

Adrian Zając^{a,b}
Józef Drabowicz^{a,b}

^a Instytut Chemii i Ochrony Środowiska, Akademia im. Jana Długosza,
42–200 Częstochowa, Al. Armii Krajowej 13/15;

^b Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych, Polska Akademia Nauk, Zakład Chemii
Heteroorganicznej 90 – 363 Łódź, ul. Sienkiewicza 112, draj@bilbo.cbmm.lodz.pl

Heteroatomowe analogi cyklopropenu

Streszczenie: Omówiono metody syntezy, reaktywność i niektóre właściwości wybranych heteroatomowych pochodnych cyklopropenu zawierających siarkę, krzem, fosfor i azot.

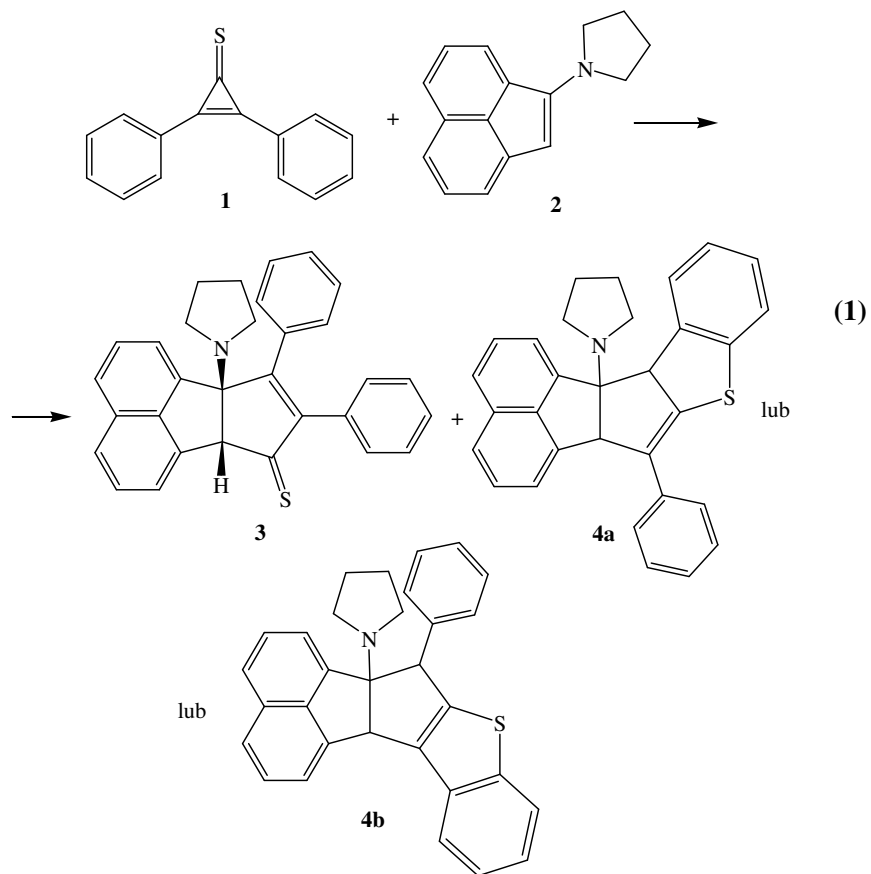
Słowa kluczowe: 2,3-difenylocyklopropenon, 1-tlenek 2,3-difenylotiirenu, silatriafulwen, fosfatriafulwen, 2,3-di-*t*-butylocyklopropenonoazyna.

Chemia heteroatomowych analogów cyklopropenu jest interesującą, ciągle rozwijającą się gałęzią chemii, powodem takiego stanu rzeczy są ich obiecujące właściwości chemiczne oraz możliwości zastosowań.

