

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Organicznej
Kierownik: prof. dr Marian Janczewski

Marian JANCZEWSKI, Salomea SADOWSKA

Studia nad wpływem budowy cząsteczkowej na własności optyczne układów sulfotlenkowych. LI. Kwasy 2-naftylosulfinylooctowe i niektóre ich pochodne

Влияние молекулярной структуры на оптические свойства сульфокислых систем.

LI. 2-Нафтилосоульфинулуксусные кислоты и некоторые их производные

Étude de l'influence de la structure moléculaire sur les propriétés optiques des composés sulfinyl. LI. Acides 2-naphtylsulfinylacétiques et quelques-uns de leurs dérivés

Problem wpływu izomerii położenia atomu halogenu w rdzeniu aromatycznym na własności optyczne kwasów arylosulfoksyalkanokarboksyloowych studiowany był dotychczas w naszym laboratorium jedynie na przykładzie orto [1], para [2], ana [3] i kata [4] bromokarboksymetylosulfinyloaftalenów. W podsumowaniu przeprowadzonych doświadczeń mogliśmy stwierdzić, że: a) lewoskrętne kwasy 1-naftylosulfoksyooctowe oraz 2,1; 1,4; 1,5 i 7,1-bromonaftylosulfinylooctowe mają tę samą konfigurację przestrzenną, b) wykazują one w widzialnej części widma normalną dyspersję rotacyjną oraz c) kwasy para i kata mają z reguły wyższe, a kwasy orto i ana niższe wartości numeryczne rotacji cząsteczkowych aniżeli układ niepodstawiony. Zachowanie się optyczne poszczególnych halogenokwasów próbowano uzasadnić zmianami gęstości ładunku w pobliżu centrum asymetrii, wywoływanymi oddziaływaniem na swobodne elektrony π rdzenia aromatycznego dwu przeciwstawnych efektów mezomerycznego (+M) i indukcyjnego (-I), wzbudzanych przez atom halogenu związany bezpośrednio z pierścieniem aromatycznym. Wydaje się, że w układzie para oraz kata efekt mezomeryczny dominuje nad efektem indukcyjnym, powodując prawdopodobnie zagęszczenie ładunku w pobliżu chiralnej grupy sulfotlenkowej, co byłoby przyczyną wzrostu rotacji optycznej. Przemieszczenie atomu bromu z położenia 4 do pozycji 5 nie osłabia w

znacznym stopniu oddziaływania na wolne naboje efektu indukcyjnego, może natomiast stępiać działanie efektu mezomerycznego na skutek wydłużenia się łańcucha wiązań skoniugowanych pomiędzy podstawnikami, co w konsekwencji prowadziłoby do obserwowanej dla kwasu ana obniżki wartości numerycznych rotacji cząsteczkowych. W przypadku kwasu orto efekt indukcyjny działa zgodnie z jego charakterem z maksymalną siłą, stępiając prawdopodobnie niemal zupełnie wpływ efektu mezomerycznego, w wyniku czego sulfotlenkowe centrum asymetrii traci w znacznym stopniu moc skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego. Można by jeszcze przypuszczać, że w przypadku kwasu 2,1-bromonaftylosulfoksyooctowego oddziaływanie efektu mezomerycznego jest szczególnie osłabione na skutek ewentualnej dewiacji poza płaszczyznę rdzenia naftalenowego wiązania łączącego atom bromu z atomem węgla (C₂) pierścienia, spowodowanej dość znacznymi rozmiarami sąsiadujących ze sobą podstawników, tj. atomu bromu i grupy sulfotlenkowej.

