

Izotiokyanáty (XXI)

Syntéza *p*-substituovaných derivátov izotiokyanátostilbénov

A. MARTVOŇ, K. ANTOŠ

*Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

V práci sa opisuje príprava *p*-substituovaných izotiokyanátostilbénov tiofosgénovou metódou. Zmerali sa infračervené a ultrafialové spektrá syntetizovaných derivátov a diskutuje sa o vzájomnom vplyve funkčných skupín na základe hodnôt infračervených a ultrafialových spektier v konjugovanom systéme.

V snahe bližšie ozrejmit štruktúru skupiny —NCS zamerali sme pozornosť na syntézu derivátov, v ktorých izotiokyanatá skupina je viazaná na dlhší konjugovaný systém.

Z predchádzajúcich prác [1—4] zameraných na štúdium aromatických izotiokyanátov vyplýva, že skupina —NCS má stredne silný —I efekt. Doteraz sa jednoznačne nedokázalo, či táto skupina nemá schopnosť uplatniť pri vzájomnej interakcii s niektorými silne dezaktivačnými skupinami (napríklad s NO₂) aj +M efekt. Preto chceme bližšie prešetriť tento problém sledovaním vzájomnej interakcie skupiny —NCS s inými funkčnými skupinami na dlhších konjugovaných systémoch. Ako modelové látky sme volili deriváty stilbény, pri ktorých sa vzhľadom na skupinu NCS viazanú v polohe 4 nachádzajú v polohe 4' substituenty s elektrónodárnym, resp. elektrónakceptórnym charakterom, čím je daná možnosť elektrónovej interakcie substituenta s funkčnou skupinou NCS (schéma 1).

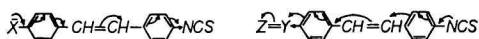


Schéma 1.

Zo skupiny izotiokyanátostilbénov sme v práci [5] opísali syntézu 2-, 3- a 4-izotiokyanátostilbénov.

V predkladanej práci sa opisuje syntéza 4-substituovaných 4'-izotiokyanátostilbénov a skúmajú sa ich fyzikálnochemické vlastnosti, najmä infračervené a ultrafialové spektrá.

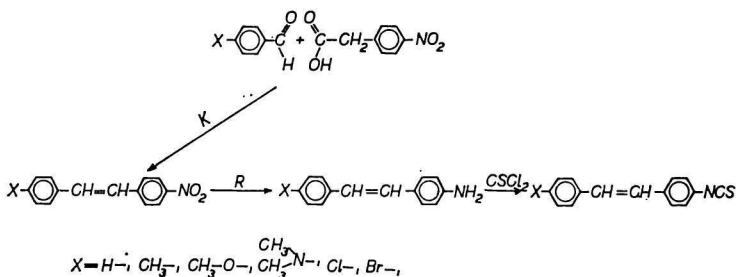


Schéma 2.

K = kondenzácia; R = redukcia.

Ako východiskové látky na syntézu izotiokyanátov sa použili príslušné 4-substituované aminostilbény, ktoré sa získali redukeiou nitroderivátov pripravených kondenzáciou kyseliny *p*-nitrofenyloctovej s príslušným benzaldehydom (schéma 2).

Bis-4,4'-nitrostilbén sa pripravil kondenzáciou *p*-nitrobenzoylchloridu v alkalickom prostredí. Z tohto derivátu sa potom pripravil bisaminostilbén a 4-amino-4'-nitrostilbén (schéma 3).

Experimentálna časť

Príprava nitroderivátov

4-Substituované nitrostilbény sa pripravili kondenzáciou kyseliny *p*-nitrofenyloctovej s *p*-substituovaným benzaldehydom podľa P. Pfeiffera [6, 7]. 4,4'-Dinitrostilbén sa získal kondenzáciou *p*-nitrobenzoylchloridu za prítomnosti alkoholického roztoku hydroxidu draselného podľa P. Waldena a A. Kernbauma [8] (schéma 3).

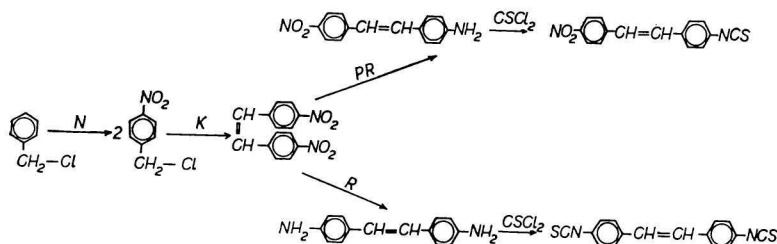


Schéma 3.