1. Analogi siarkowe

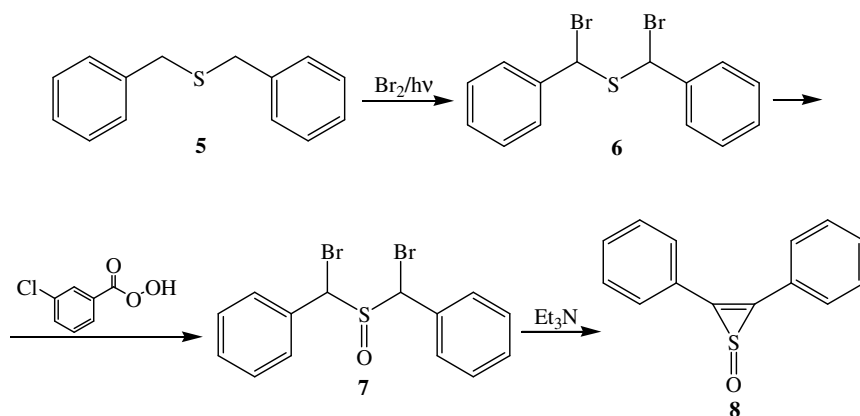
Difenylocyklopropenon **1** reaguje z enaminami podobnie jak difenylocyklopropenon [1], natomiast z jedną enaminą, 1-(1-pirolidynylo)-acenaftylenem **2**, reakcja przebiega inaczej niż z innymi związkami tego typu. Tioketon **1** okazał się bardziej reaktywny względem **2** niż difenylocyklopropenon, reaguje z **2**, tworząc równomolową mieszaninę adduktów **3** (zielone kryształy) i **4** (bladożółte kryształy) (Równ. 1) [1].

Na uwagę zasługuje radykalna zmiana regiochemii w reakcjach **2** z difenylocyklopropenonem **1** i z difenylocyklopropenonem [1].

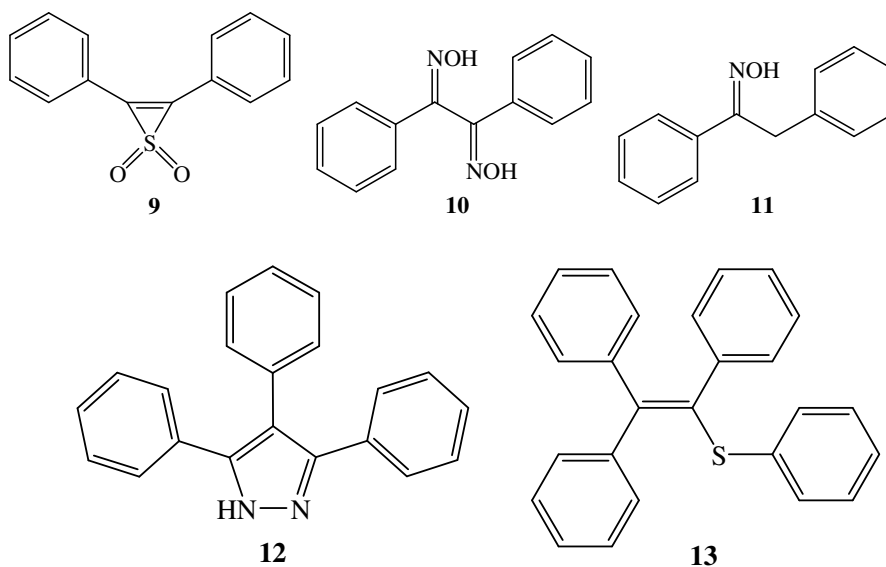


Opisano również syntezę 1-tlenku 2,3-difenyloetienu **8**, opartą na cyklizacji (\pm)- α,α' -dibromodibenzylsulfotlenku **7** w obecności trietyloaminy w dichlorometanie. Sulfotlenek **7** otrzymano poprzez wolnorodnikowe bromowanie siarczku dibenzylu **5** i łagodne utlenienie uzyskanego (\pm)- α,α' -dibromodibenzylsulfidu **6** kwasem *m*-chloronadbenzoesowym (Schemat 1).

