

NOTA SOBRE LA PREPARACION DE UN DICACION CUATERNARIO DE  
AZUFRE DIVALENTE\*

Arias D, Constenla MA

Química Orgánica, Escuela de Química

Universidad de Costa Rica

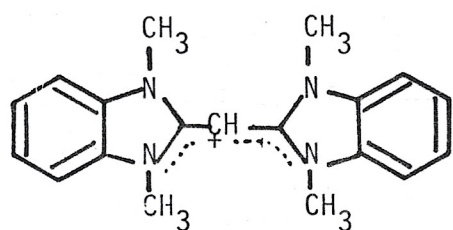
A synthesis has been developed for the previously unreported salts of S,S-di-(1-methylbenzimidazol-2-yl)-S,S-dimethylsulfonium dication 3 derived from the sulfide 2 and dimethyl-sulfate.

En esta nota queremos reportar la preparación por vez primera de un dicación sulfonio cristalino y estable, derivado del 2,2'-tio-bis-benzimidazol (2).

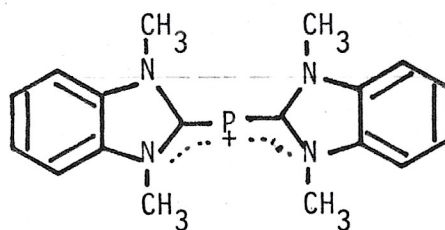
Únicamente en 1898 se encuentra una cita <sup>4)</sup> sobre posibles compuestos de este tipo y Durrant <sup>5)</sup> cita como único ejemplo el ioduro:  $S(CH_3)_2(I^-)$ .

La metilación del 2,2'-tio-bis-benzimidazol (2) con dimethylsulfato en exceso y posterior precipitación con perclorato de sodio, produce la sal diperclórica del S,S-di-(1-metil-benzimidazol-2-il)-S,S-dimetilsulfonio (3), según evidencia espectroscópica no se produce el catión de tipo (c) como ocurre en el caso de las monometincianinas (a) y las fosfametincianinas (b).

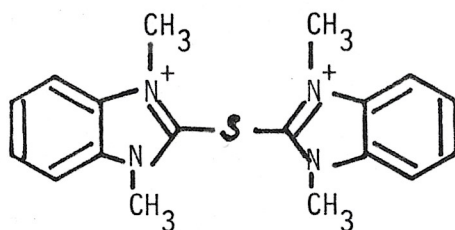
Nomenclatura: La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, IUPAC, no ha previsto la nomenclatura de este tipo de dicaciones (Nomenclature of Organic Chemistry, Definitive Rules, London Butterworths, 1969, pág. 141)



(a)

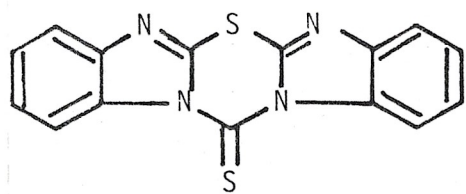
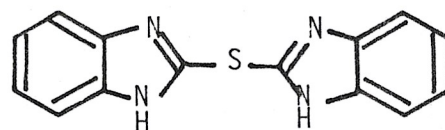
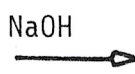
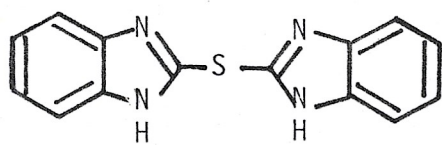
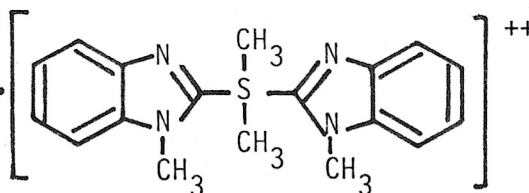
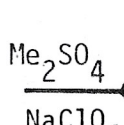
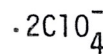


(b)



(c)

Contrario a lo esperado, el análisis estructural de lasal perclórica sintetizada concuerda con la estructura sulfo-dicatiónica 3.

1223

Mientras que las monometincianinas y las fosfametincianinas (a) y (b) muestran en el espectro <sup>1b</sup> <sup>1</sup>H-NMR una única señal para los 12 protones metílicos en d<sub>6</sub>-dimetilsulfóxido como solvente, que se sitúa a 3,54 ppm ( $\delta$ ) en las monometincianinas del benzimidazol y a 4,03 ppm en las fosfametincianinas, el dicatión de la sal 3 presenta en el espectro tomado en d<sub>6</sub>-dimetilsulfóxido dos singuletes para 6 protones metílicos cada uno, que se sitúan a  $\delta = 4,00$  ppm y a  $\delta = 5,50$  ppm. Estas señales son por lo tanto correspondientes a dos pares de grupos metilos diferentes.

