

**INSTITUTUL POLITEHNIC „TRAIAN VUIA”
TIMIȘOARA
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ**

Ing. C. Dăescu

**CLORURI DE CARBAMOIIL ȘI TICN-
CARBAMOIIL N,N-DISUBSTITUIE**

TEZA DE DOCTORAT

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA „POLITEHNICĂ”
TIMIȘOARA

**Conducător științific,
Prof. univ. emerit dr. doc.
GEORGE OSTROCOVICH
M.C. al Academiei R.S.R.**

- 1 9 7 6 -

312 558
10/10/267 U.F.

C U P R I N S

INTRODUCERE	3
1.- CLORUZI DE CARBAMOIL SI TION-CARBAMOIL (studiu de literatură)	4
1.1. Metode de preparare	4
1.1.1. Fosgenare directă	4
1.1.2. Hidroclorurarea isocianatilor	7
1.1.3. Clorurarea isocianatilor	8
1.1.4. Clorurarea formamidelor și tioformamidelor	9
1.1.5. Alte metode	9
1.2. Proprietăți fizice	10
1.3. Proprietăți chimice	14
1.3.1. Reactivitatea clorurilor de carbamoil	14
1.3.2. Reacțiile cu aminele	15
1.3.3. Reacțiile cu alcoolii și fenolii	17
1.3.4. Reacțiile de acilare Friedel-Crafts	19
1.3.5. Reacții de obținere a isocianatilor	20
1.3.6. Reacții de halogenare	21
1.3.7. Alte reacții	22
2.- PREZENTAREA REZULTATELOR PROPRII	24
2.1. Sinteza produselor studiate	24
2.1.1. Prepararea clorurilor de N,N-dialchilcarbamoil	24
2.1.2. Prepararea N,N'-tetraalchil-tiurem disulfurilor	28
2.1.2.1. Prepararea N,N-dialchil-ditiocarbamaților de sodiu	29
2.1.2.2. Oxidarea N,N-dialchil-ditiocarbamaților de sodiu	30
2.1.2.3. Prepararea N,N'-tetrametil-tiurem-disulfură	34
2.1.3. Prepararea clorurilor de tion-carbamoil N,N-disubstituite	39
2.2. Spectrele IR ale produselor obținute	43
2.2.1. Spectrele IR ale clorurilor de N,N-dialchil-carbamoil	43
2.2.2. Spectrele IR ale N,N'-tetraalchil-tiurem-disulfurilor	52
2.2.3. Spectrele IR ale clorurilor de tion-carbamoil N,N-disubstituite	63

..//..

2.3. Cinetica și mecanismul solvolizelor clorurilor de carbamoil și tion-carbamoil N,N-disubstituite	69
2.3.1. Cinetica și mecanismul solvolizei clorurilor de N,N-dialchil-carbamoil	69
2.3.2. Cinetica și mecanismul hidrolizei clorurilor de tion-carbamoil N,N-disubstituite	87
2.4. Parte experimentală	97
2.4.1. Prepararea produselor studiate	97
2.4.2. Determinarea spectrelor IR ale produselor sintetizate	100
2.4.3. Determinările cinetice	101
CONCLUZII	107
BIBLIOGRAFIE	108

I N T R O D U C E R E

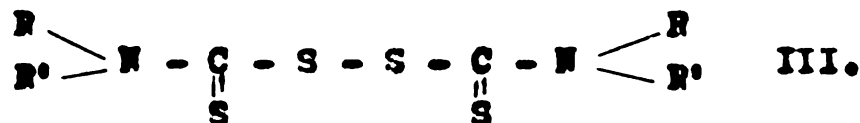
Acidul carbamic, $H_2N \cdot COOH$, este monoamida acidului carbonic. Nu se cunoaște în stare liberă, ci doar sub formă de derivați. Prezenta lucrare se ocupă cu studiul clorurilor și tion-clorurilor N,N -disubstituite ale acidului carbamic.

În mod corect, aceste produse se numesc "cloruri de carbamoil" și "tion-carbamoil", dar în lucrările de specialitate se întâlnesc denumirile de "cloruri de carbamil" și "cloruri de tiocarbonil" alături de altele mai puțin adecvate: N -clorocarbamil-amine N -substituite, clorofornamide N -substituite și chiar cloruri de uree.

Vom denumi în continuare "cloruri de carbamoil" și respectiv "cloruri de tion-carbamoil" compuși de structura I, respectiv II :



Înscrindându-se într-o continuă preocupare a colectivului condus de G. Ostrogovich spre studiul derivaților amidiei și acidului carbonic, această lucrare prezintă sinteza, proprietățile și reactivitatea clorurilor de carbamoil și tion-carbamoil N,N -disubstituite, unde substituenții sînt mai ales radicali alchil, și sinteza N,N' -tetra-alchil-tiuran-disulfurilor, de structură III, intermediari în obținerea clorurilor de tion-carbamoil N,N -disubstituite.



Interesul pentru acești compuși este justificat de marea diversitate a utilizărilor lor, mai ales ca intermediari în obținerea unor agenți de protecția plantelor, medicamente, polimeri, coloranți, etc. Unele cloruri de carbamoil N,N -disubstituite, polihalogenate, au proprietăți de ierbicide selective și fungicide. Utilizarea clorurilor de carbamoil în sinteza carbamizilor N -disubstituiți (cu proprietăți de insecticide, fungicide, ierbicide selective, regulatori de creștere, pesticide,

seu cu proprietăți terapeutice : bactericide, antihelmintici, anestezici locali, inhibitori colinesterazici, spasmolitici, etc.) și a ureilor N,N' -substituite (ierbicide, pesticide, agenți hipoglicemici, plastifianți și stabilizatori pentru PVC, agenți de transfer termic) rămâne cea mai caracteristică. Inițial s-au studiat ca intermediari în sinteza izocianatilor, ulterior găsindu-și aplicarea în obținerea unor poliuretani, poliamide, policarbonați, astăzi în sinteza unor poliolefine de cristalinitate avansată și în modificarea unor polimeri. Clorurile de tion-carbamoil N,N -disubstituite și-au găsit aplicarea în sinteza unor tiuram N,N' -substituite, produse cu acțiune fungică, citostatică sau bacteriostatică. N,N' -Tetraalchil-tiuram-disulfurilor se folosesc astăzi pe scară mare ca ultraacceleratori de vulcanizare a cauciucului și ca fungicide, ca întreaga clasă de compuși ditiocarbamici, și în proporție mai mică drept inițiatori de polimerizare și stabilizatori pentru materialele fotosensibile.

Lucrarea cuprinde două părți distincte: prima în care este prezentată literatura de specialitate referitoare la clorurile de carbamoil și tion-carbamoil, și a doua în care sunt expuse contribuțiile proprii privind sinteza, structura și reactivitatea clorurilor de N,N -dialchil-carbamoil, clorurilor de N,N -dialchil- și unele N -alchil- N -aril-tion-carbamoil, de asemenea sinteza și structura N,N' -tetraalchil-tiuram-disulfurilor și un studiu al sintezei N,N' -tetrametil-tiuram-disulfurii destinat producției.

1. CLORURI DE CARBAMOIL SI TION-CARBAMOIL

(studiu de literatură)

Cel mai simplu compus din această clasă, clorura de carbamoil, $H_2N-COCl$, a fost obținut încă din 1843 de Wöhler ¹, în încercarea de a prepara acid cianic din cianat de potasiu și acid clorhidric. Structura și cele mai importante proprietăți au fost determinate 40 de ani mai târziu de Gattermann ², care introduce și cea mai importantă metodă de sinteză. În aceeași lucrare se sintetizează și studiază primii compuși N-substituiți ai clorurii de carbamoil. După 1950 au fost sintetizați și studiați cei mai mulți compuși din această clasă, odată cu dezvoltarea generală a chimiei și tehnologiei chimice organice. Vom trece în revistă cele mai importante rezultate în acest domeniu.

1.1. METODE DE PREPARARE.

1.1.1. Fosgenarea directă.

Prin trecerea unui curent de fosgen peste clorura de amoniu la 400° s-a obținut clorura de carbamoil ². Această sinteză constituie punctul de plecare a celei mai importante metode de obținere a clorurilor de carbamoil. Mai târziu Rupe și Lebbardt ³ au folosit amoniacul. Procedul a fost dezvoltat pentru faza de laborator de Hopff și Ohlinger ⁴, și pentru faza pilot de Runge și Reinhardt ⁵, când randamentele au depășit 95%. Datorită instabilității clorurii de carbamoil gazele de reacție trebuie răcite energic imediat după spațiul de reacție. Din cauza mediului corosiv, aparatura se confecționează din sticlă, porțelan și nichel ^{4,5}.

Reacția fosgenului cu aminele primare poate duce, funcție de condițiile de reacție, la obținerea de cloruri de carbamoil N-substituite, izocianati sau urei substituite :

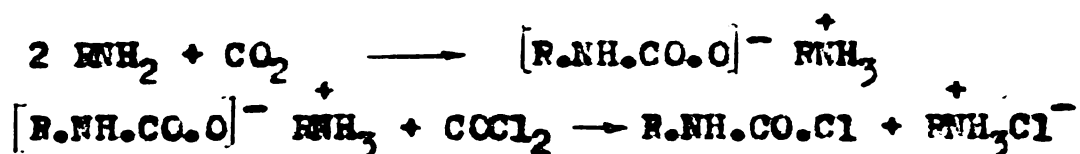


La utilizarea clorhidratului metil- și etil-aminei în locul clorurii de amoniu, Gattermann² a obținut clorurile de N-metil- și N-etil-carbamoi. Obținerea clorurilor de carbamoi N-monosubstituite din aminele primare alifatică și fosgen se face la 250 - 350°, în fază gazoasă, reacția fiind urmată de o răcire rapidă. Randamentele sînt de 70 - 85 %^{9,17}. Lucrînd în solvent organic, la temperatură scăzută, rezultă clorura de carbamoi monosubstituită alături de clorhidratul aminei, o parte din amină legînd acidul clorhidric¹⁰. Chiar și în aceste condiții procedeul este prejudiciat de degradarea produsului în clorură de alofanil N,N'-disubstituită, R.NH.CO.NR.COCl, și apariția izocianatilor polimeri. La cald, în exces de fosgen rezultă direct izocianatul prin dehidroclorurarea clorurii de N-alkil-carbamoi, iar în exces de amină alifatică produsul de reacție este ureea N,N'-disubstituită, reacții de care ne vom ocupa mai tîrziu.

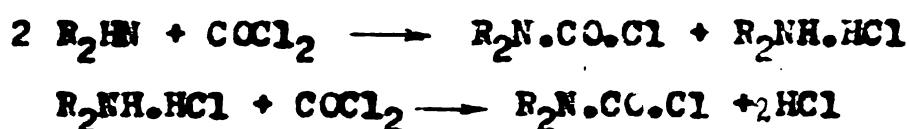
Reactivitatea mult mai scăzută a clorurilor de N-aril-carbamoi face ca obținerea lor să decurgă cu rezultate adeseori foarte bune la temperaturi în jur de 0° și solvent organic cu soluții de fosgen în benzen, toluen sau acetat de etil. Pentru evitarea reacției (3) se lucrează cu un exces de fosgen. Se pare că are loc formarea inițială a unui aduct Ar NH₂ · COCl₂, care peste 60° trece în clorura de N-aril-carbamoi¹¹. Separarea produsului se face prin eliminarea excesului de fosgen și a solventului prin evaporarea sub vid și recristalizare. Rezultate bune se obțin doar cînd amina conține în nucleul aromatic substituenți dezactivanți care să micșoreze viteza reacției (2): acetil¹², izocianat¹³, doi sau trei atomi de clor^{11,14}. Randamentele sînt 75 - 80 %, iar ca produse secundare rezultă izocianatul și ureea corespunzătoare^{14,15}, aceasta mai ales la temperaturi de peste 100°.

Pentru reacția fosgenului cu aminele aromatice s-a propus un mecanism S_N2, pe baza cineticii de ordinul 2 determinate prin metoda "stop-flow"¹⁶.

Pentru reducerea ponderii reacțiilor secundare nedorite s-a încercat, cu rezultate bune, protejarea grupei amينية prin formarea carbanatilor, cu dioxid de carbon în fază gazoasă sau în solvent cu punct de fierbere înalt, urmată de fosgenarea acestor săruri^{17,18}, fără separare :

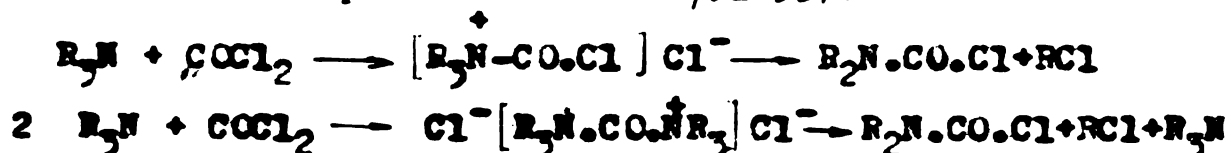


Din acțiunea fosgenului asupra aminelor secundare rezultă clorurile de carbamoil N,N-disubstituite. Primele produse obținute pe această cale au fost clorurile de N,N-dimetil- și N,N-distilcarbamoil obținute de Michler ⁷ și respectiv Lumiere ⁸ din aminele corespunzătoare în solvent organic la temperatură scăzută. Hantsch ⁵ a preparat clorura de N,N-dimetil-carbamoil aplicând metoda Gattermann la clorhidratul dimetil-aminei.



Modul de lucru este general valabil pentru reacția aminelor alifatiche secundare: amina sub formă de soluție se introduce în soluția de fosgen, raport molar 2:1, la aprox. 0°, se agită 2-3 ore, se elimină fosgenul nereacționat la cald sub vid, se filtrează clorhidratul și se obține produsul prin distilarea sub vid a solventului. Randamentele sînt foarte bune, uneori cantitative ^{19,22}. Drept solvenți se folosesc benzenul ¹⁹, toluenul ^{20,21}, cloroformul ²³, acetatul de etil ²⁴, etc. În cazul aminelor mai puțin bazice, ca anilinele N-substituite sau diaril-aminele, reacția are loc la 50 - 60° ^{25,30}, iar dialchil-aminele cu catenă perfluorată ²⁶ reacționează la 120 - 150°. O soluție mai avantajoasă este utilizarea unei amine terțiare drept catalizator și acceptor de acid clorhidric, de ex. trietilamina sau piridina ²⁷⁻²⁹.

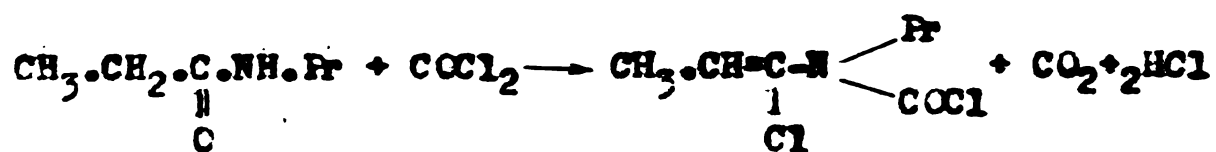
Aminele alifatiche terțiare reacționează la -20 - -60° cu fosgenul cînd rezultă complecși 1:1 și 2:1, de structură ionică, instabili la temperatura camerei/31-35/:



Cînd R = Me, Et, Pr rezultă complecși 1:1, iar aminele superioare, R = C₆H₁₃, C₈H₁₇, PhCH₂ și piridina dau complecși 2:1 ^{32,33,36,41}. Produsul de descompunere al ambilor complecși este clorura de carbamoil disubstituită. Reacția este analogă reacției Braun a BrCN cu aminele terțiare.

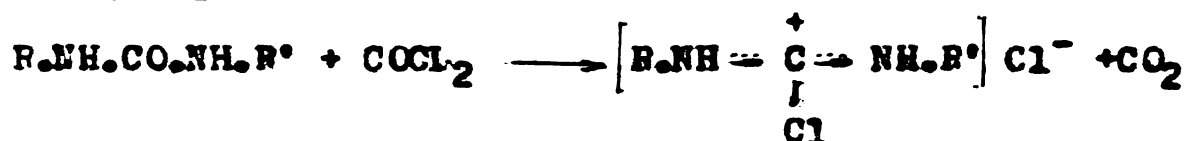
La temperatură camerei reacția duce direct la clorura de carbamil disubstituită ³⁷, de asemenea reacția la temperaturi ridicate, în solvent organic, sau în fază gazoasă ^{31,38-40}. Randamentele și conversiile sînt în jur de 70 %.

Amidele N-monosubstituite reacționează cu fosgenul în două etape, o clorurare a grupei carbonilice, apoi scilarea la azot ^{42,43}. Reacția are loc la 80 - 100°, în benzen sau toluen, cu mare exces de fosgen, iar randamentele ajung la 80 %. Astfel, din N-propil-propion-amidă rezultă clorura de N-propil, N(1-clor-1-propenil) carbamil, iar din caprolactamă rezultă 2-clor-aza-ciclo-2,3-hepten-1-carbonil-clorură. Se observă că



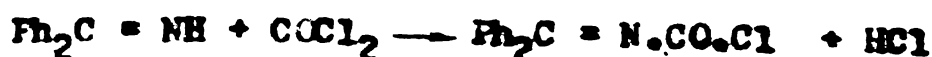
azotul amidic, de basicitate redusă, este transformat în unul aminic de basicitate mai mare, care este apoi scilat de fosgen.

Ureile N,N'-disubstituite reacționează într-o manieră similară, rezultînd un produs de clorurare a grupei carbonilice, asemănătoare unei cloruri de imidă, și clorura de alofanil. Reacția are loc la 0° iar



randamentele variază mult funcție de substituenți. Prin fosgenarea N,N'-dimetil-ureii rezultă 28% clorură de alofanil și 71 % produs de clorurare, din N,N'-diizopropiluree rezultă 75 % clorură de alofanil și 7 % produs de clorurare, iar din N-fenil-N'-butil-uree rezultă doar produs de clorurare ⁴⁴. Dacă fosgenarea ureilor N,N'-disubstituite are loc la 120° în clorbenzen produsul de reacție este clorhidratul de guanidiniu N,N',N''-trisubstituit ⁴⁵.

Fosgenul poate scila și azotul iminic dînd compuși foarte reactivi, N-clorocarbonil-estiminici ⁴⁶ :



Reactivitatea carbo diimidelor face ca să reacționeze cu fosgenul sub 60° pentru a rezulta compuși N-clorocarbonil

și de benzoil rezultă clorura de α -clor-benziliden-carbamoi, dar la clorurarea altor acil-izocianati rezultă alături de aceasta și izocianat de $\alpha\alpha$ -dicloro-alchil⁶⁴. Vinil-izocianatul⁶⁵ reacționează cu doi moli de pentaclorură dând un compus pe care se grefează și o structură fosfoniu



Clorurarea cu clor gazos a fenil-izocianatului la 40°, în prezența urmelor de apă, duce la clorura de p-clor.fenil-carbamoi cu randament de 75 % față de teorie⁶⁶.

Clorurarea izocianatilor alifatici sau aromatici duce la clorura de 3-cloro-izo-tio-carbamoi N-substituită, $\text{R}\cdot\text{N}=\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{S-Cl}}{\text{C}}}$, cu randamente cantitative⁶⁷.

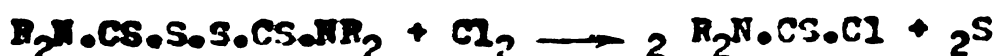
1.1.4. Clorurarea formamidelor și tioformamidelor.

Clorurarea dimetilformamidei cu SCl_2 sau SO_2Cl_2 duce la clorura de N,N-dimetilcarbamoi, iar obținerea clorurii de N,N-dimetil-tiocarbamoi se poate face în mod similar din acțiunea SCl_2 sau S_2Cl_2 asupra dimetil-tioformamidei⁶⁸. Produsele N-monosubstituite nu se pot obține pe această cale datorită trecerii în izocianati. Reacția este general valabilă pentru formamidele și tioformamidele secundare, care se pot halogena cu randamente foarte bune sub acțiunea unor agenți ca PCl_5 , SOCl_2 , SOBr_2 etc.^{69,70}.

1.1.5. Alte metode.

Deși nu au caracter general, unele metode prezintă deosebită importanță preparativă datorită accesibilității lor.

Clorurarea tetra alchil-tiuran-disulfurilor⁷¹ duce cu randamente excelente la clorurile de tion-carbamoi corespunzătoare prin introducerea unei cantități echimoleculare de clor în soluția sau topitura de tiuran-disulfură :



Prin clorurarea dialchil.ditiocarbamatului de sodiu în suspensie eterică sub 0° cu perclormetilmercaptan se obține clorura de N,N-dialchil.tion-carbamoi alături de tetraalchil-tiuran-disulfură, amină secundară și alte produse⁷².

Prin clorurarea trimetilsilil-carbamaților și -ditio-carbamaților N,N-disubstituiți, $R_2N.CO.O.SiMe_3$, respectiv $R_2N.CS.S.SiMe_3$, cu clorură de tionil sau pentaclorură de fosfor în mix exces, rezultă clorurile de carbamoil- și tion-carbamoil corespunzătoare, cu randamente cantitative ⁷³.

O metodă deosebită este cea de carbonilare a cloraminelor secundare sau primare cu oxid de carbon în prezența iradiului, diclorurii sale sau triclorurii de rodiiu. Cloraminele secundare reacționează și în absența catalizatorilor dar la 100-250° și 275 at. ⁷⁴.

1.2. PROPRIETATI FIZICE.

Deși cunoscută de multă vreme proprietățile fizice ale clorurii de carbamoil au fost puțin studiate. Se știe doar că fierbe la 61-62°, este solubilă în solvenți organici și are miros iritant ². Existența unei forme solide cu punct de topire 50° este o ipoteză neverificată mai tirziu ^{4,5}, deși cristalizează sub 0°. O asemenea lacună este justificată de greutatea întâmpinată în obținerea ei, mai ales prepararea unui produs de puritate rezonabilă acestor tipuri de cercetări; ea se descompune rapid: în două ore la 2° cea mai mare parte din produs trece în clorură de alofanil, clorură de acid biuret-carboxilic, etc. Clorura de carbamoil este stabilă totuși în soluție de clorură de metilen la 0° ⁵, sau ea atare la -80°C ⁴.

Cu excepția punctelor de topire sau de fierbere întîlnite în lucrările tratînd sinteza clorurilor de carbamoil și tioncarbamoil substituite, proprietățile fizice ale acestora sînt aproape necunoscute; unele date apar cu totul accidental.

Pentru clorura de carbamoil sînt cunoscute datele termodinamice rezultate din calcule teoretice: moment de inerție, căldură specifică la presiunea constantă, entropie standard și potențialul izoterm-izobar, între 300 și 1500° calculate la fiecare 100° ⁷⁵.

Utilizînd metoda CLOA-UM s-a calculat frecvența benzii tiocarbonilice din mai mulți compuși în vederea corelării cu

coeficientul Huckel pentru orbitalul de energie minimă neocupat χ_{NLR} . Frecvența tranziției $n-\pi^*$ pentru clorura de N,N-dimetil-tion-carbamoi este de 28.410 cm^{-1} (352 nm)^{76,77}.

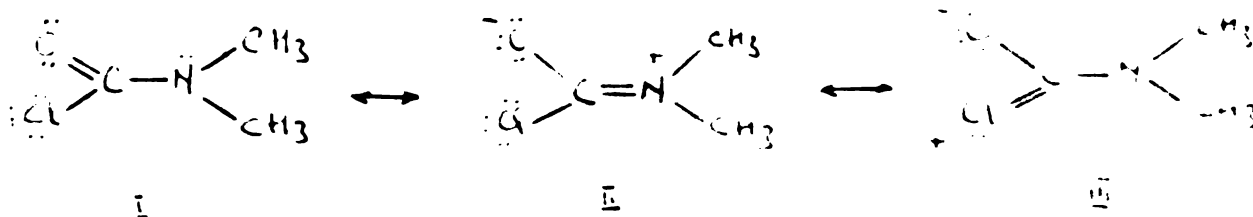
Deși se amintește de câteva ori în legătură cu puritatea produselor că s-a determinat spectrul IR, în literatură pentru aceste produse nu se dau spectrele și nu se fac atribuiri de benzi, cu o singură excepție¹⁷⁴.

Pentru clorurile de carbamoi disubstituite se cunosc în mare parte indicii de refracție și densitățile; pentru cele de tion-carbamoi se cunosc punctele de topire. Există o singură lucrare sistematică care conține refracția molară pentru clorura de dimetil-carbamoi⁷⁸.

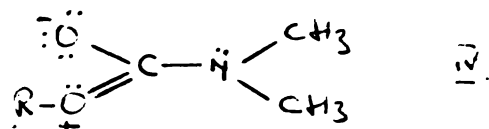
De o deosebită importanță pentru determinarea structurii acestor produse sînt studiile cu privire la bariera energetică la rotația internă în jurul legăturii N-CO, efectuate prin metoda FN. Produsele studiate sînt clorurile de N,N-dimetil-carbamoi și tioncarbamoi (DCC respectiv DTCC).

Datorită conjugării caracteristice în amide, legătura N-C are caracter parțial de dublă legătură, ducînd la împiedecarea liberei rotații în jurul acesteia. Aceasta face ca în spectrul FN să apară un dublet caracteristic la 3,5 și 3,6 ppm pentru DCC. La diluarea cu tetraclorură de carbon sau dibrom-metan valoarea deplasării chimice scade mult⁷⁹. Dubletul grupei $\text{N}=\text{O}_2$ se datorește neechivalenței celor două grupe metilice. Prin încălzire pînă la temperatura de coalescență dubletul trece în singlet, cele două grupe metilice devenind identice datorită măririi vitezei rotației grupei $\text{N}=\text{O}_2$.

Fără de alte dimetilamide (dimetilacetamida, dimetilformamida) energia de activare are valori mult mai reduse, dar asemănătoare cu valorile înfîlnite la amidele acizilor aromatici sau nesaturați; în acestea din urmă există posibilitatea conjugării grupei carbonilice atât cu acetul amidic cît și cu radicalul acidului. Valorile reduse ale energiei de activare dovedesc participarea în proporție mai mare a unei structuri limită III, alături de structura bine cunoscută II în care libera rotație este împiedecată, la structura reală a DCC⁸⁰. În carbanajii lichizi,



datorită contribuției mari a structurii IV la starea fundamentală, cele două legături C-O devin aproape identice și în locul dubletului apare quartetul 1:3:3:1, sernalul obișnuit al grupei N⁺e₂, deoarece deplasările chimice ale protonilor grupelor metilice sînt aproape egale ⁸¹.



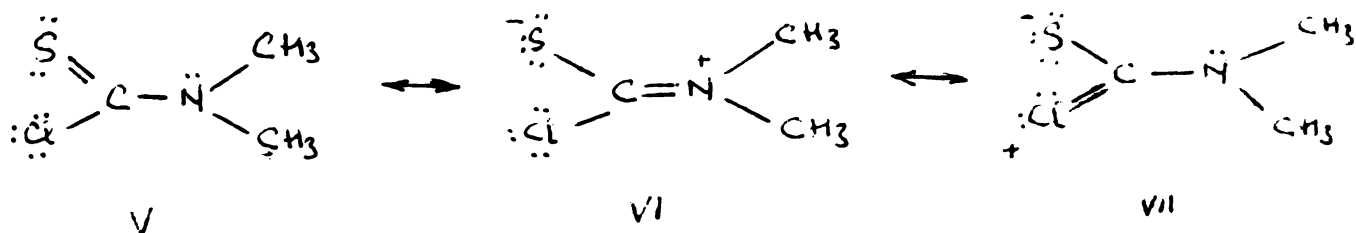
Parametrii de activare pentru rotația internă împiedecată în D⁺CC s-au determinat prin metodele: separarea picurilor (SP) ⁸², raportul intensității maximului/minimul central al dubletului (RI) ^{79,82}, ecoul de spin (ES) ⁸² și analiza completă a liniilor spectrului calculat comparativ cu cel experimental (ATL) ⁸³.

Labelul 1. Parametrii de activare pentru rotația internă împiedecată a D⁺CC și D⁺TCC.

Compu- sul	Solventul	Es Kcal/mol	log A	ΔF_{250}	Meto- da	Bibl.	
D ⁺ CC		16,9 [±] 0,5	12,9 [±] 0,4	16,8	ATL	83	
		14,0 [±] 0,9	10,9 [±] 0,6	16,6	ES	82	
		9,7 [±] 0,5	7,7 [±] 0,4	16,6	RI	82	
		8,6 [±] 1,7	6,9 [±] 1,2	16,6	SP	82	
		7,3 [±] 0,5	6,1 [±] 0,3	16,4	RI	80	
	CCl ₄	1,2 mol/l	17,7 [±] 0,9	13,8 [±] 0,7	16,3	ATL	83
	"	"	6,8 [±] 0,2	5,9 [±] 0,2	16,2	RI	79
	CH ₂ Br ₂	8,6 [±] 0,6	6,0 [±] 0,4	16,6	RI	79	
D ⁺ TCC	CCl ₄	19,5	13,2	19	ATL	83	
	m-DCB	13,7 [±] 0,4	9,4 [±] 0,2	19,1 [±] 0,4	RI	84	

Clorura de N,N-dimetil-tion-carbamoil (D⁺TCC) prezintă un spectru RM în care diferențele între deplasările chimice caracteristice dubletului sînt foarte mici și depind mult de temperatură. Din această cauză determinarea parametrilor energetici ai rotației împiedecate a grupei -N⁺e₂ este mai puțin precisă. S-au determinat totuși parametrii de activare. Barierea de rotație este doar ceva mai înaltă decît în D⁺CC. In

alte tioamide barierele sînt mai înalte cu 5-11 Kcal/mol. Aceasta se explică prin participarea unei structuri de tipul VII. La înlocuirea oxigenului carbonilic cu sulf diferența de sarcină electrică va fi primită tot de la atomul de clor, astfel încît densitatea electronică a atomului de azot și ordinal legăturii C-N vor fi puțin afectate.



Determinarea masei moleculare a D'TCC prin osometrie duce la valori de 172-180, în loc de 123,6, în soluții de 0,05-0,1 molare. Considerînd că în soluțiile diluate D'TCC există doar sub formă de monomer și dimer, înseamnă că 40-45 % din produs este asociat în dimeri. Se pare că structura limită VI contribuie cu o pondere mai mare la starea fundamentală a tioamidelor decît structura limită II la cea a amidelor^{83,85}. Asta înseamnă că la D'TCC ne putem aștepta la apariția unor dimeri de tip dipol-dipol.

Un calcul al ordinului de legătură π , ρ_{CN} , în amide și tioamide, efectuat printr-o metodă ω ameliorată, duce la concluzia că în D'CC și D'TC ordinal de legătură π al legăturii C-N este mai mare decît în oricare altă dimetil-amidă și respectiv tioamidă, cu o singură excepție. În D'CC $\rho_{CN} = 0,419$ iar în D'TCC $\rho_{CN} = 0,452$, valori ce sînt depășite doar cu puțin în dimetilformamidă (0,422) și dimetil-tioformamidă (0,455)⁸⁴. O aserenea distribuție a sarcinii este confirmată și de măsurătorile de dipolmoment efectuate asupra clorurii și fluorurii de dimetil-carbamoil⁹¹. Bariera energetică pentru clorurile de dietil-carbamoil și -tiox-carbamoil, determinată în CCl_4 , este doar cu puțin mai ridicată decît în compuşii metilici, iar valoarea energiei libere de activare este mai redusă, adică 15,8 respectiv 18,6 Kcal/mol⁹². În clorura de N,N-difenil-carbamoil la 40° în CCl_4 , rotația în jurul legăturii C-N nu este împiedicată, în timp ce la alte difenil-amide apare neechivalența magnetică a celor două grupe fenilice⁸⁶. Acest fapt este un rezultat al contribuției unei structuri limită de formă III

...//...

pe de o parte și indisponibilității electronilor n ai azotului pentru mărirea ordinului legăturii C-N centrale. Prin aceeași metodă s-a determinat și bariera la rotația în jurul legăturii N-C_{aril} din clorura de N-benzil, N-(*o*-metil-fenil)-carbamoi, dar care iese din subiectul acestei prezentări ⁸⁷.

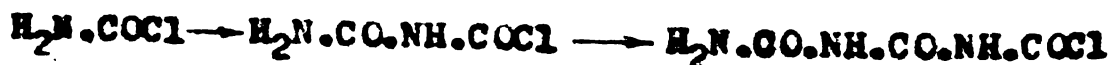
Alte date de spectroscopie RN întâlnite în literatură cu privire la clorurile de carbamoi disubstituite sînt: deplasările chimice ale ¹³C 0-2 ppm ⁸⁸, frecvența rezonanței de cuadrupol a ³⁵Cl 31,8 la DCC și 31,877 Mc/sec. la clorura de dietilcarbamoi ⁸⁹, de asemenea deplasarea chimică a ¹⁴N 270 ppm ⁹⁰.

Structura grupei carbamoi N-CO-Cl a fost elucidată definitiv prin determinarea conformației clorurii de N-etil, N(*p*-nitro-fenil)-carbamoi în stare solidă prin difracție de raze X. Cu această ocazie s-a găsit că lungimea legăturii centrale C-N este de 1,527 Å. față de 1,52 Å a acestei legături între grupă amidică planară, deci nesemnificativ alungită, în ciuda efectului inductiv al atomului de clor. Aceasta înseamnă că electronii neparticipanți ai azotului vor compensa și efectul străgător de electroni al clorului. Se observă de asemenea o mică torsiune a grupei amidice în jurul legăturii C-N de 12°, mai semnificativă decît la acetanilidă și fenil-uretan. Acest fapt era de așteptat din cauza interacțiunii celor doi substituenți ai azotului cu atomii de oxigen și clor din cealaltă parte a legăturii C-N ⁹³.

1.3. PROPRIETĂȚI CHIMICE

1.3.1. Reactivitatea clorurilor de carbamoi.

Clorura de carbamoi este un compus instabil, extrem de reactiv. Prezența în aceeași moleculă alături de funcția de clorura acidă a grupei aminice, face ca reacția de autocondensare să se producă foarte ușor, rezultînd clorura de alofanil, clorura acidului biuret-carboxilic, cianelidă, etc. ^{2,94}:



Reacționează violent cu apa și energic cu alcoolii și aminele. Prin introducerea de substituenți la atomul de azot, rezultă

...//...

produse tot foarte reactive, care dau reacții de autocondensare cu obținerea clorurilor de alfanil N,N'-disubstituite și trec ușor în izocianati.



Totuși, clorurile de carbaniloi se pot păstra mai multă vreme fără degradări evidente.

Disubstituirea atomului de azot face ca posibilitățile de reacție să scadă mult. Clorurile de carbanil N,N-disubstituite se comportă ca slabi agenți electrofili. Posibilitatea de compensare a sarcinii parțiale pozitive a carbonului carbonilic cu electronii n ai azotului face ca reactivitatea acestor produse, în raport cu alte cloruri acide, să fie mai scăzute ⁹⁶. Compararea parametrilor de activare ⁹⁷ pentru hidroliza clorurii de acetil, de benzoil, a cloroformiatului de etil și DCC arată o clară diferență în comportarea ultimilor. Se poate evidenția apariția unui ion de carbanilium R_2NCO^+ ⁹⁵ și dimetil-carbanilium ^{97,98}, fapt ce pledează pentru un mecanism S_N1 și în reacțiile DCC cu reactanții nucleofili ⁹⁷. Totuși, cu aminele alifatice și aminele ciclice se sesizează reacții bimoleculare ^{98,99}. Se pare că apariția mecanismului S_N1 în hidroliza DCC are o aplicabilitate mai largă în această clasă de compuși, deoarece și clorurile de sulfamoi, $\text{Me}_2\text{N.SO}_2\text{Cl}$, și fosfamoi $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{POCl}$, corespunzătoare reacționează după același mecanism ¹⁰⁰. Reacția cu azotatul de argint duce la azotatul de dimetil-carbanil și se supune de asemenea unei cinetici de ordinul 1 ¹⁰¹ iar N-acilarea formamidei implică un mecanism similar ¹⁰².

Vom trece în revistă în continuare principalele reacții ale clorurilor de carbanil și tion-carbanil, conform grupelor funcționale cu care interacționează.

1.3.2. Reacțiile cu aminele.

Acțiunea aminelor aromatice asupra clorurii de carbanil se soldează cu obținerea de urei N-aryl-substituite, reacție energică ce are loc și la temperaturi scăzute. Clorurile de N-metil- și N-etil-carbanil reacționează în mod similar ². Compușii disubstituiți reacționează ușor cu aminele alifatice

primare, în rece, în soluții eterice ¹⁰³. Randamentele nu sînt totdeauna bune, chiar dacă

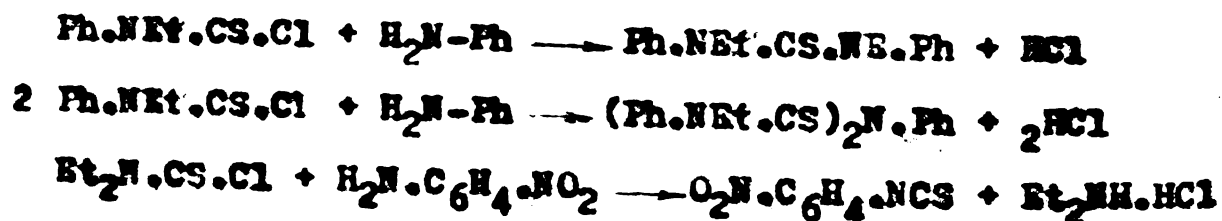


timpul de reacție este mare: reacția dietilamini cu clorura de N-etil, N-fenil-carbamil dă ureea corespunzătoare doar cu randament de 12 % ²⁸. Deși reacția decurge exoterm, dibutilamina reacționează ^{în condiții considerate} foarte energic pentru acilarea aminelor alifatică ²⁹. În general însă reacțiile decurg mult mai blînd, iar randamentele depășesc 75 %, chiar și cu clorura de difenil-carbamil a cărei reactivitate este mult redusă ¹⁰⁴. Studiul reactivității aminelor alifatică cu DECC arată că desfășurarea reacției se supune unei cinetici de ordinul 2 iar constantele de viteză se corelează conform ecuației Swain-Scott ⁹⁹.

Majoritatea aminelor aromatice, de bazicitate mai redusă decît a celor alifatică, reacționează cu clorurile de carbamil disubstituite în solvent organic (benzen, toluen, xilen, alcool, clorură de metilen) la cald, în prezență de piridină sau trietilamină sau NaHCO₃, cu randamente ce atîng uneori 99 % ^{29,105}. În cazul reacției în prezență piridinei se formează intermediar un compus ionic, clorura de dialchil-carbamil-piridină, responsabil de reactivitatea nucleofilă a sistemului, a cărui mecanism de reacție pare să fie S_N1 indiferent de nucleofil ¹⁰⁷. Altă metodă generală este de a folosi HF drept solvent, cunoscută fiind activitatea acestuia de a forma un intermediar ionic, instabil, reactiv față de amine ⁹⁶; aminele secundare alifatică cu catenă perfluorată dau însă randamente reduse ^{26,106}.

Uneori reacțiile au loc și în mediu apos, în prezență de NaOH, cu rezultate bune ca de exemplu : cianamida, hidroxilamina și chiar metil-amina ¹⁰⁸.

