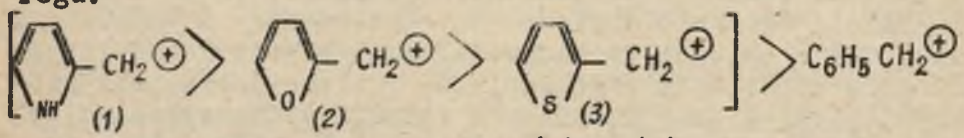
produktów. Nie udało się wykonać reakcji substytucji aromatycznej z udziałem tych kationów.

Preparaty zawierające układy heterocykliczne odznaczają się czynnością fizjologiczną i znajdują z uwagi na to szerokie zastosowanie.

Do badań zastosowano N-(α-pirolometylo)-benzamid (I), N-furfurylo-benzamid (II), N-(α-tionylometylo-benzamid (III) i N-benzylo-benzamid (IV). Amidy ogrzewano z $POCl_3$ w środowisku związków aromatycznych. Stwierdzono, że amidy I, II i III ulegają w N,N-dwumetyloanilinie (DMA) dwu równoległym przemianom: heterolizie wiązania C-N i C-substytucji:



Takim samym przemianom ulega N-benzylo-benzamid. Porównanie wydajności produktów obu tych reakcji, wskazuje że łatwość tworzenia się $HetCH_2^+$ wzrasta w następującym szeregu:



Pojawiające się w DMA kationy (2) i (3) nie ulegają, jak w przypadku ogólnym wobec związków aromatycznych - daleko posuniętym przemianom wtórnym, lecz tworzą ilościowo produkty substytucji aromatycznej. Analogiczne badania przeprowadzono w roztworze tolueonowym. Stwierdzono, że równolegle do heterolizy wiązanie C-N zachodzi dezaromatyzacja pierścieni heterocyklicznych, a następnie odacylowanie amidu podstawionego. Wydajność produktu reakcji odacylowania wzrasta od I do III, wskazując również na wyżej przedstawioną kolejność łatwości tworzenia się $HetCH_2^{\oplus}$.

Zestawienie wydajności produktów reakcji
(% wyd. teoret.)

Amid	Środowisko DMA			Srodowisko $PhCH_3$	
	x)	PchCN	keton	PhCN	BzOH
I	-	84	ślady	66	ślady
II	79,5	78	5,3	68	1,5
III	81,7	62,1	16	31	27
IV	ślady	4	91,9	78 xx)	brak

x) produkty heterocyklometylowania DMA

xx) wyodrębniono $PhCH_2Cl$(7,5%).

Dokładna interpretacja otrzymanych wyników wiąże się z energią stabilizacji tworzących się jonów karboniowych i z wyznaczeniem ich struktury. O wartości energii stabilizacji można wnosić z wartości potencjałów jonizacyjnych odpowiednich rodników. Potencjały jonizacyjne molekuł pirolu, furanu i tiofenu maleją w kolejności od tiofenu do pirolu, a więc w tej samej kolejności jaką doświadczalnie stwierdzono dla łatwości powstawania Het $CH_2^{\oplus}$.

Otrzymane rezultaty są prawdopodobnie wynikiem większej polarności struktur mezomerycznych α-podstawionych układów heterocyklicznych w porównaniu z odpowiednimi strukturami pochodnych benzenu. W przypadku aldehydu - α-pirolowego zjawisko to powoduje. Zmniejszenie reaktywności grupy karbonylowej, w przypadku α-chlorowcometylowych pochodnych furanu i tiofenu - wysoką reaktywność chlorowca, a w przypadku pochodnych α-metyloacyloaminowych - ułatwia heterolizę wiązania C-N.