Los protones metílicos que dan la señal a 4,00 ppm se atribuyen a los metilos situados en los nitrógenos benzimidazolílicos en analogía a las cianinas citadas<sup>1b)</sup>, mientras que los metilos unidos al azufre presentan la señal a 5,50 ppm. \*

También el desplazamiento químico a 4,00 ppm de los protones de los grupos metilos en los nitrógenos benzimidazolílicos está acorde con los resultados obtenidos anteriormente en el dicatión del bis-(1,3-dimetil-benzimidazol-2-il)-carbometincianina donde la señal se corre a 4,02 ppm<sup>1c)</sup>.

El desplazamiento hacia campos magnéticos tan bajos de la señal de los grupos metílicos<sup>3)</sup> unidos al átomo de azufre confirma la carga positiva tan alta que existe en el dicatión de la sal 3.

El espectro  $^1\text{H-NMR}$  de la sal del dicatión 3 muestra una banda ancha entre 1200 y 1050  $\text{cm}^{-1}$  y un pico a 940  $\text{cm}^{-1}$  debidos al anión perclorato.

La presencia del anión se determinó también mediante una prueba química. Una disolución de la sal 3 se hizo reaccionar con el cloruro de tetrabutilamonio, precipitando el perclorato de tetrabutilamonio.

Mientras que el monometilsulfato del dicatión es soluble en agua, la sal diperclórica es insoluble, pero soluble en DMSO, metanol y parcialmente soluble en acetona.

En la estabilización del dicatión participan los sustituyentes heteroaromáticos benzimidazolílicos por el efecto de retrodonación del sistema de electrones  $\pi$  sobre el átomo central de azufre; esta participación se desprende del desplazamiento químico en el espectro  $^1\text{H-NMR}$  de la señal de los grupos metilos de los sustituyentes benzimidazol-2-ilos.

### Sección Experimental

El tioéter 2 se obtuvo a partir del heterociclo pentacíclico 1, siguiendo la ruta de Haugwitz y Narayanan<sup>2)</sup>, pero sin proceder a precipitarlo:

0,1 g (0,3 mmoles) del compuesto 1 se hidrolizan en hidróxido de sodio acuoso. Se calentó en baño maría y en caliente se añadieron 0,5 ml de dimetilsulfato. Se mantuvo en calentamiento hasta reducir el volumen aproximadamente a 1 ml. Una vez frío, se agregaron 5 ml de solución saturada de perclorato de sodio. El precipitado blanco se recogió y se recristalizó de acetona. El compuesto 3 cristaliza en forma de agujas incoloras. Funde con descomposición entre 261-263°C. Rendimiento sobre dos pasos: 0,04 g (20%).

IR (KBr, 3%): 3000, 2500, 1600, 1500, 1460, 1360, 1200-1050, 1000, 940, 820, 765 y 750  $\text{cm}^{-1}$



$^1\text{H-NMR}$  ( $d_6$ -DMSO):  $\delta$  = 7,10-7,90 ppm, m, 8H; 5,50 ppm, s, 6H; 4,00 ppm, s, 6H. \*

Análisis Elemental: Calculado para  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{SN}_4 \times 2 \text{ClO}_4$  : C = 41,31%; H = 3,85%  
Encontrado : C = 41,10%; H = 3,98%

### Agradecimiento

M. Constenla agradece a la Vicerrectoría de Investigación de la Universidad de Costa Rica por el apoyo económico del Proyecto en Síntesis de Heterociclos. Agradecemos a la Escuela de Química por el apoyo adicional.

### Referencias

- 1) Adolf Klapproth, Diss., Philipps Universitaet Marburg, Alemania, 1972
  - a) pág. 5 y 106.
  - b) pág. 12 y 116.
  - c) pág. 37 y siguientes.
- 2) R.D. Haugwitz, V.L. Narayanan, J. Org. Chem., **37**, 2777 (1972).
- 3) W. Mormann, Diss., Philipps-Universitaet Marburg, Alemania, 1971.
- 4) Chemisches Zentralblatt, 524 (1898). Citado por N.V. Sidwick, "The Chemical Elements and their Compounds", Vol. II, Oxford, 1951, pág. 892.
5. P.J. Durrant y R. Durrant, "Advanced Inorganic Chemistry", segunda edición, 1970, John Wiley & Sons, Inc., New York, pág. 845.