Reacțiile clorurilor de tion-carbamil secundare cu aminele sînt mai complexe, putînd rezulta, funcție de condiții tio-ureea ditiobiuretă sau isotiocianatul corespunzător ^{51-53, 109}.



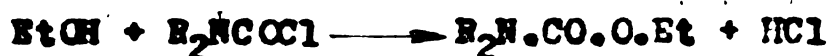
..//..

Cu un raport molar amină/clorură de tion-carbamoiil 2:1 și temperaturi de 30-40°, rezultă tiourea și clorhidratul aminei. Dacă însă amestecul de reacție se încălzește la 100° apare în fașa următoare izotiocianatul. La un raport molar 1:2 produsul de reacție este mai ales N,N'-dietil-N,N',N''-trifenil-ditiobiuretul ^{52,53}, care rezultă și din clorura de N-fenil, N-etil-tioncarbamoiil și N-etil-N'-difenil-tiourea. La 110-130°, în solvent organic, cu aniline substituite în nucleu cu grupe dezactivatoare, rezultă izocianații aromatici cu randamente de 50-60 % ¹⁰⁹. Se pare că reacția implică un mecanism SN2, în care azotul aminic atacă nucleofil carbonul tiocarbonilic. Fașa următoare, de obținere a izotiocianatului, necesită un transfer de proton urmată de eliminarea clorhidratului ¹⁰⁹.

1.3.3. Reacțiile cu alcoolii și fenolii.

Prin acțiunea clorurii de carbamoiil asupra alcoolilor sau fenolilor, în exces de alcool sau soluție eterică de fenol, printr-o reacție energetică exotermă are loc obținerea carbonatului de alchil sau aril cu randamente adesea cantitative. Folosind un exces de clorură de carbamoiil rezultă alofanatul corespunzător ². Clorurile de N-metil- și N-etil-carbamoiil reacționează cu 1-naftolul în ligroină și rezultă N-metil- și N-etil-carbamatul de 1-naftil cu randament de 95 % ¹¹⁰.

Clorurile de carbamoiil secundare reacționează foarte lent cu alcoolii, putându-se folosi aceștia drept solvenți de recristalizare sau chiar medii de reacție în determinările cinetice ale amonolizei ^{99,111,113}. La cald însă reacția are loc uneori cu randamente excelente ^{3,112}:

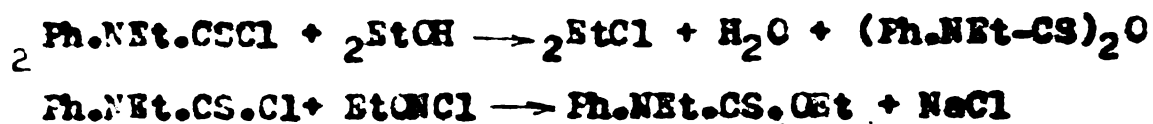


Se preferă însă folosirea unei amine terțiare (piridina, trietilamina) drept catalizator și acceptor de HCl, într-un solvent organic ca toluenul, piridina, dioxanul sau acetona, câteva ore la reflux sau câteva zile la temperatura ambiantă ^{21,113}. În aceleași condiții au loc și reacțiile cu fenolii și naftolii, cu randamente până la 90 % ^{19,39,114}.

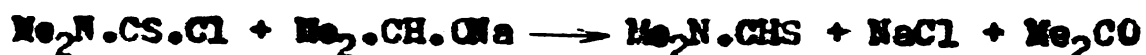
..//..

O metodă generală de obținere a carbamaților de alchil sau aril *N,N*-disubstituiți constă în reacția clorurii de carbamoil corespunzătoare cu alcoolii sau fenoxizii, în solvent organic (alcool, acetonă, toluen, dimetilsulfoxid)^{23,111,115}. Sub 0° reacția cu alcoolul are loc în mică măsură: clorura de *N*-etil-,*N*-(β -clor-etil)-carbamoil cu NaOH în metanol, sub 0°, dă cu randamente de 65-85 % produsul β -alcoxi corespunzător¹¹⁶.

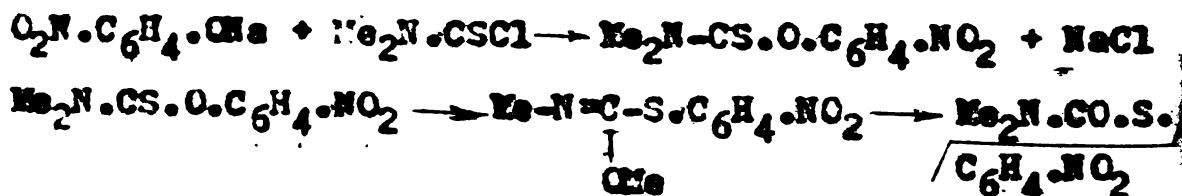
Clorurile de tion-carbamoil (secundare se dizolvă în alcooli fără să reacționeze. La încălzire are loc însă o reacție complexă de descompunere și scindare, rezultând clorura de dialchil-amoniu, clorura de alchil și o ditiono-anhidridă⁵¹



Cu etoxidul de sodiu în soluție eterică rezultă tiono-carbamatul așteptat^{52,117}. Reacția poate lua și un curs neașteptat, de obținere a tioformamidei disubstituite alături de tiono-carbamat și mici cantități de tiuran-monosulfură *N,N'*-tetra-substituită¹¹⁸:



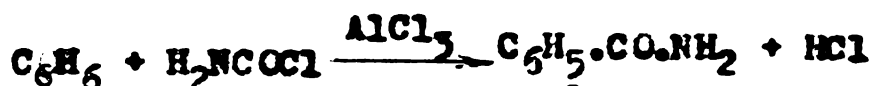
Printr-o încălzire progresivă cu fenolul până la 150°, clorura de *N*-etil-,*N*-fenil-tiono-carbamoil dă tionocarbamatul de fenil corespunzător⁵². La reacția cu fenolații rezultă tiono-carbamații de aril¹²⁰, care însă la 200° se transformă în proporție de 90 % în tiolo-carbamații corespunzător¹¹⁹.



Uneori rezultă doar tiolo-carbamatul. Se pare că reacția de conversie tiono-tiolo are loc prin intermediul unui imino-tio-carbonat, din care cauză clorurile de tion-carbamoil *N*-mono-substituite nu prezintă o asemenea comportare^{119,121}.

1.3.4. Reacții de acilare Friedel-Crafts.

Clorura de carbamoil în prezența clorurii de aluminiu anhidre reacționează cu hidrocarburile aromatice în sulfură de carbon la 50-60° pentru a da amidele corespunzătoare



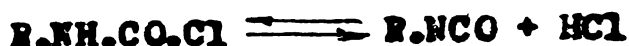
metoda a fost introdusă de Gettermann² și aplicată inițial la nu mai puțin de 31 de substraturi aromatice. Ulterior el a simplificat metoda, formând clorura de carbamoil direct în mediul de reacție din acid cianic și clorhidric, și a aplicat-o asupra altor hidrocarburi și eteri fenolici^{57,58}. Metoda se cunoaște astăzi în literatură sub denumirea de "sinteza Gettermann a amidelor" și i s-a consacrat un capitol în monumentală monografie asupra reacției Friedel-Crafts¹²². Sinteza este însă inconodă pentru lucrări uzuale din cauza instabilității termice a clorurii de carbamoil. Această dificultate a fost depășită de Hopff, care a stabilizat-o sub forma complexului cu clorura de aluminiu, $H_2NCOCl \cdot AlCl_3$, stabil și în timp și la temperaturi înalte¹²³. Metoda astfel modificată a fost aplicată în reacțiile cu un mare număr de hidrocarburi aromatice, cu randamente de 85-95 %^{4,124}. Reacția s-a aplicat ulterior asupra tiofenului, hexetilbensenului, hexadecatero bensenului, polistirenului și hexametilbifenilului cu aceleași rezultate foarte bune¹²⁵. Procedul și-a găsit chiar o aplicare industrială, în fabricarea acidului tereftalic din toluen^{5,126}.

Datorită tendinței de a trece în izocianat, clorurile de carbamoil N-monosubstituite se pretează mai puțin la această reacție, deși există o indicație în acest sens¹²⁷.

Stabilitatea termică bună face ca clorurile de carbamoil disubstituite să se preteze acestui tip de reacții. D'CC acilează difenilul, difenil-oxidul și difenil sulfona în une sau ambele poziții para¹²⁸. Clorura de difenil-carbamoil acilează ușor hidrocarburile benzenoide, dând difenil-amidele corespunzătoare¹²⁹, iar clorura de N-fenil, N-metil-carbamoil acilează de asemenea hidrocarburi și eteri fenolici¹³⁰. Reacția se poate folosi și pentru închidere de cicluri prin autocilare: clorura de dibenzil-carbamoil, în benzen, în prezența clorurii de aluminiu duse exclusiv la 2-benzil-ftalimidină¹³¹.

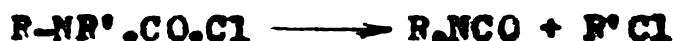
1.3.5. Reacții de obținere a izocianatilor.

La determinarea masei moleculare a clorurii de N-metil și N-etil-carbanoil, prin metoda presiunii de vapori, s-a constatat că, la cald, acestea se descompun cu formare de acid clorhidric și izocianat, iar la rece se retransformă în produsul inițial² :



Metoda industrială de obținere a izocianatilor din amine și fosgen are ca intermediar clorura de N-alkil sau N-aril-carbanoil. Aceasta nu se separă, ci se trece într-o singură etapă în izocianat. Randamentele de transformare ating 97 %, iar puritatea produselor 98 %¹³². Alături de izocianat se mai poate obține și ureea N,N'-disubstituită¹⁴. Reacția are loc la 140-160°, în prezență de acizi Lewis, în fază gazoasă sau în solvent organic cu punct de fierbere înalt, în prezența aminelor terțiare¹³³.

Reacția este similară pentru clorurile de carbanoil secundare, când la 150-160° cu eliminarea de clorură de alkil are loc trecerea în izocianat²² cu randamente de 84 %. Această reacție



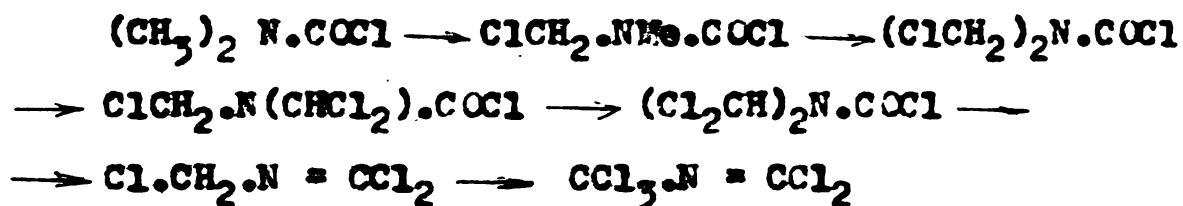
de piroliză decurge ușor în solvenți polari când R'=t-Bu¹³⁴. Rezultatele sînt ameliorate și condițiile de lucru devin mai blinde la folosirea drept catalizator a clorurilor metalice¹³⁵.

Dehidroclorurarea clorurilor de N-aril-carbanoil a fost studiată cinetic datorită importanței industriale. La simplă încălzire în solvent organic eliminarea acidului clorhidric urmează o cinetică de ordinul 1, viteza de reacție crescînd în solvenți mai polari¹³⁶. Parametrii termodinamici ai sistemului sînt: energia de activare 13-14 Keal/mol, entropia de activare + 31 cal/grad¹³⁷. Din comportarea clorurilor de alofanil la dehidroclorurare¹³⁸ și studiul acțiunii solventului asupra vitezei de reacție¹³⁹ se propune un mecanism. Se pare că reacția are loc prin eliminarea inițială a protonului sub acțiunea aminei terțiare atunci cînd nucleul arilic este substituit cu o grupă respingătoare de electroni, sau printr-o eliminare concertată a protonului și ionului clorură, analog unui mecanism E2, cînd nucleul conține grupe atrăgătoare de electroni¹⁴⁰.

..//..

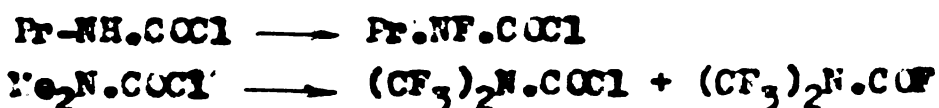
1.3.6. Reacții de halogenare.

Clorurile de N,N-dialchil-carbamoil se clorurează cu clor gazos în lanțul alifatic. Clorurarea are loc în trepte, obținând pe rând toți produșii posibili de clorurare. Clorurarea la 140° a DCC duce la un amestec de produse în care predomină derivații N-metil,N-clorometil- și N,N-diclorometil alături de produsul inițial și policlorurat ¹⁴¹. Sub acțiunea radiațiilor UV, la 140°, produsul majoritar este cel N,N-diclorometil-, care clorurat la 180°, elimină fosgen pentru a da clorometil-diclor-izonitril, iar acesta la 200° se clorurează la triclorometil-diclor-izonitril cu randamente foarte bune. Eliminarea fosgenului are loc și în fază gazoasă în contact cu cărbunele activ ¹⁴².



Primele două etape de clorurare se pot realiza și cu clorură de sulfură în prezența peroxidului de benzoil ¹⁴¹. Prin clorurarea clorurii de dietil- sau di(β-cloroetil)-carbamoil la 180°, rezultă cu randament foarte bun produsul cu catena perclorurată. Alte cloruri de dialchil carbamoil dau de asemenea amestecuri de produse ¹⁴¹.

Tratarea cu fluor a clorurilor de alchil-carbamoil la -78° duce la o N-florurare. Această reacție se pare că decurge prin intermediul unei C-florurări a lanțului alifatic, urmată de transpoziția la azot ¹⁴³. Clorurile de carbamoil secundare se fluorurează doar în catenă ¹⁴¹. Prin fluorurarea electrochimică a DCC rezultă,

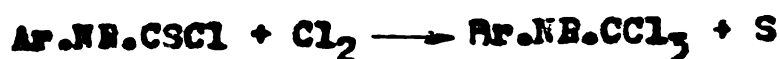


funcție de concentrația acestuia în electrolit, diverse amestecuri de clorură și fluorură de di(triflor-metil)carbamoil ¹⁴⁴.

Tratarea cu clor gazos la temperatura camerei a clorurii de dietil-tion-carbamoil dizolvată în tetraclorură de carbon, duce la un produs perclorurat, Et₂NCSCl.Cl₂, care cedează ușor clorul, reformând produsul inițial. Se folosește drept

agent de clorurare în obținerea clorurilor de dialchil-tion-carbanoil din tetraalchil-tiuran-disulfuri ¹⁴⁵.

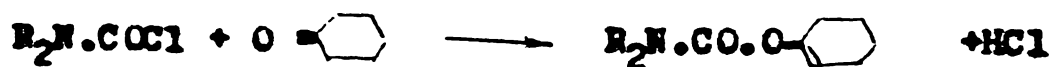
Clorurarea cu clor gazos în solvent organic la 0-30° a clorurilor de N-aril-N-alkil-carbanoil distruge gruparea N-CSCl, cu eliminarea sulfurii și formarea unei grupe tricolor-metăi, proces ce are loc cu randament de 90 % ⁵⁶.



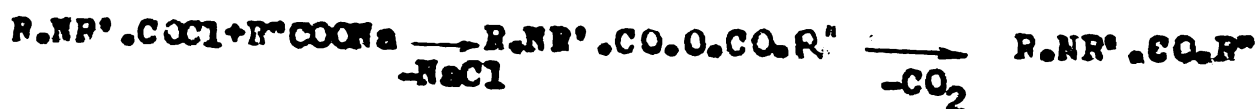
1.3.7. Alte reacții.

În acest subcapitol se vor introduce reacțiile clorurilor de carbanoil și tion-carbanoil cu alte funcțiuni organice decât cele prezentate, piroliza și unele reacții cu compuși anorganici și organometalici.

Reacția clorurilor de dialchil-carbanoil cu unele aldehide și cetone duce la formarea de dialchil-carbamați de alchenil cu randamente de 25-50 %, prin simpla încălzire la 160° a celor doi reactanți. Unii carbamați se decarboxilează în aceste condiții introducând grupa dialchil-amino în locul oxigenului carbonilic. Reacția decurge foarte ușor în prezența t-butoxidului de potasiu ¹⁴⁶:

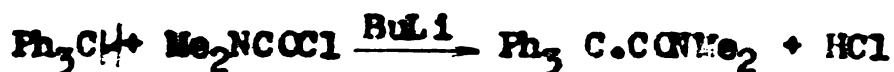


Reacția cu acizii carboxilici duce la amide. Se poate ușor imagina, ca etapă intermediară, formarea unei anhidride mixte, care apoi se decarboxilează. Anhidrida se poate pune în evidență pentru acidul antronilic ¹⁴⁷ și pentru acizii N-aril,N-alkil-carbaminici ¹⁴⁸. Cu acizii sau sărurile lor reacția are loc la 150-160° și rezultă direct amidele ^{11,149}:

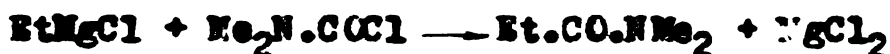


Carbonamidele și sulfonamidele sodate reacționează foarte ușor cu clorurile de carbanoil, pentru a da N-sulfonamidele corespunzătoare ¹⁵⁰, iar anhidridele dau N-alkilamidele acizilor dicarboxilici ¹⁵¹.

Tiofenul și pirolul se pot carbonați în poziția 2 cu clorură de carbamoil la 20° cu randament de 20 % ¹⁵². Alte hidrocarburi conținând hidrogen ușor protonabil reacționează cu DCC după o prealabilă metalare cu sodiu sau BuLi, cînd rezultă dimetil-amidele corespunzătoare. Unii heterociclii în condiții identice dau cetone: din benzotiazol rezultă di(2-benzotiazolil)cetonă ¹⁵³.



Compușii organo-magnezieni ai hidrocarburilor alifatică reacționează ușor dînd dialchilamide cu randamente bune, cei ai hidrocarburilor aromatice dau direct acizii, iar cei provenind de la clorometil-trialchil-silani dau amide cu randamente scăzute sau nu reacționează ¹⁵⁴.



Atît clorura de carbamoil cît și derivații ei disubstituiți reacționează în mediu etanolic cu mercaptanii, tiofenoli sau cu grupele tiocarbonilice din oxadiazol-tionă cu formarea de tiolo-carbamați ^{104,155}. Reacționează de asemenea cu grupele aminice și iminice din: cianamidă ¹⁰⁸, pirazol, piroolidină, hidroxilamină, hidrazină, etc. ^{3,108,156}.

Clorurile de difenil-carbamoil și cele fenil-substituite acționează asupra unor sisteme enzimice ca inhibitori colinesterazici, blocînd tripsina și chimotripsina din nucleotidul trifosfopirimidinic prin acilare ¹⁵⁷.

Clorura de carbamoil și proluzele N-mono- și disubstituite reacționează cu acizii Lewis, dînd complecși moleculari 1:1 stabili, halogenura metalică fixîndu-se la oxigenul carbonilic ^{123,124,158}.

Acidul azotic la 0°, în anhidridă trifloracetice scindează clorurile de dialchilcarbamoil la dialchil-nitr-amine, cu randamente de 42 % ¹⁵⁹.

Reacția cu rodanura și azida de sodiu duce la izotiocianați și respectiv azidă de carbamoil N,N-disubstituiți, utile pentru închideri de cicluri oxadiazolice și indazolice ^{27,160}.

Clorurile de tion-carbamoil disubstituite se utilizează mult mai puțin în sintezele complexe. În toate cazurile este vorba de închideri de heterociclii: benzoxazinic, chinolinic, tiazolic sau tiazinic ¹⁶¹.

2. PREZENTAREA REZULTATELOR PROPRII

Lucrările prezentei teze s-au desfășurat în trei direcții, și anume: sinteza unor produse, caracterizarea lor prin spectroscopie IR și determinarea reactivității, direcții ce corespund capitolelor ce urmează :

2.1. Sinteza produselor studiate.

2.1.1. Prepararea clorurilor de N,N-dialchil-carbamoil ¹⁶².

S-au preparat șapte produse din această serie. În continuare aceste produse vor fi denumite prescurtat, conform denumirii științifice din limba engleză sau germană, prescurtări folosite astăzi în literatură. Produsele obținute sînt următoarele :

Clorura de N,N-dimetil-carbamoil (DMCC) : $\text{Fe}_2\text{N.CO.Cl}$

Clorura de N,N-dietyl-carbamoil (DECC) : $\text{Et}_2\text{N.CO.Cl}$

Clorura de N,N-dipropil-carbamoil (DPCC) : $\text{Pr}_2\text{N.CO.Cl}$

Clorura de N,N-diizopropil-carbamoil (DIPCC) : $i\text{-Pr}_2\text{N.CO.Cl}$

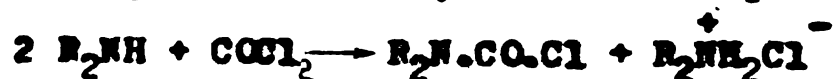
Clorura de N,N-dibutil-carbamoil (DBCC) : $\text{Bu}_2\text{N.CO.Cl}$

Clorura de N,N-pentametilen-carbamoil

sau N-clorocarbonil-piperidină (PMCC) : $(\text{CH}_2)_5\text{N.CO.Cl}$

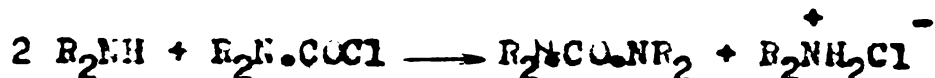
N-clorocarbonil-morfolină (MFCC) : $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{N.CO.Cl}$

Metode de preparare folosită a fost cea a fosgenării aminelor alifatice secundare în soluție de benzen sau toluen, după Michler și Escherich ⁷, conform reacției :



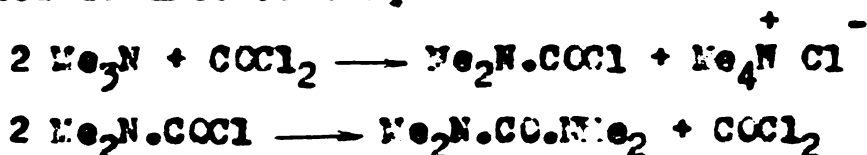
Reacția este puternic exotermă; s-a lucrat la temperaturi de -5° - $+5^\circ$. Se prefera soluția toluenică deoarece bensenul se solidifică la $+2^\circ$ cu degajarea abundentă a fosgenului conținut. În soluția toluenică de fosgen, răcită sub 0° , s-a picurat sub agitare soluția toluenică de amină secundară, s-a menținut 3-4 ore la 0° , apoi s-a adus la fierbere pentru eliminarea excesului de fosgen. Se filtrează clorhidratul aminei iar solventul se evaporă în vid. Produsele se purifică prin distilare fracționată în vid.

Reacția secundară nedorită este formarea tetraalchilureii, care apare la rapoarte molare amină/fosgen mai mari de 2. Primele sinteze ale DCC s-au făcut folosind un raport molar teoretic de 2, când s-a putut evidenția ușor prin spectroscopie IR și cromatografie gazoasă cantități de până la 15 % tetra-metil-uree.



Cum aceasta complica mult purificarea produselor s-a lucrat cu 100 % exces de fosgen, raport molar 1. În aceste condiții cantitatea de tetrametil-uree, determinată spectroscopic la 1645 cm^{-1} a scăzut sub limita sensibilității spectrografului. În DCC a rămas 0,8-1,2 % tetrametil-uree, determinată prin cromatografie gazoasă, în ciuda fracționărilor repetate. S-ar putea ca aceste cantități să apară în procesul de fracționare datorită încălzirii avansate a balonului de distilare. Un caz similar de preparare a unei tetraalchilurei necesită doar $60^\circ 14$.

În încercarea de eliminare a tetrametilureii prin sinteză s-a preparat DCC din trimetil-amină și fosgen, raport molar 1,8. Chiar și în aceste condiții, când reacția de formare a tetrametilureii din DCC și amină este puțin probabilă, cantitatea de uree se menține.



Ea se datorește probabil pirolizei DCC în perioada de eliminare a fosgenului sau fracționării.

Sinteza celorlalte produse s-a făcut utilizând un raport molar de 1,03 - 1,15, când produsele s-au dovedit spectroscopic libere de tetraalchil-uree, cu excepția DCC la care fracționarea a durat mai mult. Probabil prin fracționarea unei cantități mai mari de produs la un vid mai avansat puritatea produselor se îmbunătățește.

Rendamentele față de amină sînt de 41-61 %, față de randamentul teoretic de 50 % (raport stoichiometric 1:2). Rendamentele cele mai bune se obțin la DCC și 5 CC unde s-a lucrat cu cantități mai mari. În două cazuri randamentul este mai mare decît cel teoretic. Aceasta se explică prin reacția exee-

sului de fosgen cu clorhidratul aminei, la cald, în perioada de refluxare a masei de reacție pentru eliminarea fosgenului. În cazul DBCC, la terminarea eliminării fosgenului soluția miroase a acid clorhidric, iar cantitatea de clorhidrat solid din masa de reacție a scăzut simțitor. De altfel, se cunoaște o reacție de fosgenare a clorhidratului n-butil, t-butil-aminei în toluen la reflux ¹³⁴. O altă explicație ar fi disocieria termică a clorhidratului la amina liberă care să reacționeze cu fosgenul. Randamentele sînt date în tabelul 2.

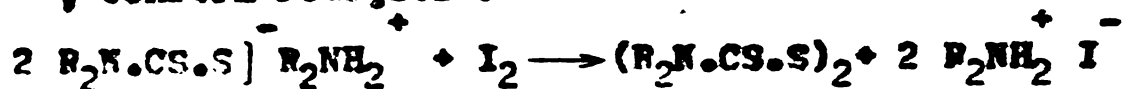
Clorurile de N,N-dialchil-carbamezil preparate sînt lichide incolore, care în timp se colorează în galben; DIFCC este un solid alb, cristalizat scicular, care în apropierea punctului de topire trece în plăcuțe rombice. Toate produsele au un miros aromat caracteristic, sînt solubile în benzen, toluen, eter, alcooli, acetonă, dimetil-formamidă, ciclohexanonă și acid formic; sînt insolubile în apă. Sînt solvenți polari, dizolvă clorhidrații aminelor din care rezultă, policlorigura de vinil, polistirenul, nitroceluloza, difenilul, clorigura de aluminiu anhidră, aminoantrachinonele, avînd proprietăți de solubilizare asemănătoare dimetilformamidei. Punctele de fierbere, indicii de refracție și conținutul de clor ale produselor obținute sînt date în tabelul 2.

Tabelul 2. Ramămentele și proprietățile clorurilor
de N,N-dialchil-carbamoli preparate

Prođu- sul	Pand. %	Empoi de fierbere Prop. propriu	Litere- tură	Prop. propriu	Litere- tură	Cent.de alor % Cel- culat minat	Ref.
DACC	47	65°/17 torr	67°/20 torr	1,4539	1,4530	33,02	32,95 73
DACC	42	68°/9 torr	72°/13 torr	1,4513	1,4511	26,20	25,63 73
DACC	51,1	100°/12 torr	100-104°/12 torr	1,4541	-	21,71	22,16 163
DACC	41	88°/12 torr	-	P. t=57°	-	21,71	22,44 -
DACC	61	127°/13 torr	144-5°/13 torr	1,4570	1,4579	18,54	19,06 20
SACC	47	108°/14 torr	108°/14 torr	1,4960	1,4950	24,07	25,11 73
DACC	42,3	110°/8 torr	108-111°/9 torr	1,5002	-	23,75	24,39 73

2.1.2. Prepararea N,N'-tetraalchil-tiuran-disulfurilor ¹⁶⁴.

Primele N,N'-tetraalchil-tiuran-disulfuri au fost preparate în 1902 de von Braun prin oxidarea dialchil-ditiocarbenaților de dialchilamoniu cu iod în mediu de metanol la reflux ¹⁶⁵, conform reacției :



În locul iodului s-a mai utilizat o sulfoclorură, care se reduce până la acidul sulfinic corespunzător. Randamentele de oxidare ating 80 % pentru R=Me ¹⁶⁶. Mai târziu acești compuși s-au obținut prin oxidarea dialchil-ditiocarbenaților alcalini cu diverși agenți de oxidare ¹⁶⁷: perhidrol, clor, hipoclorit, persulfat, aer, fericianură, oxizi de azot, etc. Majoritatea indicațiilor de literatură se referă la compusul R=Me; literatura este săracă în date referitoare la generalizarea sintezei.

Tetrametil-tiuran-disulfura se cunoaște sub denumirea comercială de "Thiuran" sau "Vulcacit T" ca ultrasccelerator de vulcanizare a cauciucului, inițiator de polimerizare ¹⁶⁸, sau "Pomarsol" fungicid pentru protecția merilor ¹⁶⁹. Tetraetil-derivatul este cunoscut sub denumirea de "Antabus" sau "Antelcool" și are unele proprietăți terapeutice ¹⁷⁰, ceilalți compuși având mai ales calități ca ultrascceleratori de vulcanizare ¹⁶⁸.

În continuare, pentru tetraalchil-tiuran-disulfuri se vor folosi denumirile preecurtate, conform terminologiei standard folosite în literatura de specialitate :

N,N'-Tetrametil-tiuran-disulfură (TTD) : $(Me_2N.CS.S)_2$

N,N'-Tetraetil-tiuran-disulfură (ETD) : $(Et_2N.CS.S)_2$

N,N'-Tetrapropil-tiuran-disulfură (TPTD) : $(Pr_2N.CS.S)_2$

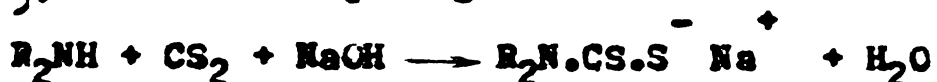
N,N'-Tetraizopropil-tiuran-disulfură (TIPTD) : $(iPr_2N.CS.S)_2$

N,N'-Di(pentametilen)tiuran-disulfură (DPD) : $(\text{pentametil}N.CS.S)_2$

N,N'-Dinorfolinil-tiuran-disulfură (DNFTD) : $(\text{norfolin}N.CS.S)_2$

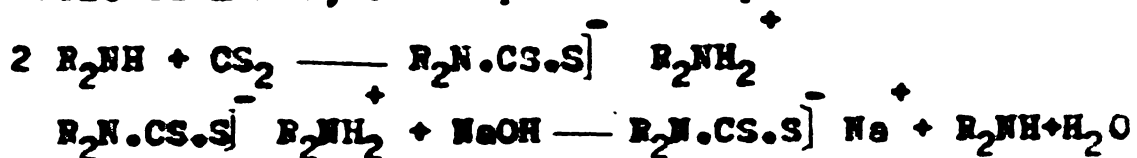
2.1.2.1. Prepararea N,N-dialchil-ditio-carbamaților de sodiu.

Prepararea s-a făcut după metoda generală de obținere a ditio-carbamaților din amină, sulfură de carbon și NaOH sau Na₂CO₃, conform reacției generale



Reacția are loc în mediu apos. Amina secundară și sulfura de carbon se amestecă cu apa și la temperaturi în jur de 0° se introduce treptat soluția de NaOH; reactanții sînt în rapoarte aproape stoichiometrice. Dacă se folosește carbonatul de sodiu, reactantul final este sulfura de carbon, așa cum s-a lucrat în reacția cu piperidină și morfolină. Răndamentul în dialchil-ditio-carbamat este aproape cantitativ față de amină. Reacția este puternic exotermă pentru aminele mai bazice și ușor solubile în apă (R¹=e, Et). Pentru morfolină, mai puțin bazică și mai puțin solubilă în apă reacția este slab exotermă; de asemenea la folosirea carbonatului de sodiu. Soluția de ditio-carbamat obținută este transparentă, incoloră, uneori slab galbenă, cu miros neplăcut caracteristic, miros ce nu aparține nici sulfurii de carbon, nici aminei secundare. Dacă se utilizează apa industrială, în soluție apare o suspensie foarte fină, în cantități extrem de reduse, de culoare brună, de dialchil-ditio-carbamat de fier, care trebuie filtrat.

Pentru dimetil- și dietil-amină reacția implică și un dublu schimb, deoarece inițial se formează dialchilditio-carbamatul de dialchilamoniu, care apoi este deplasat de NaOH:



Este necesar un mic exces de NaOH, din care cauză soluțiile ditio-carbamaților rămîn puternic alcaline. P_H = 11-12. Reacția se conduce astfel ca final să nu mai rămînă amină liberă. Solubilitatea sării de dialchil-amoniu este mult redusă decât a sărurilor de sodiu și în condițiile de lucru în soluția concentrată de ditio-carbamat se obține o suspensie de sare de dialchil-amoniu. Reacția trebuie să continue pînă cînd aceasta dispare. Aminele puțin solubile în apă (dipropil-amina, piperidina, morfolina) reacționează mai lent, mai ales pentru că nici sulfura

de carbon nu se solvã. In mediul de reacție sulfura de carbon existã sub formã de suspensie nestabilizatã și la o agitare mai puțin eficace cantitatea nereacționatã se depune la fundul vasului. Solubilitatea ditioarbamașilor derivați de la piperidinã și norfolinã este mai micã decit a derivașilor cu catenã scurtã (E-Me, Et), și la pãstrarea solușilor concentrate peste noapte la rece, are loc o cristalizare in masã, fenomen evitat ușor prin mãrirea dilușiei.

Prepararea ditioarbamașilor in stare solidã, necesari studiilor fizico-chimice sau analizelor s-a fãcut prin utilizarea unor solușii concentrate (50-60 %) care la rãcire la -5° cristalizeazã abundant. Purificarea s-a fãcut prin epãlare cu eter și recristalizare din etanol.

Studiul termogravimetric a $Ve_2NCSSNa$ recristalizat a arãtat cã el conține 2 moli de apã de cristalizare. In solușie apoasã prezintã trei maxime de absorbție in UV : 256, 282 și 350 nm, ultimul de extincție micã. Primele douã s-au folosit pentru determinarea cantitativã a concentrașilor dimetil-ditioarbamatului de sodiu.

2.1.2.2. Oxidarea N,N-dialchil-ditioarbamașilor de sodiu 164.

Processul are loc conform reacției generale



Compusul care se oxideazã efectiv se pare cã este acidul dialchil-ditioarbamic. Deoarece cei mai mulți agenți de oxidare acționeazã in mediul acid, alãturi de oxidare apare reacție secundarã de descompunere a acidului dialchil-ditioarbamic in catalizã acidã :

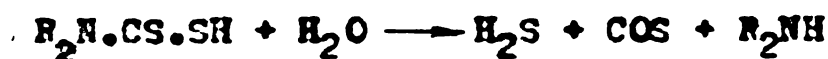


Viteza reacției de descompunere depinde in primul rãnd de aciditatea mediului. In cazul obținerii 55MTD, scãderea pH -ului de la 6,41 la 4,32 mãrește de aproximativ 100 ori viteza reacției de descompunere a ditioarbamatului 171. La obținerea 75TD s-a constatat cã pH -ul limitã este 5, sub aceastã valoare ionul dietilditioarbamat se descompune foarte rapid, iar ob-

ținerea TETD prin oxidarea sa devine inefficientă. Prin acidulare foarte lentă a unei soluții de dietil-ditio-carbamat de sodiu de 20 %, cu acid sulfuric 2 %, la $-5 - 0^{\circ}$, la $p_H=5$ începe separarea picăturilor de sulfură de carbon. Alți factori ce favorizează descompunerea sînt mărirea temperaturii și scăderea constantă dielectrice a mediului de reacție ¹⁷⁴.

În cadrul experimentelor se constată că cel mai stabil la descompunere în mediu acid este anionul de dietil-ditio-carbamat, iar cel mai sensibil cel de dietil-ditio-carbamat.

Încercările de neutralizarea alcalinității datorată excesului de NaOH sau Na_2CO_3 au eșuat. La introducerea acidului sulfuric de 5 % și chiar 2 %, la $0^{\circ}C$, sub agitare continuă, în soluția de dimetil-sau dietil-ditio-carbamat duc la obținerea temporară a unui produs insolubil alb, care se redizolvă în soluția apoasă după aprox. un minut cu degajare de H_2S . Introducerea acidului clorhidric are aceleași rezultate. La partea inferioară a vasului decantează sulfura de carbon. Dacă acidularea este mai rapidă apare un precipitat alb buretos din care se degajă H_2S și un alț gaz cu miros înțepător, probabil oxidul sulfură de carbon, precipitat ce dispare la agitare cu decantare de sulfură de carbon. Precipitatul alb poate fi acidul dialchil-ditio-carbamic liber, puțin stabil. Probabil că la p_H scăzut alături de posibilitatea de descompunere prezentată în reacția anterioară apare și o alta



O încercare de reducere a alcalinității prin barbotare de bioxid de carbon la 0° pînă la $p_H = 7,5$ descompune aproape complet diisopropil-ditio-carbamatul de sodiu din soluție, astfel încît la oxidare nu rezultă de loc tiuram-disulfură.

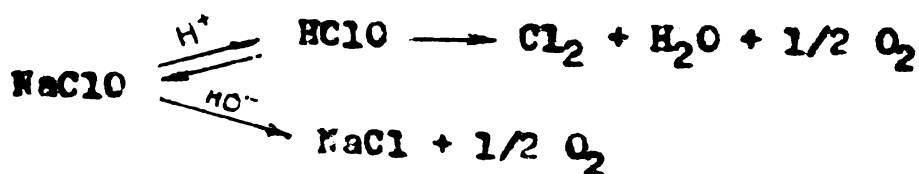
Pentru evitarea descompunerii este necesar ca oxidarea să se facă în mediu slab alcalin. În acest mediu dialchil-ditio-carbamatul este stabil, iar descompunerea acidului dialchil-ditio-carbamic, eventual format, este relativ redusă. Pentru reducerea vitezei reacțiilor de descompunere trebuie lucrat la temperatură scăzută, chiar dacă și reacția principală devine mai lentă. Agenții de oxidare utili în aceste condiții sînt perhidrolul, hipocloritul, fericianura și halogenii. Oxidarea cu acești agenți a dimetil-ditio-carbamantului de sodiu este deja

cunoscută. Verificarea valabilității unui agent de oxidare utilizat pentru întreaga serie de dialchil-ditiocarbamați s-a făcut folosindu-se cel mai sensibil amon: dietil-ditiocarbamatul.

Introducerea unei picături de brom sau a apei de brom în soluția de dietil-ditiocarbamat a dus la obținerea unui produs ceros de culoare galben-oranje, cu p.t. 45-50°. Utilizarea clorului gazos a dus de asemenea la un produs galben, spongios cu p.t. 52-56°, cu miros puternic de hidrogen sulfurat. În ciuda tamponării repetate a acidității rezultate la barbotarea clorului în soluția apoasă cu o soluție NaOH 20 %, descompunerea a 56 % din dietil-ditiocarbamat nu a putut fi evitată. Iodul și fericianura rămân niște reactivi scumpi, iodul prezentând și dezavantajul că necesită soluții alcoolice de reacțanți. Desigur că fericianura rămâne oxidantul ideal în mediul alcalin, dar nu a fost disponibilă în cantitățile necesare.