Zaobserwowane prawidłowości optyczne i stereochemiczne wśród kwasów bromo-1-naftylosulfoksyooctowych zachęciły nas do prześledzenia problemu zależności rotacji cząsteczkowych bromosulfinylopołączeń od ich struktury wewnątrzdrobinowej również w grupie układów o budowie analogicznej, w których heteroatomowy ośrodek chiralności związany jest z rdzeniem naftalenowym w położeniu β , tj. w grupie izomerycznych kwasów bromo-2-naftylosulfinylooctowych. Badania te zmuszeni byliśmy rozpocząć od wyznaczenia dyspersji rotacyjnej w widzialnej części widma oraz określenia choćby względnych konfiguracji przestrzennych optycznie czynnych kwasów 2-naftylosulfinylooctowych i ich pochodnych o charakterze estrowym oraz amidowym, które to związki podczas obecnie prowadzonych studiów pełniłyby funkcję układów odniesienia.

Substratem w podjętych badaniach był kwas 2-naftylotioglikolowy, który zsyntezowaliśmy na drodze sprzęgania w środowisku alkalicznym 2-tionaftolu z kwasem chlorooctowym w warunkach podanych przez Friedlandera i Woroshzowa [5].

Niezbędny do dalszych badań sulfinylozwiązek otrzymaliśmy metodą opisaną w literaturze naukowej [6] na drodze utleniania 30% H₂O₂ w temp. pokojowej zawiesiny kwasu tioglikolowego w lod. kwasie octowym. Produkt syntezy scharakteryzowano za pomocą pochodnej amidowej oraz estru p-nitrobenzylowego i p-bromofenacylowego.

Racemiczny kwas 2-naftylosulfinylooctowy rozszczepiony został na antypody optyczne po raz pierwszy przez Gajowczyka i Suszkę [6]. Wymienieni badacze do separowania antymeru lewoskrętnego zastosowali obojętną sól cynchoninową, przy czym krystalizacja frakcyjna prowadzona była w benzenie. Aby otrzymać antymer rotujący w prawo zagęszczano ługi pokryształizacyjne i wydzielone diastereomeryczne sole cynchoni-

nowe separowano metodą sedymentacji, wykorzystując różnice w ciężarze właściwym poszczególnych układów. Doprowadzenie soli cynchoninowej enancjomeru prawoskrętnego do stanu optycznej jednorodności wymagało jeszcze uciążliwego oczyszczania na drodze krystalizacji z benzenu, co połączone było z dużymi stratami materiału. W publikacji brak jest bliższych danych eksperymentalnych dotyczących warunków prowadzenia krystalizacji frakcyjnej oraz rozdziału sedymentacyjnego.

W naszej pracowni racemiczny kwas 2-naftylosulfinylooctowy rozszczepiliśmy na antypody optyczne na zasadzie różnych rozpuszczalności diastereomerycznych obojętnych soli z chininą i chinidyną. Inne sole alkaloidowe, jakkolwiek były również łatwo dostępne, to jednak okazały się znacznie mniej przydatne do separowania poszczególnych indywiduów optycznych. Chinina tworząc w benzenie sól trudniej rozpuszczalną z antypodem prawoskrętnym separowała antymery bardzo energicznie. Już po dwukrotnie powtórzonym zabiegu krystalizacyjnym otrzymaliśmy optycznie czystą sól (t. t. 138—140°, $(\alpha)_D^{20} = -55,97^\circ$) prawoskrętnego kwasu 2-naftylosulfinylooctowego. Enancjomer lewoskrętny otrzymano stosunkowo najszybciej prowadząc krystalizację frakcyjną obojętnej soli chinidynowej również w benzenie. Sól lewoskrętnego antymeru przedstawiała dobrze wykształcone blaszki (t. t. 136—138°), skręcające płaszczyznę światła spolaryzowanego dość silnie w prawo ($(\alpha)_D^{20} = +78,37^\circ$). Rozszczepienie racemicznego kwasu 2-naftylosulfinylooctowego na odmiany optycznie czynne przy zastosowaniu zasad alkaloidowych o przeciwnych konfiguracjach przestrzennych wskazuje, że reguła Winthera [7], określająca związek pomiędzy budową przestrzenną a rozpuszczalnością, znajduje tutaj w pełni zastosowanie.