N = nitrácia; K = kondenzácia; PR = parciálna redukcia; R = redukcia.

Príprava aminoderivátov

4-Substituované aminostilbény sa pripravili redukeiou príslušných nitroderivátov chloridom cínatým v prostredí ľadovej kyseliny octovej nasýtenej suchým chlorovodíkom [6, 7]. Týmto spôsobom sa získali 4-aminostilbén, 4-metyl-4'-aminostilbén, 4-metoxo-4'-aminostilbén, 4-chlór-4'-aminostilbén a 4-bróm-4'-aminostilbén.

4-Dimetylamino-4'-aminostilbén sa pripravil redukeiou nitroderivátu podľa R. M. Pecka a M. J. Greecha [9].

4-Nitro-4'-aminostilbén sa pripravil parciálnou redukeiou bis-4,4'-nitrostilbénu sírnikom amónnym [10].

Bis-4,4'-aminostilbén sa pripravil redukeiou bis-4,4'-nitrostilbénu kovovým cínom v prostredí koncentrovanej kyseliny soľnej [11].

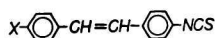
Príprava izotiokyanátov


Izotiokyanátostilbény sa syntetizovali pôsobením tiofosgénu na príslušné aminoderiváty podľa všeobecného postupu:

V 250 ml kadičke chladenej studenou vodou sa suspenduje 0,055 mólu tiofosgénu v 50 ml vody a 10 ml chloroformu. Za intenzívneho miešania sa do tejto zmesi postupne pridáva 0,05 mólu aminostilbénu rozpusteného v potrebnom množstve chloroformu.

Počas pridávania amínu sa do kadičky dá nepatrné množstvo práškovitého uhličitanu vápenatého, aby vodný roztok bol slabo zásaditý. Po pridaní všetkého množstva amínu sa nechá zmes miešať ešte hodinu. Potom sa v oddeľovacom lieviku chloroformová vrstva oddelí, premyje sa vodou a vysuší sa chloridom vápenatým. Chloroform sa vákuovo oddestiluje a tuhý zvyšok sa rozpustí v benzéne. Benzénový roztok sa povarí s aktívnym uhlím, prefiltruje sa a čísti sa na kolóne s kyslíčnikom hlinitým. Po zahustení sa z roztoku vylúčia kryštály príslušného izotiokyanátostilbénu. Syntetizované izotiokyanáty sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1
Prehľad syntetizovaných izotiokyanátostilbénov



Číslo	Substituent X	M	B. t. °C	Výťažok %	Elementárna analýza			
					% N		% S	
					vypočítané	zistené	vypočítané	zistené
1	H—	237,32	128—128,5	62	5,90	5,81	13,51	13,81
2	CH ₃ —	251,35	150	71,7	5,57	5,57	12,75	12,86
3	CH ₃ —O—	267,35	152—153	66	5,21	5,25	11,90	12,07
4	Cl—	271,76	127—128	52,3	4,43	4,39	10,14	10,08
5	Br—	316,235	139—140	58,2	5,15	5,36	11,80	12,01
6		280,39	229—232	66,5	11,44	11,90	9,99	10,46
7	NO ₂ —	250,32	195—197	29	9,90	9,83	11,35	11,61
8	NCS—	294,40	199—200	26,5	9,51	9,35	21,77	21,26

Meranie infračervených spektier

Infračervené absorpčné spektrá sa merali na dvojlúčovom spektrofotometri UR-10 v oblasti 700—3600 cm⁻¹. Ako rozpúšťadlo sa použil chloroform na spektrálne účely. Roztok 0,05 M izotiokyanátov v chloroforme sa meral v kvete z NaCl o hrúbke 0,176 mm.

Meranie ultrafialových spektier

Ultrafialové spektrá sa merali na registračnom spektrofotometri Perkin-Elmer v *n*-heptáne pri koncentrácii 10⁻⁵ M. Hrúbka kvety bola 10 mm.