Încercările de oxidare cu perhidrol la p_H final 9 nu au dus la rezultate acceptabile. La introducerea soluției de dietil-ditiocarbamat în soluția acidă de perhidrol la 0° rezultă un produs bătut cu p.t. 53-59°, ce degajă mult hidrogen sulfurat și în procesul de uscare. Randamentul este doar 44 %. Introducerea oxidantului în soluția alcalină de ditiocarbamat se soldează cu descompunerea violentă a perhidrolului iar la tamponarea alcalinității (ce provoacă descompunerea) cu acid sulfuric diluat se pierde ditiocarbamat.

Hipocloritul de sodiu este stabil în mediul alcalin la rece. În soluțiile de hipoclorit de sodiu tehnic există 0,05-0,5 % NaOH pentru stabilizare, de aceea p_H -ul soluțiilor de hipoclorit concentrat este peste 10. Descompunerea hipocloritului în mediul acid duce la degajare de clor, iar în mediul alcalin la eliberare de oxigen. Sub $p_H = 8$

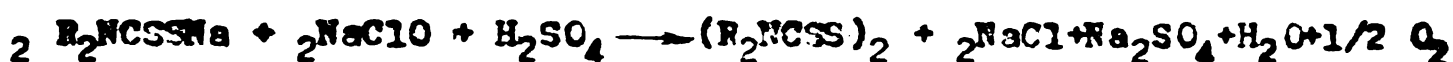


hipocloritul se descompune, iar peste $p_H = 9$ este un oxidant slab.

Oxidarea dialchil-ditiocarbamaților de sodiu s-a făcut cu soluție de hipoclorit de sodiu tehnic de cea 150 g clor activ/l la temperatura de 0° și $p_H = 8 - 9$, prin neutralizare

..//..

alcalinității hipocloritului și ditiocarbamatului cu o soluție de acid sulfuric 10 %. Cantitatea de hipoclorit este determinată de p_H -ul la care se face oxidarea. Introducerea oxidantului se face pînă la dispariția ionului dialchil-ditiocarbamat (cu ionul cupric rezultă o colorație brună caracteristică. Lucrînd cu o hîrtie impregnată cu soluție de sulfat de cupru 1 % sensibilitatea reacției este asigurată pînă la concentrații de ditiocarbamat de 10 mg/l). Stoichiometria procesului nu este respectată exact. Considerăm că reacția de oxidare are loc după următoarea schemă :



Se vede că la un mol dialchilditiocarbamat corespunde un atom gram de cloractiv. Cantitatea consumată real este însă aproape dublă din cauza descompunerii hipocloritului după : $NaClO \longrightarrow NaCl + 1/2 O_2$. Oxigenul rezultat nu este un oxidant efectiv în acest proces. La introducerea acidului sulfuric apare o reacție locală de obținere și apoi descompunere a acidului hipocloros: $HClO \longrightarrow HCl + 1/2 O_2$, cu același efect de mărire a consumului specific de oxidant.

Cantitatea de acid sulfuric necesară este cu 50 % mai mare decît cea prevăzută de stoichiometrie, și este justificată de formarea și descompunerea acidului hipocloros, reacție secundară nedorită dar greu de evitat.

Deși se lucrează în mediu alcalin și la temperatură scăzută, reacția de descompunere a dialchil-ditiocarbamatilor are loc local la introducerea acidului sulfuric. Formarea aminelor secundare este evidențiată de apariția mirosului caracteristic de clor-amină, produs ce rezultă ușor din aminele secundare și hipoclorit în mediu alcalin ¹⁷². În sinteza TIPTD s-a putut chiar separa cloramina corespunzătoare, sub formă unui ulei galben, cu tensiune de vapori mare, iritant, cu miros caracteristic și densitate mai mică decît a soluției. Existența reacțiilor concurente de descompunere a dialchilditiocarbamatilor și de formare a cloraminelor secundare face ca, în cazul unei desfășurări defectuoase a reacției, la scăderea p_H -ului sub 7, produsul de reacție, tiuram-disulfura, să se aglomereze sub formă de pastă sau clei prin înglobarea aminei secundare, a cloraminei corespunzătoare și a sulfurii de carbon. Dacă produsul oleos se lasă cîteva minute la tempera-

..//..

tura camerei la uscat, devine un solid friabil, datorită evaporării acestor componente volatile.

Rendamentele de reacție sînt 55-70 %, cu excepția TTD unde randamentul este 85 %. Acest fapt este justificat de relativa stabilitate în mediu acid a dimetil-ditio-carbam-tului.

Punctele de topire ale produselor brute sînt de obicei scăzute datorită impurificării cu tetraalchil-tiuran-monosulfură. Aceasta este principala impuritate din produsele brute, și apare conform reacției :



Eliminarea acestuia se face greu, prin 3-5 recristalizări din etanol sau metanol, pînă la punct de topire constant.

Tetraalchiltiuran-disulfurile sînt solide cu punct de topire scăzut față de greutatea moleculară, albe sau gălbui, solubile în cloroform, toluen, benzen, mai puțin solubile în tetraclorură de carbon, solubile la cald în metanol și etanol. Proprietățile fizice sînt date în tabelul 3. Produsele s-au caracterizat prin punctul de topire, conținutul de sulf și spectrele IR.

2.1.2.5. Prepararea N,N'-tetrametil-tiuran-disulfurii

Acest prim compus al seriei tiuran-disulfurilor se utilizează astăzi în stare brută ca ultraaccelerator de vulcanizare și pur drept auxiliari în tehnologia produselor foto. Proprietatea de a se scinda în doi radicali de formă $Me_2NCSS\cdot$, de viață lungă, sub acțiunea căldurii (la vulcanizare) sau radiațiilor (la stabilizarea produselor foto), îl face util în propagarea unor reacții radicalice de grefare a sulfurii la cațenele poli-isoprenice și inrudite, respectiv în blocarea unei reacții radicalice care ar duce la degradarea produselor foto.

S-au elaborat tehnologiile pentru obținerea a trei produse cu posibilități de valorificare independentă, exclusiv pe baza materiilor prime indigene, și anume : dimetilditio-carbamatul de sodiu, tiuranul tehnic și tiuranul pur, lucrările avînd trei subcapitole corespunzătoare acestora.

Tabelul 3. Proprietățile tetraalchil-tiuram-disulfurilor

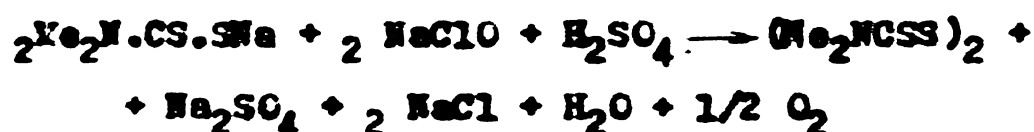
Produsul	Aspect	Funct de topire °C	Conținut de sulf	Ref		
		Prep. Litera- propriu tură	Deter- minat	Calou- lat		
TMTD	Cristale albe aciculare	148-149,5	146-147	52,40	5333	165
TPTD	Cristale slab gălbui aciculare	69,5-70,5	70°	42,52	43,24	165
TPTD	" "	48,5-49,5	50°	36,18	36,36	165
TIPTD	Cristale galbene aci- culare	114-116	-	35,88	36,36	-
DPTD	Cristale albe aciculare	127-129	128	39,43	40,00	166
DMPD	Plicuțe argintii	143-144	-	38,71	39,06	-

S-au efectuat 14 sinteze de ditiocarbamat urmărind stabilirea valorilor optime ale principalilor parametri ai sintezei: temperatura, concentrația, timpul de reacție, stabilitatea soluției, etc. Procesul adoptat duce la obținerea soluției de dimetil-ditiocarbamat de sodiu de 46 % sau de 55 % cu randamente cantitative.

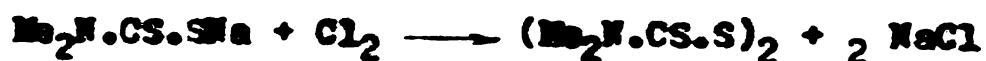


Oxidarea dimetil-ditiocarbamatului în fază apoasă duce la obținerea tiurazului tehnic. S-au utilizat patru agenți de oxidare: hipocloritul de sodiu, perhidrolul, clorul și aerul în prezența oxizilor de azot.

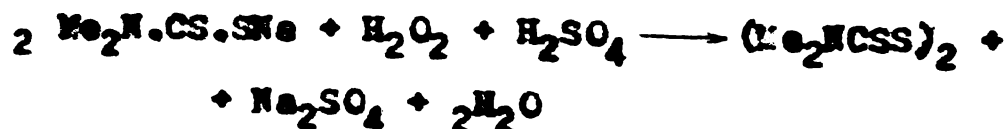
Din cele 10 încercări de laborator de oxidare cu hipoclorit tehnic s-au stabilit valorile cele mai avantajoase pentru: raportul reactanților, p_H , consumul de hipoclorit și acid sulfuric, concentrația acidului sulfuric, temperatura și timpul de reacție. Procesul adoptat conduce la un randament de 85 % și punct de topire 145-146°C.



Oxidarea cu clor gazos, barbotat direct în soluția de dimetil ditiocarbamat și excesul de aciditate tamponat cu hidroxid de sodiu s-a studiat în patru sinteze. Randamentul obținut abia atinge 80 % iar punctul de topire este cu 10° sub cel al produsului pur.

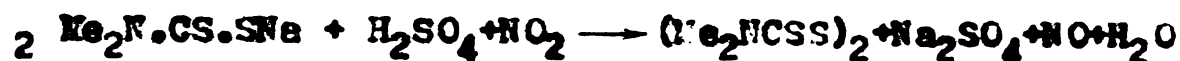


Perhidrolul s-a utilizat drept oxidant în 9 sinteze și s-a studiat ordinea introducerii reactanților, viteza adăgării lor, raporturile între reactanți, timpul de reacție, p_H -ul optim și temperatura de reacție. Cele mai bune rezultate obținute în această oxidare sînt randamentul de 95 % și punctul de topire 146-152,5°C.



..//..

Ultimul oxidant utilizat este aerul atmosferic în prezența oxizilor de azot. S-au efectuat 14 sinteze pentru a studia acțiunea asupra randamentului de reacție și purității produsului a următorilor parametri : cantitatea și concentrația acidului sulfuric, concentrația ditiocarbamatului, timpul și temperatura de reacție, etc.



Deoarece volumul masei de reacție crește de pînă la 10 ori în timpul barbotării aerului s-a folosit un agent de antispumare care a eliminat acest neajuns. Procesul tehnic la care s-a ajuns conduce la randament de 85 % și punct de topire 143-145°C.

Obținerea produsului pur s-a făcut prin recristalizări repetate din solvent organic. Dintr-un număr de 14 solvenți testați rezultate calitative bune au dat numai 5. S-au determinat randamentele de recristalizare și puritatea produsului obținut din acești solvenți, după care s-a trecut la recristalizări repetate. S-a optat pentru un amestec de solvenți din care după trei recristalizări rezultă un produs cu punct de topire 152-154° (teoretic 155°) cu randament de 26 % față de produsul brut.

Pentru urmărirea sfirșitului de oxidare s-a pus la punct o metodă calitativă pe baza reacției ionului cupric cu ionul dimetil-ditiocarbamat. Pentru determinările cantitative s-a elaborat o metodă de spectroscopie UV, cu utilizarea maximumului de la 256 nm a ionului dimetilditiocarbamat, utilă pînă la concentrații de 20 mg^{DTC}/l.

Din studiul de laborator referitor la sinteza tiuramului se desprind următoarele concluzii :

- 1.- Tiuramul este un produs cu multiple utilizări industriale, dintre care menționăm ca dominante întrebuințarea ca ultraaccelerator de vulcanizare a cauciucului natural sau sintetic și ca fungicid în protecția plantelor, care justifică actualitatea realizării industriale, în vederea eliminării importului și eventual a asigurării producției pentru export.

2.- Faza de laborator elaborată perfectează condițiile pentru obținerea dimetilditiocarbamatului de sodiu pentru care s-au realizat randamente cantitative în condițiile sintezei DTC-12. Tiuramul obținut în a doua etapă a sintezei prin folosirea unei gaze largi de oxidanți, se preconizează să rezulte prin oxidarea cu oxizi de azot în condițiile sintezei T-34, care asigură randamente de 85 % și elimină pericolul de deversare prin utilizarea antispumanților. Randamentele sensibil ameliorate obținute în sintezele T-26 și T-28, sugerează respectarea condițiilor recomandate, în ipoteza eliminării pericolului de deversare datorită spumării, prin soluții tehnice adecvate. Tiuramul tehnic obținut are indici calitativi superiori celui de import.

3.- Studiul experimental întreprins fixează condițiile de purificare a tiuramului, care recomandă recristalizarea din solvent mixt, și de asemenea determinările calitative și cantitative a dimetilditiocarbamatului de sodiu și a tiuramului în vederea realizării unui control eficient al procesului tehnologic.

4.- Din acest studiu se desprind informații utile referitoare la rentabilitatea realizării produsului la indicii de calitate preconizați, principalele caracteristici ale apelor reziduale, normele de tehnica securității și protecției muncii, care vor servi în ansamblu la conturarea parametrilor de transpunere în fazele pilot și industrială.

Protocolul are o extindere de 63 pagini, conține 102 indicații bibliografice și a fost predat în septembrie 1974.

2.1.3. Prepararea clorurilor de tion-carbamoil N,N-disubstituite.

Obținerea acestor produse s-a făcut prin două metode și anume : clorurarea tetraalchiltiuram-disulfurilor prin metoda Goshorn ⁷¹ și tiofosgenarea aminelor secundare prin metoda Billeter ⁵¹⁻⁵³. Produsele obținute au fost următoarele:

Clorură de N,N-dimetil-tion-carbamoil (DMTCC): Me₂N.CS.Cl

Clorură de N,N-dietyl-tion-carbamoil (DETCC): Et₂N.CS.Cl

Clorură de N,N-dipropil-tion-carbamoil(DPTCC): Pr₂N.CS.Cl

Clorură de N,N-diizobutil-tion-carbamoil(DIBTCC): iBu₂N.CS.Cl

Clorură de N,N-pentanetilen-tion-carbamoil(5MTCC): (CH₂)₅N.CS.Cl

N-cloro-tiocarbonil-morfolină (MPTCC): C(C₂H₄)₂N.CS.Cl

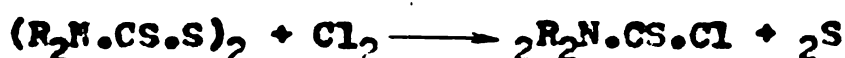
Clorură de N-etil, N-fenil-tion-carbamoil

(PhMETCC): Ph.NMe.CS.Cl

Clorură de N-etyl, N-fenil-tion-carbamoil

(PhNETCC): Ph.NEt.CS.Cl

Clorurarea tiuram-disulfurilor s-a făcut prin introducerea clorului gazos în soluția benzenică sau de tetraclorură de carbon a tiuram-disulfurilor, la temperaturi de 20-40°, pînă la absorbția cantității teoretice de clor. Măsurarea cantității de clor absorbit s-a făcut prin cîntărirea instalației de lucru. Reacția de clorurare este exotermă în prima fază, apoi devine endotermă la 25-30°. În timpul de barbotare temperatura este însă de 60-70°, din care cauză depozitul de sulf din tub evaporă solventul conținut și devine solid.



Este necesară degajarea periodică a căii de acces a clorului, deoarece în depozitul buretos de sulf reacția este mult mai energică decît în soluție din cauza temperaturii și a concentrației de clor ridicate. Se depune un precipitat de sulf, în cantități mai mari sau mai mici. La sinteza DPTCC prin clorurarea TPTD sulful s-a separat doar la eliminarea solventului. Această eliminare de solvent se face după filtrarea depozitului de sulf, prin evaporare în vid la evaporator rotativ pînă la 60° la o presiune de 15 torr. În aceste con-

diții reziduii rămas este o topitură de sulf și clorură de dialchil-tion-carbamoi, care la rece se solidifică. Acest reziduu are un miros pregnant de protoclorură de sulf. Se pare că alături de clorură de tion-carbamoi se mai obțin mici cantități de produs supraclorurat, de forma $R_2NCSCl \cdot Cl_2$, și protoclorură de sulf. Solventul evaporat are reacție puternic acidă și miros iritant. Reziduiul brut se purifică.

A doua posibilitate de sinteză este tiofosogenarea aminelor secundare. Metoda inițială constă în reacția concomitentă a aminei, tiofosogenului și hidroxidului de sodiu, în rapoarte stoichiometrice.



Pentru evitarea reacțiilor hidrolitice ale clorurilor de tion-carbamoi obținute cu soluția apoasă alcalină, s-a folosit la neutralizarea acidului clorhidric în locul soluției de NaOH o soluție de carbonat de sodiu. Reacția constă în introducerea soluției cloroformice de amină secundară peste soluția cloroformică de tiofosogen la 0°. Reacția este exotermă și se degajă acidul clorhidric care conferă gazelor de deasupra soluției caracter puternic acid. În nici o sinteză nu s-a separat în soluția cloroformică clorhidratul aminei, care sigur se formează dar rămâne solubilizat. Pentru utilizarea restului de amină se neutralizează soluția cloroformică cu soluție de carbonat de sodiu. Reacția este energică, se degajă bioxid de carbon și final p_H -ul soluției apoase ce rămâne la suprafața cloroformului este 7-8. Prin separarea soluției cloroformice, uscarea ei și evaporarea solventului la evaporator rotativ până la maximum 60° și 15 torr se obține o topitură de clorură de tion-carbamoi brută, care se supune purificării.

Produsele brute obținute se purifică relativ greu. Deoarece produsele au puncte de topire scăzute (35-55°), cristalizarea topiturilor se produce lent. Unele produse nici după 10 zile la 0° nu au cristalizat. Deoarece produsele obținute prin prima metodă înglobează și o parte din sulful rezultat din reacție, ele se prezintă ca solide ce topesc sub 70°, aspectul fiind asemănător cu cel al topiturilor rezultate la tiofosogenare directă.

...//...

Se efectuează distilarea sub vid a produselor brute. Din topiturile roșii-orange se obțin clorurile de tion-carbamoi sub forma unor lichide galbene sau solide alb gălbui, cu miros neplăcut caracteristic. Și din lichidele galbene cristalizarea are loc foarte lent. Determinarea spectrului IR lămurește cauza acestei comportări: prezența unei benzi la 1740 cm^{-1} indică în produsul obținut a mici cantități de clorură de carbamoi disubstituită. Este semnalată deja sensibilitatea la oxigen a clorurilor de tion-carbamoi disubstituite⁸³. Probabil în procesul distilării, cu aerul de antrenare uscat, clorura de tion-carbamoi reacționează înlocuind atomul de sulf cu unul de oxigen. Caracterul polar al clorurilor de carbamoi face ca acestea să solve foarte bine clorurile de tion-carbamoi, cu formarea unui lichid viscos din care cristalizarea are loc foarte greu. S-a procedat la o fracționare suplimentară a produselor, la presiuni sub 1 torr, intercalându-se două trape cu aer lichid. S-au separat 3-5 fracțiuni, iar din determinarea spectrelor IR s-a văzut clar că primele fracțiuni conțineau majoritar clorurile de carbamoi disubstituite corespunzătoare. În continuare, în lucrările efectuate s-au folosit fracțiunile ce nu prezentau banda carbonilică de la 1740 cm^{-1} . În trapele cu aer lichid s-au separat câteva picături de protoclorură de sulf, lichid galben cu miros iritant înecăcios ce reacționează violent cu apa cu degajare de HCl și depunere de sulf. În timp, o probă de DFTCC închisă într-un balon în prezența aerului și-a mărit intensitatea benzii carbonilice de la 1740 cm^{-1} cu 15 % în 10 zile la temperatura camerei. Fracțiunile în care banda carbonilică este absentă s-au recristalizat pînă la punct de topire constant, adică 2-3 recristalizări din eter de petrol sau eter etilic anhidre.

Cu excepția DFTCC clorurile de tion-carbamoi obținute sînt substanțe solide, bine cristalizate, albe sau gălbui. Punctele de topire, randamentele și metodele de obținere sînt date în tabelul 4. Tensiunile de vapori ale DFTCC și DFTCC sînt relativ mari. O probă lăsată peste noapte la 20° și 10 torr într-un exicator cu acid sulfuric a sublimat integral, iar acidul sulfuric degajă miros intens de hidrogen sulfurat. Produsele purificate utilizate în determinările spectrale și cinetice s-au păstrat infiolate la 0°C .

..//..

Tabelul 4. Obținerea și proprietățile clorurilor de
 tion-carbazonil N,N-disubstituite.

Produsul	Metoda de obținere*)	Rend. %	Purificarea	Yunct de topire OC	Conținutul de sulf %	Ref.	
			găsit.	lit.	găsit.	colo.	
DMTCC	A	81	din eter de petrol	41,5-42	42 42,5 43,5	26,40 25,91	73 71 53
DFMCC	A	74	" "	47-48,5	48-51 49 46-46,5	21,71 21,12	73 71 53
DPTCC	A	86	fracționare sub vid	n=1,5288	-	18,95	17,83
DIBTCC	B	71	din eter	45-47	46-48	15,70	15,42
SMTCC	A	88	din eter de petrol	63-65	66,5	19,64	19,57
IMTCC	A	94	din eter	68,5-69	69	19,55	19,34
PhMTCC	B	87	" "	34-35	34,5-35	17,35	17,25
PhBTCC	B	83	din eter+CH ₂ Cl ₂ apoi eter petrol	56,5-57	56,5-57	16,61	16,04

*) Metoda A constă în clorurarea tetraalchiluram disulfurilor iar
 metoda B în tiogenerarea aminelor secundare.

Un caz deosebit este DiPTCC. Prin ambele metode de sinteza s-a obținut un produs bine cristalizat cu miros aromat caracteristic pentru DiPCC. Punctul de topire și spectrul IR arată preponderența acesteia în produsul obținut. O încercare de determinare cinetică duce la timp de reacție extrem de scurt, caracteristic produsului carbonilic, iar hidrogenul sulfurat este absent. Probabil că în acest caz reacția de transformare a grupei tion-carbonilice în carbonilică este foarte rapidă. Dacă în reacția de tiofogenerare produsul ajunge în contact cu apa de unde ar putea lua atomul de oxigen, la clorurarea TiPTD, contactul cu oxigenul este foarte redus, solventul este îngrijit anhidrificat, și totuși cristalele albe fine formate, ce sublimă pe pereții balonului în care se păstrează la rece produsul brut, sînt de DiPCC. Spectrele IR ale tiofogenuului și cloroformului utilizați la tiofogenerarea diisopropilaminei infirmă posibilitatea de existență a fogenuului în sistemul de reacțanți. Probabil DiPTCC s-ar putea obține în atmosferă inertă.

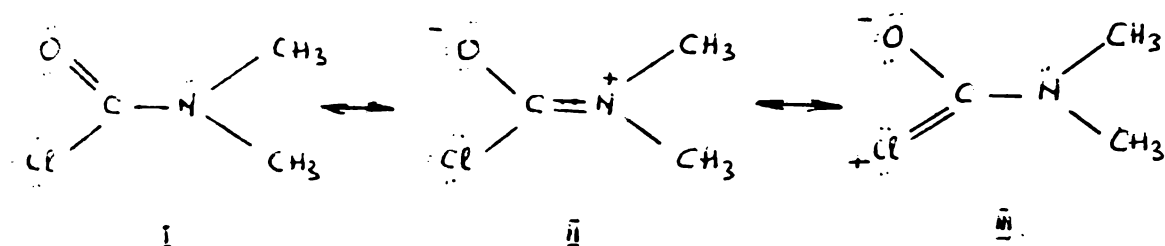
2.2. Spectrele IR ale produselor obținute.

2.2.1. Spectrele IR ale clorurilor de N,N-dialchilcarbamoi¹⁶².

S-au determinat spectrele IR ale clorurilor de N,N-dialchilcarbamoi în film lichid în domeniul 400-4000 cm^{-1} . Acestea sînt prezentate în figurile 1-7. În tabelul 7 sînt date atribuiriile principalelor benzi.

În verificarea atribuiriilor, de un real folos au fost lucrările lui Schmidt și colab. care la doi ani după comunicarea rezultatelor de față¹⁶², au dat principalele benzi ale DCC și complexului său cu pentaclorura de stibiu¹⁷⁴, a clorurii și bromurii de N-metil-carbamoi și produselor corespunzătoare N-deuterate¹⁷⁵, și a azidelor de carbamoi N-metilate și N-deuterate¹⁷⁶. În tabelul 5 dăm principalele rezultate ale acestor studii.

Spectrul de vibrație al DNOC trebuie să oglindească structura sa. Din capitolul 1.2. (proprietățile fizice ale clorurilor de carbamoi) a reeșit că la structura reală a DNOC trebuie să participe în proporții diferite fiecare din structurile limită I-III, adică o structură nepolarizată (I), o structură amidică polarizată (II) și o alta prezentând polarizarea caracteristică grupelor N.CO.Cl (III), în care polarizarea grupei carbonilice implică participarea halogenului adiacent.



Se poate observa că frecvența vibrației carbonilice de la 1740 cm^{-1} este mai înaltă decât cea a amidelor disubstituite unde apare la $1680-1630\text{ cm}^{-1}$ ¹⁷⁸, a carbamaților terțiari ¹⁷⁷ $1691-1683\text{ cm}^{-1}$, indicând o contribuție mai importantă a structurii carbonilice I în dauna structurilor II și III. În cea mai mare măsură de aceasta este responsabilă electronegativitatea atomului de clor, care prin efect inductiv mărește caracterul de dublă legătură al legăturii carbonilice. Frecvența carbonilică din cloroformiții de alchil se situează la valori mai înalte ($1760-1800\text{ cm}^{-1}$) ^{177,178}, în acord cu efectul mezomer donor de electroni mai slab al grupei OR față de NMe₂, ceea ce face ca ordinul legăturii C-O să crească puțin față de cel din DNOC.

Formarea polarizării carbonilice prin legarea unui grup Lewis la oxigenul carbonilic face ca în complexul DNOC.SbCl₅ frecvența carbonilică să coboare la 1625 cm^{-1} ¹⁷⁴. Înlocuirea atomului de clor cu unul de brom, sau introducerea unui atom de hidrogen în locul unei grupe N-metil modifică neesențial această frecvență, în schimb introducerea unui atom de oxigen sau a unei grupe N₃ (carbamați sau azide) reduce numărul de undă al frecvenței carbonilice cu $40-45\text{ cm}^{-1}$. Aceasta arată că frecvența ridicată a vibrației carbonilice se datorește structurii NCOCl în totalitate, și că atribuirea ν_{CO} sau ν_{NCO} pentru această bandă exprimă mai puțin adecvat natura grupului

Tabelul 5. Atribuirile principalelor benzil compugilor infruizi 174-176.

Atribuire	Mo ₂ NCOC1		Mo ₂ NCOC1.SBC15		Mo ₂ NCOC1		Mo ₂ NCOC1	
	IR	Rezen	IR	Rezen	IR	Rezen	IR	Rezen
ν CH ₃	2965 s	2952	2955 fs	2950	2940 s	2975 sm/2940 sm	2975 s	2975 s
ν C=O	1740 fl	1732	1625 fl	1630	1695 l	1735 fl	1738 fl/1745 l	
ν_{as} CH ₃	1460 s	1445	1450 s	1465	1495 ms			
ν_{as} CH ₃	?	?	1422 ml	1425	1445 s	1421 ml	1420 ml	
δ_s CH ₃	1412 fs	1415	1412 ml	1416	1412 u			
δ_s CH ₃	1369 ml	1375	1360 ml	1380	1395 ml		1378 fs	
ν_s NCO	1290 ml	1252	13301/1232m	1338/1240	1268 u	1237u/1222l	1230u/1215l	
ν_{SCH_3} in fase	1115 u	?	1145 m	1152	1145 ml	1164 sm	1162 m	
ν_{SCH_3} defasat	1095 ml	1100	?	?	1125 u			45
ν_{CH_3}	1058 fs	?	1050 s	?	1062 s	1003 sm	988 s	
ν C=NC ₂	892 ml	899	905 sm	920	964 sm			
ν C=NC ₂	672 ml	677	711 ml	718	848 fs			
Γ NCOCl	665 u	?	670 sm	682				
Δ NCO	468 s	470	?	?	513 sm	570 ml	545 fl	
ν C-Cl	434 sm	438		494		595 fs	565 m	
Δ NC ₂	381 m	385				447 ml	327 l	
Δ COCl	?	287			389 s			

s) fl - foarte intens, l - intens, m - mediu, s - slab, fs - foarte slab

de atomi ce o generează. Utilizarea acestor notații sau a denumirilor de "frecvență carbonică" sau "banda amidă I" se justifică prin tendința spre abreviere și simplificare.

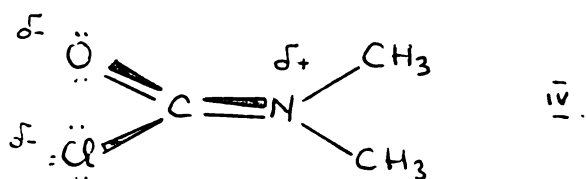
Banda $1410-1430\text{ cm}^{-1}$ poate fi atribuită unei vibrații de valență C-N de ordin mărit, apropiat de ordinul dublei legături. În literatură se cunoaște ca banda "amidă II", care la amidele terțiare apare la $1400-1420\text{ cm}^{-1}$ ¹⁷⁸. La clorura de N-etil-carbamoil există o contribuție și a frecvenței de deformare NH, deoarece dă naștere la o nouă bandă la 1430 cm^{-1} prin deuterare, iar la trecerea din stare solidă în soluție frecvența scade puțin. Toate acestea pledează pentru "amidă II". Stabilitatea renereabilă a benzii în clorurile de carbamoil N-substituite, N-disubstituite și N-deuterate, complecși și azide face să poată fi atribuită și unei vibrații de deformare a grupei metilice. Mai probabil, este o bandă cu caracter complex, la care participă în proporții diferite mai multe vibrații.

Banda "amidă III" este mai ușor de evidențiat. Ea apare la 1250 cm^{-1} . În amidele terțiare apare la $1260-1300\text{ cm}^{-1}$. Aparține unui mod de vibrație în care participă atomii O-C-N, dovadă modificarea frecvenței la complexare semnaland participarea oxigenului carbonilic, iar mărirea sensibilă a frecvenței indică o sporire a ordinului de legătură, probabil o legătură C-N. Banda este sensibilă la deuterarea la azot a clorurii de N-etil-carbamoil.

În regiunea deformațiilor grupei metil apare un dublet la $1100-1120\text{ cm}^{-1}$. La complexarea NCC la oxigenul carbonilic aceste frecvențe cresc puțin indicând o relație cu grupa NCO. Benzile nu sînt sensibile nici la solvatare nici la deuterare. În aminele alifatiche terțiare există două benzi de frecvență apropiată ($1190-1028\text{ cm}^{-1}$) care se atribuie legăturii C-N ¹⁷⁸. Optăm pentru atribuirea unei vibrații de valență N-CH₃.

Pentru identificarea benzilor corespunzătoare frecvențelor asociate legăturii C-Cl trebuie explorat domeniul $500-700\text{ cm}^{-1}$. Benzile de la 672 și 468 cm^{-1} par să corespundă. În cloroformiații frecvența de valență a legăturii C-Cl apare la $694-689\text{ cm}^{-1}$, iar cea de deformare la $487-471\text{ cm}^{-1}$ ^{177,178}. În spectrul NCC aceste frecvențe sînt mai joase decît la cloro-

formației, indicând constante de forță mai mici, o slăbire a legăturii C-Cl și o scădere a pozitivității carbonului carbonilic, datorită efectului mezomer mai puternic al grupei NR₂ față de OR. La complexarea D'CC această frecvență de valență crește cu 40 cm⁻¹, din cauza măririi ponderii structurii limită III. Frecvența de deformare C-Cl scade mult la clorura și bromura de N-metil-carbamoi, indicând slăbirea tăriei legăturii. Acest fapt este în concordanță cu ionizarea mai ușoară a halogenului față de cel din D'CC, datorită unei polarizări a halogenului pe seama azotului, conform structurii IV. Faptul că în bromură această frecvență este și mai redusă confirmă această atribuire.



O ultimă bandă ce apare sistematic este cea de la 457 cm⁻¹. În clorurile acide regăsim o vibrație de deformare în plan, de intensitate mică, la 420-440 cm⁻¹ 179. Această bandă este afectată de complexare, cînd trece spre numere de undă mai mari, apare aproape la aceeași frecvență în produsul N-metilat, iar la înlocuirea clorului cu bromul scade simțitor. Această comportare ne face să o atribuim grupei COCl, afectată de complexare și înlocuirea halogenului.

În tabelul 6 dăm atribuirea benzilor de vibrație pentru D'CC, care a servit ca bază pentru atribuirile sistematice date în tabelul 7 pentru clorurile de N,N-dialchil-carbamoi studiate. Vibrațiile de la 1065,900 și 390 cm⁻¹ nu se mai reîntîlnesc în celelalte cloruri de dialchil-carbamoi și le atribuim unor vibrații caracteristice scheletului.

În tabelul 7 se dau frecvențele caracteristice sistematice ale diferitelor vibrații ce apar în spectrele IR ale clorurilor de N,N-dialchil-carbamoi. Frecvențele caracteristice grupelor metil și metilen se găsesc la valorile corespunzătoare alchenilor 177,178. Deformațiile de legănare în afara planului și în plan ale grupelor metilenice ($\delta_{CH_2}^w$ și $\delta_{CH_2}^r$) se situează la limita maximă a acestor frecvențe, din cauza catenei scurte (1350-1305 cm⁻¹ 178, respectiv 785-720 cm⁻¹ 177)

Tabelul 6. Atribuirile benzilor de vibrație ale DMCC

Banda *) cm ⁻¹	Atribuire	Simbol
2948 m	vibrație de valență C-H din metil	ν CH ₃
1745 f	vibrația de valență a carbonilului	ν CO
1457 i	vibrație de deformare asimetrică din metil	δ CH ₃ as.
1414 m	vibrație de grup NCO, de valență C-N de ordin mărit	Amidă II
1375 i	vibrație de deformare simetrică din metil	δ CH ₃ s
1322 m	vibrație de grup NCO	Amidă III
1256 i	vibrație de grup NCO	---
1119 i		
1102 i	vibrație de valență a legăturii N-CH ₃	ν C-N
1065 m	vibrație de schelet asimetrică a grupei NC ₂	ν NC ₂ as
900 i	vibrație de schelet simetrică a grupei NC ₂	ν NC ₂ s
672 i	vibrație de valență C-Cl	ν C-Cl
468 s	vibrație de deformare C-Cl	δ C-Cl
437 m	vibrație de deformare a grupei COCl	δ COCl
390 m	vibrație de deformare de schelet	δ NC ₂

*) notațiile conform tab.5

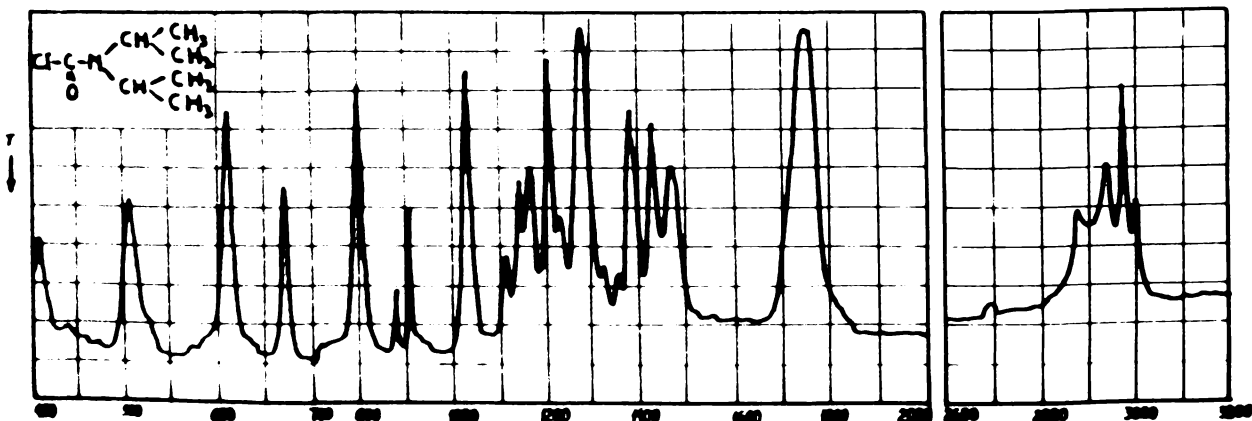
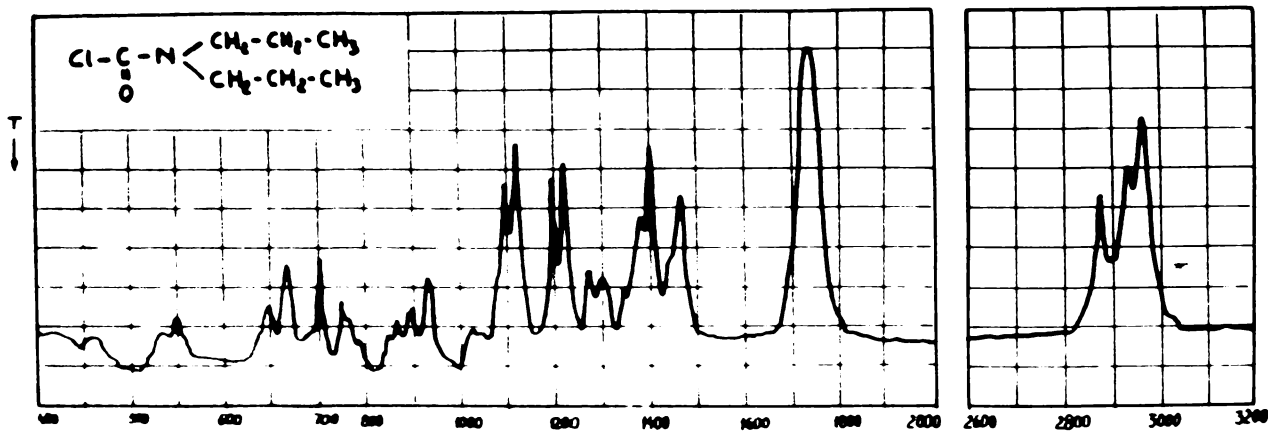
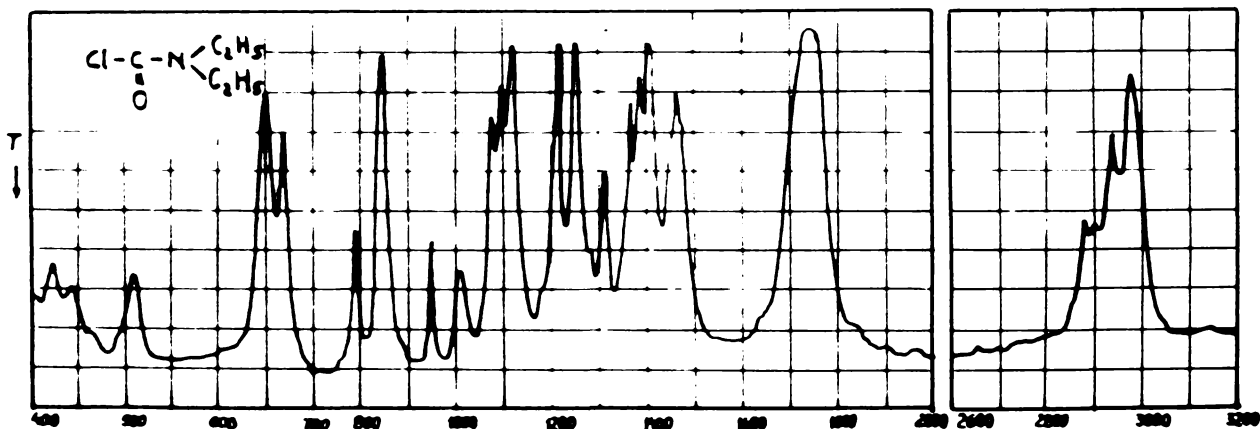
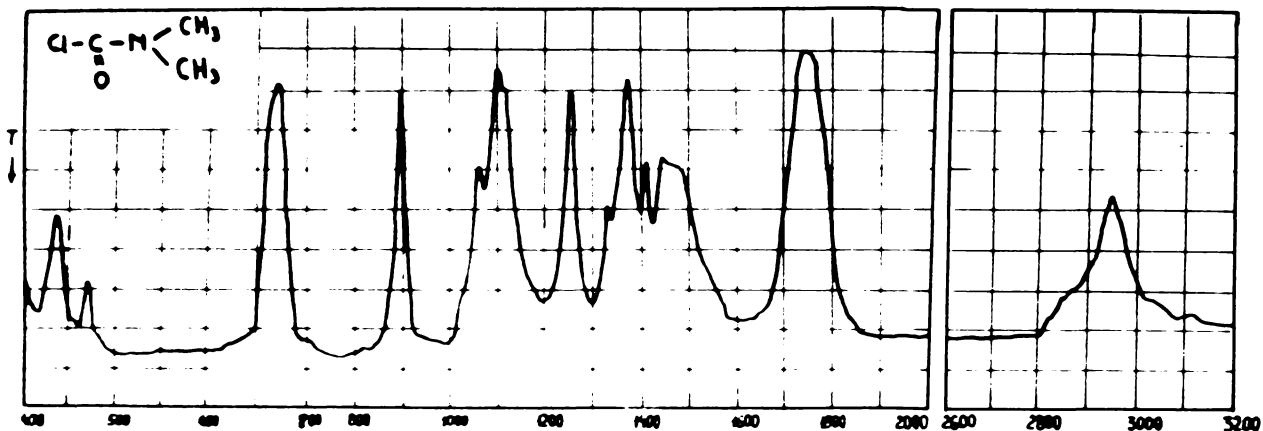
În spectrul DIFCC apar distinct la 3000 și 1321 cm⁻¹ frecvențele de vibrație ale grupei metinice ¹⁷⁷, respectiv cea de deformare, de intensitate slabă, la numere de undă caracteristice aminelor substituite. Vibrații de schelet (care apar în toate spectrele în zona 1200-800 cm⁻¹) caracteristice grupei izopropil le întâlnim la 1140 și 1164 cm⁻¹. De asemenea specifică grupei izopropil este și scăderea frecvenței de deformare simetrică a grupei metil.