Uwolnione w zwykły sposób od zasad alkaloidowych antymeryczne kwasy 2-naftylosulfoksyoctowe wykazywały po oczyszczeniu przez krystalizację z etanolu stałe fizyczne zgodne z podanymi w literaturze [6]. Na podkreślenie zasługuje okoliczność, że temp. topn. kwasów enancjomerycznych są znacznie wyższe ($\Delta t = 14^\circ$) aniżeli układu racemicznego. Również w sposób nie budzący zastrzeżeń widmo oscylacyjne racematu odróżnia się od identycznych między sobą widm podczerwonych poszczególnych enancjomerów. Na szczególne podkreślenie zasługują różnice występujące w paśmie drgań rozciągających grupy karbonylowej. W przypadku racematu pojawia się jedno szerokie pasmo 1710 cm^{-1} , w widmie natomiast połączeń enancjomerycznych obserwuje się dublet o maksimum 1725 cm^{-1} i 1710 cm^{-1} . Podobne rozszczepienie pasma drgań rozciągających grupy karbonylowej w układach stereoizomerycznych dostrzegli Fredga i Sikström [9] oraz Janczewski i współprac. [10]. Obserwacje te nasuwają przypuszczenie, że układ optycznie bierny nie

jest, jak sądzono poprzednio [6], mieszaniną racemiczną, lecz prawdziwym racematem.

W celu uzyskania materiału porównawczego do badań polarymetrycznych przygotowaliśmy następujące pochodne lewoskrętnego kwasu 2-naftylosulfinylooctowego: amid oraz estry p-nitrobenzylowy i p-bromofenacylowy. Syntezy tych połączeń opracowane zostały najpierw na materiale optycznie biernym. Warunki, w jakich prowadzono reakcje, pozwalają przypuszczać, że w toku poszczególnych przemian nie zachodziły procesy racemizacyjne na asymetrycznym atomie siarki. Skręcalności cząsteczkowe lewoskrętnego kwasu 2-naftylosulfinylooctowego oraz jego pochodnych oznaczyliśmy używając poprzednio opisanego zestawu aparaturowego [8] w metanolu (M), etanolu (E), acetonie (A), dioksanie (D) i chloroformie (Ch) dla $\lambda = 6234, 5893, 5791, 5461, 4358 \text{ \AA}$. Uzyskane wyniki zestawiono w tab. 1.

Porównanie wyznaczonych wartości liczbowych wskazuje, że na wielkość skręcalności cząsteczkowych poszczególnych połączeń zdecydowany wpływ wywiera charakter rozpuszczalnika. Szeregi rozpuszczalnikowe zestawione zgodnie z zasadą zmniejszających się rotacji cząsteczkowych wykazują następujące sekwencje: dla wolnego kwasu — $D > A > M > E$; dla amidu kwasowego: — $M > A > E > D$; dla estru p-nitrobenzylowego: — $D > A > \text{Ch} > E > M$ oraz dla estru p-bromofenacylowego — $\text{Ch} > D > A$. Obniżki wartości numerycznych rotacji cząsteczkowych przy zmianie rozpuszczalników w kolejności podanej w poszczególnych szeregach są umiarkowane, z wyjątkiem znacznego spadku, jaki obserwuje się w przypadku amidu kwasowego w dioksanie oraz estru p-nitrobenzylowego w metanolu. Dość znaczne przesunięcia rotacji cząsteczkowych w stosunku do wolnego kwasu występują w przypadku estru p-nitrobenzylowego, bez porównania mniejsze natomiast przy przejściu do amidu kwasowego oraz estru p-bromofenacylowego. Zależność rotacji cząsteczkowych od długości fal świetlnych w widzialnej części widma można w przybliżeniu opisać jednotermowym równaniem Drudego, co wskazywałoby, że dyspersja rotacyjna badanych połączeń ma charakter dyspersji normalnej.