Diskusia

V práci sa uvádza príprava 7 dosiaľ neopísaných *p*-substituovaných izotiokyanátostilbénov. Všeobecný spôsob prípravy stilbénových derivátov kondenzáciou kyseliny *p*-nitrofenyloctovej s príslušným benzaldehydom sa aplikoval aj na prípravu 4-nitro-4'-chlórstilbénu a 4-nitro-4'-brómstilbénu, ktoré sa zatiaľ pripravili Meerweinovou reakciou [12].

Na redukciiu nitroskupiny na amín sa použil chlorid cínatý, rozpustený v ľadovej kyseline octovej, nasýtenej suchým chlorovodíkom. Pre veľmi zlú rozpustnosť komplexnej soli vo vode bol spôsob redukciiu, opísaný P. Pfeifferom [6, 7], modifikovaný tak, že sa komplexná soľ rozložila 15 % roztokom NaOH a uvoľnený amín sa oddelil od anorganických nečistôt extrakciou benzénom. Redukcia dinitrostilbénu na diaminostilbén chloridom cínatým sa nedala uskutočniť. V tomto prípade redukcia prebiehala dobre pri použití kovového cínu v kyslom prostredí. Podobne sa nedal použiť $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na redukciiu 4-nitro-4'-dimetylamínostilbénu, keďže dochádzalo k živičnateniu produktu. V tomto prípade sa redukcia uskutočnila podľa R. M. Pecka a M. J. Greecha [9].

Izotiokyanáty sa pripravili tiofosfégenovou metódou v chloroforme. Z tab. 1 vyplýva, že znížené výťažky sa dosiahli pri 4-nitro-4'-izotiokyanátostilbéne a pri bis-4,4'-diizotiokyanátostilbéne. Príčinou zníženého výťažku je zníženie zásaditosti a reaktivity aminoskupiny vplyvom —M efektu a —I efektu nitroskupiny. Podobne skupina —NCS, ako vyplýva z údajov [1—4], má dezaktivačný účinok, ktorý sa zrejme uplatňuje pri reakcii druhej aminoskupiny s tiofosfégenom. Z tab. 1 vidieť, že výťažky izotiokyanátov úzko súvisia so zásaditosťou aminu, ktorá je ovplyvňo-

Tabuľka 2

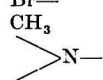
Hodnoty infračervených spektier izotiokyanátostilbénov [cm^{-1}]

Číslo	Substituent X	$\tilde{\nu}_{\text{C-H}}$	$\tilde{\nu}_{\text{sym. NCS}}$	$\tilde{\nu}_{\text{C-H}}$	$\tilde{\nu}_{\text{arom. C=C}}$	$\tilde{\nu}_{\text{asym. NCS}}$ *		Charakteristické vibračné funkčné skupiny
1	H—	810 825	935	970	1515 1610	2084 2190	3021	
	CH_3 —	810 840	940	970	1520	2087 2185	3021	1430
	CH_3 —O—	810 840	940	970	1522 1618	2087 2188	3021	1180 1260
4	Cl—	810 840	940	970	1515 1610	2078 2189	3021	
	Br—	810 840	940	970	1515 1610	2078 2189	3021	
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N—} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	810 840	940	970	1535 1620	2107 2185	3021	1360 1440 1490
7	NO_2 —	810 840	940	970	1530 1605	2060 2192	3025	1354 1530
8	NCS—	810 840	935	970	1515	2075 2192	3021	

* Maximá pri 2100 cm^{-1} sú stále.

Tabuľka 3

Hodnoty charakteristických veličn ultrafialových spektier izotiokyanátostilbénov

Číslo	Substituent X	Pás A		Pás B		Pás C	
		λ_{\max} [nm]	log ϵ	λ_{\max} [nm]	log ϵ	λ_{\max} [nm]	log ϵ
1	H—	325	4,68	227	4,45	197	4,79
2	CH ₃ —	330	4,71	230	4,48	198	4,96
3	CH ₃ —O—	338	4,71	233	4,33	198	4,80
4	Cl—	328	4,70	230	4,41	199	4,88
5	Br—	333	4,75	231	4,44	198	4,96
6		368	4,57	215	4,42	198	4,76
7	NO ₂ —	326	4,06	282	4,12	199	4,53
8	NCS—	344	4,73	230	4,45	200	4,90

vaná elektrónovými efektmi substituentov. Skupiny s aktivačným účinkom zvyšujú zásaditosť aminoskupiny a tým aj výťažky izotiokyanátov, kým substituenty s dezaktivačným účinkom znižujú zásaditosť, v dôsledku čoho sú výťažky izotiokyanátov menšie.