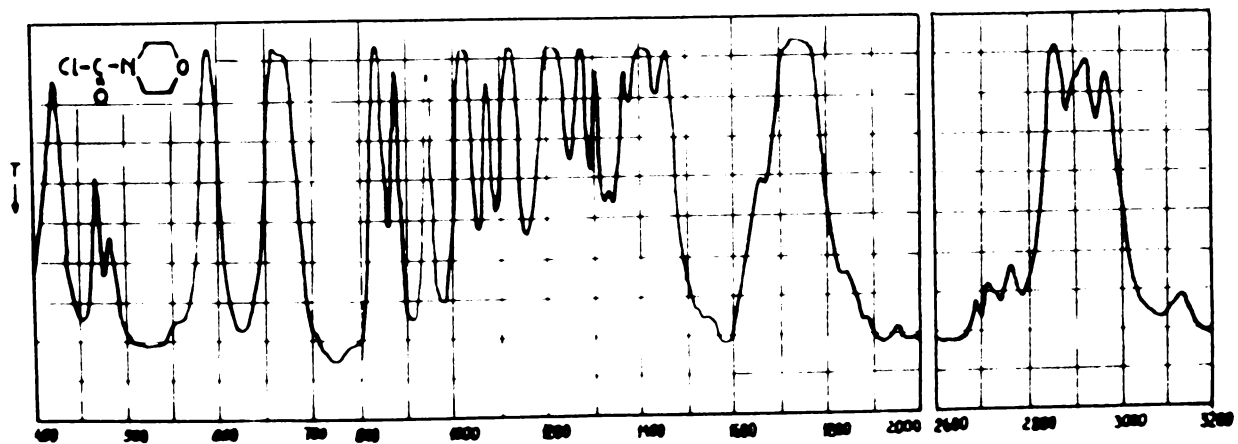
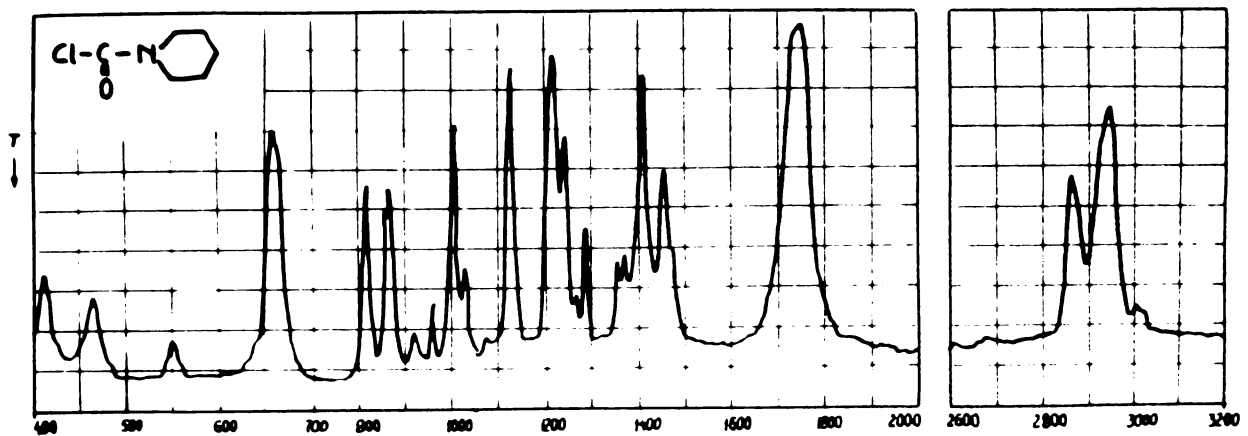
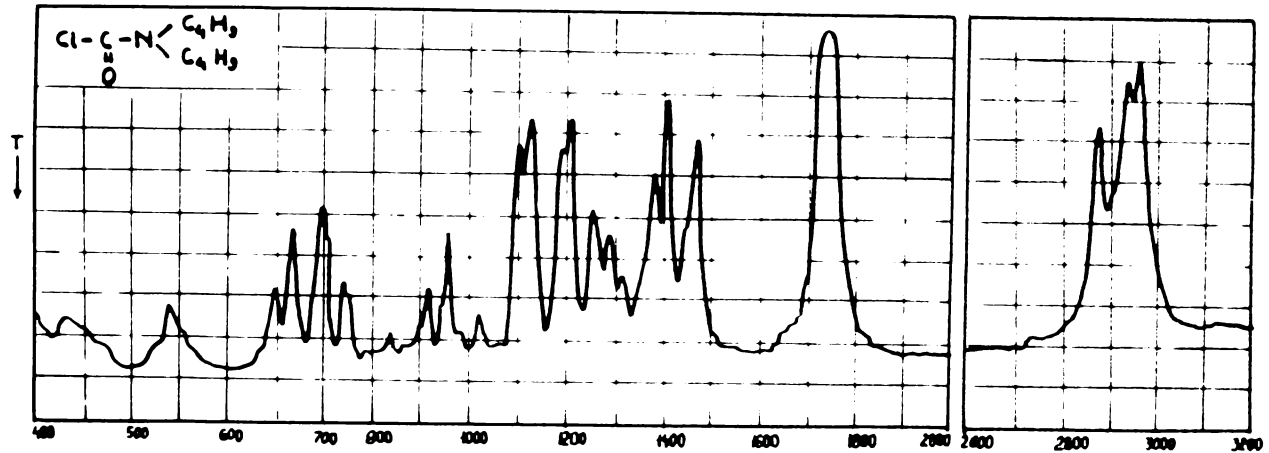
Tabelul 7. Atribuirea principalelor benzi din spectrele IR ale clorurilor de N,N-dialchilcarbamoli

Atribuirea	DFCC	DBOC	DFCC	DIFCC	DBCC	5%CC	MFCC							
CH ₃ s	2948	1	2982	1	2970	1	2963	1	-	-				
CH ₂ s	-	2940	1	2940	1	-	2938	1	2945	1	2928	1	2971	1
CH ₃ s	-	2900	m	2900	m	2880	m	2900	m	-	-	-	-	
CH ₂ s	-	2879	1	2880	1	-	2878	1	2861	1	2864	1	-	
CO	1740	f1	1740	f1	1745	f1	1745	f1	1745	f1	1740	f1	1740	f1
CH ₂ s	-	1480	1	1475	1	-	1472	1	1455	m	1460	1	-	
CH ₃ s	14571	1	1467	1	1449	m	1465	m	-	-	-	-		
Amid II	1414	m	1409	1	1409	1	1425	1	1410	1	1410	1	1410	1
CH ₃ s	1375	1	1390	1	1390	1	1378	1	1384	1	-	-		
CH ₂ w	-	1370	1	1350	m	-	1350	s	1356	m	1355	s		
Amid III	1256	1	1215	1	1202	1	1277	f1	1210	1	1216	1	1210	1
C-N	1102	1	1100	1	1100	1	1053	1	1102	1	1128	1	1120	1
CH ₂ s	-	788	m	755	m	-	740	s	-	-	-	-		
C-Cl	672	1	670	1	670	m	671	m	657	1	660	1	670	1
C-Cl	458	s	463	s	463	s	455	s	467	s	464	s	468	s
COCl	457	m	423	s	443	s	438	s	435	s	412	s	424	m
			443	s										

s) notațiile conform tab.5

Figurile 1-7. Spectrele IR ale clorurilor de N,N-dialchilcarbamoi în film lichid în domeniul 400 - 4000 cm^{-1}





Benzele specifice eterilor ciclici le regasim in spectrul IRCC : vibrațiile de valență asimetrică și simetrică pentru grupa C-O-C- ν_{C-O-C} as. intensă la 1120 cm^{-1} și ν_{C-O-C} s de intensitate medie la 945 cm^{-1} ($1140 - 1065\text{ cm}^{-1}$ 177,178).

.. ..

2.2.2. Spectrele IR ale N,N'-tetraalchil-tiuram-disulfurilor ¹⁸⁰.

In tabelul 8 sint prezentate cele mai semnificative benzi IR ale tetraalchil-tiuram-disulfurilor preparate anterior. Pentru comperatie se dau și spectrele N,N-dimetil-ditiocarbamatului de sodiu și N,N'-tetrametil-tiuram-monosulfurii preparate doar in acest scop. In figurile 8-15 sint prezentate spectrele IR ale acestor produse.

Nunărul mare de heteroatomi face dificilă atribuirea benzilor, deși există numeroase studii referitoare la structurile mai simple tion-amidice. Singurele încercări de atribuire a unor domenii din spectrul IR unor anumite vibrații caracteristice structurii tion-amidice aparțin lui Rao ¹⁸¹ și Suzuki ¹⁸².

Datorită masei mari a sulfurului ne așteptăm ca vibrația C=S să apară in regiunea unor vibrații ca C-N de valență sau N-H de deformare. Vibrația C=S, datorită constantelor de forță apropiate se poate cupla cu vibrațiile caracteristice ale legăturii vecine, rezultând două sau mai multe benzi in care vibrația grupei C=S este implicată, vibrații mixte ce apar la 650-1570 cm⁻¹.

In derivații tion-amidici cuplările vibrațiilor sint atât de frecvente încît este foarte dificil să se evidențieze vibrațiile proprii fiecărei legături. Calculele de vibrații normale efectuate pentru cîteva tioamide ca : tioformamidă ¹⁸⁴, tiouree ¹⁸⁵⁻¹⁸⁷, N,N'-dimetil-tiuree ¹⁸⁸, ionul dimetilditiocarbamic ^{189,190}, demonstrează că vibrația C=S se cuplează in proporții foarte diferite cu vibrațiile caracteristice legăturilor N-N, C-N sau C-C. Aceste cuplări determină apariția cîteva benzi caracteristice sistemului tion-amidic. Acestea se numesc "benzi tioamidice" I-V ¹⁸¹ sau A,B,C,D,E,F,G ¹⁸³.

In literatură nu există un consens cu privire la care dintre diferitele moduri normale de vibrație contribuie la benzile tioamidice, așa că cea mai rezonabilă apreciere este să considerăm vibrații de schelet.

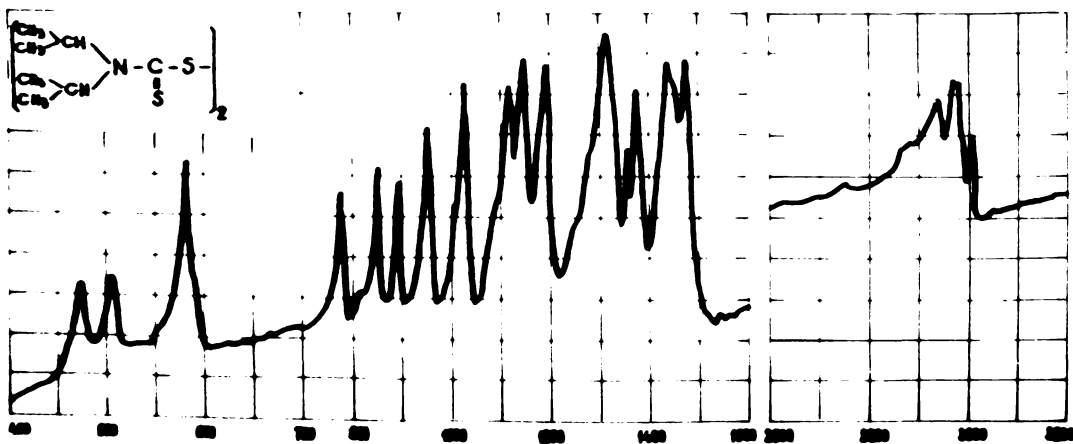
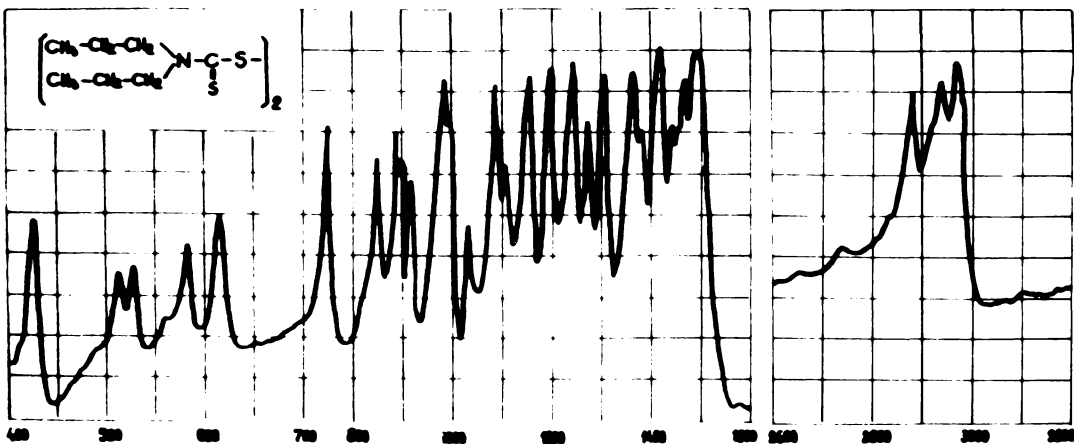
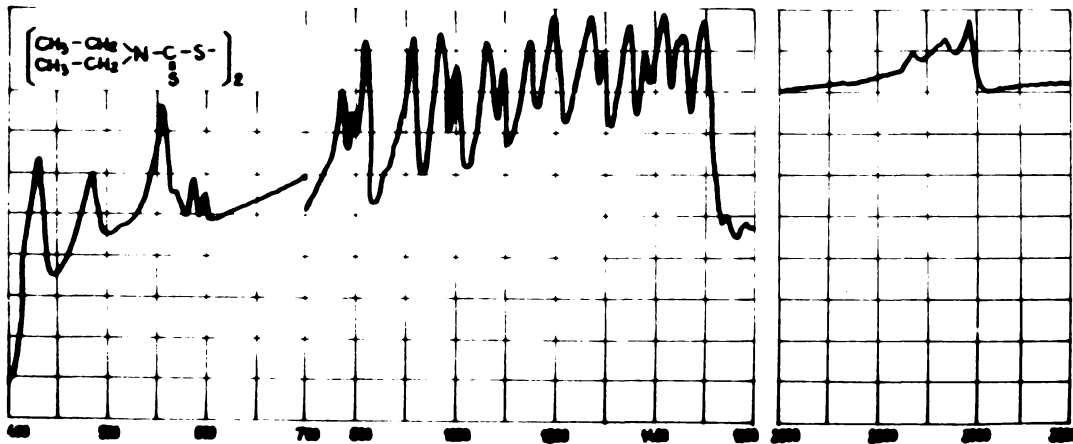
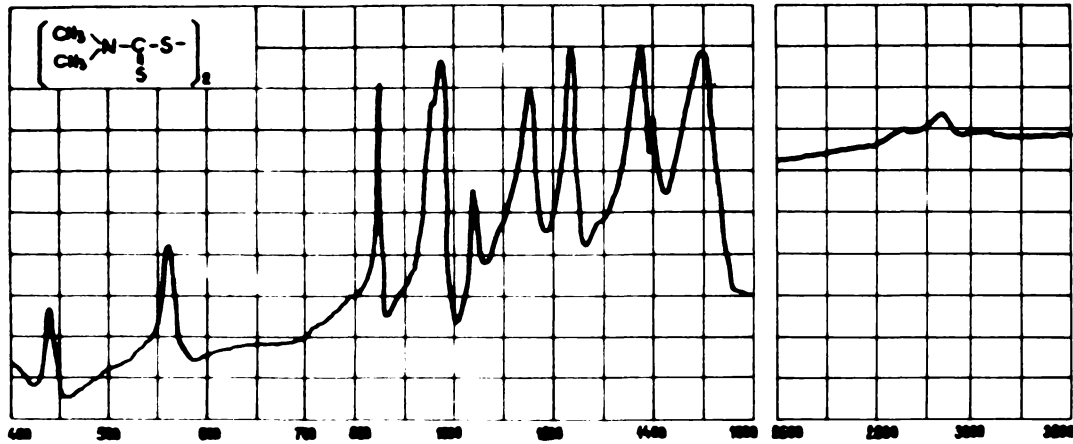
...//...

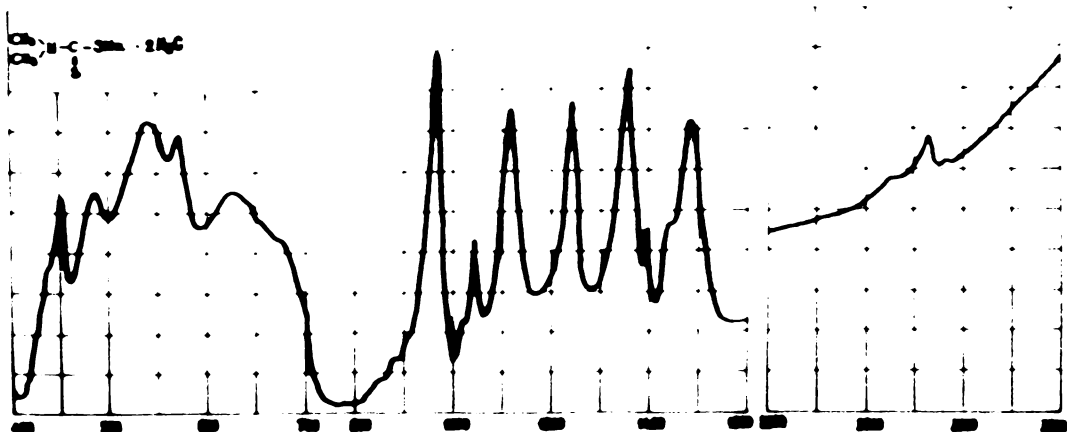
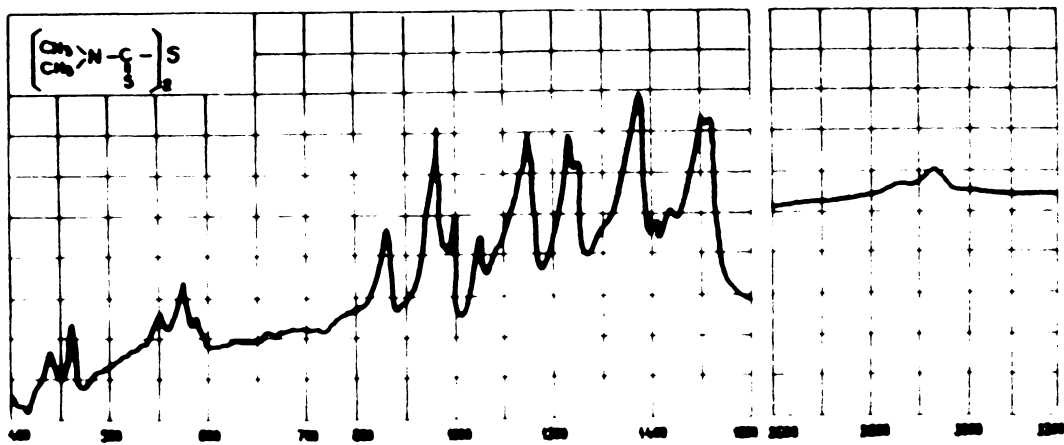
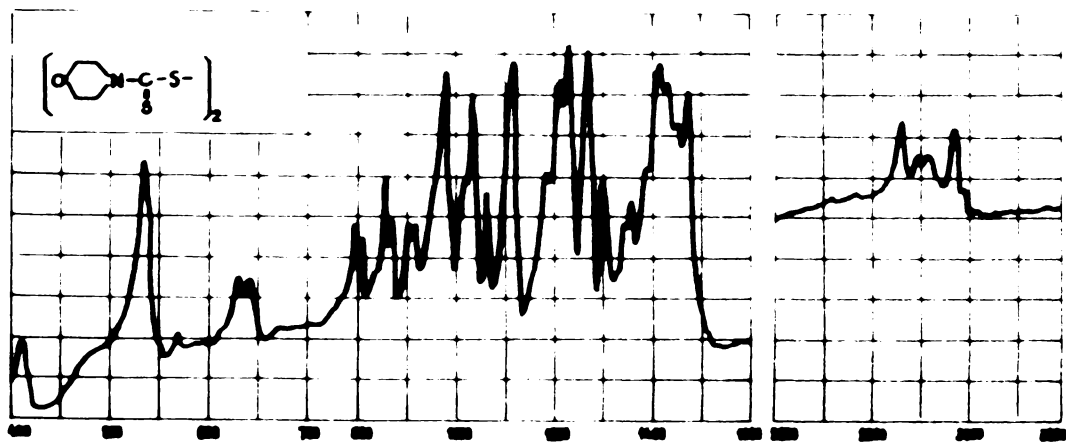
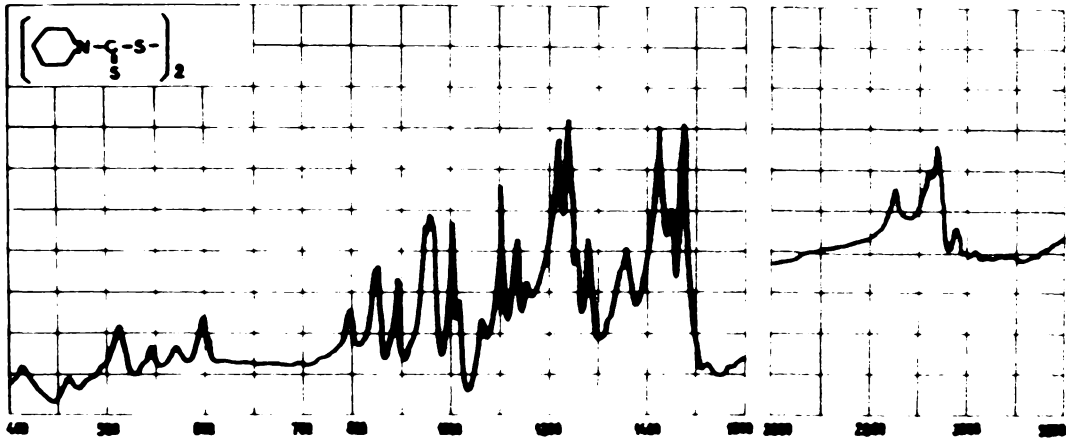
**Tabelul 8. Atribuirea principalilor benzii din spectrele IR ale
N,N-tetraetil-tiuram-disulfurilor**

Atribuirea	TPFD	TTTX	Me ₂ NCSS	TEFD	TPFD	T1FTD	DSMFD	DMFTD
ν S-S	440 s	-	-	485 s	511 s 530 s	475 s 505 s	510 s	410 s
NCS V	562 s	575 s	540 m	555 s	585 s	585 s	597 s	540 s
NCS IV	970 l	962 l	965 l	970 l	980 l	958 m	960 m	980 l
δ CH ₂ r	-	-	-	772 s	750 s	-	790 s	795 s
NCS III	1040 s 1150 l	1052 s 1152 l	1045 s 1120 l	? 1150 m	1050 s 1160 l	1050 l 1150 l	1010 m 1140 m	1055 l 1120 l
δ CH ₃ r	? ?	1150 m	? ?	1095 s	1110 m	1120 l 1190 l	-	-
NCS II	1258 l	1250 l	1242 l	1280 l	1310 l	1315 l	1240 l	1230 l
δ CH ₂ w	-	-	-	? ?	1240 l	-	1220 l	1210 m 1270 l
δ CH ₃ s	1387 l	1375 l	1360 l	1380 l	1365 l	1385 m 1570 m	-	-
δ CH ₂	-	-	-	1460 m	1465 m	-	1450 m	1420 l 1460 m
δ CH ₃ ss	1401 s	1410 s	1395 s	1420 l	1420 l	1440 l	-	-
NCS I	1500 l	1500 l	1487 l	1498 l	1490 l	1478 l	1480 l	1478 l
ν CH ₂ s	-	-	-	2840 s	2340 m	-	2850 s	2860 s 2890 s
ν CH ₃ s	2860 s	2860 s	2860 s	2870 s	2878 m	2870 m	-	-
ν CH ₂ ss	-	-	-	2940 w	2952 m	-	2940 m	2980 w 2970 w
ν CH ₃ as	2955 s	2925 s	2950 s	2980 s	2972 m	2955 s	-	-
ν CH	-	-	-	-	-	3050 s	-	-

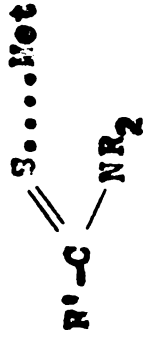
* Prescurtarea conștient cup 2.1.2. ** Tetraetil tiuram monosulfură (Me₂NCSS)₂ S ; *** Me₂NCSS Na · 2H₂O
Obs pentru interpretarea în judecarea notărilor din tab. 5

Figurile 8-15. Spectrele IR ale N,N'-tetraalchil-tiuram-disulfurilor preparate, N,N'-tetraetil-tiuram-monosulfurii și ionului N,N-dimetil-citlocarbamic, în pastilă de KBr, în domeniul 400-4000 cm⁻¹.





Tabelul 9. Benzile tioamido in unele tioamide si derivatii lor.

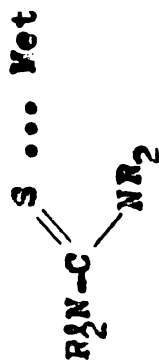


R'	R ₂	Met.	NCS I, B	NCS II, C	NCS III, D	NCS IV, F	NCS V	Lit.
H	H ₂	-	1432 1443 1433	1287 1288 1324	1006	830	626 541	181 184 201
Me	H ₂		1394 1482 1393 1482	1393 1303 1307	980 979	721 706, 718 715 719	472 525 514	197 196 201 181 194
Et	H ₂		1465	1365	1092			191
Me	H ₂		1336	1305	1110 930			181
Me	Me ₂		1528	1385	1118			191
Me	-(CH ₂ CH ₂)CH ₂		1284					181
Et	HMe		1430	1375	1101			191
Et	Me ₂		1515	1392	1132			191
PhCH ₂	H ₂		1420	1325	970	790	580	201
Ph ₂ OH	H ₂		1440	1300	1000	730	555	201
Ph	H ₂		1405	1360	907	712	637	201

R⁰ R₂ Met NCS I, B NCS II, C NCS III, D NCS IV, F NCS V Lit.

Li	H ₂	Cu Cu, Cd, Zn, Hg	1815 1410-1420	1518	970-77	690 698-712	506 450-470	194 196
Mo	N ₂	H	1585	1512		676	570	194
PhOH ₂	N ₂	Mo	1530	1520	975 955	725	512	208
Ph ₂ C	H ₂	Mo	1535	1522	990 970	730	555	208

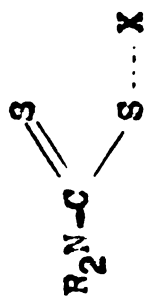
Tabelul 10. Benzile tiocarbice in unele tiocarbici si derivatii lor.



R ₁	R ₂	Het	NCS I,	NCS II, C	NCS III, D	NCS IV, F	NCS V	Lit.
H ₂	H ₂	-	1473	1413	730	468	187	
			1470	1415	736		181, 202	
			1476	1416	733		203	
			1460				191	
			1472	1414		633	186	
			1473	1418	730	629	207	
PhH	H ₂	-	1530	1296	774		185	
			1490					
BuH	H ₂	-	1555	1255			191	
			1455					
MeH	MeH	-	1554, 1504	1287	722	493	188	
			1568, 1506	1287	734	551	196	
Me ₂	Me ₂	-	1497	1198		662	196	
Me ₂	BuH	-	1525	1230			191	
			1455					
PhH	H ₂	-	1520	1468	810	640	207	
						610		
PhH	PhH	-	1530	1460	936	630	207	
			1485	1432	820	628	207	

P_2	R_2	Met	NCS I, B	NCS II, C	NCS III, D	NCS IV, F	NCS V	Lit.
H_2	H_2	Ni	1490-1518 1510-1525	1387-1400 1385-1390	1100-1115 1100-1105	702-717 683-700	-	203 204
FeH	H_2	Pt, Pd, Cu Zn, Cd	1565-1578 1474-1490	1282-1303	965-985	762-77	-	185
FeH	FeH	Cu, Pd, Cd Zn, Hg	1598 1521-1540	1298-1311	1144-1149	710-728	538-574	196
Fe_2	Mo_2	Pd, Cd, Hg	1559-1584	1208, 1218	1106-1117 1057-1059	-	662	196
H_2	H_2	H	1548-70	1443-51	1085-1150	696-709	640-45	194
H_2	H_2	Mo	1524	1429	1057	725	592	101

Tabelul 11. Bensile tiocamidice în uniti derivanți ai acizilor dialchiliditiocarbamici



$\text{R}_2\text{N}\cdot\text{CS}\cdot\text{S}$	X	NCS I, B	NCS II, C	NCS III, D	NCS IV, F	NCS V	Lit
$\text{Mo}_2\text{N}-\text{CS}_2^-$	$\text{Ba}^{++}, \text{Na}^+$ NH_2Me_2^+ $\text{K}^+, \text{Pb}^{++}$	1485-90	1248-59	1104-1127	951-82	966-968	583-90 189
$\text{Mo}_2\text{N}-\text{CS}_2^-$	Fe, Co, Cu Sn	1524-42 1546-1504	1252 1258-47	1100-34	977-984 968-85		192 205
$(\text{Mo}_2\text{N}-\text{CS}_2)_2$		1504	1258	1040	971		192
$\text{Mo}_2\text{N}-\text{CS}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$		1510	1251	1057	981		192
$\text{Et}_2\text{N}-\text{CS}_2^-$	Pt, Ni, Pd, Cu Zn, Cd, Hg, Co Ru, Fe, Cr, Mo, As	1515-1491	1265-75	1071-76	980-995		192
	Ni	1521	1280 1210	1080	996 915	578	190
	Tl, Sn, Zn	1480-1512	1240-1260	1050-1080	965-1078	510- 585	206

În tabelele 9-11 sînt prezentate benzile caracteristice ale unor tioamide, tiourei și derivați ai acizilor tiocarbaici. Deși interpretările originale ale benzilor tioamidice sînt diferite pentru fiecare din compuşii prezentați se poate vedea clar că cele cinci benzi apar în aceleași domenii.

Banda tioamidică I este foarte sensibilă la modificările de structură. Se vede clar că grupele donoare de electroni grefate la atomul de azot, coordonarea sulfurii cu metale (complexi), cu proton sau legarea unui radical alchil (sărurile de sulfoniu), deplasează banda spre frecvențe mai înalte. Aceste fapte conduc la concluzia că la banda NCS I legătura C-N are o contribuție majoră. Poziția acestei benzi, la 1500 cm^{-1} , indică un ordin mărit pentru legătura C-N, conform efectului mezoer :



Spre deosebire de banda "amidă I" care are caracter de frecvență carbonilică, banda "tioamidă I" corespunde benzii "amidă II" și are caracter de frecvență a legăturii C-N de ordin mărit $191-193$. Pentru derivații dischil ditiocarbaici se poate aprecia pe baza dipolmomentelor că ordinul legăturii C-N este $1,25 - 1,35$ 192 . Acest fapt este dovedit și de lungimea legăturilor implicate în grupa NCS, care în urma conjugării devin: C-N $1,32\text{ \AA}$ și C-S $1,71\text{ \AA}$ în timp ce lungimile normale ale acestor legături sînt : C-N $1,47\text{ \AA}$, C=N $1,27\text{ \AA}$, C-S $1,82\text{ \AA}$, C=S $1,96\text{ \AA}$ 190,194 .

Frecvența atribuită benzii "tioamidă I" în IRD (tab.8) este ceva mai înaltă deoarece implică o delocalizare serioasă a electronilor neparticipanți ai azotului din acest compus. Radicalii alchil mici (metil, etil, propil) prezintă un efect mai mare decît al radicalilor mai voluminoși (isopropil, pentametilic) care pot împiedica cel puțin parțial coplanaritatea moleculei, și astfel conjugarea întregului sistem.

Banda "tioamidă II" apare la tioamidele simple în domeniul $1300-1400\text{ cm}^{-1}$ sau $1180-1265\text{ cm}^{-1}$ 195 , la tiourei în domeniul $1300-1470\text{ cm}^{-1}$ și în ditiocarbaici la $1230-1265\text{ cm}^{-1}$. Ea corespunde benzii "amidă III" din carbonamide, care are un caracter mixt 191 . Calculele de vibrații normale, pe de o parte,

și datele tabelelor 9-11, pe de altă parte, arată că această bandă trebuie să fie rezultată dintr-o vibrație de schelet în care au contribuții importante toate legăturile sistemului tiocamidic: C=S, C-N și chiar C-C sau orice altă legătură din imediata vecinătate a sistemului.

După cum este de așteptat N,N'-tetraalchil-tiuram-disulfurile prezintă această bandă (1250-1510 cm^{-1}) în același domeniu ca ditiocarbamații.

Banda "tiocamidă III" poate fi de asemenea considerată o vibrație de schelet și depinde mult de structura compusului (tab.9-11). De obicei apar două frecvențe, la 1050 și 1100-1150 cm^{-1} , pe care calculele de vibrații normale efectuate pe dimetilditiocarbamați¹⁸⁹ le atribuie unor moduri de vibrație mixte ce implică legăturile din C=S, C-N și NC₂^{190,191}. Aceste vibrații li se pot atribui benzile de la 1120-1160 cm^{-1} și 1010-1050 cm^{-1} din spectrele N,N'-tetraalchil-tiuram-disulfurilor.

Banda "tiocamidă IV" are cel mai pronunțat caracter C și apare în jur de 970 cm^{-1} , fiind considerată una din cele mai caracteristice pentru tiocamide^{181,182}. Această bandă apare în tiocamide¹⁹³, compuși dimetilditiocarbamici¹⁹⁶ și metil-tioureice¹⁸⁵. Prin studii de solvent s-a dovedit că banda aparține unei grupe cu caracter polar¹⁹⁷. Cum este puțin probabil să aparțină numai unei legături C=S, o considerăm aparținând grupului NCS, chiar dacă mai poate implica și legături vecine acestuia¹⁸⁹. În produsele studiate de noi apare în domeniul 960-980 cm^{-1} , similar altor derivați ai scizilor dialchil-ditiocarbamici (tab.11).

Banda "tiocamidă V" aparține domeniului benzilor de deformare. Vibrația de deformare a grupei NCS o considerăm responsabilă de benzile de la 500-640 cm^{-1} a tiocamidelor, 470-660 cm^{-1} a derivaților tioureici și 570-590 cm^{-1} a derivaților dialchil-ditiocarbamici. Acestui mod de vibrație îi atribuim banda ce apare în N,N'-tetraalchil-tiuram-disulfuri la 410-530 cm^{-1} de intensitate slabă.

O problemă rămâne atribuirea vibrațiilor de valență C-S și C-N, care trebuie să apară în domeniul 400-800 cm^{-1} , unde întâlnim însă și vibrațiile de deformare ale grupelor C-N, NC₂, CNC și NCS. Sheppard¹⁹⁸ propune pentru banda vibrației de

valență a legăturii C-S domeniul 705-570, iar pentru banda de vibrație a legăturii S-S domeniul 500-520 cm^{-1} pentru sulfuri de alchil, disulfuri de alchil și mercaptani. Pentru compușii organici cu sulf, mai ales sulfuri alifatiche, Scott și Mc Cullough¹⁹⁹ au atribuit benzile sistematice din domeniul 640-695 cm^{-1} și de cea 500 cm^{-1} vibrațiilor de valență C-S și respectiv S-S. Tot pentru disulfurile alifatiche Allum și colab.²⁰⁰ au atribuit aceluiași vibrații benzile întâlnite la 660-730 cm^{-1} și respectiv 507-525 cm^{-1} .

Considerăm banda ce apare în spectrul N,N'-tetraalchil-tiuram-disulfurilor la 410-530 cm^{-1} ca datorată vibrației de valență S-S.

2.2.3. Spectrele IR ale clorurilor de tion-carbamoil N,N-disubstituite²⁰⁹.

Literatura este sărască în date referitoare la spectrele IR ale derivaților acizilor tiocarbonici, iar cu privire la clorurile de tion-carbamoil N,N-disubstituite nu există date, deși produsele se cunosc de multă vreme și uneori se așteaptă că s-a înregistrat spectrul în vederea comparării cu cel al altor produse⁶⁸⁻⁷⁰.

Cum nu există nici un studiu anterior cu privire la clorurile de tion-carbamoil am atribuit benzile de absorție pe baza datelor existente la tioamide, tiourei și derivați ai acizilor ditiocarbonici, prezentate în capitolul anterior. Alte date de referință au fost cele cu privire la clorurile și tion-clorurile acidului carbonic.