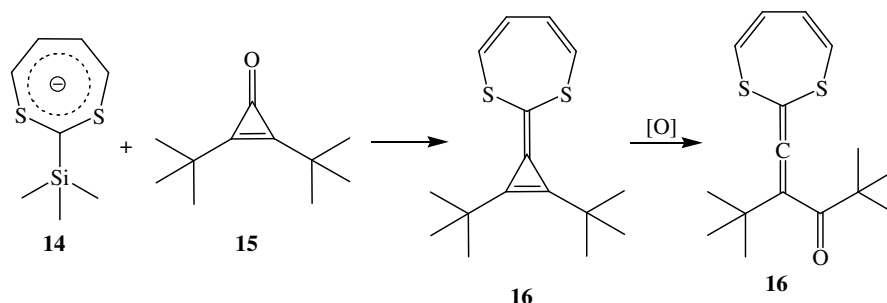
Budowę **8** ustalono utleniając go do odpowiedniego, dobrze znanego sulfonu **9**. Fotoliza **8** prowadzi do difenyloacetyleny. W reakcji **8** z hydroksyloaminą powstaje mieszanina oksymów **10** i **11**. Traktowanie **8** fenyldiazometanem daje 3,4,5-trifenylopirazol **12**, a z bromkiem fenylomagnezowym uzyskuje się siarczki fenylowotrifenylowinylowy **13** [2].



Schemat 1



Znane są również pochodne cyklopropenonu posiadające w miejscu tlenu karbonylowego układ heterocykliczny. Reakcja anionu 2-trimetylosiilo-1,3-ditiepiniidowego **14** z di-*t*-butylocyklopropenonem **15** (1 godzina w temperaturze -70°C) prowadzi do związku **16** (bładożółte kryształy) z prawie ilościową wydajnością (Schemat 2)[3]. Związek **16** jest dość stabilny termicznie, jednak reaguje gwałtownie z tlenem z utworzeniem nowego układu, którego strukturę ustalono jako allenowy keton **17** (Schemat 2) [3].

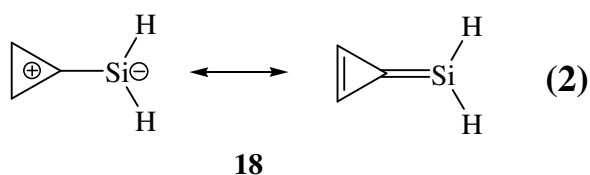


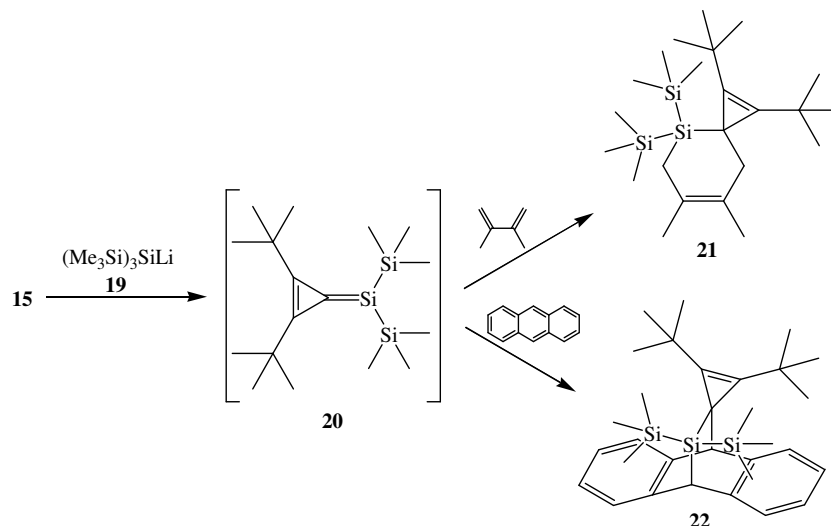
Schemat 2

2. Analogi krzemowe

Pośród różnych 4-heteropodstawionych metylenocyklopropenów o potencjalnej aromatyczności 4-silatriafulwen **18** jest unikalny ze względu na egzocykliczne wiązanie podwójne Si=C, które jest faktycznie spolaryzowane do jonowej struktury $\text{Si}^+\text{-C}^-$ (Równ. 2). Z powodu polarności podwójnego wiązania Si=C można spodziewać się dużej reaktywności 4-silatriafulwenu w porównaniu z dobrze poznanymi silaetenami [4, 5].