Z infračervených (tab. 2) a ultrafialových (tab. 3) spektier a z bodov topenia vyplýva, že izotiokyanátostilbény syntetizované uvedeným spôsobom sú prevažne *trans*-izomérmi, na čo poukazuje intenzívny absorpčný pás v oblasti 970 cm⁻¹ [13], ako aj absorpčný pás pri 1221 cm⁻¹ [14]. Toto tvrdenie je v súlade s údajmi v literatúre [14—16]. Konjugovaný systém izotiokyanátostilbénov vykazuje v oblasti 1520 cm⁻¹ silný absorpčný pás, zatiaľ čo absorpčný pás v oblasti 1600 cm⁻¹, ktorý zodpovedá $\tilde{\nu}_{C=C}$ aromatickým vibráciám [17], je slabý a pri niektorých derivátoch úplne chýba. Intenzita tohto pásu súvisí so symetriou molekuly. V prípade diizotiokyanátu, v ktorom molekula je symetrická vzhľadom na os prechádzajúcu kolmo k olefinickej väzbe, tento pás sa nevyskytuje. Naopak, pri takých molekulách, ktoré majú funkčnú skupinu čo do objemnosti značne odlišnú od skupiny —NCS, objavuje sa tento pás ako absorpčný pás strednej intenzity.

V oblasti 2200—2000 cm⁻¹ všetky izotiokyanátostilbény majú intenzívny absorpčný pás pozostávajúci z troch navzájom sa prekrývajúcich absorpčných maxim. Tento komplexný pás prislúcha asymetrickým vibráciám skupiny —NCS. Absorpčné maximum v oblasti 2060 cm⁻¹, ktoré je charakteristické pre izotiokyanáty viazané na aromatickom jadre [18], nie je výrazné, ale sa prejavuje len ako zlom na absorpčnom páse smerom k nižším frekvenciám.

Poloha tohto absorpčného maxima pri aromatických izotiokyanátoch je ovplyvňovaná substituentom. Z našich prác vidieť, že pre niektoré systémy aromatických izotiokyanátov je možné urobiť koreláciu frekvencie absorpčného maxima s konštantami σ .

Hodnoty smernice ρ získané pri korelácii niektorých fenyliizotiokyanátov ($\rho = -54,89$) [22] a substituovaných bifenyliizotiokyanátov [23] ($\rho = -20,11$) poukazujú na to, že s predĺžením konjugovaného systému vplyv substituenta na absorpčné maximum nachádzajúce sa v oblasti 2060 cm⁻¹ značne klesá. Pri izotiokyanátostil-

bénoch poloha tohto absorpčného maxima len málo závisí od vplyvu substituentov naviazaných v *p*-polohe druhého benzénového jadra.

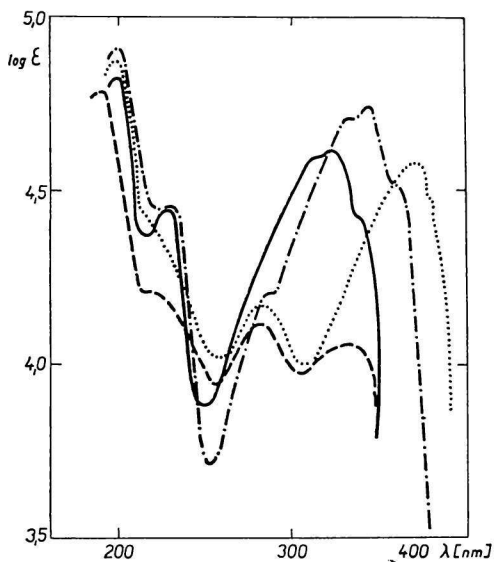
Tieto poznatky sú v súlade s novšími názormi o obmedzenej interakcii funkčných skupín v konjugovaných systémoch, najmä stilbénových [21].

Absorpčné pásy v oblasti 2100 a 2190 cm^{-1} majú stálu polohu.