În tabelul 12 și figurile 16-23 s-au prezentat principalele benzi de absorție IR ale clorurilor de tion-carbamoil N,N-disubstituite. Structura clorurilor de tion-carbamoil este asemănătoare formal cu cea a tetraalchil-tiuram-disulfurilor, în cele două grupe de substanțe grupurile fundamentale vibraționale sînt :



Deoarece masele atomice ale sulfurului și clorului sînt apropiate, masele reduse, momentele de inerție și constantele de forță sînt diferențiate doar de lungimea diferită a legăturii C-S respectiv C-Cl. Faptul că ordinul de legătură al legăturii C-Cl este similar cu cel al legăturii C-S face ca structura să fie mai apropiată de cea a anionului dialchil-ditio-carbatat.

Ca și la tetraalchil-tiuram-disulfuri, cuplările vibraționale ale legăturilor C-N și C=S sînt deosebit de importante, așa că este foarte dificil de identificat vibrațiile proprii legăturilor. Considerăm și aici cîteva benzi caracteristice sistemului tioamidic, drept vibrații de schelet și vom identifica doar benzile "tioamidă I-V" ¹⁸⁰.

Banda "tioamidă I" are o contribuție majoră a vibrației caracteristice legăturii C-N, cum s-a determinat prin calcule de vibrații normale pentru tioformamidă ¹⁸⁴, tiourac ^{185,187,202}, N,N'-dimetil-tiourac ¹⁸⁸ și anionul dimetil-ditio-carbatat ^{189,190}. Această bandă este sensibilă la modificări structurale. În cazul clorurilor de tion-carbamoiil N,N-disubstituite această bandă apare în domeniul $1480-1535\text{ cm}^{-1}$, ceea ce dovedește că legătura C-N are un important caracter de dublă legătură. De remarcat că frecvența benzilor "tioamidă I" pentru clorurile de tion-carbamoiil N,N-disubstituite cu radicali alchilici mici sînt mai înalte decît cele ale produselor disubstituite cu radicali mai mari, care pot împiedeca cel puțin parțial coplanaritatea moleculei, și astfel conjugarea sistemului NCS. De altfel, aceeași remarcă se facea cu privire la această bandă din tetraalchil-tiuram-disulfuri. Derivații substituiți cu grupă fenilică (PhTCC și PhETCC) prezintă frecvențele cele mai joase, fapt justificat de efectul sterie și mai ales cel mesomer al acestei grupe.

Deși datele de literatură nu concordă cu privire la frecvența și natura benzii "tioamidă II", atribuim banda $1200-1250\text{ cm}^{-1}$ din spectrele clorurilor de tion-carbamoiil disubstituite acestei vibrații. Natura benzii constă probabil într-un cuplaj al frecvențelor legăturilor C=S, C-N și chiar C-C, deci o vibrație de schelet.

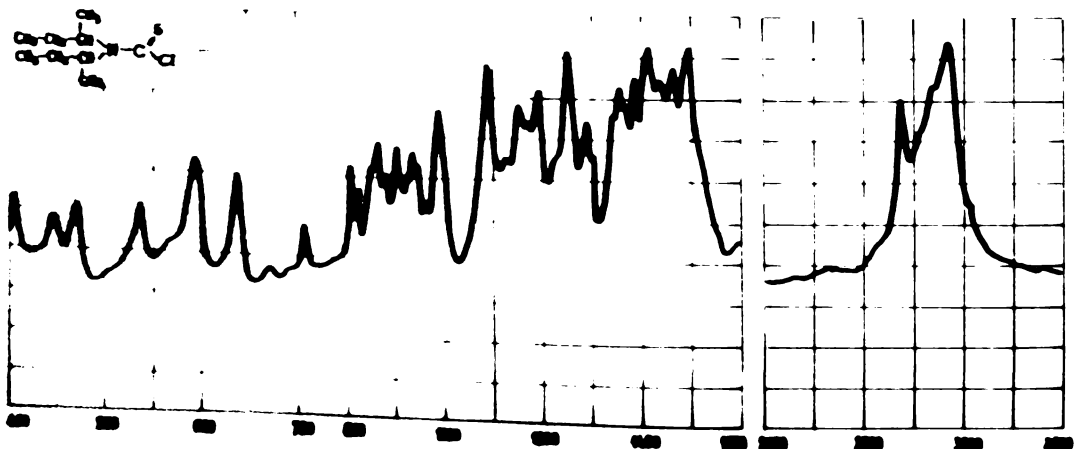
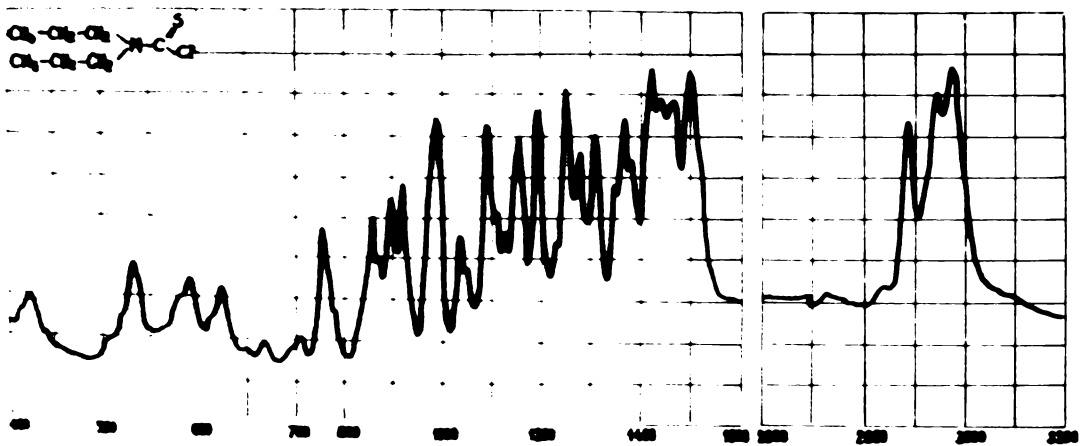
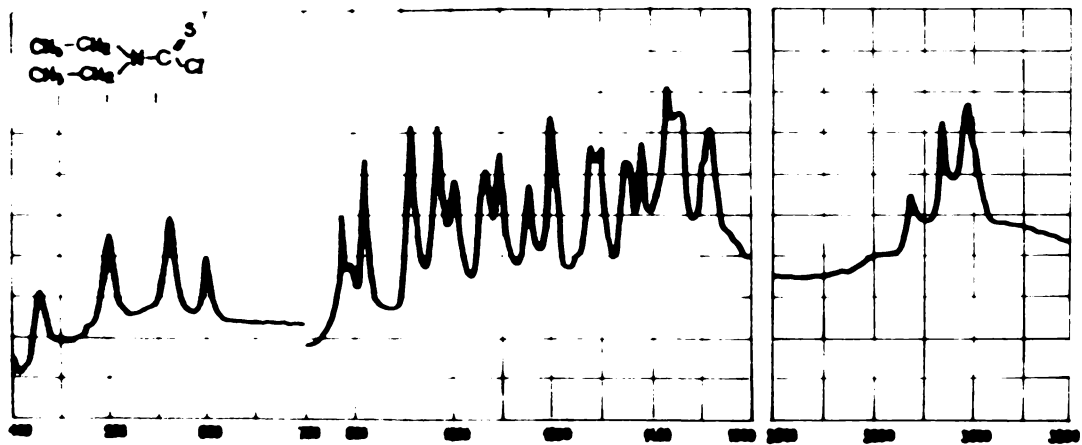
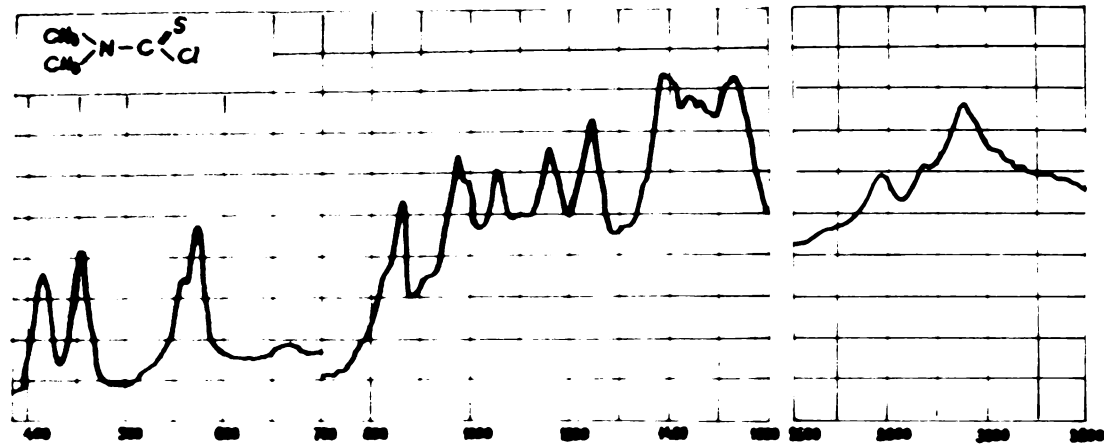
Tabelul 12. Atribuirea principalelor benzi din spectrul IR al clorurilor de tion-carbonil N,N-disubstituite.

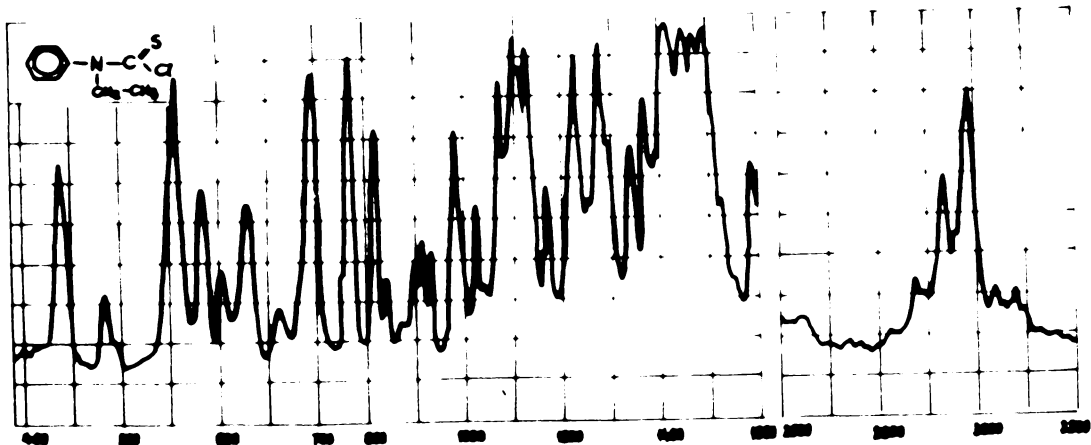
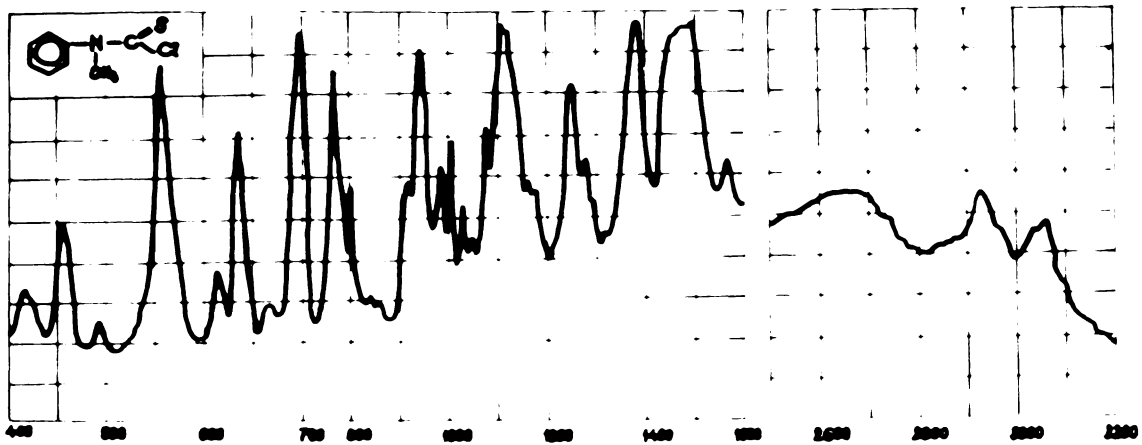
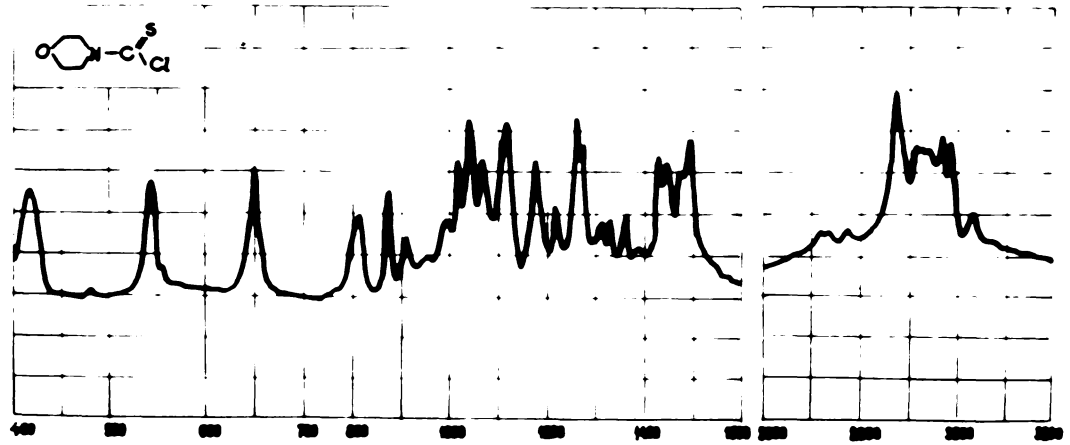
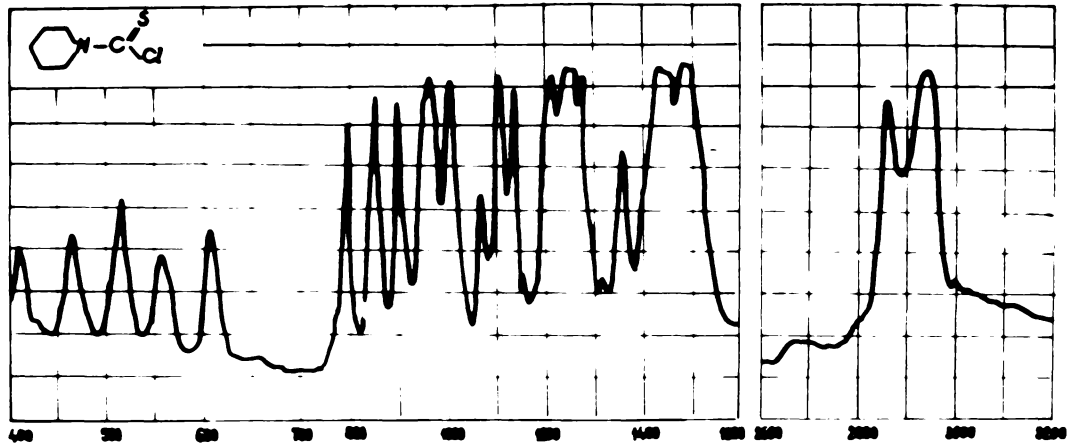
Atribuirea	DTCC	DPCC	DIBTCC	STCC	LFCC	FN TCC	FRETCC
ν CH ₃	2948 s	2970 l	2968 l	-	-	2980 m	2982 l
ν CH ₂	-	2940 l	2940 l	2945 l	2928 l	-	2932 m
ν CH ₃	2975 ml	2878 l	2900 m	-	-	2875 s	2885 s
ν CH ₂	-	2878 l	2878 ml	2860 l	2878 l	-	2970 s
NCS I	1532 l	1508l/1520l	1500 l	1495 l	1495 l	1495 l	1492 l
δ CH ₃	1446 l	1460 l	1465 l	-	-	1460 l	1470 l
δ CH ₂	-	1432l/1448l	1440 l	1440 l	1432m/1455m	1447 m	1448 l
CH ₃	1393l/1410l	1380 m	1380m/1420l	1390l/1418l	-	1380l/?	1374m/1418l
CH ₂	-	1355 m	1346m/1368m	1358 m	1360 m	1364 m	1355 m
	-	1300 m	1310 m	1303 m	1280 l	1310 m	1296 m
NCS II	1245 l	1285 m	1248 l	1255 l	1245 l	1260 l	1278 l
	-	1200 l	1190 m	1192 l	1222 l	1222 m	1229 l
ν NC ₂	1163 l	1058 m	1156 m	1155 m	1160 m	1180 m	1172 m
NCS III	1056 l	1072 l	1090 l	1090 l	1110 l	1118 l	1110 l
ν NC ₂	994 l-u	1008 m	1030 m	993 m	1010 l-u	1020 m	1004 m
ν CSCl	975 l	972 l	988 l	952 m.u	965 l	991 m	988 m
NCS IV	862 l	827 l	850 l	870 l	855 l	870 m	820 l
δ CH ₂	-	780s/793 s	753s/-	710s/811s	798 s	800s.u/812s	752 s.u
NCS V	575 m	562 m	590 m	595 m	555 m	542 m	557 l
ν C-Cl	560 m	500 m	535 m	535 m	615 m	645 m	585 m
δ NCSCl	455 m	500 m	?	445s/470s	455 s	482 s	484 s
δ CSCl	418 m	430 s	423 s	403 s	411 s	416 m	438 m

* Prescurtările denumirilor compuşilor corepond capitoului 2.1.3.

** Pentru intensităţile benzilor de absorţie se folosesc prescurtările din tab.5

Fig.16-23. Spectrele IR ale clorurilor de tion-carbamil N,N-disubstituite preparate, in film solid, in domeniul 400-4000 cm^{-1} .





Benzile "tioamidă III și IV" se consideră că au o contribuție majoră C=S ^{177,186-190}, și apar în domeniile 1050-1120 cm⁻¹ și respectiv 820-875 cm⁻¹ în compușii aceștia. De obicei în tioamide banda NCS III are un dublet, de aceea putem considera și frecvența vecină, de la 1155-1180 cm⁻¹ aparținând aceluiași grup de vibrație, deși în acest domeniu poate apare și frecvența de schelet caracteristică grupei di-alkilaminice, cu caracter majoritar de legătură N-C(alkil

Deoarece frecvența benzii "tioamidă IV" scade mult la coordinarea unui cation la sulf și crește prin grefarea la azot a grupelor respingătoare de electroni ¹⁸⁰, trebuie să admitem că cea mai mare contribuție o are C=S. În produsele studiate aici această bandă apare într-un domeniu de frecvențe mai înalte față de tioamidele simple (690-790 cm⁻¹) sau tioamei (730-830 cm⁻¹), argumentând pentru un ordin de legătură mai apropiat de 2 pentru legătura C=S.

Banda "tioamidă V" care aparține unor vibrații de deformare este mult mai caracteristică. Am atribuit acestei vibrații o bandă intensă sau medie în domeniul 550-600 cm⁻¹. Alte vibrații de deformare caracteristice clorurilor de tion-carbanoil N,N-disubstituite apar în domeniul 400-490 cm⁻¹ și le-am atribuit grupurilor NCSCl și respectiv CSCl.

Vibrația de valență C-Cl este de obicei dificil de atribuit. Calculele de vibrații normale atribuie acestei vibrații două benzi din spectrul fosgenului la 570 și 849 cm⁻¹ ²¹⁰, tiofosgenului 810 și 780 cm⁻¹ ²¹¹, pentru cloroformatul de metil 487 cm⁻¹ ²¹² sau 822 cm⁻¹ ²¹³, iar pentru cloroformatul de etil o bandă la 487 cm⁻¹ ²¹⁴. Un studiu de intensități integrate efectuat pe cefiva cloroformați de fenil substituți atribuie acestei legături o bandă de la 480-586 cm⁻¹ ²¹⁵. Vibrației de valență C-Cl i s-a atribuit o bandă ce apare la 445-447 cm⁻¹ în spectrul clorurii de N-metil-carbanoil ¹⁷⁵, și la 560-672 cm⁻¹ în spectrele clorurilor de N,N-dialkil-carbanoil ¹⁶².

În cazul clorurilor de tion-carbanoil N,N-disubstituite atribuim o bandă din domeniul 500-695 cm⁻¹ acestei vibrații. Diferențele mari ce apar între frecvențele acestor benzi la compușii studiați sugerează o cuplare destul de puternică cu alte vibrații, ce cele aparținând legăturilor C=S sau C-N.

In spectrul DIBTCC, se evidențiază clar vibrațiile corespunzătoare grupei metinice, de valență la 3008 și de deformare la 1370 cm^{-1} . Prezența nucleului fenilic în ultimii doi compuși este subliniată de benzile de vibrație de valență C-H, de deformare și de deformare în afara planului în PhTCC la 3042, 3067 și respectiv 1470 și 772 cm^{-1} , iar la PhSTCC la 3040, 3068 și respectiv 1470 și 768 cm^{-1} .

2.3. Cinetica și mecanismul solvolizelor clorurilor de carbamoil și tion-carbamoil N,N-disubstituite.

2.3.1. Cinetica și mecanismul solvolizei clorurilor de N,N-dialchil-carbamoil ²¹⁶.

Clorurile acidului carbonic, un caz particular al clorurilor acide prezintă unele aspecte interesante în mecanismul de substituție nucleofilă. Unele dintre aceste aspecte sînt cunoscute din reacțiile cloroformiatului de etil cu anilinele substituite ²¹⁷ și hidroliza cloroformiaților de fenil substituiți ²¹⁸.

Cu toate că solvolizele cloroformiaților de alchil au fost studiate în repetate rînduri, se cunosc puține lucruri cu privire la reacțiile clorurilor de N,N-dialchil-carbamoil.

Hall ^{97,98} a demonstrat că mecanismul hidrolizei clorurii de N,N-dimetil-carbamoil în apă dioxan (86,1 % vol) este monomolecular. El s-a bazat pe efectul cinetic al legii acțiunii maselor și pe insensibilitatea vitezei de reacție la prezența unor agenți nucleofili puternici ca : ionul hidroxil, pirolidină și hidroxil-amină, de asemenea pe parametrii de activare ai reacției și acțiunea catalitică a ionului mercuric. Acest mecanism a fost confirmat pentru reacția de hidroliză a clorurilor de N,N-diisopropil - și N,N-pentametilen-carbamoil în apă : acetonă (10,9 % vol) ²¹⁹ și a TCC în apă ⁹⁶.

Pentru reacția DCC cu diverse amine alifatică Hall a propus un mecanism bimolecular ⁹⁹.

În acest capitol sînt prezentate datele cinetice ale reacțiilor DCC cu o serie de compuși hidroxicilici, apoi ale hidrolizei și etanolizei clorurilor de N,N-dialchil-carbamoi, precum și relațiile liniare de energie liberă corespunzătoare.

Constantele de viteză de pseudo-ordin 1 pentru solvarea DCC cu diverși alcooli și cu acidul formic și parametrii de activare corespunzători sînt date în tabelul 13.

Reprezentînd grafic logaritmul constantelor de viteză funcție de constantele de polaritate ale substituenților radicali alchilici, σ^* ²²⁰, alcooliza DCC la 80° este reprezentată de dreapta din fig.24. Aceasta are forma

$$\log k = -1,855 + 8,50 \sigma^* \quad r = 0,999$$

Această corelare Hammett neașteptat de bună a constantelor de viteză cu σ^* demonstrează că în aceste cazuri grupurile alchilice din alcooli exercită doar un efect polar în starea de tranziție.

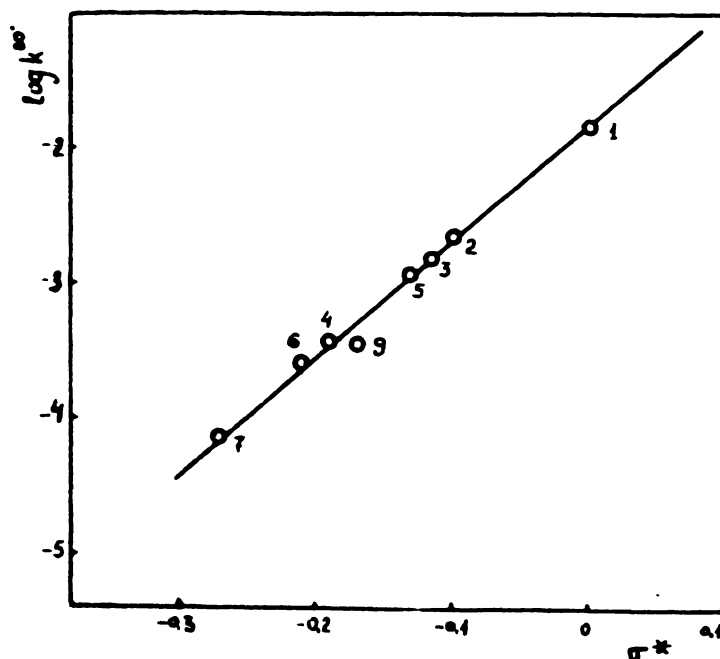


Fig.24. Dependența logaritmului constantei de viteză de σ^* pentru alcooliza DCC la 80°. Alcoolii sînt nume-
rotați ca în tab. 13.

Valoarea pozitivă a ρ^* arată că viteza de reacție depinde de aciditatea protonului alcoolic, și anume de capacitatea sa specifică de a solvata gruparea reactivă. Acest fapt corespunde unui mecanism monomolecular. Pentru un mecanism bimolecular ar fi de așteptat valori ρ^* negative și de asemenea un important efect steric al radicalului alchilic, care s-ar manifesta printr-o corelare foarte proastă în cazul de mai sus ²²⁰.

Valabilitatea acestei ipoteze este demonstrată și de excelenta corelare a logaritmului acestor constante de viteză cu parametrii empirici de solvent E_T . În figura 25 este dată reprezentarea grafică pentru această corelare, o dreaptă de formă :

$$\log k = - 9,20 + 0,223 E_T \quad r = 0,991$$

Viteza de reacție crește cu mărirea polarității solventului. Valorile parametrilor empirici de solvent exprimă polaritatea solventilor, măsurată prin solvocromia unor compuși la care poziția maximului de absorbție depinde mult de polaritatea solventului ²²¹.

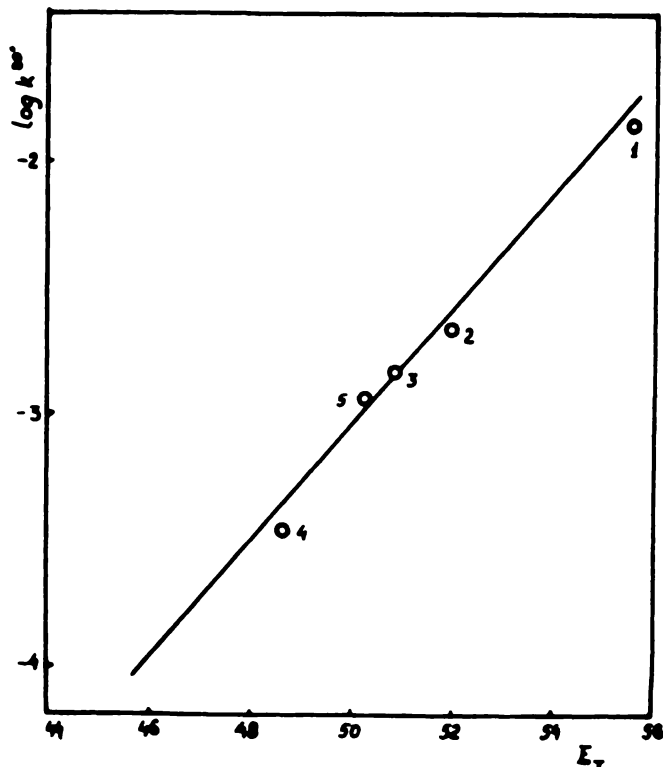


Fig.25. Dependența $\log k$ de parametrii de solvent E_T ²²¹ pentru alcoolii DMCC la 80°. Alcoolii sînt numerotați ca în tab.13.

Taboulul 13. Vitezele de reacție și parametrii de activare pentru soluțiile DMOC

Nr. Component art. hidroxilic	σ^+	σ^-	R_T^b	$10^2 [DMOC]$ mol/l	Temp °C	n°	Conver- sive %	ΔH^* Kcal mol ⁻¹	ΔS^* cal ⁻¹ mol ⁻¹ K ⁻¹
1.- MeOH	0,00	55,5	1,34	20,4	25	50	2,95±0,01		
			1,10	30,0	20	95	9,10±0,06		
			1,09	39,5	20	95	27,50±0,06		
				80,0			1400 ^f	19,9	-8,0
2.- EtOH	-0,100	51,9	1,25	30,0			1,75 ^f		
			1,25	40,0	25	80	5,05±0,02		
			1,15	50,0	20	90	14,75±0,05		
			1,28	60,0	15	90	35,60±0,15		
			1,45	60,0	20	90	56,50±0,50		
				80,0			214,0 ^f	20,0	-14,5
3.- PrOH	-0,115	50,7	1,07	60,0	20	85	21,4±0,1		
			1,10	70,0	20	95	57,0±0,4		
			1,55	80,0	20	90	149,0±0,9	22,7	-7,6
				50,0			1,49 ^f		
4.- iPrOH	-0,190	48,6	1,40	50,0	20	79	6,08±0,05		
			1,28	60,0	20	86	11,2±0,2		
			1,39	70,0	15	96	20,5±0,2	12,8	-58,4
				80,0			34,5 ^f		
5.- BuOH	-0,150	50,2	1,45	60,0	15	90	21,6±0,1		
			1,26	70,0	15	90	52,5±0,2		
			1,26	80,0	15	90	117,0±0,2	19,5	-16,7

Nr.	Compusul ort. hidroxi- lic	σ^*	R_T	10^2 [DMCC] mol/l	Temp. T_C	n_c	Conver- sio %	δ sec ⁻¹	ΔH^\ddagger Kcal mol ⁻¹	ΔS^\ddagger cal mol ⁻¹ K ⁻¹
6.	Sec BuOH	-0,210		1,43	70,0	20	90	11,6±0,1		
				1,37	80,0	20	90	28,2±0,3		
				1,31	90,0	20	90	58,4±0,2	17,9	-24,6
					80,0			7,01		
				1,47	90,0	15	65	17,0±0,2		
				1,50	100,0	15	74	32,9±0,3		
				1,72	110,0	10	75	61,7±0,5	16,4	-30,7
8.-	HCOCH ₂ CH ₂ OH	+0,250 ^b	56,3	1,62	50,0	15	85	41,0±0,2		
				1,65	40,0	20	80	132,0±0,4		
				1,07	45,0	20	90	298,0±1,2		
				1,65	50,0	10	90	380,0±4,7		
					80,0			25800	21,1	-4,5
9.-	Ciclo C ₆ H ₁₁ OH	-0,170		1,39	70,0	20	90	14,75±0,05		
				1,35	80,0	20	90	32,2±0,1		
				1,24	90,0	20	90	68,8±0,1	18,5	-22,1
				1,10	25,0	15	90	255±0,5		
				1,56	30,0	10	95	370±4		
				1,08	35,0	10	84	579±1	15,3	-19,1

a. Constantele σ^* conform (220); b. Constantele R_T conform (221); c. Numărul de constante de-
terminați d. Conversia până la care ordinul de reacție se menține; e. $p=0,675/\sum(x-x_i)^2/n^2$
f. Determinate din ecuația Arrhenius; g. Calculat din factorul $f = 1,67 (f = \sigma_{1,2}^* / \sigma_{0,1}^* = 1,65$
și $f = \sigma_{1,2,3,4}^* / \sigma_{0,1}^* = 1,68)$ și valoarea limită pentru radicalii alchil lungi $\sigma^* = -0,162$;
h. calculat din valoarea $\sigma^* = +0,555$ pentru CH₂OH și coeficientul de atenuare relativă a
efectului inductiv produs de grupa metilen de 0,65 (220).

Verificarea acestei comportări se poate face mai bine cu ajutorul parametrilor de solvent γ . Acești parametri caracterizează polaritatea unui solvent prin mijloace chimice, și anume prin măsurarea vitezei de ionizare a clorurii de t-butil, exemplu clasic de substituție nucleofilă monomoleculară ²²². Corelarea Grundwald-Winstein duce la o dreaptă (fig.26) de forma

$$\log k = - 3,42 + 0,620\gamma \quad r = 0,992$$

Ambele corelări cu parametrii de solvent dovedesc clar deosebita importanță a capacității de ionizare a solventului, și conform schemei Hughes-Ingold de prevedere a efectului solventului asupra vitezei de reacție ²²³, condus la concluzia unui mecanism de tip S_N1.

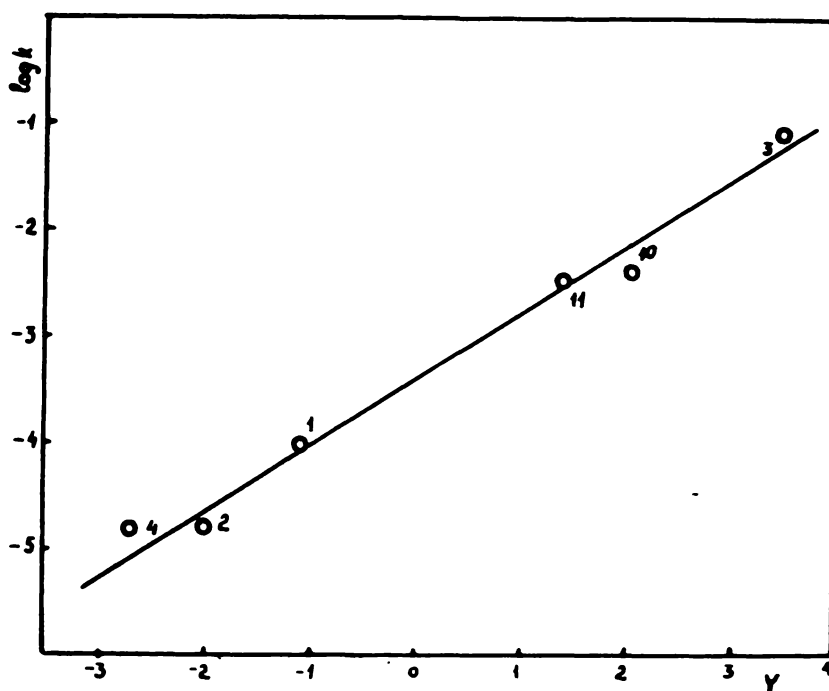


Fig.26. Dependența $\log k$ de parametrii de solvent γ ²²² pentru solveliza DECC la 30°; numerele corespund tab.13,14 iar nr.30 corespunde apei 96.

Datele cu privire la hidroliza și etanoliza clorurii de N,N-dialchil-carbamoi sunt prezentate în tabelele 14 și 15. Constantele vitezelor de reacție și parametrii de activare din tab.14 corespund hidrolizei cu apă-acetonă (1:1 vol) iar cele din tab.15 pentru etanoliza cu etanol pur.

..//..

S-a verificat valabilitatea mecanismului monomolecular prin extinderea de la MCC la celelalte cloruri de N,N-dialchil-carbamoi. Pentru aceasta s-a trasat graficul unei corelări de tip Taft (fig.27) care s'au țină seama și de polaritățile și de influențele sterice ale substituenților greșiți la atomul de azot. Constantele sterice de substituent, E_s , s'au determinate din reacția de hidroliză a esterilor în care predomină aspectele sterice (valoarea ρ^* foarte scăzută)²²⁰.

$$\frac{1}{2E_s} \log \frac{k}{k_0} = s + \rho^* \frac{\sigma^*}{E_s}$$

Pentru hidroliza clorurilor de N,N-dialchil carbamoi la 50° s-au determinat parametrii $\rho^* = -4,11$ și $s = +0,80$ ($r = 0,992$) iar pentru etanoliza la 50° $\rho^* = -3,70$ și $s = +0,62$ ($r = 0,956$) (fig.27) Valoarea negativă a parametrilor ρ^* din relațiile Taft indică

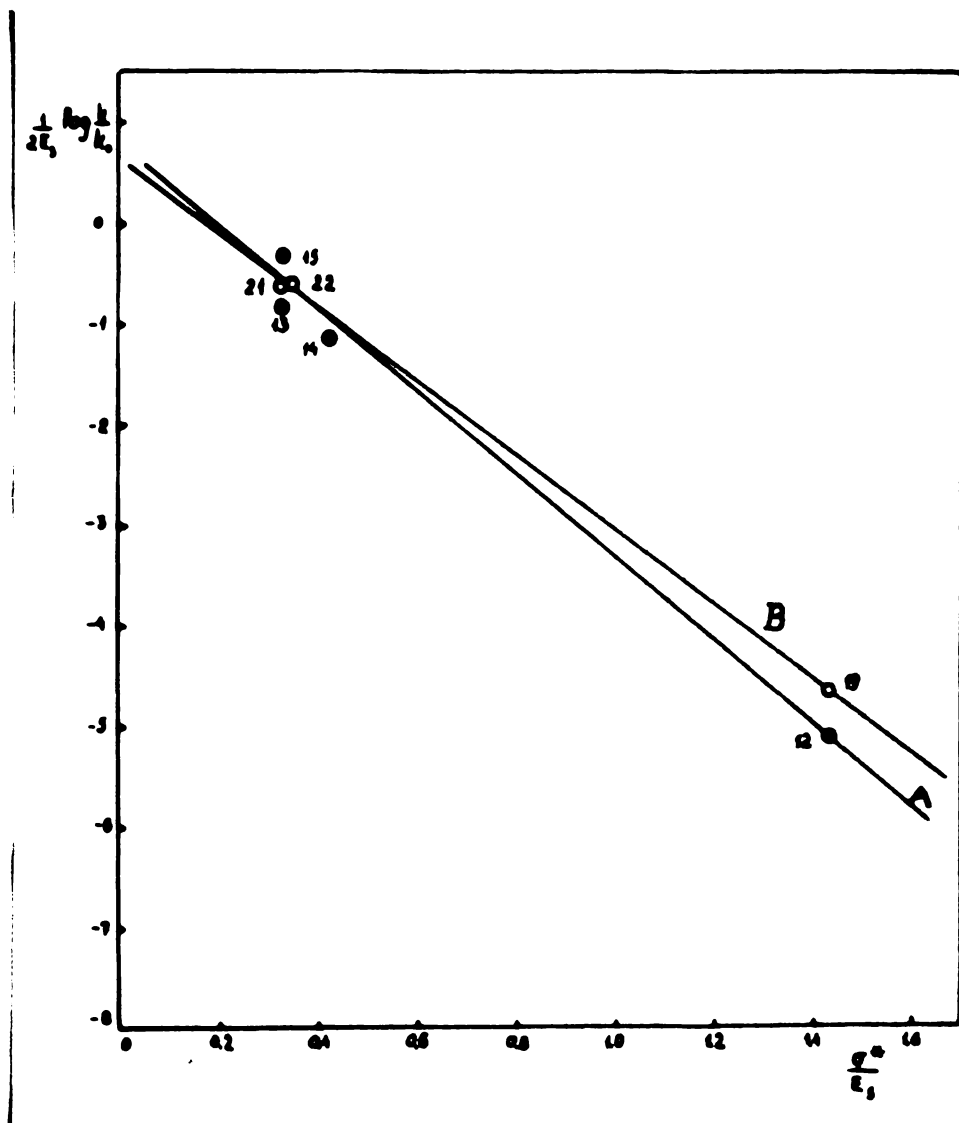


Fig.27. Corălare Taft a logaritmului constantei de viteză la hidroliză (A) și etanoliză (B) la 50° a clorurilor de N,N-dialchil-carbamoi, funcție de σ^* și E_s ale radicalilor alchili numerele corespund tabelelor 14 și 15.