Silatriafulwen **20** otrzymano przy użyciu reakcji typu sila-Petersona. Reakcja di-*t*-butylocyklopropenonu **15** z tris(trimetylosililo)sililolitem **19** we wrzącym benzenie w obecności 2,3-dimetylobuta-1,3-dienu i antracenu jako czynników pułapkujących prowadzi do **21** i **22** (Schemat 3) z wydajnością, odpowiednio, 27 i 25%. Powstanie **21** i **22** wskazuje na utworzenie silatriafulwenu **20** poprzez addycję nukleofilową **19** do **15**, a następnie eliminację Me_3SiOLi [4].

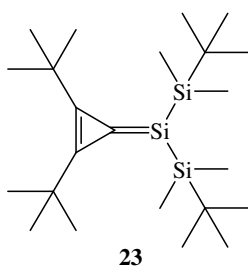




Schemat 3

Wprowadzając do **20** duże przestrzennie grupy *t*-butylo-dimetylosililowe zamiast trimetylosililowych, zsyntezowano pierwszy trwały 4-silatriafulwen, 1,2-di-*t*-butylo-4,4-bis(*t*-butylo-dimetylosililo)-4-silatriafulwen **23**. Addycja metanolu do **23** zachodziła niezwykle regioselektywnie w porównaniu z odpowiednimi reakcjami zwykłych silaetenów [5].

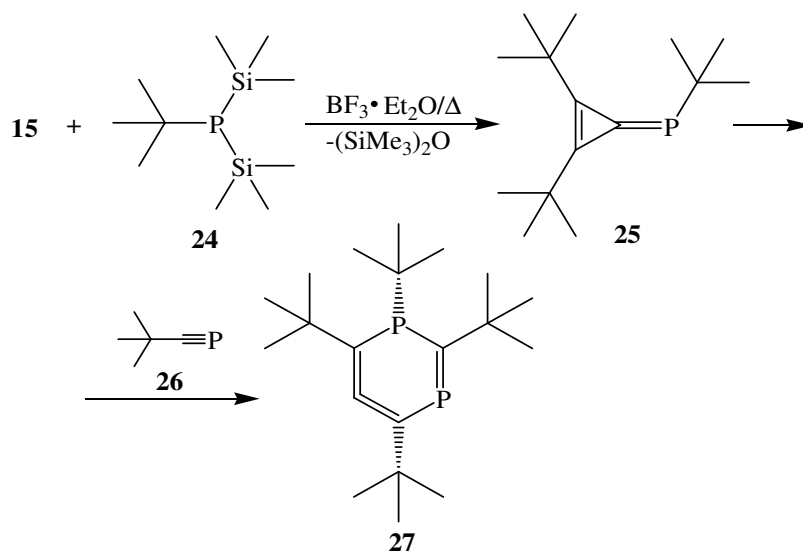
Reakcja sila-Petersona di-*t*-butylocykloproponu **15** z tris(*t*-butylo-dimetylosililo)sililolitem prowadzi do odpowiedniego silatriafulwenu **23** (żółte kryształy, 48%). Chociaż **23** jest niezwykle wrażliwy na działanie powietrza i wilgoci, ani rozkład, ani dimeryzacja nie zachodziły przez kilka miesięcy w temperaturze pokojowej w obojętnej atmosferze [5].



3. Analogi fosforowe

Wcześniej nieznaną fosfatriafulwen **25** otrzymano w reakcji **15** z fosfiną **24** (Schemat 4). Reakcja fosfatriafulwenu **25** z kinetycznie stabilizowanym

fosfaalkinem **26** prowadzi do związku **27** (Schemat 4). Produkt ten charakteryzuje się dużą stabilnością termiczną; został otrzymany jako czerwony olej z 77% wydajnością [6].



Schemat 4

4. Analogi azotowe

Znane są również analogi cyklopropenonu posiadające w miejscu tlenu atom azotu. Fotoliza dimeru di-*t*-butylocyklopropenonoazyny **29**, otrzymanego w reakcji kondensacji **15** i dichlorowodorku hydrazyny **28** (Równ. 3), w matrycy argonowej w temperaturze 12K powodowała jego fragmentację do di-*t*-butyloacetyleny **30**, izocyjanogenu **31** i diizocyjanogenu **32** (Równ. 4) [7].