Pri porovnaní ultrafialových spektier izotiokyanátostilbénov so spektrom *trans*-stilbény [18] je viditeľná kvalitatívna podoba celej absorpčnej krivky (obr. 1), čo umožňuje predpokladať, i keď veľmi hrubo, že v našich systémoch ide o podobné elektrónové prechody ako pri *trans*-stilbéne. Absorpčný pás v oblasti 320 nm, obvykle označený ako pás A, zodpovedá prechodu $\pi \rightarrow \pi^*$ konjugovaného systému a ostatné dva pásy, označené ako B a C, v oblasti 230 nm a 200 nm prislúchajú prechodom $\pi \rightarrow \pi^*$ etylénového mostíka a $\pi \rightarrow \pi^*$ benzénového jadra.

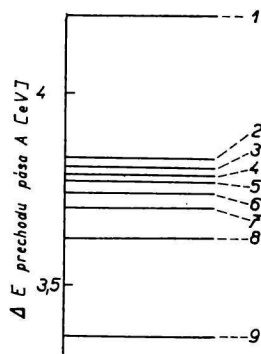
Charakter ultrafialového spektra pri nitroizotiokyanátostilbéne je podstatne iný než pri ostatných uvažovaných derivátoch.

Vplyv substituenta na elektrónovú štruktúru stilbénového systému sa najviac prejavuje na absorpčnom páse A, ktorého poloha sa pohybuje v rozmedzí 44 nm. Z teoretických prác C. A. Coulsona [19] a H. C. Longueta—Higginsa [20] vyplýva, že skupiny, pri ktorých sa môže uplatniť len I efekt, veľmi slabo ovplyvňujú polohu



Obr. 1. Ultrafialové spektrá izotiokyanátostilbénov merané v *n*-heptáne o koncentrácii 10^{-5} M.

— izotiokyanátostilbén,
 - - - 4-nitro-4'-izotiokyanátostilbén,
 ····· 4-dimetylamín-4'-izotiokyanátostilbén,
 - · - · bis-4,4'-izotiokyanátostilbén.

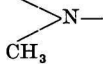


Obr. 2.

1. stilbén; 2. izotiokyanátostilbén; 3. 4-nitro-4'-izotiokyanátostilbén; 4. 4-chlór-4'-izotiokyanátostilbén; 5. 4-metyl-4'-izotiokyanátostilbén; 6. 4-bróm-4'-izotiokyanátostilbén; 7. 4-metoxi-4'-izotiokyanátostilbén; 8. bis-4,4'-izotiokyanátostilbén; 9. 4-dimetylamino-4'-izotiokyanátostilbén.

Tabuľka 4

Hodnoty energie prechodu pásu A pri izotiokyanátostilbénoch

Číslo	Substituent X	λ_{\max} [nm]	ΔE [cm ⁻¹]	ΔE [eV]	$\Delta E_s - \Delta E_x$ [eV]
1	H—	325	30 800	3,82	0,37
2	NO ₂ —	326	30 700	3,80	0,39
3	Cl—	328	30 500	3,78	0,41
4	CH ₃ —	330	30 300	3,76	0,43
5	Br—	333	30 100	3,73	0,46
6	CH ₃ —O—	338	29 700	3,69	0,50
7	NCS—	344	29 100	3,61	0,58
8		368	27 100	3,37	0,82
9	stilbén	296	33 800	4,19	—

absorpčného pásu. Substituenty, pri ktorých sa môže prejaviť M efekt, zvyšujú konjugáciu, čím spôsobujú zníženie energie vzbudeného stavu v porovnaní so základným stavom, čo sa prejavuje ako posun absorpčného maxima k vyšším vlnovým dĺžkam. Na obr. 2 a v tab. 4, kde sú schematicky znázornené jednotlivé substituenty podľa energie prechodu, zodpovedajúcej pásu A, vidieť, že skupina —NCS prejavuje pomerne silný batochrómny efekt $\Delta\lambda = 29$ nm, čo by poukazovalo na mezoméru interakciu skupiny —NCS s konjugovaným systémom. Na možnosť M efektu skupiny —NCS poukazujú aj niektoré ďalšie práce [22].

Pri zámene atómu vodíka v izotiokyanátostilbéne príslušnou funkčnou skupinou sa ukazuje, že najväčší batochrómny efekt sa prejavuje pri dimetylaminoderiváte. Podobne vidieť na obr. 2 zvýšenú mezoméru interakciu pri bis-4,4'-izotiokyanátostilbéne, čo je v súlade s predpokladom o možnosti uplatnenia mezoméruj interakcie skupiny —NCS s konjugovaným systémom. Poloha ostávajúcich dvoch absorpčných pásov prakticky nie je ovplyvnená charakterom substituentov, keďže ide o pásy zodpovedajúce vyšším energetickým prechodom.