Tabelul 14. Constantele de viteză și parametrii de activare pentru hidroliză în apă-acetonă (1:1 vol) a ciorurilor de N,N-dialchil-carbamoi.

Nr. crt.	R ₂ NCOC1 R ₂	σ _{para}	10 ² R ₂ NCOC1 mol/l	Temp °C	n ^o Conv.	Conver- sia %	(k ⁺ p)10 ³ sec ⁻¹	ΔH ⁺ kcal mol ⁻¹	ΔS ⁺ cal mol ⁻¹ K ⁻¹
11.-	Me ₂	0,000	0,000	1,36	20,0	20	90	1,00±0,03	
				1,16	25,0	17	90	1,80±0,01	
				1,02	30,0	20	90	3,27±0,01	
				0,87	30,0	18	95	28,5±0,2	20,4
				0,81	20,0	17	96	6,91±0,02	
				0,77	30,0	12	96	25,4±0,4	
				0,69	40,0	10	90	56,7±0,2	
					50,0			146 ^f	18,3
13.-	Pr ₂	-0,36	-0,115	0,79	20,0	17	75	3,50±0,02	
				0,66	30,0	20	96	11,2±0,1	
				1,05	40,0	18	95	38,5±0,3	21,2
				0,65	20,0	8	85	106±2	
				0,66	25,0	12	90	127±0,7	
				0,97	30,0	17	95	159±0,7	
				1,05	35,0	9	90	200±0,4	7,55
					20,0			2,25 ^f	-37,8
15.-	Bu ₂	-0,390	-0,150	0,74	30,0	13	90	6,26±0,03	
				0,79	40,0	15	96	16,7±0,1	
				0,64	50,0	10	94	50,2±0,2	17,4

notele a,c-f corespund tabelului 13; b. constantele sterice de substituent ale radicalilor alchilici /220/

Tabelul 15. Constantele de viteză și parametrii de activare pentru etanolisă clorurilor de N,N-dialchilcarbamoli

Nr. crt.	R_2NCOCl	E_a	σ	$10^2 [R_2NCOCl]_{Temp}$ mol/l ² °C	Conver- sia %	$Conver-d$ sec ⁻¹	$(k \pm p) 10^3$	ΔH^\ddagger kcal mol ⁻¹	ΔS^\ddagger cal mol ⁻¹ K ⁻¹
18.-	Me ₂	0,000	0,00	1,25	25	80	0,0505±0,0002		
				1,15	20	90	0,1475±0,0005		
19.-	Et ₂	-0,07	-0,100	1,28	15	90	0,356±0,002	20,0	-14,3
				1,61	20	89	0,666±0,004		
				0,92	10	90	1,766±0,04		
20.-	Pr ₂	-0,36	-0,115	1,08	10	90	2,78±0,02	20,4	-10,1
							0,145f		
				1,03	14	84	0,447±0,003		
				1,01	10	87	1,23±0,01		
21.-	IPr ₂	-0,47	-0,190	1,24	10	85	2,15±0,02	22,0	-5,8
				1,03	15	95	2,02±0,02		
				0,79	10	95	6,00±0,03		
				0,93	10	95	15,1±0,2		
							34,2f	15,7	-16,8
22.-	Bu ₂	-0,39	-0,130	0,90	12	75	0,420±0,001		
				0,82	10	70	1,23±0,006		
				0,73	10	82	1,94±0,010	24,8	-6,7

notele a-f corespund tabelului 15.

pentru starea de tranziție formarea unei sarcini parțiale pozitive la atomul centru de reacție, și anume la atomul de carbon al grupei COCl . Ori aceasta concordă cu mecanismul monomolecular de ionizare. Deoarece efectul sterie al grupelor alchilice grefate la atomul de azot retardează reacția în unele cazuri ($\rho > 0$) înseamnă că starea de tranziție trebuie să fie mai solvatată decât molecula inițială de clorură de N,N -dialchilcarbamoi.

Studiul efectelor electronice ale substituenților din N_2NCOCl s-a făcut prin determinarea comparativă a constantelor de viteză la hidroliză, etanoliză și ciclohexanoliză pentru derivații piperidinici și morfolinici, 5MCC și 1'fCC (tab.16). Se vede că derivatul morfolinic reacționează de aproximativ zece ori mai lent decât compusul piperidinic în toate cele trei solvolize, aceasta din cauza efectului atrăgător de electroni a atomului de oxigen. Nici măcar la ciclohexanoliză 1'fCC nu reacționează mai repede decât 5MCC, deși polaritatea scăzută a mediului ar trebui să promoveze un mecanism bimolecular. În realitate sarcina pozitivă mărită a carbonului împiedică separarea ionului clorură.

S-a studiat de asemenea efectul polarității solventului asupra vitezei de reacție. În tabelul 17 sînt date constantele vitezei de reacție a 1'fCC cu etanolul și etilenglicolul în media acetonic. Se observă că scăderea polarității mediului la conținut mai mare de acetonă, duce la scăderea vitezei de reacție.

Datele referitoare la efectul cinetic al legii acțiunii maselor asupra solvolizei acestor compuși sînt prezentate în tabelul 18. Mai ales în cazul reacției cu etanolul și acidul formic se evidențiază acest efect de scădere a vitezei de reacție la mărirea concentrației ionului clorură în mediul de reacție.

Atît efectul polarității solventului cît și efectul ionului de clorură asupra vitezei de reacție sînt dovezi în favoarea unui mecanism monomolecular.

Pentru a observa dacă starea de tranziție este similară în toate cazurile studiate s-au căutat relațiile izocinetice pentru alcooliza 1'fCC și hidroliza și etanoliza clorurilor de N,N -dialchil-carbamoi. S-au identificat trei serii

Tabelul 16. Constantele de viteză și parametrii de activare pentru solvolyzele 5 CC și KCC.

Nr. crt.	R_2NCOCl	Solvent	$10^2 [R_2NCOCl]$ mol/l	Temp °C	n c	Conver- sia %	$(k+p)10^3$ sec ⁻¹	ΔH^\ddagger kcal- mol ⁻¹	ΔS^\ddagger cal- mol ⁻¹ K ⁻¹
16.-	$(CH_2)_5$	apă-acetonă 50 % vol.	1,53 0,98 0,78 1,04 1,14 0,87 0,80	20,0 25,0 30,0 40,0	17 19 16 13 13 11 13	97 90 95 97 93 97 92	0,98±0,01 2,20±0,01 2,43±0,01 3,78±0,05 3,55±0,04 13,0±0,2 15,1±0,02	24,4	+15,5
17.-	$O \begin{matrix} \diagup (CH_2)_2 \\ \diagdown (CH_2)_2 \end{matrix}$	apă-acetonă 50 % vol.	1,57 1,21 1,70	20,0 30,0 40,0	16 10 15	92 90 90	3,57±0,01 11,7±0,1 37,2±0,1	20,8	1,4
23.-	$(CH_2)_5$	C_2H_5OH	1,55 1,33 1,15	50,0 60,0 65,0	16 13 10	90 90 98	1,234±0,005 3,11±0,01 4,45±0,05	18,1	-15,9

No. R₂NCOCl Solvent 10² [R₂NCOCl] T_{amp} n^o Conver- d (k₁p)10³ e ΔH[†] cal cal
 ort mol/l % sec-1 mol-1 K-1

24. - O ₂ -(CH ₂) ₂ \	C ₂ H ₅ OH	1,72	50,0	12	67	0,088±0,005		
(CH ₂) ₂ \		1,48	60,0	14	88	0,238±0,005		
		1,52	65,0	15	90	0,409±0,005	21,7	-10,2
(CH ₂) ₅ <	Ciclo C ₆ H ₁₁ OH	1,05	90,0	21	90	3,45±0,06		
O<(CH ₂) ₂ \	Ciclo C ₆ H ₁₁ OH	1,27	90,0	16	98	0,410±0,009		
(CH ₂) ₂ \								

o,d,e conform tabelului 15.

Tabelul 17. Constantele de viteză și parametrii de activare pentru solvoliza DCC în amestec de solvenți.

Mr. Hidroxilic component	Me_2CO % vol	$10^2 [\text{Me}_2\text{NCOCl}]$ mol/l	T_{90}^{C}	n^{e}	Conver- sia %	$(k \pm p) 10^3$ e sec ⁻¹	ΔH^{\ddagger} kcal. mol ⁻¹	ΔS^{\ddagger} cal. mol ⁻¹ K ⁻¹
25.- EtOH	10	1,29	40,0	20	79	3,80 ± 0,01		
	20	1,32	40,0	20	60	2,35 ± 0,02		
	30	0,96	40,0	20	68	2,32 ± 0,01		
26.- HOCH ₂ CH ₂ OH	12,5	1,12	45,0	15	90	168,0 ± 0,1		
	25	1,57	45,0	20	90	99,5 ± 0,2		
	25	1,48	40,0	20	90	55,8 ± 0,1		
	25	1,40	35,0	20	90	29,8 ± 0,1	22,3	-2,4

e, d, e conform tabelului 13.

Tabelul 18. Constantele de viteză pentru solvoliza DMCC în prezența LiCl

Nr. Hidroxilic crt. component	$10^2 [LiCl]$ mol/l	$10^2 [NO_2 NCOCl]$ mol/l	Temp °C	n°	Conver- sia %	$(k-p)10^5$ sec ⁻¹
27.- EtOH	2,41	1,41	60,0	15	85	27,8±0,5
	5,75	1,20	60,0	20	80	25,2±0,6
28.- HOCH ₂ CH ₂ OH	4,41	1,65	45,0	15	90	327±1,5
	8,25	1,09	45,0	15	90	324±1,0
29.- HCOOH (99,7%)	0,00	1,25	25,0	16	90	300±2
	6,21	1,57	25,0	10	90	254±2
	11,1	1,49	25,0	20	86	251±4

0,6,0 - conform tabelului 18.

izocinetice prin metoda Petersen²²⁴ (convergența variației $\log k/T$ funcția de $1/T$) și Exner²²⁵ (coliniaritatea reprezentării $\log k_T$ funcție de $\log k_{T_2}$). Reprezentarea standard Leffler-Grunwald²²⁰ (coliniaritatea reprezentării entalpiei de activare funcție de entropia de activare) este mai puțin adecvată scopului urmărit și se recomandă a se evita. În figurile 28-33 sînt date aceste corelări de evidențierea seriilor izocinetice prin cele trei metode, iar în tabelul 19 se dau temperaturile izocinetice determinate astfel, valorile acestora concordînd în bună măsură.

Tabelul 19. Temperaturile izocinetice determinate prin metodele Leffler-Grunwald²²⁰, Petersen²²⁴ și Exner²²⁵.

Reacția	Seria	Temperatura izocinetică °K		
		Leffler-Grunwald ²²⁰	Petersen ²²⁴	Exner ²²⁵
Alcooliza- Me_2NCOCl	A	406	264	258
	B	303	302	308
	C	280	283	286
Hidroliza R_2NCOCl	A	274	254	250
	B	330	342	327
Etanoliza R_2NCOCl	C	388	380	380
	D	396	380	380

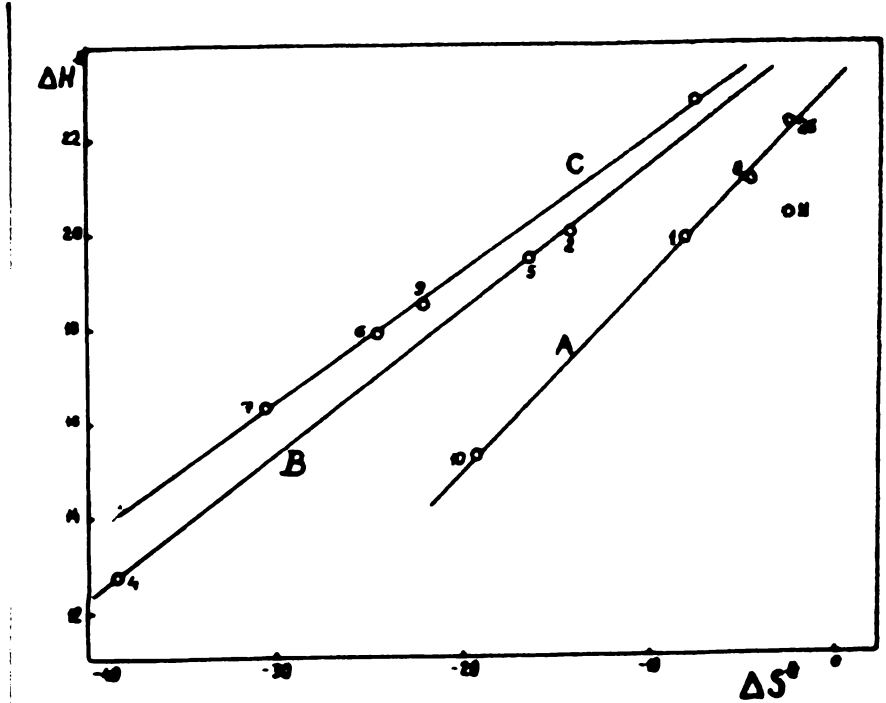


Fig.28. Dependența entalpiei de activare de entropia de activare²²⁰ pentru solvoliza DMG. Numerele corespund tabelelor 13,14 și liniile tabelului 19.

INSTITUTUL DE
TIINȚA
BUCUREȘTI

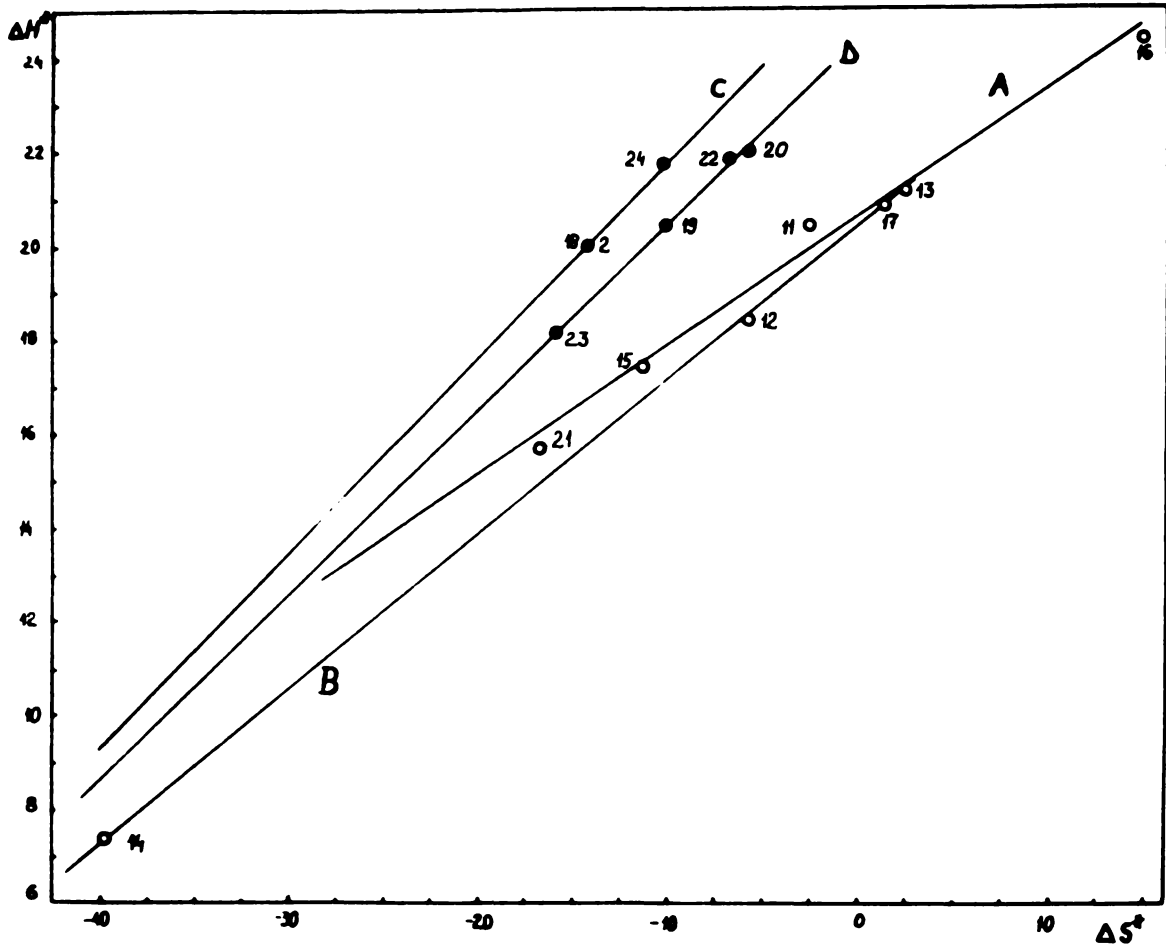


Fig. 29. Dependenta entalpiei de activare de entropia de activare²²⁰ pentru hidroliza și etanoliza B_2NCCl ; numerele corespund tabelelor 14 și 15 iar liniile tabelului 19.

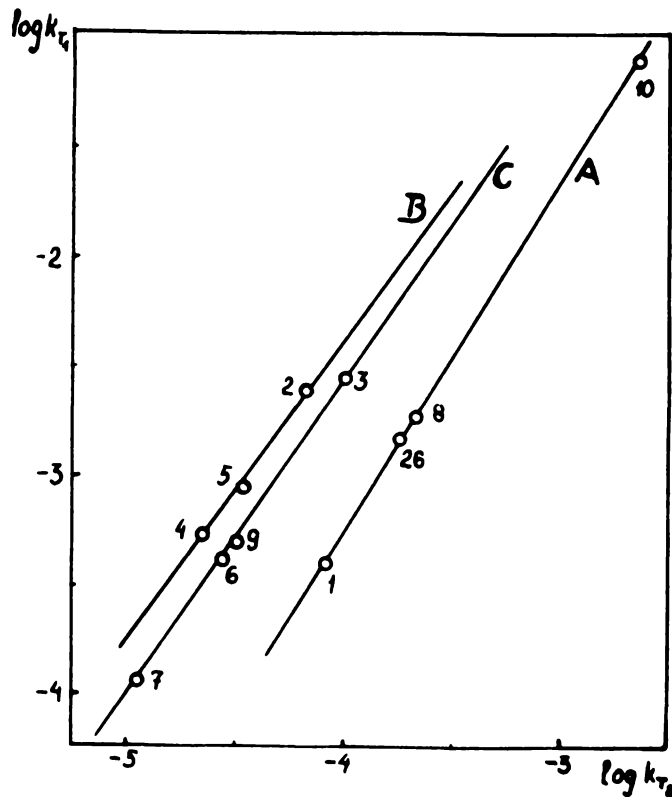


Fig. 30. Dependenta $\log k_{T_2}$ de $\log k_{T_1}$ ²²⁴ pentru solvoliza DCC ; numerele corespund tabelelor 13 și 17 (pentru seria A $T_1=313^\circ K$, $T_2=295^\circ K$, pentru seriile B și C $T_1=358^\circ K$ și $T_2=328^\circ K$)

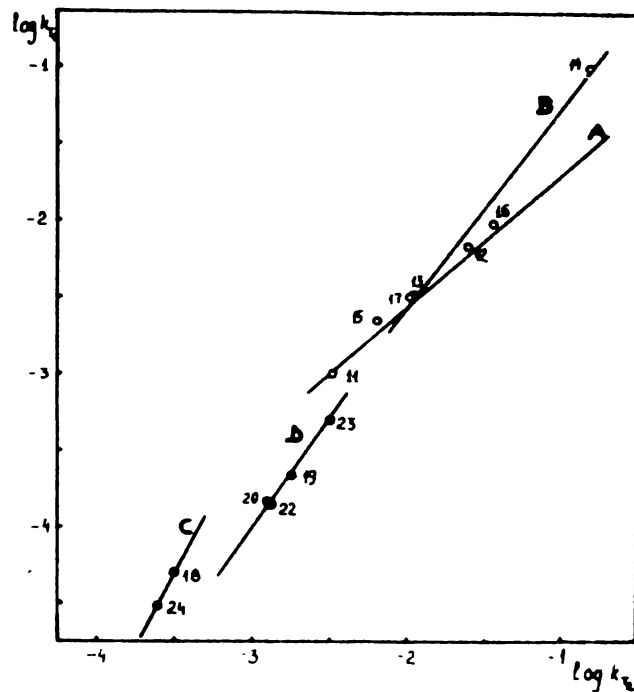


Fig. 31. Dependența $\log k_{T1}$ de $\log k_{T2}$ ²²⁴ pentru etanoliza și hidroliza P_2NCOCl , numerele corespund tab. 14 și 15 (pentru etanoliza $T_1=313^\circ K$, $T_2=333^\circ K$ și pentru hidroliză $T_1=293^\circ K$ și $T_2=303^\circ K$).

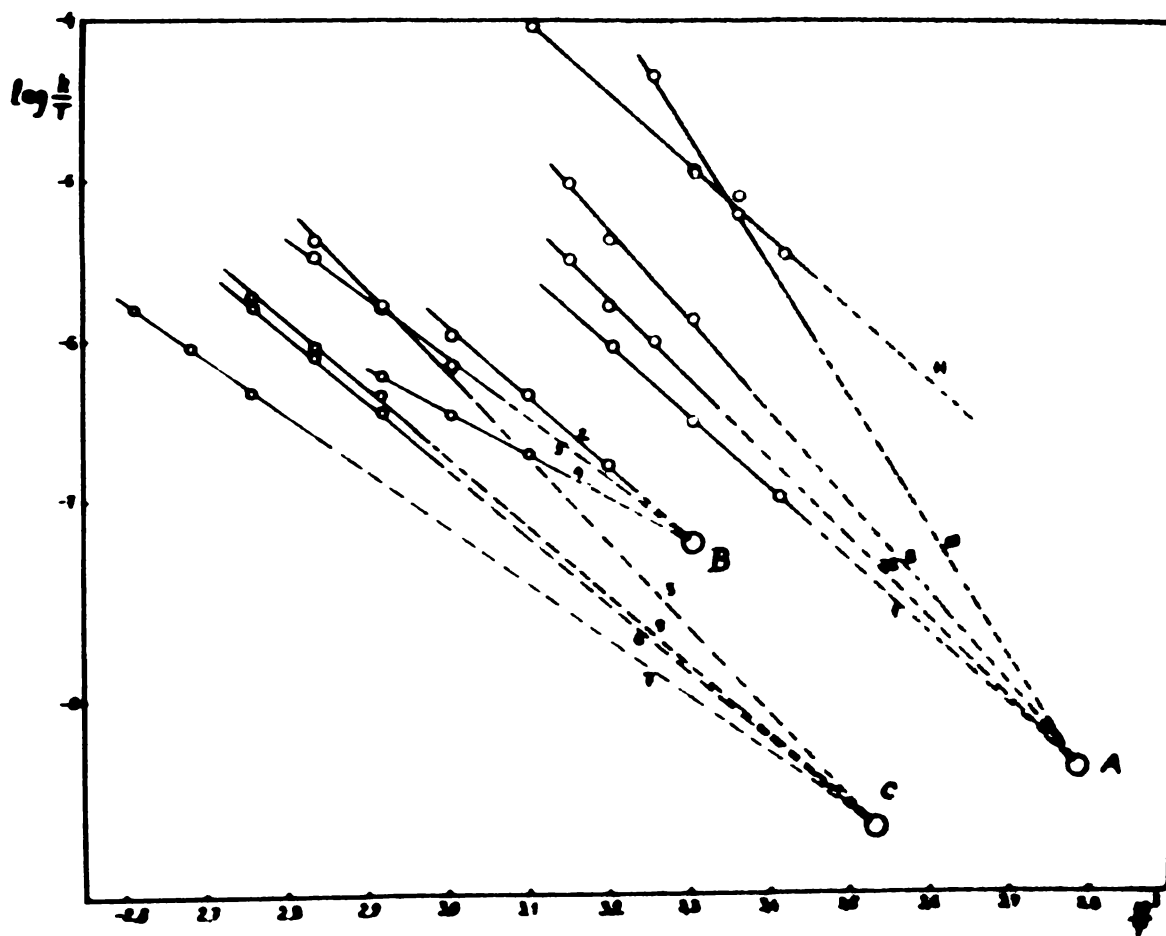


Fig. 32 Dependența $\log k/T$ de $1/T$ ²²⁵ pentru solvo-liza NKC ; numerele corespund tab. 13, 14 și 17, iar seriile tabelului 19.

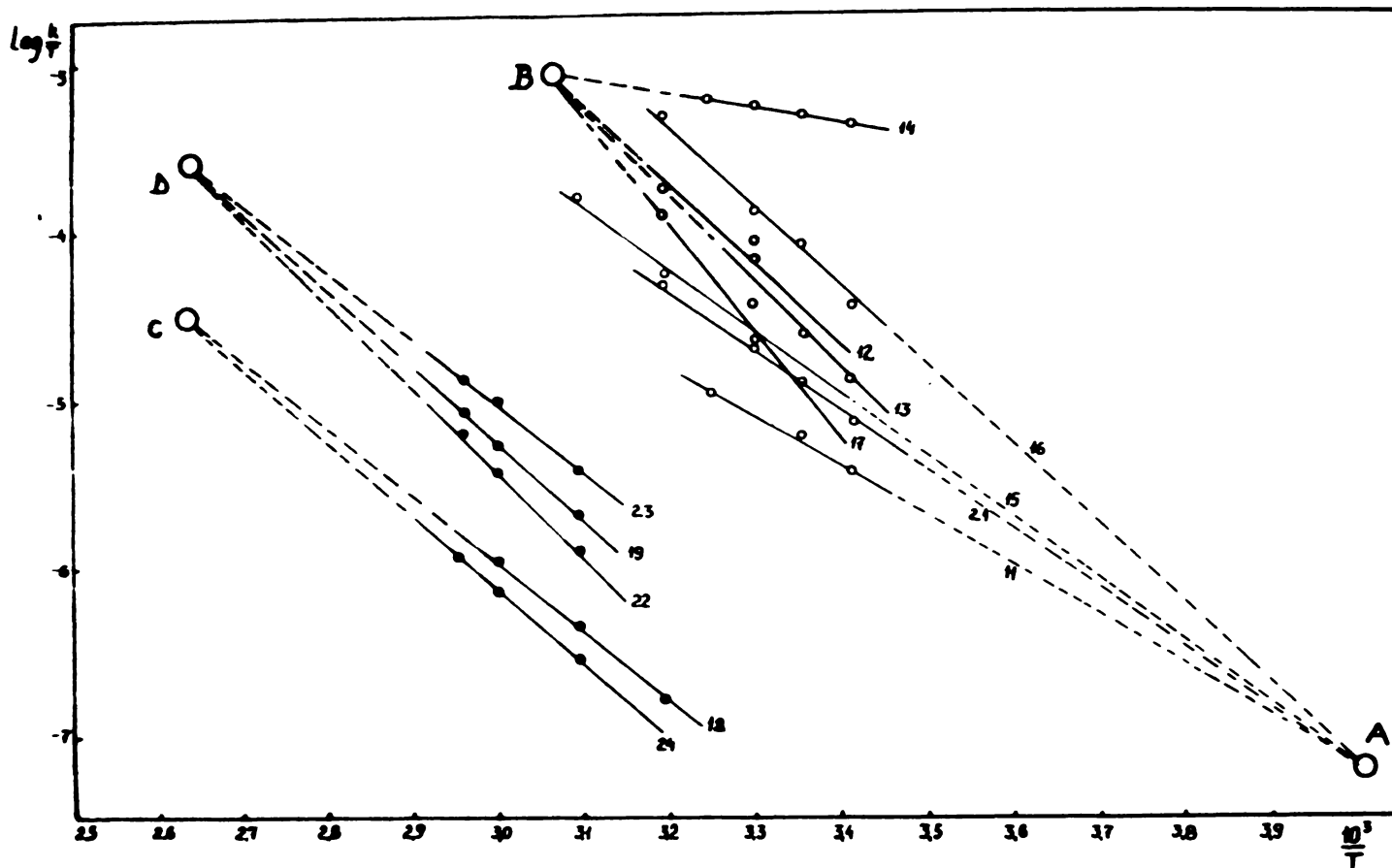
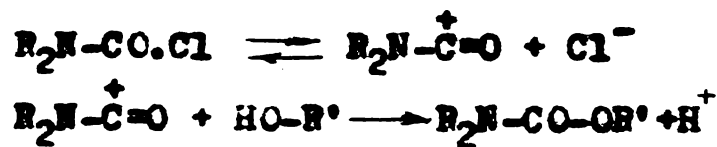


Fig. 33. Dependența $\log k/T$ de $1/T^{225}$ pentru hidroliza și etanoliza R_2NCOCl ; numerele corespund tabelelor 14 și 15 și seriile tabelului 19.

În toate solvolizele clorurilor de *N,N*-dialchil-carbamoi cu compuși hidroxilici studiați s-a demonstrat că mecanismul monomolecular este cel puțin predominant, solvoliza decurgând în două etape :



Este evident că efectul mezoimer puternic donor de electroni al grupei R_2N stabilizează ionul scilicet și astfel favorizează un mecanism de ionizare.

Solvatarea stării de tranziție trebuie să joace un rol important în procesul de ionizare, fapt dovedit de efectul steric al grupelor alchilice legate la atomul de azot și din efectul polarității solventului asupra vitezei de reacție.

Seriile izocinetice sugerează că interacțiunile între clorurile de *N,N*-dialchil-carbamoi și solvenți în starea de tranziție a procesului de ionizare este mai complicată decât

..//..

e-ar părea. În cazurile întâlnite aici se vede că relațiile izocinetice depind nu numai de aspectele majore ale mecanismului, ci și de unele mai fine, ca de ex. tipul de solvatare al stării de tranziție. Se poate că în fiecare caz să apară două sau trei relații izocinetice ca urmare a existenței, a două mecanisme de interacțiune ^{220,226} în solvatarea stării de tranziție.

Este remarcabil că în unele din reacțiile studiate valorile entropiei de activare sînt foarte scăzute deși mecanismul este monomolecular. Acest fapt arată că folosirea criteriului entropiei în favoarea unui mecanism trebuie făcută cu prudență și numai dacă este în concordanță și cu alte argumente.

Efectul cinetic sensibil al legii acțiunii maselor cu privire la acțiunea ionului de clorură în reacția cu etanolul și acidul formic sugerează că moleculele de solvent sînt competitive cu ionul de clorură în formarea ionului carbonat din prima etapă, etapa de ionizare. Acesta poate fi un nou argument al relativei stabilități a ionilor carbonat intermediari, cel puțin în condițiile menționate. Efectul nu se sesizează la reacția cu etilen-glicolul.

2.3.2. Cinetica și mecanismul hidrolizei clorurilor de tion-carbamoi N,N-disubstituite ²⁴⁰.

Reacțiile de substituție nucleofilă la clorurile de tion-carbamoi N,N-disubstituite nu au fost studiate pînă în prezent. De altfel, în literatură există puține date și cu privire la reactivitatea clorurilor de carbamoi substituite. Compuși cei mai apropiați din punct de vedere structural sînt clorurile de carbamoi, tiol- și tion-clorofornișii.

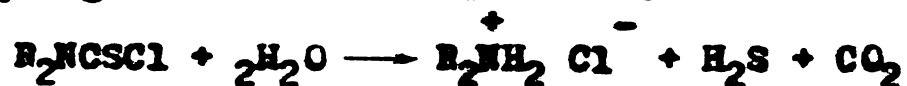
Pentru hidroliza DMCC s-a demonstrat un mecanism monomolecular ^{96-98,219}. Am arătat în capitolul anterior ²¹⁶ că acest mecanism este valabil pentru hidroliza și alcoo-

liza clorurilor de N,N-disubstituit-carbamoi, deci este caracteristic pentru reacția acestora cu nucleofili relativ slabi, cum sînt cei oxigenați. Nucleofili mai puternici, ca aminele alifatică, conduc la un mecanism bimolecular⁹⁹, iar piridina, mai puțin bazică, în solvenți neprotici polari reacționează după același mecanism¹⁰⁷. Un mecanism esențial diferit apare la clorurile de N-aryl-carbamoi, care cu aminele alifatică trec în aril-izocianati cu eliminare de HCl, după un mecanism de tip E₂¹⁴⁰.

Înlocuirea oxigenului cu sulf la cloroformiații de aril nu schimbă mecanismul bimolecular la hidroliză și alcooliză, deși viteza de reacție scade mult. Modificarea vitezei de reacție se datorește unui efect entalpic, probabil ca urmare a micșorării polarității legăturii C=S față de C=O, și unui entropic, probabil datorită volumului mai mare al atomului de sulf față de cel de oxigen^{218,228,229}. Spre deosebire de acția, tiol-cloroformiații de alchil²³⁰ și ditiocloroformiații de alchil²³¹ hidrolizează în apă după un mecanism monomolecular.

Pentru precizarea mecanismului de reacție al clorurilor de tion-carbamoi N,N-disubstituite, care s-ar părea că va fi monomolecular, am studiat hidroliza acestor produse, în soluții apoase-acetonice de diverse compoziții. Singurele produse de reacție rezultate au fost clorhidrații aminelor respective, hidrogenul sulfurat și dioxidul de carbon. Clorhidrații aminelor s-au fost izolați și identificați prin compararea spectrelor IR cu cele ale unor probe autentice.

Reacția globală de hidroliză este :



Formarea ionilor de clorură și a hidrogenului sulfurat s-a urmărit cu ajutorul electrozilor selectivi la ionii de clorură, respectiv sulfură. Cinetica hidrolizei clorurilor de tion-carbamoi N,N-disubstituite s-a urmărit prin modificarea conductivității soluțiilor în timp; constantele de pseudo-ordin 1 și parametrii aparenti de activare sînt prezentate în tabelul 20. În tabelul 21 sînt date constantele de pseudo-ordin 1 și parametrii de activare ai hidrolizei DMTCC

rezultate prin determinarea potențometrică continuă a concentrației ionilor de clor cu ajutorul unui electrod selectiv la clorură.

După cum apare evident, constantele determinate conductometric și cele determinate potențometric sînt, în limita erorilor experimentale, egale. Aceasta demonstrează în mod clar că măsurătorile conductometrice reprezintă etapa de formare a ionilor de clorură. Compararea parametrilor apariției de activare determinați prin cele două metode ne poate face o imagine a ordinului de mărime a erorilor care efectueză în mod obișnuit aceste determinări.

Degajarea hidrogenului sulfurat în procesul de hidroliză are loc evident după eliminarea ionului clorură. În fig. 34 se reprezintă grafic variația concentrației ionilor de clorură și sulfură în timp, la hidroliza DTCC în acetonă-apă (70/30 v/v) la 10°C. Alura curbei sugerează variația concentrației unui produs rezultat prin reacții succesive. Încercările de simulare pe calculator a unui proces format din două sau trei reacții succesive de ordinul 1, ale căror constante de viteză să fie de același ordin de mărime, au dus la aluri diferite. Cele mai bune rezultate, în care curba teoretică se așează bine peste punctele experimentale, se obțin dacă admitem o perioadă de inducție și un proces de ordinul 2. Rezultatele obținute pentru câteva temperaturi sînt date în tabelul 22.

Etapă de formare a ionilor de clor în hidroliza DTCC este puternic favorizată de creșterea polarității solventului, după cum reiese din tabelul 23.

Din corelarea entropiei cu entalpia de activare (fig. 75) se poate conchide că toate produsele studiate formează o serie izocinetică. Corelarea are forma

$$\Delta S^\ddagger = 9,33 \Delta H^\ddagger - 66,0 \quad (r = 0,996)$$

Deoarece reprezentările seriilor izocinetice prin metodele lui Eyring²²⁵ și Petersen²²⁴ duc la aceeași concluzie am renunțat la reprezentarea lor.

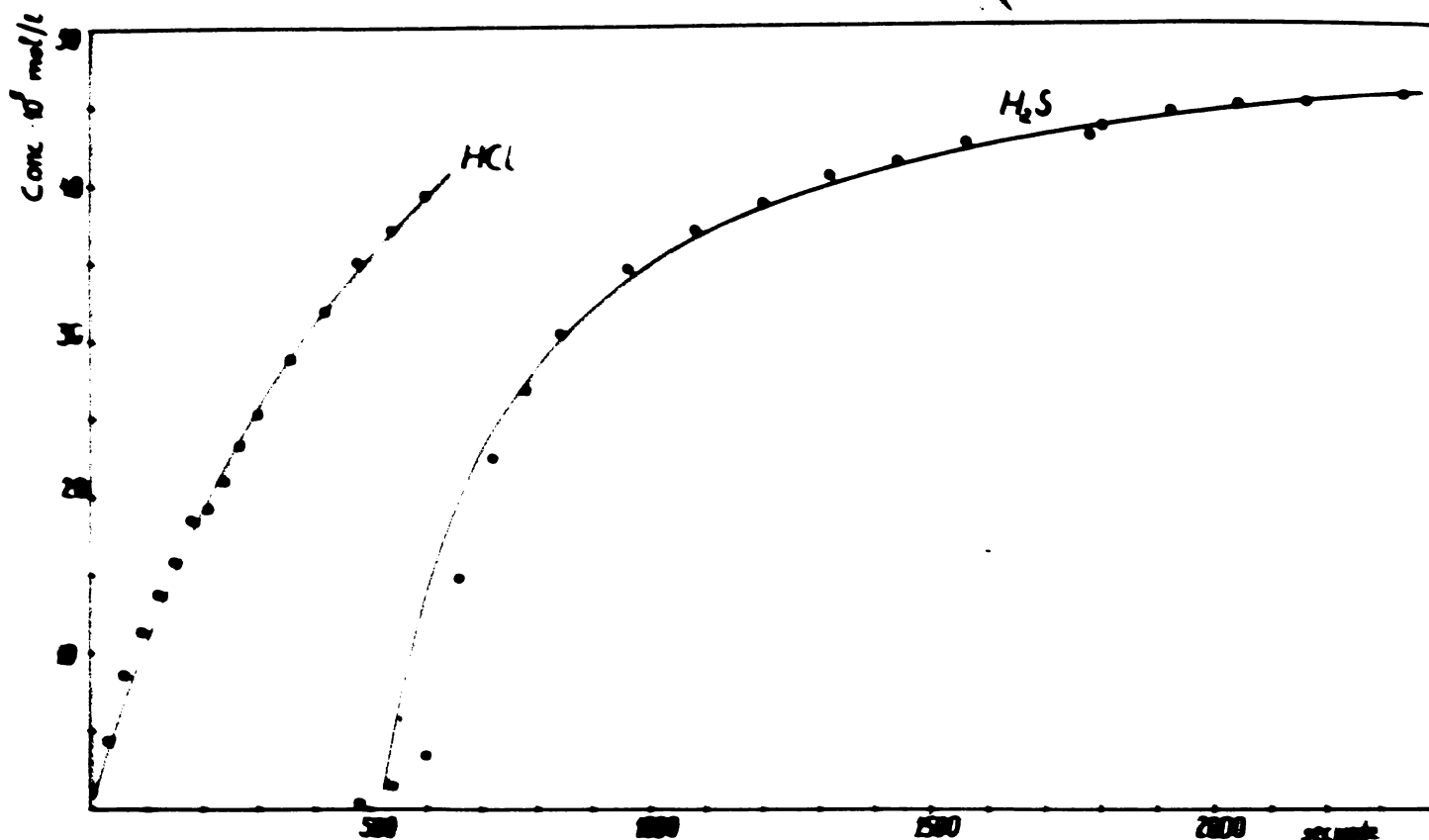


Fig.34. Variația concentrației ionului de clorură și sulfură în timpul hidrolizei DMTCC la 10°C în acetoni-epă (70:30 v/v), măsurate potențiometric.

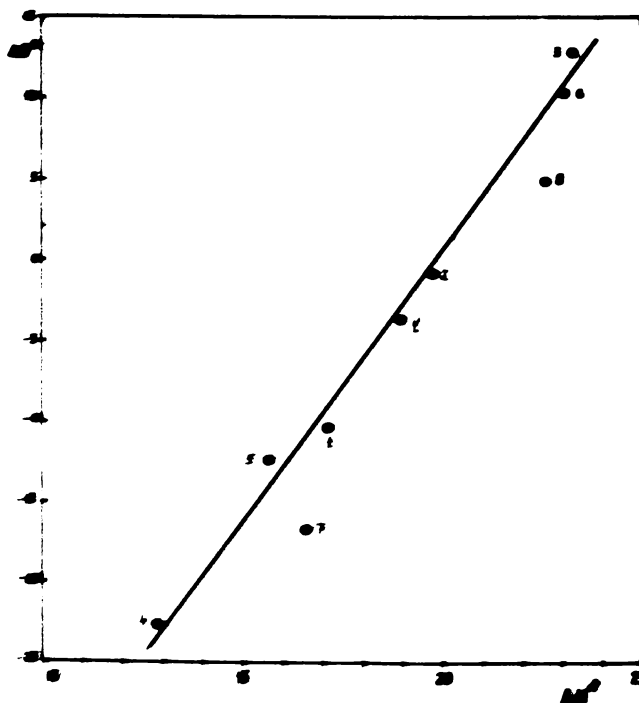


Fig.35. Reprezentarea entropiei funcție de entalpia de reacție la hidroliza clorurilor de tion-carbazeil N,N -disubstituite în acetoni-epă (70:30 v/v). Punctele corespund $t \pm 2\sigma$ iar 1° valorilor din tab.22.

Tabelul 2e. Constantele de pseudo-ordin 1 și parametrii aparenti de activare pentru reacția de hidroliză a clorurilor de tion-carbameil N,N-disubstituite în acetona-apă (70:30 v/v) determinate conductometric.

Nr. Compusul	t °C	k · 10 ³ sec ⁻¹	ΔH [#] Kcal/ mol	ΔS [#] cal/ mol · K	$\frac{R^{232}}{\sigma^* E_s}$	p _{ka} R ₂ NH	
1. Me ₂ NCSCl	5	1,0 ± 0,005					
	10	2,017 ± 0,008					
	15	2,45 ± 0,015	17,1	-10,4	0,00	0,00	10,73 ²³³
	20	4,58 ± 0,065					
	25	10,97 ± 0,01					
	30	13,90 ± 0,024					
2. Et ₂ NCSCl	0	1,79 ± 0,012					
	5	3,69 ± 0,06					
		3,01 ± 0,06					
	10	6,44 ± 0,04	19,7	-1,0	-0,16	-0,07	11,04 ²³⁴
		7,14 ± 0,15					
	15	11,25 ± 0,08					
20	21,30 ± 0,12						
3. Pr ₂ NCSCl	5	1,95 ± 0,015					
	10	4,35 ± 0,04					
	15	8,72 ± 0,1	23,2	12,7	-0,115	-0,36	11,00 ²³⁵
	20	11,90 ± 0,15					
4. iBu ₂ NCSCl	-5	1,82 ± 0,025					
	0	2,37 ± 0,04	12,8	-23,1	-0,125	-0,93	10,91 ²³⁶
	10	5,76 ± 0,13					
	15	10,42 ± 0,04					
5. (CH ₂) ₅ NCSCl	0	2,89 ± 0,025					
	5	5,94 ± 0,06					
	10	7,52 ± 0,04	15,6	-12,7	-	-	11,12 ²³⁷
	15	14,70 ± 0,3					
	20	17,30 ± 0,25					
20	22,06 ± 0,4						
6. O(C ₂ H ₄) ₂ N.CSCl	5	0,96 ± 0,008					
	10	1,57 ± 0,014					
	15	3,63 ± 0,02	23,0	10,1	-	-	8,39 ²³⁸
	20	4,03 ± 0,03					
20	6,16 ± 0,03						
7. Ph.NMe.CSCl	15	0,36 ± 0,003					
	20	0,55 ± 0,003	16,5	-17,1	+0,60	-2,55	4,85 ²³⁹
	25	0,97 ± 0,007			0,00	0,00	
8. Ph.NEt.CSCl	15	0,56 ± 0,014					
	20	1,04 ± 0,08			+0,60	-2,55	
	25	2,20 ± 0,15	22,5	4,8	-0,10	-0,07	5,12 ²³⁶
	30	4,04 ± 0,03					

Tabelul 21. Constantele de pseudo-ordin 1 și parametrii aparenti de activare pentru hidroliza DNTCC în acetona-apă (70:30 v/v) determinate potențometric.

Temp °C	$k \cdot 10^3$ sec ⁻¹	ΔH^\ddagger kcal/mol	ΔS^\ddagger cal/mol.K
5	1,13±0,01		
10	2,17±0,025		
15	3,65±0,04	18,9	-3,8
20	5,79±0,05		
25	13,42±0,09		

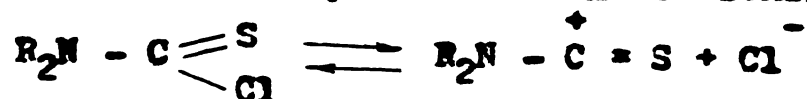
Tabelul 22. Constantele de pseudo-ordin 2 și parametrii aparenti de activare pentru reacția de formare a ionului sulfură la hidroliza DNTCC în acetona-apă (70:30 v/v) determinate potențometric.

Temp °C	Temp de inducție sec.	k l/sec.mol	ΔH^\ddagger kcal/mol	ΔS^\ddagger cal/mol.K
5	900	0,44±0,004		
10	522	0,866±0,01	13,0	-9,18
20	378	1,62±0,02		

Tabelul 23. Constantele de pseudo-ordin 1 pentru reacția de hidroliză a DNTCC în acetona-apă de diferite concentrații determinate conduc-tometric la 30,0°C.

Compoziția solventului			$k \cdot 10^3$ sec ⁻¹
% vol. H ₂ O [H ₂ O] mol/l	E_T	$\frac{221}{E_T}$	
5	3,52	48,3	0,043±0,0008
10	7,02	50,3	0,223±0,013
20	13,94	52,2	1,750±0,02
30	20,74	53,3	13,89±0,24

Entropiile de activare la hidroliza clorurilor de tion-carbamoil disubstituite sînt în general mai mari decît cele găsite pentru hidroliza clorurilor de carbamoil corespunzătoare, ceea ce pledează pentru un mecanism de asemenea monomolecular. Avînd ca etapă lentă formarea ionilor de clor :



În sprijinul acestui mecanism vine și studiul influențelor inductive, mezonere și sterice ale radicalilor R asupra vitezei de reacție. Corelarea Taft pentru constantele de viteză la 15° (nr.1-4,7,8 din tab.20) duce la o relație de forma :

$$\log k = - 2,401 - 1,75 \sum \sigma^+ + 0,02 \sum E_s \quad (r = 0,996)$$

După cum se vede, substituenții R donori de electroni prin efect inductiv favorizează reacția, iar efectele sterice joacă un rol practic neglijabil. Aceleași concluzii reies și la compararea vitezelor de reacție ale derivaților piperidinei și morfolinei (nr.5 și 6 din tab.20). Radicalii aromatici, atrăgători de electroni prin efect mezoner, micșorează densitatea electronică la atomul de azot, destabilizează cationul și în consecință defavorizează procesul de ionizare. (nr.7,8 față de 1,2 tab.20).

Avînd acestea în vedere este de așteptat ca să apară o dependență clară a vitezei de reacție de basicitatea aminelor secundare. Într-adevăr, apare o corelare liniară bună pentru acest tip de corelări, între logaritmul constantelor de hidroliză la 15° și constanta de basicitate a aminei corespunzătoare clorurilor de tion-carbamoil N,N-disubstituite. Această corelare (fig.36) poate fi exprimată prin relația :

$$\log k = 0,219 p_{K_a} - 4,384 \quad (r = 0,967)$$

ceea ce demonstrează odată în plus că reacția depinde în primul rînd de capacitatea perechii de electroni a azotului de a stabili prin conjugare cationul intermediar.

După cum era de așteptat, ionizarea este puternic favorizată de mărirea polarității solventului. Datele din tab.23 au permis corelări bune cu parametrul E_T (fig.37), respectiv logaritmul concentrației apei (fig.38).

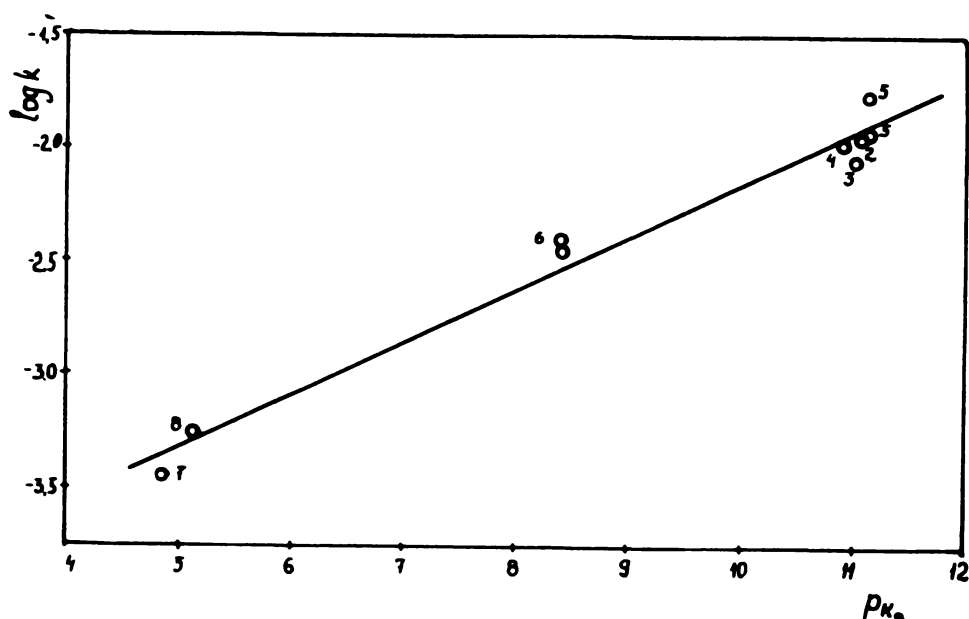


Fig.36. Dependența logaritmului constantelor de hidroliză la 15° de constantele de bazicitate ale aminelor corespunzătoare clorurilor de tion-carbamoil disubstituite. Punctele corespund tabelului 20.

$$\log k = 0,488 E_T - 28,05 \quad (r = 0,986)$$

$$\log k = 3,16 \log [H_2O] - 6,211 \quad (r = 0,987)$$

din această ultimă relație se pare că în starea de tranziție sînt implicate încă trei molecule de apă.

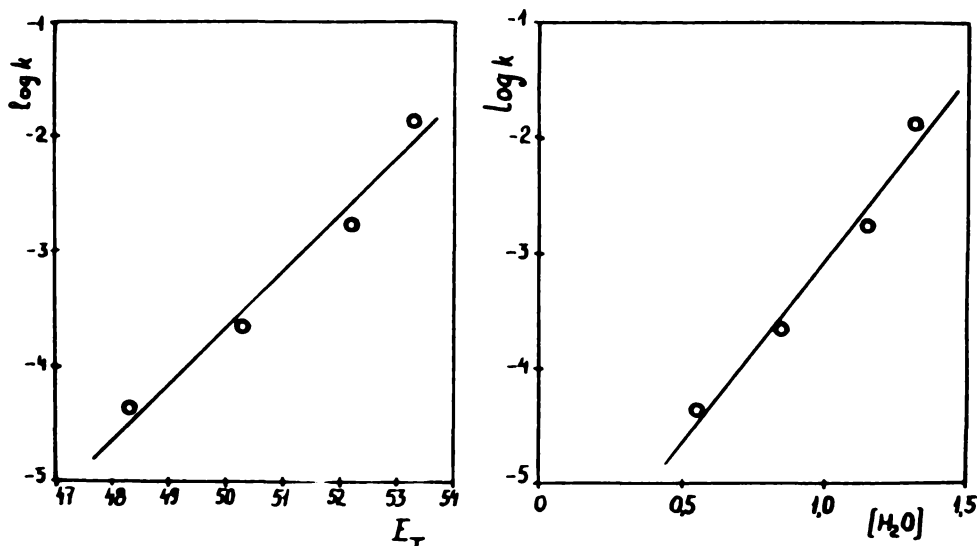


Fig.37. Dependența logaritmului constantei de hidroliză de E_T la hidroliza DMCC în acetone-apă de diverse concentrații, la 30°C.

Fig.38. Dependența logaritmului constantei de hidroliză de logaritmul concentrației apei la hidroliza DMCC în acetone-apă de diverse concentrații la 30°C.

In sfirşit este posibilă o corelare liniară bună (fig.39) între constantele de hidroliză la 20° în condiții comparabile a clorurilor de carbonoil N,N-disubstituite, k^o (tab.14,16) și cele ale clorurilor de tion-carbonoil corespunzătoare, k^s (tab.20):

$$\log k^s = 0,724 \log k^o + 0,673 \quad (r = 0,992)$$

ceea ce sprijină ideea unui mecanism comun de reacție, de tip monomolecular.

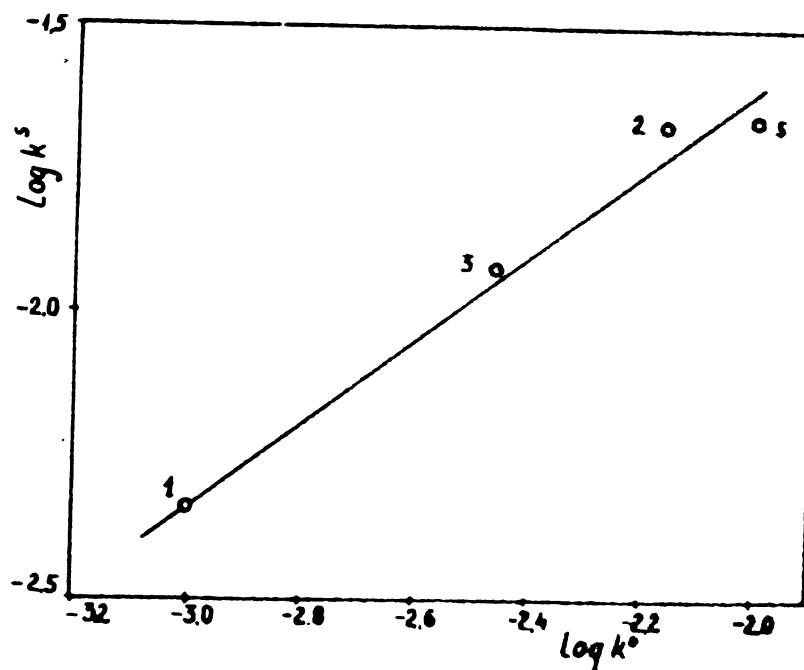


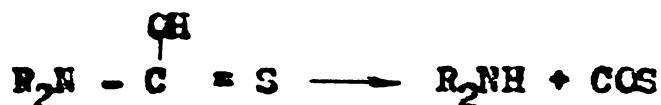
Fig.39. Dependenta logaritmului constantelor de hidroliză a R_2NCSCl la 20° de cel al R_2NCOCl corespunzătoare (tab.14,16,20).

Etapa următoare este o reacție rapidă a cationului cu apa, când se formează acidul tion-carbonic corespunzător:



Acizii tion-carbonici astfel formați suferă în continuare a reacției de descompunere. In literatură este descrisă descompunerea acizilor carbonici N,N-disubstituiți ¹⁷¹, precum și a acizilor dition-carbonici N,N-disubstituiți ¹⁷¹, cu formarea dioxidului de carbon, respectiv a sulfurii de carbon. Aceste procese sînt catalizate în general de acizi. Deși solventul folosit, amestecul apă-metanol, este diferit de cel utilizat în determinările noastre, se pot spera din

datele prezentate constantele de ordinul 2 pentru descompunerea $(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ la aproximativ $7 \cdot 10^8$ l/mol.sec, iar pentru $(\text{CH}_2)_5\text{CSSH}$ la $2,5 \cdot 10^2$ l/mol.sec.¹⁷¹. Oricît de mare ar fi eroarea acestor aproximații este evident că viteza reacției de descompunere a acizilor tion-carbamiici disubstituiți trebuie să aibă o constantă mult mai mare decît cea măsurată de noi (tab.21). Rezultă deci că etapa rapidă următoare a cărei viteză nu a fost determinată este și prin determinarea ^{descompunerea acizului}



vitezei de formare a hidrogenului sulfurat s-a determinat cinetica procesului de hidroliză a oxisulfurii de carbon, care reprezintă probabil etapa cea mai lentă din girul de reacții menționate



Reacția pare a fi catalizată de clorhidratul aminei, ceea ce îi conferă un caracter bimolecular. Nu s-au efectuat studii mai amănunțite asupra acestei reacții, deoarece ar fi ieșit din preocupările actuale.

2.4. PARTE EXPERIMENTALA.

2.4.1. Prepararea produselor studiate.

In sinteza s-au folosit : dialchilamine, N-retil- și N-etil-anilină pure "Schuchardt", anhidrificate 6 zile pe KOH granule și distilate pe interval de un grad ; toluen tehnic și bensen pur anhidrificați prin refluxare și distilare de pe sodiu metalic ; soluție toluenică sau benzenică de fosgen 12,5 % "BDH" sau preparată în laborator prin absorție în toluen anhidru a fosgenului rezultat din oxidarea tetraclorurii de carbon cu oleum; sulfură de carbon tehnică distilată pe coloană Vigreux ; KOH și NaOH p.a. "Chemapol"; soluție tehnică de NaClO de 150 g cloractiv/l; clor tehnic, tetraclorură de carbon anhidrifictă și distilată pe coloană pe interval de un grad ; tiocogen preparat de Institutul Central de Chimie Organică al Academiei de Științe R.D.G.; cloroform p.a. "Reactivul" spălat cu soluție NaOH 20 %, anhidrifict și distilat pe interval de un grad.

Prepararea clorurilor de N,N-dialchil-carbancil.

Mod de lucru.

Într-un balon cu 4 gaturi, prevăzut cu termometru, pînă de picurare, agitator și refrigerant ascendent, agestat într-o baie de gheață și sare, amplasat sub o nișă bine ventilată, se introduce cantitatea de 200 ml soluție toluenică de fosgen 12,5 %. (0,23 mol) și se răcește la -5°C (lucrînd cu soluție benzenică reacția are loc la $+2^{\circ}\text{C}$ din cauza pericolului de cristalizare a benzenui, ce are ca efect degajare abundentă de fosgen). Refrigerentul are la partea superioară un tub de legătură la canal, unde eventualele gaze degajate se antrenesează cu apă.

Prin pînă de picurare se introduce sub agitare energetică o soluție formată din 25 ml toluen anhidru și 0,25 mol amină alifatică, astfel încît temperatura să nu depășească 0°C (1-3 ore funcție de exotermicitatea reacției). În masa

de reacție și pe pereții interiori ai balonului se formează un precipitat cristalin de clorhidrat de amină. Masa de reacție se menține apoi 3-4 ore sub agitare la 0°C , după care se încălzește încet până la reflux. Fosgenul ce se degajă este antrenat de aer (uscăt printr-un tub de clorură de calciu montat în locul pilniei de picurare) într-un vas de spălare cu soluție 10 % NaOH, cu ajutorul trompei de apă.

După o oră de refluxare masa de reacție se răcește la gheață, apoi se filtrează rapid pentru separarea clorhidratului aminei și acesta se mai spală cu 10-20 ml toluen anhidru (clorhidratul cristalin alb-strălucitor după uscare sub vid poate fi refolosit pentru recuperarea aminei). Soluția toluenică limpede este incoloră dacă soluția fosgenică a fost proaspăt preparată sau galbenă dacă este este mai veche.

Se distilă sub vid toluenul, se spală și se usucă refrigerental și vasul de colectare, apoi se distilă clorura de N,N-dialchil-carbamoi, care se infiolează și se păstrează la temperatură scăzută.

Prepararea N,N'-tetraalchil-tiuram-disulfurilor.

Mod de lucru.

Într-un pahar așezat într-o baie de gheață și sare, prevăzut cu agitator magnetic, se introduc 150 ml apă, 0,25 mol amină secundară proaspăt distilată și 0,25 mol sulfură de carbon (15 ml) pură. După răcire sub 0° , se introduce în două ore cantitatea de 0,25 mol NaOH ca soluție 30 %, păstrându-se temperatura sub 0° . Reacția este puternic exotermă. Soluția de dialchil-ditiocarbamat de sodiu se mai agită 2 ore și se lasă peste noapte la temperatură scăzută.

Această soluție are $p_{\text{H}} = 10$. Dacă nu este complet limpede se filtrează, iar dacă la rece a cristalizat ditiocarbamatul corespunzător se diluează. Sub agitare energetică, păstrând temperatura sub 0°C se tratează soluția cu NaClO concentrată (150 g clor activ/l). Imediat apare precipitatul alb de tetra-alchil-tiuram-disulfură. Tot timpul oxidării p_{H} -ul se păstrează la 8-9, conform indicațiilor unui p_{H} -metru, prin adăugarea unei soluții de acid sulfuric 10 %. (În acest mediu oxidant indicațiile hirtiei indicator nu sînt eficiente).

După adăugarea a 50 ml soluție hipoclorit se verifică prezența ionului dialchil-ditiocarbamat cu hirtie de filtru impregnată în soluție de sulfat de cupru 5 %. Culcea-rea brună indică mari concentrații de ditiocarbamat. Se con- tinuă oxidarea pînă cînd colorația obținută pe hirtie este galbenă. Suspensia viscoasă albă, are un ușor miros de cle- remină, care devine persistent la sfîrșitul reacției.

Suspensia se filtrează pe filtru Nutsche și se spe- lă pînă cînd filtratul devine neutru și numai colorează hir- tia impregnată cu sulfat de cupru. Se uscă la vid. Rende- mentul este 60 - 70 % față de amina secundară. După 2-3 re- cristalizări din etanol sau metanol, produsele au punct de topire constant.

Prepararea clorurilor de tion-carbamoil N,N-disub- stituite. Mod de lucru.

Metoda A. Într-un balon de 500 ml cu trei gituri prevăzut cu agitator, termometru și barbotor de gaz de 4 mm diametru cu tub de evacuare a gazelor, amplasat sub nișă, se introduc 250-350 ml benzen sau tetraclorură de carbon anhid- re, apoi 0,1 mol tetraalchil-tiuran-disulfură uscată 12 ore sub vid. Rezultă repede o soluție galbenă sau galben-orange care se aduce la 40°. Sub agitare se barbotează clor gasec cu un asemenea debit ca temperatura să se mențină la 30-40°. Soluția se tulbură și rezultă o suspensie galbenă. Perioadic se cîntărește întreaga instalație pentru determinarea canti- tății de clor introdusă. Barbotorul se infundă destul de re- pede cu sulf solid și este necesară curățirea lui. Folosirea unui tub mai larg duce la pierderea unei părți din clorul introdus datorită suprafeței specifice mai mici a bulilor mari. Cantitatea de clor introdusă este în exces 2-3 % față de stoichiometrie. Clorurarea durează 30-40 minute. Sulful se depune sub forma unui deposit uncari cleios pe fundul balon- ului și pe agitator. Suspensia se filtrează repede pe o pînă de sticlă fritată. Cînd cantitatea de clor depășește mult stoichiometria precipitatul are aspect cleios și miroses pu- ternic a clorură de sulf.

Soluția limpede orange se evaporă la evaporator rotativ sub vid pentru eliminarea solventului. Uneori la această operație se obține și un deposit suplimentar de sulf. Evaporarea are loc pînă la $40^{\circ}/12$ torr cînd rezultă un sirop viscos roșu-brun. Acesta se distilă imediat sub vid, apoi se fracționează pe coloană, dacă produsul este lichid. Recristalizarea celor solide se face din eter sau eter de petrol. Produsele pure se infiolează și se păstrează la rece.

Metoda B. Într-un balon de 250 ml cu trei gîturi prevăzut cu termometru, agitator și pînie de picurare, așezat în baie de gheață și sare, amplasat sub nișă, se introduce prin cîntărire 0,1-0,15 moli tiofosgen și 100 ml cloroform. Soluția orange se tratează în picături la $0-5^{\circ}\text{C}$ cu o soluție de amină secundară, cantitatea stoichiometric necesară, dizolvată în volum dublu de cloroform. Reacția este exotermă dar aspectul soluției se schimbă prea puțin. Se menține sub agitare 1 oră la 0° după terminarea introducerii aminei. Soluția clară roșu-orange este puternic acidă și miroase puternic a tiofosgen. La 0° această soluție se tratează sub agitare cu o soluție apoasă de 10 % carbonat de sodiu, cînd are loc o degajare energetică de dioxid de carbon. Stratul cloroformic se deschide la culoare. Neutralizarea se consideră terminată cînd stratul apos are pH 5-6 și miros foarte slab de tiofosgen. După încă 10 minute de agitare se separă cele două straturi, cel cloroformic se anhizirifică cu elerură de calciu sică, cînd rezultă o soluție limpede galbenă. Se filtrează elerura de calciu și se elimină solventul la evaporator rotativ pînă la $60^{\circ}/12$ torr. Siropul gros galben-orange se distilă sub vid, iar produsele se recristalizează din eter sau eter de petrol pînă la punct de topire constant.

2.4.2. Determinarea spectrelor IR ale produselor sintetizate.

Spectrele IR au fost înregistrate cu un spectrograf UR 10 VEB Carl Zeiss Jena, cu două fascicule în domeniul $400-4000\text{ cm}^{-1}$. În figurile 1-23 sînt date spectrele în domeniile în care produsele prezintă benzi de absorție.

Pentru clorurile de N,N-dialchil-carbamoiil s-au înregistrat spectrele probelor sub formă de film lichid, pentru N,N'-tetraalchil-tiuram-disulfuri sub formă de pastile cu KBr anhidră, iar pentru clorurile de tion-carbamoiil N,N-disubstituite sub formă de film solid. Pentru aceste ultime produse, obținerea unor pastile uniforme nu s-a putut realiza din cauza punctului de topire destul de scăzut. S-a procedat la încălzirea geamurilor de KBr lent în etuvă, topirea pe suprafața lor a cristalelor de produs, când rezultă la răcire un film solid uniform foarte subțire. Același tehnică s-a aplicat și pentru DIFCC care este de asemenea solidă. DPTCC este lichidă și s-a utilizat metoda filmului lichid.

Pentru capii de serie (DMCC, TMID și DMTC) s-au determinat și spectrele soluțiilor 20 % în tetraclorură de carbon, suspensie în nujol și hexaclorbutadienă pentru domeniile interesante; aceste spectre, mai ales cele din soluția de tetraclorură de carbon, au fost utile pentru rezolvarea benzilor din domeniul 1500 și 2800-3000 cm^{-1} .

2.4.3. Determinările cinetice.

Alcoolii utilizați în determinările cinetice sînt probe comerciale, care s-au refluizat 24 ore pe CaO, apoi s-au distilat. Ciclohexanolul, 2 octanolul și etilen-glicolul s-au distilat sub vid. Acetona (p.a. "Reactivul") s-a uscat 10 zile pe carbonat de potasiu anhidru, s-a tratat 30 minute cu pentoxid de fosfor și s-a distilat colectînd ea și în celelalte cazuri fracțiunea ce distilă pe un interval de un grad. Clorura de litiu p.a. "Reactivul" s-a uscat 2 ore la 500°.

Metodele de determinare a constantelor de viteză au fost conductometrică și potențometrică. Lucrînd cu mare exces de nucleofil puter considera constantele de viteză obținute de pseudo-ordin 1.

Măsurătorile s-au efectuat într-o fiolă de sticlă de 100 ml, închisă cu un dop în care sînt montate: termometru de precizie, agitator, celula conductometrică și un locag

pentru fiola cu proba de studiat. In fiola de 100 ml se introduce reactantul și se termostatează la exterior. In fiola cu proba de studiat se introduce o cantitate de cea 0,1 g clorură de carbonoil sau tion-carbonoil (se dizolvă in 2 ml acetona anhidră dacă este solidă și reactantul este soluție acetonică). Cu ajutorul unei baghete se sparge fundul subțire al fiolei cu proba și se notează modificarea conductivității in timp. S-au utilizat conductometre "Radelkis" tip OK 102, OK 105 și "Radiometer" tip CM 2 e.

Constanta de viteză se determină cu relația cunoscută pentru cinetică de ordinul 1 unde t este timpul de re-

$$kt = \ln C_0/C$$

acție in secunde, C_0 și C sînt concentrațiile de reactant inițială și la timpul t in mol/l iar k constanta de viteză in sec^{-1} . La măsurătorile conductometrice concentrația inițială este proporțională cu conductivitatea finală a soluției, iar concentrația la timpul t cu diferența între conductivitatea finală și conductivitatea la timpul t. In acest caz relația de calcul devine :

$$k = \frac{2.3}{t} \log \frac{\Lambda_{\infty} - \Lambda_0}{\Lambda_{\infty} - \Lambda}$$

unde Λ_0 , Λ_{∞} și Λ sînt conductivitățile in momentul inițial final și t al soluției de reactant, măsurate in μ -simensi. Valorile prezentate pentru k sînt medii calculate pentru mai multe seturi de valori Λ și t, iar eroarea este calculată prin metoda celor mai mici pătate din corelarea $\log (\Lambda_{\infty} - \Lambda_0) / (\Lambda_{\infty} - \Lambda)$ cu t. Valorile k, ε și r au fost determinate cu ajutorul unui calculator de tip Hewlett-Packard 9810, ca de altfel toate calculele și corelările făcute.

In tabelul 24 se dă un exemplu de calcul.

Metoda potențimetrică. S-a urmărit creșterea concentrației ionului de clorură sau sulfură cu ajutorul potențialului electrozilor selectivi pentru clorură și sulfură, față de un electrod de calomel standard. S-a lucrat in mod similar metodei conductometrice inlocuind celula conductometrică cu perechea de electrozi corespunzători. Pentru urmărirea creșterii concentrației ionului clorurii s-a utilizat

Tab.24. Calculul constantei de viteză de ordinul 1 pentru hidroliza DMTCC la 10^{-6} în soluție acetonă-apă (70:30 v/v) pentru $[DTC] = 3,24 \cdot 10^{-3}$ M prin determinarea conductometrică: $\Lambda_{\infty} = 480 \mu S$, $\Lambda_0 = 10 \mu S$

Time sec.	$\Lambda \cdot 10^6$ Ω^{-1}	$\log \frac{\Lambda_{\infty} - \Lambda_0}{\Lambda_{\infty} - \Lambda_0}$
90	105	0,098
120	135	0,134
150	160	0,167
180	183	0,202
210	205	0,234
240	220	0,249
270	235	0,283
300	250	0,310
330	270	0,330
360	280	0,371
420	300	0,461
480	325	0,482
540	340	0,526
600	355	0,575
660	370	0,630
720	385	0,694
780	395	0,743
840	405	0,797
900	413	0,846
1120	427	0,948
1200	444	1,116

$k = (2,017 \pm 0,023) \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1} \quad (r=0,997)$

un electrod selectiv pentru ionul clorură Radelkis tip OP-Cl-7111 C, iar pentru sulfură un electrod Radelkis de tip OP-S-7112 D. Măsurătorile s-au făcut cu un pH-metru de precizie Radelkis tip OP-205.

Electrozii nu fost etalonaji în prealabil cu soluții cunoscute: cel selectiv pentru ionul clorură cu soluții de concentrație cunoscută de $K_2KH_2^+Cl^-$ în acetonă-apă (70:30 v/v) iar cel selectiv pentru ionul sulfură cu soluții de concen-

trație cunoscută de hidrogen sulfurat format direct în soluția acetonă-apă (70:30 v/v) din sulfura de sodiu și acid sulfuric.

Deși potențialul de electrod ar trebui să varieze liniar cu logaritmul concentrației ionului pentru care este selectiv, variația liniară este asigurată doar la electrodul selectiv pentru clorură la concentrații de $0-6 \cdot 10^{-3}$ ion-g.Cl⁻/l. la temperaturi de 5, 10, 15 și 20°C. Pentru electrodul selectiv de sulfură la 20°C apar două domenii de liniarizare: $0-1,3 \cdot 10^{-3}$ și $3,5 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-3}$ ion-g S²⁻/l. La 10°C pentru același electrod domeniul de liniarizare este $0-3,5 \cdot 10^{-3}$ ion-g S²⁻/l. Din această cauză a fost necesară folosirea curbelor de etalonare în determinarea concentrației ionilor. Pentru electrozii cu care s-a lucrat variația cu temperatura a potențialului de electrod este relativ redusă: panta dreptei reprezentând dependența potențialului de electrod, în mV, funcție de p_{Cl^-} este 47,86 la 10,0°C și 46,73 la 20,0°C pentru electrodul OP-Cl-7111 C; reprezentarea potențialului funcție de $p_{S^{2-}}$ pentru electrodul OP-S-7112 D duce la panta de 34,96 la 10,0°C și 33,9% la 20,0°C.

Pentru a evita contaminarea soluțiilor de analizat cu ioni de clorură ai electrodului de calomel, s-a utilizat o punte de agar-agar cu azotul de potasiu drept electrolit, între electrodul de calomel și soluția din fiola în care are loc determinarea cinetică sau etalonarea.

Constantele de pseudo-ordin 1 s-au calculat cu ajutorul relației

$$kt = \ln \frac{C_0}{C_0 - C}$$

unde C_0 și C sînt concentrația inițială de reactant, respectiv concentrația la timpul t (în secunde) a acidului clorhidric degajat, în mol/l. Pentru calculul constantelor de ordinul 2 s-a utilizat:

$$k(t-t_i) = \frac{C}{C_0(C_0 - C)}$$

Unde t_i este timpul de inducție, C_0 este concentrația inițială de clorură de tion-carbamoil, iar C concentrația de H₂S la timpul t (în secunde) în mol/l. În tabelele 25 și 26 se dau două exemple de calcul a constantelor de viteză la hidroliza DTCC la 10°C în acetonă-apă (70:30 v/v).

...//...

Tabelul 25. Calculul constantei de pseudo-ordin 1 pentru hidroliza DNTCC la 10° în acetoni-apă (70:30 v/v) prin determinarea potențio-metrică $[DNTCC]_0 = 53,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}$.

Timp sec.	V mV	$C_{HCl} \cdot 10^4$ mol/l	$\log \frac{C_0}{C_0 - C}$
0	131,2	0	0,000
30	87	4,3	0,037
60	72,7	8,6	0,076
90	65	11,3	0,103
120	59,5	13,75	0,130
150	55,7	15,7	0,150
180	52,7	18,5	0,180
210	50,2	19,26	0,196
240	48,2	21,1	0,220
270	46,4	23,3	0,250
300	44,8	25,2	0,267
360	42	28,8	0,338
420	40	31,9	0,395
480	38,2	35,0	0,462
540	37	37,0	0,515
600	35,8	39,3	0,598

$$k = (2,171 \pm 0,025) 10^{-3} \text{ sec}^{-1} \quad r = 0,977$$

Tabelul 26. Calculul constantei de ordinul 2 pentru formarea H₂S la hidroliza DNTCC la 10° în acetoni-apă (70:30 v/v) $[DNTCC]_0 = 5,125 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

Timp sec.	V mV	$C_{H_2S} \cdot 10^4$ mol/l	$\frac{C}{C_0(C_0 - C)}$
360	-224	0,00	0,000
420	-248	0,00	0,000
480	-270	0,0341	1,305
540	-288,5	1,41	5,52
600	-308	3,37	13,75
660	-322	14,75	78,69
720	-332	22,4	151,7
780	-338,5	26,8	213,4
840	-343	30,4	283,5

...//...

960	-349,5	34,5	400,4
1060	-354	37,1	507,7
1200	-357,4	38,7	600,9
1320	-361	40,5	733,6
1440	-363,5	41,3	805,0
1560	-366	42,5	935,4
1780	-367,7	42,9	1004,9
1800	-369	43,5	1083,9
1920	-371	44,5	1276,7
2040	-372,5	44,8	1334,3
2160	-373,6	45,0	1396,8
2340	-375	45,5	1538,3

=====

$$k = 0,8657 \pm 0,01 \text{ l/mol.sec}$$

$$t_1 = 522 \text{ sec.} \quad r = 0,997$$

Parametrii de activare s-au calculat cu relațiile²²⁰

$$\Delta E^\ddagger = -4,576 \cdot \text{tg } \alpha \quad \text{keal/mol}$$

$$\Delta H^\ddagger = \Delta E^\ddagger - 0,6 \quad \text{keal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = 4,576 \cdot \log A - 60,53 \quad \text{ue}$$

pentru temperatura de 300°K din reprezentarea grafică a log k funcție de 1/T. Pentru ΔS^\ddagger s-a utilizat și relația²²⁷

$$\Delta S^\ddagger = 4,576 \log k - 10,75 \cdot 4,576 - \log T + \Delta E^\ddagger / T$$

cind temperatura de determinare este mult diferită de 300°K.

C O N C L U Z I I
=====

In această teză sînt abordate probleme ale sintezei, structurii și reactivității clorurilor de carbamoil și tion-carbamoil N,N-disubstituite, precum și aspecte ale fabricării și utilizării N,N'-tetraalchil-tiuram-disulfurilor, produse cu aplicabilitate practică nemijlocită.

Rezultatele cercetărilor sînt prezentate în 6 note științifice publicate sau în curs de publicare în revistele de specialitate din țară și străinătate 162,164,180,209,216, 240 și un contract de cercetare științifică 173. Aceste rezultate pot fi rezumate astfel :

- S-a stabilit cinetica și mecanismul reacției de hidroliză și alcooliză a clorurilor de N,N-dialchilcarbamoil;

- S-a stabilit cinetica și mecanismul reacției de hidroliză a clorurilor de tion-carbamoil N,N-disubstituite ;

- S-au studiat sistematic spectrele IR și condițiile de obținere ale clorurilor de N,N-dialchil-carbamoil ;

- S-au studiat spectrele IR ale N,N'-tetraalchil-tiuram-disulfurilor, care s-au caracterizat astfel ca sisteme tioamidice ;

- S-au studiat spectrele IR ale clorurilor de tion-carbamoil N,N-disubstituite, identificîndu-se benzile tioamidice caracteristice ;

- S-a generalizat metoda de oxidare cu hipoclorit a dialchil-ditiocarbamaților în obținerea N,N'-tetraalchil-tiuram-disulfurilor ;

- S-a stabilit tehnologia de laborator pentru obținere a dimetil-ditiocarbamatului de sodiu, a N,N'-tetrametil-tiuram-disulfurii tehnice și a celei pure, produse cu aplicabilitate directă industrială.