Ďakujeme Ing. K. Benczemu za zmeranie ultrafialových spektier a RNDr. E. Solčániovej za zmeranie infračervených spektier.

ИЗОТИОЦИАНАТЫ (XXI)

СИНТЕЗ *n*-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОТИОЦИАНАТОСТИЛБЕНОВ

A. Мартвоň, К. Антош

Кафедра органической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Описывается синтез *n*-замещенных изотиоцианатостилбенов. Из измеренных значений инфракрасных спектров вытекает, что положение полосы поглощения в области 2060 см⁻¹ устойчиво и мало зависит от влияния заместителя, расположенного в *n*-положе-

нии второго бензольного ядра. На основе ультрафиолетовых спектров можно предполагать мезомерное взаимодействие NCS группы с сопряженной системой.

Перевела Т. Диллингерова

ISOTHIOCYANATES (XXI)
THE SYNTHESIS OF *p*-SUBSTITUTED DERIVATIVES OF
ISOTHIOCYANATOSTILBENES

A. Martvoň, K. Antoš

Institute of Organic Chemistry, Slovak Technical University,
Bratislava

A synthesis and spectral data of *p*-substituted isothiocyanatostilbenes are reported. From the experimentally obtained spectral data it appears that the position of the asymmetrical stretching mode of NCS group ($\tilde{\nu}_{\text{as NCS}} \cong 2060 \text{ cm}^{-1}$ of the compounds studied is by the substituent, bound in *p*-position of the second benzene ring, slightly influenced. The ultraviolet spectral data point at the possibility of the mesomeric interaction between the NCS group and the conjugated system of the compounds in question.

Translated by Š. Kováč

LITERATÚRA

1. Kristián P., Antoš K., Kováč Š., *Chem. zvesti* **17**, 747 (1963).
2. Antoš K., *Chem. zvesti* **14**, 105 (1960).
3. Antoš K., Martvoň A., Kristián P., *Chem. zvesti* **17**, 214 (1963).
4. Kristián P., Antoš K., Vlachová D., Zahradník R., *Collection Czech. Chem. Commun.* **28**, 1681 (1963).
5. Antoš K., Hulka A., Kristián P., Nemeč P., Drobnica E., *Sborník prác Chemickej fakulty SVŠT*, 35. Bratislava 1961.
6. Pfeiffer P., Sergejevskaja S., *Ber.* **44**, 1109 (1911).
7. Pfeiffer P., *Ber.* **48**, 1792 (1915).
8. Walden P., Kernbaum A., *Ber.* **23**, 1959 (1890).
9. Peck R. M., Greech M. J., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 468 (1952).
10. Thiele J., Escales R., *Ber.* **34**, 2846 (1901).
11. Fischer O., Hepp E., *Ber.* **26**, 2231 (1893).
12. Ecuyer P., Turcotte F., Gignere J., Olivier C. A., Roberge P., *Can. J. Research* **26**, 870 (1948).
13. Nakanishi K., *Infrakrasnyje spektry i strojenije organičeskich sojedinenij*. Izdatelstvo Mir, Moskva 1965.
14. Brockmann D. S., Plesch P. H., *J. Chem. Soc.* **1952**, 2188.
15. Calvin M., Bucles R. F., *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 3324 (1940).
16. Ketcham R., Mattinelly D. J. L., *J. Org. Chem.* **27**, 4666 (1962).
17. Rao C. N. R., *Chemicals Application of Infrared Spectra*. Academic Press, New York 1963.
18. Beveridge D. L., Jaffe H. H., *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5340 (1965).

19. Coulson C. A., *Proc. Phys. Soc.* **65**, 983 (1952).
20. Longuet—Higgins H. C., Sow R. G., *J. Chem. Soc.* **1952**, 1404.
21. Veschambere H., Kergomard A., *Bull. Soc. chim. France* **1966**, 336.
22. Kristián P., Kováč Š., Antoš K., *Collection Czech. Chem. Commun.* **29**, 2507 (1964).
23. Antoš K., Neuvěřené výsledky.

Do redakcie došlo 2. 11. 1966

V revidovanej podobe 28. 6. 1967

Adresa autorov:

Ing. Augustín Martvoň, prof. Ing. Kamil Antoš, CSc., Katedra organickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.