B I B L I O G R A F I E
=====

- 1.- F.Wöhler, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 45, 357(1843)
- 2.- L.Gattermann, *Liebig's Annalen der Chemie* 244, 29 (1889)
- 3.- H.Bupe, H.Labhardt, *Chem.Ber.* 33, 233 (1900)
- 4.- H.Hopff, H.Chlinger, *Angew.Chem.* 61, 183 (1949); Patent
german 580.140, 7.01.52, *Friedl.* 20 352.
- 5.- F.Runge, H.Reinhardt, G.Kühnhaues, *Chem.Technik*, 8 644
(1956).
- 6.- A.Hantzsch, A.Sauer, *Liebig's Annalen der Chemie* 299, 85
(1898)
- 7.- W.Nichler, C.Escherich, *Chem.Ber.* 12, 1163 (1879).
- 8.- A.L.Lumiere, F.Perrin, *Bull.Soc.Chim.France* 31, 689(1904)
- 9.- R.J.Slocombe, E.B.Hardy, J.H.Saunders, R.L.Jenkins,
J.Arner, *Chem.Soc.* 72, 1838 (1950)
- 10.- J.H.Saunders, R.J.Slocombe, *Chem.Rev.* 43, 203 (1948) și
P.G.Arnold, J.A.Nelson, *I.I.Verbanč.Chem.Rev.* 57,
47 (1957).
- 11.- Yoshiyuki Okada, Michihiko Ochiai, Patent britanic
1.063.528 30.05.67, CA 67, 73391 w (1967).
- 12.- L.Doub, L.W.Richardson, D.R.Herbst, W.L.Black, J.Arner
Chem.Soc. 80, 2205 (1958)
- 13.- P.Schlack, Patent german, 873.084, 9.04.53, C.A. 52
17117 g (1958)
- 14.- D.F.Kutepov, N.S.Rozanova, *Zhur.Obschei Khim.* 26,1737
(1956).
- 15.- Haruo Shingu, Tomizo Nishimura, Toshinobu Tekagami,
Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi 15, 140 (1957) :
C.A. 51, 10403 d (1957).
- 16.- Z.Csuros, R.Socs, L.Szegy, I.Bitter, *Period.Polytech-*
Chem.Eng. 10, 495 (1966) ; C.A. 67, 107.893 d(1967),
Magy.Kem.Lapja 24, 1 (1969) ; C.A. 70 76975u (1969).
- 17.- I.Pfirschke, W.Altner, H.Roos, Patent german 955.860,
10.01.57 ; C.A. 53, 13106 d (1959).
- 18.- R.Pütter, D.Delfts, Patent german. 876.238, 11.05.53 :
C.A. 52, 8188 b (1958).
- 19.- C.F.Crewson, J.W.Wood, W.C.Wolfe, *I.agr.and Food Chem.*
1, 264 (1959).

..//..

- 20.- O.I. Fedotova, S.A. Proskina, V.P. Psenitsnaia, Trudi Vsesk. Khim. Inst. in D.I. Mendeleev, 23 74 (1956).
- 21.- P. Bercot, Compt. Rend. 258, 224 (1964)
- 22.- J.N. Tilley, A.A.R. Sayigh, J. Org. Chem. 28, 2076 (1963); Patent american 3.311.654, 28.05.67 : C.A. 67, 2754 (1967)
- 23.- H. Kritzler, K. Wagner, H. Holtschmidt, Patent belgian 621.578, 30.11.62 : C.A. 59, 9816g, (1963) ; A.H. Robins Co. Aplicarea olandeză 6 600.234, 11.08.66 : CA 18567 v (1967).
- 24.- F. Weygand, R. Wittgau, Chem. Ber. 88, 301 (1955)
- 25.- Yoshiyuki Okada, Michihiko Ochiai, Patent japonas 2134 (1967); C.A. 66, 104,803 t (1967); W. Sweeny, Patent american 3.278.594, 11.11.66; C.A. 66, 2342 e (1967)
- 26.- T. Will, J.O. Rodin, R. Silverstein, C. Wolf, Patent belgian, 661.568, 16.07.65 : C.A. 65, 622 a (1966) ; Patent belgian 661.569. 16.07.65 : C.A. 64, 19450 b (1966).
- 27.- L. Baiocchi, G. Corsi, G. Pallazzo, Ann. Chim. (Roma) 55, 116 (1965)
- 28.- P.E. Wilcox, W.A. Schroeder, J. Org. Chem. 15, 944 (1950)
- 29.- Kerek & Co. Inc. Patent britanic 825.921, 23.12.59 : C.A. 54, 15.314 d (1960)
- 30.- Shinso Tsurkoka, Ko Naiki, Eiji Saito, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi 17, 144 (1959) ; C.A. 53, 11.321: (1959).
- 31.- V.A. Rudenko, A.I. Iacubovici, T.I. Nikiforova, Zhur. Obshch. Khim., 17, 2256 (1947).
- 32.- Y.A. Strepineev, T.G. Perlova, Zhur. Vses. Khim. Obshchest 14, 588 (1969).
- 33.- D.A. Tomelia, J.W. Paige, J. Heterocycl. Chem. 4, 178 (1957).
- 34.- P.P. Iastovski, Zhur. prikladnoi Khim., 19, 440 (1946).
- 35.- Y.A. Strepineev, T.G. Perlova, L.A. Zivkova, Zhur. Obshch. Khim., 38, 1891 (1968).
- 36.- H. Ulrich, B. Tucker, A.A.R. Sayigh, J. Org. Chem., 34, 3200 (1969).
- 37.- A. Platoskin, I.A. Keburkov, I.L. Kunuliant, Isv. Akad. Nauk. SSSR Ser Khim., 112, 19 (1969).

- 38.- E.Stein, O.Bayer, Patent german 888.689, 17.11.51;
C.1953, 9631; Patent american 2.698.343, 11.03.54 ;
C.A. 49, 14026 (1955).
- 39.- *** Patent britanic 793.184, 9.04.58 : C.A. 52, 20867 d
(1958).
- 40.- V.A.Pudenko, A.I.Iacubovici, T.I.Nikiforova, Patent so-
vietic 554.949, 16.02.53 : C. 1963, 1846.
- 41.- F.Klages, G.Lukacsyk, Chem.Ber. 96, 2066 (1963).
- 42.- J.H.Ottenheym, J.W.Garitsen, Patent german, 1,157.210
14.11.63 : C.A. 60 6756 d (1964).
- 43.- Stamicarbon N.V., Aplicarea olandeză 68.16999, 27.11.68;
C.A. 73, 66463 s (1970).
- 44.- H.Ulrich, A.A.R.Sayigh, Angew.Chem.78, 761 (1966).
- 45.- D.E.Gavin, W.J.Schnabel, E.Kober, M.A.Robinson, J.Org.
Chem., 32, 2511 (1967).
- 46.- L.I.Samarai, V.P.Belaia, V.R.Viginevski, G.I.Derkach,
Zhur.Org.Khim., 1 720 (1968) ; Chem.Ber. 102, 2972
(1969).
- 47.- P.Fischer, Patent german, 1.151.661, 20.06.62: C.A. 58
1401 d (1963).
- 48.- H.Ulrich, A.A.R.Sayigh, J.Org.Chem.28, 1427 (1963)
- 49.- H.Hartke, E.Palon, Chem.Ber. 99, 3155 (1966) ; Patent
britanic 1.049.111, 23.11.66 : C.A. 66, 55070 s
(1967).
- 50.- K.Kiefer, H.Nearmann, Patent german, 1.901.542, 13.08.70
C.A. 73, 99636 d (1970).
- 51.- O.Billeter, Chem.Ber. 20, 1629 (1887).
- 52.- O.Billeter, Chem.Ber. 21, 102 (1888).
- 53.- O.Billeter, Chem.Ber.26, 1686 (1893).
- 54.- E.Lieber, J.F.Trivedi, J.Org.Chem. 23, 650 (1960)
- 55.- E.Lieber, C.B.Lawyer, U.S.Dept.Com.Office Tech.Serv.
PB Rept.154.269 : C.A. 58, 4533 g (1963).
- 56.- L.V.Iagupolski, M.I.Dronkina, Zhur.Obschei Khim. 36,
1309 (1966)
- 57.- L.Gattermann, A.Rossolyno, Chem.Ber. 23, 1190 (1890)
- 58.- L.Gattermann, Chem.Ber. 32, 1116 (1899).
- 58.a.H.Hopff, Patent german, 584.142, 3.07.32: C.1933,II.3620
- 59.- J.J.Steggerda, Patent german. 1.167.813, 16.04.64 :
C.A. 62, 4948 h (1963).

- 60.- N.N.Yarovenko, S.P.Kotornyj, L.I.Kiregnais, A.S. Vasileva, Zhur.Org.Khim. 27, 2243 (1957); T.Antezek, Zeskyty Nauk. Politech.Lodz.Chem.8, 85 (1960) : C.A. 27, 6087 b (1962) ; A.Haas, Chem.Ber. 98, 1709 (1955); D.Beirl, A.Schmidt, Chem.Ber. 106, 1637 (1973)
- 61.- R.J.Slocombe, J.H.Saunders, Patent american, 2.773.086, 4.12.56 : C.A. 51, 6690 (1957).
- 62.- J.H.Saunders, W.B.Bennett, Patent american, 2.732.392, 24.01.56 : C.A. 50, 12103 h (1956).
- 63.- E.Allenstein, P.Luis, Chem.Ber. 97 3162 (1964).
- 64.- R.Neidlein, W.Hansmann, Tetrahedron Letters, 2423(1965)
- 65.- V.I.Dorogenko, S.A.Stukalo, A.V.Kirganov, Zhur.Obschei Khim., 41, 1645 (1971).
- 66.- J.E.Aulbanch, C.J.Kramis, H.T.Siefen, Patent american, 3.020.313, 6.02.62 : C.A. 57, 8506 b (1962).
- 67.- G.F.Ottmann, H.Hooks, Angew. Chem. Intern. Ed., 5 672 (1966).
- 68.- U.Hasselredt, Chem.Ber. 101, 113 (1968).
- 69.- W.Walter, R.F.Becker, Liebigs Ann.Chem.733, 195(1970).
- 70.- N.Schindler, W.Floeger, Chem.Ber., 104, 969 (1971).
- 71.- R.H.Goshorn, W.W.Lewis, E.Paul, E.J.Ritter, Organic Syntheses, 35, 55 (1955).
- 72.- F.Zhirovsy, V.Ettel; Chem.Listy., 52, 95 (1958).
- 73.- L.Birkofer, K.Krebs, Tetrahedron Lett., 855 (1968).
- 74.- C.N.Tulloek, Patent american, 3652.723, 4.08.62 : C.A. 58, 10090 c (1963); Takeo Saegusa, Tetsuo Tsuda J.Org.Chem. 26, 758 (1971).
- 75.- A.A.Antonov, Zhur.Obschei Khim. 34 2340 (1964).
- 76.- J.Fabian, A.Kehlhorn, Z.Chem. 1 192 (1967).
- 77.- J.Fabian, H.Viola, R.Fayer, Tetrahedron, 23, 4323(1967)
- 78.- J.V.Brühl, Z.Phys.Chem.22, 333 (1897).
- 79.- J.C.Woodbrey, K.T. Rogers, J.Amer.Chem.Soc. 84,13(1962)
- 80.- Idem, J.Org.Chem. 56, 540 (1952)
- 81.- P.T.Narasimhan, M.T.Rogers, J.Phys.Chem. 63, 1988 (1959)
- 82.- A.Allerhand, H.S.Gutowski, J.Chem.Phys., 41, 2115(1964).
- 83.- R.C.Neuman, D.N.Roark, V.Jones, J.Amer.Chem.Soc.89, 3412 (1967).
- 84.- J.Sandström, J.Phys.Chem. 71, 2318 (1967).
- 85.- R.C.Neuman, L.B.Young, J.Phys.Chem. 69, 2570 (1965).

- 86.- J.K.F. Wilshire, Tetrahedron letts., 475 (1968).
- 87.- T.H. Siddall, C.A. Prohaska, J.Amer.Chem.Soc. 88, 1172 (1966) ; J.Org. Chem., 34, 2957 (1969).
- 88.- W. Mc Parlans, J.Chem.Soc.D. 418 (1970)
- 89.- A.F. Mc Call, H.S. Gutowsky, J.Chem.Phys. 21, 1500 (1953) ; R.M. Hart, H.A. Whitehard, Can.J.Chem. 49 2508 (1971).
- 90.- D. Herbison-Evans, R.B. Richards, Mol.Phys. 8 19 (1964).
- 91.- E. Bock, D. Iwacha, Can.J.Chem. 46, 523 (1968).
- 92.- B.U. Schlottmann, Tetrahedron letts., 1221 (1971).
- 93.- E. Goodman, P. Genis, G. Avitabile, S. Migdal, J.Amer.Chem.Soc., 93, 3328 (1971).
- 94.- *** Patent german, 238.951, 12.09.09 : Frdl 10 109.
- 95.- F. Halman, A. Lapidot, D. Samuel, J.Chem.Soc. 1944 (1962)
- 96.- A. Queen, Can.J.Chem. 45, 1619 (1967) ; H.K. Hall, J.Amer. Chem.Soc. 78, 2717 (1956)
- 97.- H.K. Hall, J.Amer.Chem.Soc. 77, 5993 (1955).
- 98.- H.K. Hall, C.H. Lueck, J.Org.Chem. 28, 2818 (1963)
- 99.- H.K. Hall, J.Org.Chem. 29, 3539 (1964).
- 100.- H.K. Hall, J.Org.Chem. 21, 243 (1956).
- 101.- W.P. Norris, J.Amer.Chem.Soc. 81, 3346 (1959).
- 102.- R. Gompper, O. Christmann, Chem.Ber. 92, 1935 (1959).
- 103.- Shigehiko Sugasawa, Yoshio Deguchi, J.Pharm.Soc.Japan, 76, 968 (1956).
- 104.- D.E. Rivett, J.E.K. Wilshire, Australian J.Chem. 18, 1667 (1965), 19, 165 (1966).
- 105.- *** Patent francez, 1.520.220, 22.04.67 : C.A. 71, 61005 t (1969) ; A. Duerr, Patent sud-african 68.04553 21.07.67 : C.A. 71, 101.512 q (1969) ; H. Schwartz, J.B. Skaptason, Patent american 3.484.484, 28.03.67 : C.A. 72, 66.670 m (1970) ; J.V. Simonian, H. Kroll, J.B. Petterson, Patent american, 3.205.258, 7.09.65 : C.A. 64, 3417 d (1966) ; Z. Blazek, Chem.Listy, 42 121 (1948).
- 106.- F.H. Clarke, F.B. Block, Patent american, 3.498.977-8, 10.04.67 : C.A. 72, 132.559 d, 132.551 b (1970).
- 107.- B.L. Johnson, K.A. Rumon, J.Amer.Chem.Soc. 87, 4782 (1965); I. Phys.Chem. 68, 3149 (1964).

- 108.- P.Kurzer, J.R.Lowell, J.Chem.Soc., 1497 (1955) ;
G.Steinbrun, Patent german, 1.133.360, 19.07.62 ;
C.A. 58, 1398 (1963) ; G.S.Svindlerman, F.A.Sirchin,
G.V.Filatov, Tr.Vses.Nauch. Issled.Inst.Vet.Sanit.,
21, 319 (1968): C.A. 71, 13770 z (1969).
- 109.- A.A.R.Sayigh, H.Ulrich, J.S.Potts, J.Org.Chem. 39,
2465 (1965) ; J.S.Potts, A.A.R.Sayigh, H.Ulrich,
Patent american 3.341.564, 12.09.67 : C.A. 57
116.708 z (1967).
- 110.- Z.Pelsh, Patent german, 1.910.295, 13.03.68 : C.A. 72
43289 e (1970) ; R.Heiss, I.Doecker, G.Unterstanhofer
Patent german 1.145.162, 14.03.63, C.A. 59, 9885 b
(1963).
- 111.- V.Hach, Z.Horakova, J.Reichelt, D.Havlova, Chem.Listy
21, 563 (1957).
- 112.- B.J.Ludwig, L.S.Powel, F.W.Berger, J.Med.Chem. 12,
462 (1969) : C.A. 71, 12494 t (1969) ; T.Wagner,
A.Demolis, Patent suedez, 467.755, 18.04.63 ; C.A.
71, 38570 q (1969) ; A.Demolis, G.Haenster, Patent
german 1.297.592, 24.08.64 : C.A.71, 80917 b (1969).
- 113.- O.Schneider, R.Urban, Patent american, 2.839.536,
17.01.58 : C.A. 20204 h (1958) ; *** Patent belgian
646.319, 31.07.64 : C.A. 61 11675 g (1963) ;
R.H.Hogberg, H.J.Hex, I.Konyves, H.Kneip, Patent ger-
man 1.249.862, 14.09.67 : C.A. 68, 3118 ; (1968) ;
F.L.C. Baraniovits, N.D. Bishop, Patent sud-african
6.701.588, 3.03.67.
- 114.- M.Furdik, J.Hacko, Acta Fac.Serum.Nat.Univ.Cornelianae
Chimia, 7, 567 (1963) : C.A. 62, 13096 h (1963) ;
A.Immelmann, J.P.Wit, J.S.African Chem.Inst. 2 131
(1949) : C.A. 45, 3980 f (1951) ; H.O. Huisman, J.
Meltzer, Patent american 3.427.298, 11.06.53 : C.A.57
11130 (1962) ; L.J.Belf, Patent britanic 992.603
3.04.63 : C.A. 59, 6313 b (1963) ; E.Niklas, Patent
german 1.006.197, 10.11.57 : C.A. 71, 91129 d (1969).
- 115.- K.Palat, A.Sekere, C.Vibs, Chem.Listy 21, 563 (1967) ;
A.L.Kudshoyan, K.A.Kaldrikyayn, Izv.Akad.Nauk.Arm.SSR
Khim.Nauki 14, 495 (1961) : C.A. 58, 3377 g (1963) ;
J.J.D'Amico, Patent american 3,442.889, 14.07.65 ;

- C.A.71, 30208 g (1969) ; *** Patent frances 1.574.565, 28.07.57 ; C.A.72, 90117 g (1970) ; H.S.Neumann, F.V. Hetsel, J.Org.Chem. 24, 3604 (1969).
- 116.- K.H.Koenig, Patent german 1.212.946, 26.06.67 : C.A.66 85488 a (1967).
- 117.- W.Walter, K.D.Bode, Angew.Chem. 72, 285 (1967) ; V.V. Alekseev, H.S.Malinovski, Zhur.Obschei Khim. 21, 3457 (1961).
- 118.- W.Walter, R.F.Becker, Ann.Chem. 725, 234 (1969).
- 119.- H.S.Malvin, H.A.Karnes, Patent frances 1.521.896, 4.03.69 : C.A.71 12814 x (1969).
- 120.- J.D.Edwards, K.Pianka, J.Chem.Soc. 7338 (1965).
- 121.- M.Pianka, J.D.Edwards J.Chem.Soc.C. 2290 (1967).
- 122.- G.Olah "Friedel-Crafts and related Reactions" vol.3 partes II. J.Wiley & Sons Inc. New-York-London-Sydney 1964, p.1262.
- 123.- W.Braun, Patent german 878.647, 14.07.51 ; C. 1955, 11288.
- 124.- H.Hopff, Patent german 584.142, 3.07.32 : C. 1933,II. 3620 ; Patent german 639.508, 11.08.36 s1 650.802, 4.10.37 : /122/ ; Angew.Chem.50, 541 (1957) ; H.Hopff, H.Ohlinger, Patent german 711.018, 9.03.35 : C.1937 I,188 ; Patent german 715.989, 29.02.36 : C.1942, I.2932 ;
- 125.- G.Kuhnhanse, H.Reinhardt, J.Teubel, J.praktchem.2, 137 (1955) ; H.Hopff, A.R.Wick, Helv.Chim.Acta 43, 1473 (1960) ; H.Erlenneyer, H.Lobbeck, A.Epprecht, Helv. Chim.Acta, 19, 546 (1956) ; B.Agduri, Patent britanie 1.124.742, 21.08.68 : C.A.69, 78144 u (1968) ; B.I. Vorozov, A.N.Detsina, V.A.Kopting, Zhur.Org.Khim.4 1639 (1968) ; Y.A.Pauskin, T.P.Visiakova, F.F.Soccolinskaja, J.Polin.Sci.Part.C. 16, 4296 (1965) ; C.A. 71, 22390 v (1969).
- 126.- F.Runge, H.Reinhardt, J.Teubel, Patent german (R.D.G.) 10.866, 12.03.53 : C.1956, 14497.
- 127.- ***, Patent frances 797.072, 30.10.35 : C.1936 II,764.
- 128.- J.H.Saunders, R.J.Slocombe, E.E.Hardy, J.Amer.Chem.Soc. 72, 3312 (1950) ; V.M.Ivanova, S.A.Nemlova, A.I. Kazinski, Zhur.Org.Khim. 2, 146 (1967).

- 129.- J.F.K. Wilshire, Austr. J. Chem. 20, 575 (1967).
- 130.- F. Weggand, F. Kitgan, Chem. Ber. 88, 301 (1955).
- 131.- B.E. Rivett, J.F.K. Wilshire, Org. Prep. Proceed. 1, 263 (1969) : C.A. 72, 55.150 r (1970).
- 132.- W. Marx, Patent german 1.193.034, 20.05.65 : C.A. 63 14702 g (1965).
- 133.- Rokuro Harada, Masako Hagashi, Patent japonais 1740, '67, 26.01.67 : C.A. 66, 83457 q (1967).
- 134.- J.N. Tilley, A.A.R. Sayigh, J. Org. Chem. 28, 2076 (1963)
- 135.- K.H. Koenig, H. Kiefer, Patent german 1.922.412, 12.11.70 : C.A. 74, 31544 u (1971).
- 136.- T. Lesiak, L. Szezepkowski, Roczn. Chem. 44, 2007 (1970).
- 137.- V.A. Petrunin, I.A. Strepinev, Tr. Vses. Technol. Inst. 160 (1963) ; C.A. 62, 4696 b (1965) ; L. Konecky, Helv. Chim. Acta 53, 361 (1970).
- 138.- A.A.R. Sayigh, J.N. Tilley, H. Ulrich, J. Org. Chem. 29, 3344 (1964).
- 139.- Z. Csures, R. Soos, L. Szegy, I. Bitter, Period. Politech. Chem. Eng. 10, 495 (1966) : C.A. 67, 107.893 d (1967) ; Mag. Kem. Lapja 24, 1 (1969).
- 140.- R. Bacaloglu, C.A. Bunton, Tetrahedron 29, 2721, 2725 (1973)
- 141.- K.H. Koenig, H. Pommer, Patent belgian 620.028 ; 10.01.63 : C.A. 59, 11524 a (1963) ; Patent belgium 618.061, 26.11.62 : C.A. 59, 434 g (1963).
- 142.- H. Holtschmidt, Patent german 1.141.278, 20.12.62 : C.A. 59, 456 b (1963), H. Mels, H. Holtschmidt, E. Kuehle, O. Bayer, Patent belgian 627.486, 24.07.63 : C.A. 60, 10557 h (1964) ; *** Aplicatie olandeză 6.409.122, 15.02.65 : C.A. 63, 8327 d (1965) ; Patent belgian 617.414, 31.08.62 : C.A. 58, 12430 g (1963).
- 143.- R.F. Merritt, J. Org. Chem. 32, 1633 (1967)
- 144.- J.A. Jung, R.D. Dreedner, J. Org. Chem. 23, 1576 (1958).
- 145.- *** Patent britanic 743.559, 18.01.56 : C.A. 51, 2025 e (1957) ; E. Jaul, W.W. Lewis, Patent american 2.767.212, 16.10.56 ; C.A. 51, 4418 i (1957).
- 146.- R.B. Franke, R. Intarcity, Chem. Ind. (London) 166 (1969) ; A.J. Speciale, G.H. Alt, Patent american 3.288.784, 29.11.66 : C.A. 37767 u (1967) ; C. Dominger, J. Schofield, R.D. Regan, Patent german, 1.813.399, 20.12.67 : C.A. 72, 12091 e (1970).

- 147.- D.L.Goldhamer, A.Wilson, Tetrahedron Lett. 4077 (1968)
- 148.- J.L.Nilson, H.Sievertsson, R.Dahlbon, Acta Chem.Scand.
22, 683 (1968) ; 24, 939 (1970).
- 149.- J.K.Lawson, J.A.T. Croom, J.Org.Chem. 28, 232 (1963).
- 150.- A.Diedier, J.Lehureau, Patent frances 1.544.345,
15.09.67 : C.A. 71, 129008 u (1969) ; R.Gryglewski,
Dissertationes Pharm. 2, 205 (1957) : C.A. 52, 6248 e
(1958) ; R.Gomper, O.Christmann Chem.Ber. 92 1935
(1959).
- 151.- N.Maermann, Patent german 1.956.285, 13.05.71 : C.A.
75, 37339 s (1971).
- 152.- G.Kuhnhaus, H.Reinhardt, J.Teubel, J.prakt.chem. 3, 137
(1956) ; Patent german (RDG) 13.495, 15.07.57: C.A.
51, 7196 f (1959) ; A.Treibs, R.Darra, Liebigs Ann.
Chem. 589, 174 (1954).
- 153.- A.Cattaneo, G.Gelmi, H.Zerie, Farn.Ed.Scient. 16, 741
(1961) ; H.M.Taylor, Patent american 3.141.041,
6.06.62 : C.A. 61, 8240 b (1964).
- 154.- P.F.Blike, H.Zimes, J.Amer.Chem.Soc. 77, 4849 (1955);
L.K.Masfifi, I.L.Dobrosadova, Zhur.Obschei Khim. 37,
2554 (1967) ; A.Craiffe, J.Arbelett, C.R.Acad.Sci.
Ser.C. 272, 410 (1971).
- 155.- R.G.Hiskey, R.F.Smith, R.T.Carbett, J.Org.Chem. 26, 4756
(1961); Yoshiyuki Okada, Patent japonex 70'17189,
21.08.68 : C.A. 73, 77252 g (1970).
- 156.- *** Patent frances, M 5717, 24.09.65 : C.A. 71, 70477 a
(1969) ; G.C.Halsley, Patent german 1.931.025, 2.01.
C.A. 72, 78863 q (1970) : I.A.Baskakov, Biol.Aktiv.
Soedin., 96100 (1968): C.A. 71, 125771 a (1969) ;
F.L.Scott, E.T.Scott, J.Amer.Chem.Soc. 79, 6077 (1957);
H.Rupe, G.Metz, Chem.Ber. 36, 1099 (1903) ; *** pa-
tent german 162.630, 13.04.04 : C.1905, II.1060;
G.Pallazo, G.Piccini, Farn.Ed.Scient. 26, 580 (1971);
Shozo Yanagida, Bull.Chem.Soc.Japan, 44, 2182 (1971).
- 157.- L.Weinstein, J.B.Hudson, Antibiotics & Chemoterapy 7,
443 (1957): C.A. 52, 4834 i (1958) ; E.Hodgson, J.E.
Casida, Biochem.Pharmacol. 8, 179 (1961) : C.A. 56,
881 e (1962) ; B.E.Erlanger, e.a. J.Amer.Chem.Soc. 85
348, 1872 (1963) ; 86, 1217 (1964) ; Nature 204 (1974)

- 868 (1965) ; Biochemistry 2, 190 (1966) : C.A. 64
5376 c (1966) ; Anal.Biochem. 19, 542 (1967) : C.A.
67, 232 k (1967) ; Proc.Nat.Acad. Sci. U.S. 58, 703
(1967) : C.A. 68, 3624 c (1968) ; Science 162, 1487
(1968) : C.A. 70, 44384 c (1969) ; H.F.Ketsger, I.B.
Wilson, Biochemistry 3, 926 (1964) : C.A. 51, 3363 a
(1964).
- 158.- G.Olofson, Acta Chem.Scand. 21, 93 (1967) ; D.Beierl
A.Schmidt, Chem.Ber.106, 1637 (1973).
- 159.- K.H.Gold, F.B.Frankel, Patent american 3.410.905,
12.11.68 : C.A.70, 28.375 v (1969).
- 160.- I.Goerdler, D.Kohly, Liebigs Ann.Chem. 731, 120(1970);
E.Haber, C.N.R.Rao, Chem.Rev.65, 377 (1965) ; Tetsuji
Kametani, J.Heterocycl Chem. 7, 807 (1970) ; *** Pa-
tent britanic, 1.223.945, 3.03.71 : C.A.72, 49074 e
(1971) ; J.P.Chupp, J.Heterocycl Chem. 8, 557 (1971).
- 161.- *** Patent britanic 1.162.628 25.07.67 : C.A. 71,
112.950 g (1969) ; G.Wagner, L.Rothe, Pharmazie, 24
513 (1969) : C.A. 72, 55392 w (1970) ; J.Goerdler,
H.Luedke, Chem.Ber. 103, 3393 (1970).
- 162.- C.Dăescu, R.Bucalogiu, G.Ostrogovich, Bul.ştiinţific
şi tehnic I.P.T. Ser.Chimie, 17, 103 (1972) (Comu-
nicată în decembrie 1971 la "Prima sesiune a tinerilor
ingineri şi cercetători studenţi din Timişoara).
- 163.- J.von Braun, Chem.Ber. 36, 2273 (1903).
- 164.- C.Dăescu. Bul.ştiinţific şi tehnic I.P.T. Ser.Chimie
19, 243 (1974).
- 165.- J.von Braun, Chem.Ber. 35, 820 (1902)
- 166.- J.von Braun, W.Keiser, Chem.Ber. 56, 550 (1923).
- 167.- J.R.Cheshire, W.R.Trutna, Patent american 2.751.415,
15.06.56 : C.A.51, 1256 (1957) ; J.C.Counts, W.R.
Trutna. Patent american 2.777.878, 15.01.57 : C.A. 51
7377 h (1963) ; H.I.Cramer, Patent american 2.014.353,
11.12.51 : C.1936, I., 2227 ; A.Moeller, Patent german
859.458, 15.03.40 : C.1953, 4602 ; FIAT 1018, 52 (194)
R.Rothstein, R.Binovic, Rec.Trav.Pays Bas,73,561(1954)
- 168.- T.Ferington, A.V.Tobolsky, J.Amer.Chem.Soc. 80, 3215
(1958).
- 169.- M.Avram "Antidumători", Ed.Acad.R.S.R.Bucureşti,1974.
pg.365 ; A.Velniceru, Rev.Chim.11, 24 (1962).

- 170.- IKA, Patent britanic 660.160, 14.03.49 : C.1954,415.
- 171.- D.de Felipo, P.Deplano, E.F.Trogu, G.Verani, J.Org.Chim. 28, 560 (1973).
- 172.- A.Berg, Compt.rend.114, 1397 (1892) ; Gazz.Chim.Ital. 104, 1227 (1974).
- 173.- "Tehnologia tiuramului" - protocoal cu privire la contractul de cercetare stiintifică nr.13077/12.09.73 incheiat intre I.P.T. și C.I.A. Ig.Bureq.
- 174.- D.Beierl, A.Schmidt, Chem.Ber. 106, 1637 (1973)
- 175.- W.Bader, A.Schmidt, Spectrochim.Acta 29 A, 1419(1973)
- 176.- W.Bader, A.Schmidt, Spectrochim.Acta; 29 A,1429(1973).
- 177.- N.B.Colthup, L.H.Daly, S.E.Wiberley "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, New-York-London, 1964.
- 178.- M.Avram, D.Mateescu "Spectroscopie in infrarosu. Aplicatii in chimia organica", Ed.Tehnică București 1966.
- 179.- F.F.Bentley, L.D.Smithson, N.L.Rosek "Infrared Spectres and Characteristic Frequencies 700 - 300 cm^{-1} " Interscience Publishers J.Willey and Sons, New-York-London Sidney, 1968.
- 180.- C.Dăescu, B.Bocaloglu, G.Ostrogovich, Bul.stiintific și tehnic I.P.T. 18 121 (1973).
- 181.- C.N.R. Rao, R.Venkataraman, Spectrochim.Acta 18,541 (1962).
- 182.- I.Suzuki, Bull.Chem.Soc.Japan, 35, 1286, 1449, 1456(1962)
- 183.- K.A.Jensen, P.H.Nielsen, Acta Chem.Scand. 20, 597(1966)
- 184.- M.Davies, W.J.Jones, J.Chem.Soc.955 (1958).
- 185.- T.I.Lane, A.Yamaguchi, J.V.Quagliano, J.A.Ryan, S.Misushima; J.Amer.Chem.Soc. 81, 3824 (1959).
- 186.- I.I.Haritonov, V.D.Brega, A.V.Ablev, Zhur.Anorg.Khim. 15, 3163 (1970).
- 187.- J.E.Stewart, J.Chem.Phys. 26, 248 (1957).
- 188.- R.K.Ritchie, H.Spedding; D.Stalle, Spectrochim. Acta 27 A, 1597 (1971).
- 189.- K.A.Jensen, B.E.Dahl, P.H.Nielsen, A.Boosh, Acta Chem.Scand.25, 2029(1971).
- 190.- D.V.Sokolskii, L.M.Kuragvili, I.A.Zavorzhina, Invest. Acad-Nauk.Kazah SSR Ser.Khim. 6, 10 (1971).
- 191.- C.Collard-Charon, M.Renson. Bull.Soc.Chim.Belge 72 291,304 (1963).

- 192.- J.Chatt, L.A.Duncanson, L.K.Venanzi, Suomen Kemistilehti, 29, 75 (1956)
- 193.- H.O.Bessyyn, M.A.Harman, Spectrochim.Acta, 23 A, 2457 (1967).
- 194.- W.Kurtzelnigg, R.Kocke, Spectrochim.Acta 17, 530 (1961).
- 195.- C.R.Karvell, P.Radzitzky, J.J.Brader, J.Amer.Chem.Soc. 77, 5997 (1955).
- 196.- R.K.Gosavi, C.N.P.Rao, J.Inorg.Nuclear Chem. 29, 1937 (1967).
- 197.- L.B.Bellamy, P.E.Pogasch, J.Chem.Soc. 2218 (1960).
- 198.- H.Sheppard, Trans.Paraday Soc. 46, 429 (1950).
- 199.- D.W.Scott, J.P.Cullogh, J.Amer.Chem.Soc. 80, 3554 (1958)
- 200.- K.G.Allum, J.A.Creighton, I.H.S.Graen, Spectrochim.Acta 24 A, 927 (1968)
- 201.- F.Cornea, C.Fulea, Analele Univ.Bucuresti, 18, 85 (1969)
- 202.- G.B.Aitken, J.L.Duncan, A.P.McQuillan, J.Chem.Soc.A. 2695 (1971).
- 203.- R.W.Olliff, J.Chem.Soc. 2036 (1965).
- 204.- D.S.Bistrov, T.N.Simanskova, V.N.Filinonov, Optika i Spekr., 2, 460 (1960).
- 205.- K.Honda, K.Komura, T.Tanaka, J.Inorg.Nuclear Chem. 30, 3231 (1968).
- 206.- F.Bonati, S.Cerini, R.Ugo, J.Organometal Chem. 2, 395 (1967).
- 207.- A.K.Cibisov, I.A.Fentin, Zhur Obshchei Khim. 31, 1 (1961)
- 208.- F.Cornea, C.Fulea, Analele Univ.Bucuresti 18, 51 (1969)
- 209.- C.Dăescu, P.Bacaloglu, Bul.ştiinţific şi tehnic IFT sub tipar.
- 210.- H.J.Becher, A.Adrian, J.Mol.Struct. 7, 323 (1971)
- 211.- W.Kynaston, I.Idris-Jones, J.L.Hales, Austral.J.Chem. 19, 1637 (1966).
- 213.- R.A.Nyquist, Spectrochim.Acta, 28 A, 285 (1972).
- 214.- S.F.Charles, G.L.Jones, N.L.Owen, S.J.Cyvin, B.N.Cyvin, J.Mol.Struct., 16, 225 (1973).
- 215.- R.Bacaloglu, I.Bacaloglu, C.Csunderlik, G.Ostrogovich, J.prakt.Chem. 313, 331 (1971).
- 216.- R.Bacaloglu, C.Dăescu, G.Ostrogovich, I.Chem.Sec.B. 1011 (1972).

- 217.- G.Ostrogovich, C.Csunderlik, R.Bacalogiu, J.Chem.Soc.B. 18 (1971).
- 218.- G.Ostrogovich, C.Csunderlik, R.Bacalogiu, J.prakt.chem. 117, 62, 73, 81 (1975).
- 219.- I.Ugi, F.Beck, Chem.Ber. 94, 1839 (1961)
- 220.- J.E.Leffler, E.Grunwald "Rate and Equilibria of Organic Reactions" J.Wiley & Sons, Inc. New-York-London 1963, pg.71, 222.
- 221.- Ch.Reinhard, K.Simroth, Fortsch.Chem.Forsch. 11, 1 (1968)
- 222.- E.Grunwald, S.Winstein, J.Amer.Chem.Soc. 70, 846 (1948)
- 223.- E.Y.Kosover "An Introduction to Physical Organic Chemistry" J.Wiley & Sons, New-York-London-Sydney 1968, pg. 307.
- 224.- R.A.Fetersen, J.Org.Chem. 29, 3133 (1964)
- 225.- O.Exner, Ind.Chim.Belge, 33, 343 (1968); Nature 227, 366 (1970).
- 226.- J.L.Leffler, J.Org.Chem. 31, 533 (1966)
- 227.- J.F.Dummett in "Technique of Organic Chemistry" vol. VIII, p.I. "Investigation of Rates and Mechanisms of Reaction" Interscience Publishers Inc. New-York, 1961, pg.201.
- 228.- C.Csunderlik, R.Bacalogiu, P.Schulz, G.Ostrogovich Bul.stiintific si tehnic IPT serv.Chimie 19, 57 (1974)
- 229.- C.Csunderlik, R.Bacalogiu, G.Ostrogovich, Bul.stiintific si tehnic IPT, serv.Chimie 19, 27 (1974).
- 230.- A.Quesen, T.A.Houw, F.N.Paddon-Row, K.Preston, Canad.J. Chem. 48, 522 (1970).
- 231.- D.W.Mc Kinnon, A.Quesen, Canad.J.Chem. 50, 1401 (1972)
- 232.- N.B.Chapman, J.Schorter "Advances in Linear Free Energy Relationships" Plenum Press London New-York, 1972 pg.72
- 233.- H.S.Harved, B.B.Owen, J.Amer.Chem.Soc. 52, 5079 (1930)
- 234.- W.C.Somerville, J.Phys.Chem. 35, 2412 (1931)
- 235.- G.Cirault-Vexlarski, Bul.Soc.Chim.France, 589 (1956)
- 236.- W.F.Hall, K.R.Sprinkle, J.Amer.Chem.Soc. 54, 3469 (1932)
- 237.- R.G.Bates, V.E.Bower, J.Res.Natl.Bur.Std 57, 153 (1956)
- 238.- A.R.Ingram, W.F.Luder, J.Amer.Chem.Soc. 64, 3043 (1942)
- 239.- A.L.Bacarella, E.Grunwald, H.F.Marshall, E.L.Purlee, J.Org.Chem. 20, 747 (1955)
- 240.- R.Bacalogiu, C.Dăescu, J.prakt.Chem. sub tipar.