Rozwiązanie w sposób jednoznaczny problemu budowy przestrzennej zsyntezowanych przez nas obecnie optycznie czynnych połączeń było niezmiernie kłopotliwe. Podejmowanie prób określenia względnych (w odniesieniu do kwasów 1-naftylosulfoksyoctowych [8]) konfiguracji przestrzennych antypodów kwasu 2-naftylosulfoksyoctowych na podstawie wyników (prowadzonej dotychczas w naszym laboratorium z dobrymi rezultatami) syntezy asymetrycznej połączone jest, jak się wydaje, ze zbyt dużym ryzykiem z uwagi na zasadniczą odrębność stereochemiczną połączeń α i β w cząsteczce naftalenu. Biorąc pod uwagę tę okoliczność, oparliśmy zrazu badania budowy przestrzennej optycznie czynnych kwasów 2-naftylosul-

Tab. 1. Dyspersja rotacyjna lewoskrętnego kwasu 2-naftylosulfinylooctowego i niektórych jego pochodnych

Związek	Rozpuszczalnik	Stężenie g/100 cm ³	Skręcalność cząsteczkowa (M) λ				
			$\lambda_1 = 6234$	$\lambda_2 = 5893$	$\lambda_3 = 5791$	$\lambda_4 = 5461$	$\lambda_5 = 4358$
Lewoskrętny kwas 2-naftylosulfinylooctowy	Metanol	0,5	351,40	412,31	426,37	494,31	1063,58
	Etanol	0,67	346,16	398,61	414,33	486,02	1052,46
	Aceton	0,67	358,39	416,09	437,08	513,99	1103,15
	Dioksan	0,67	370,64	419,58	442,30	524,48	1129,39
Ester p-nitrobenzylowy lewoskrętnego kwasu 2-naftylosulfinylooctowego	Metanol	0,67	377,65	338,31	460,36	545,79	1171,52
	Etanol	0,67	399,71	460,36	482,41	567,85	1226,67
	Aceton	0,67	468,59	543,02	565,08	631,23	1460,97
	Chloroform	0,67	413,48	465,86	504,46	587,13	1248,73
	Dioksan	0,67	482,41	556,84	570,62	653,28	1472,02
Ester p-bromofenylowy lewoskrętnego kwasu 2-naftylosulfinylooctowego	Aceton	0,67	321,88	363,71	386,23	457,05	1013,86
	Chloroform	0,5	353,67	396,80	418,36	474,43	1091,19
	Dioksan	0,67	350,82	389,46	402,32	473,14	1078,25
Amid lewoskrętnego kwasu 2-naftylosulfinylooctowego	Metanol	0,165	417,08	459,49	494,83	579,63	1166,40
	Etanol	0,165	395,88	445,35	466,56	537,24	1109,85
	Aceton	0,165	402,94	452,42	473,63	544,31	1131,06
	Dioksan	0,67	318,59	341,19	372,55	438,71	975,06

Tab. 2. Zestawienie rotacji cząsteczkowych (M_D^{20}) lewoskrętnych kwasów 2-naftylosulfinylooctowego, 2-bromo-1-naftylosulfinylooctowego oraz 2-metoksy-1-naftylosulfinylooctowego

Związek	Dioksan		Aceton		Etanol		Chloroform	
	Ester p-nitro-benzylowy	Ester p-bromofenacylowy	Ester p-nitro-benzylowy	Ester p-bromofenacylowy	Ester p-nitro-benzylowy	Ester p-bromofenacylowy	Ester p-nitro-benzylowy	Ester p-bromofenacylowy
Kwas 2-naftylosulfinylooctowy	556,8	419,6	543,0	416,1	460,4	398,6	465,9	393,8
Kwas 2-bromo-1-naftylosulfinylooctowy	529,8	465,0	—	—	—	379,5	529,8	432,9
Kwas 2-metoksy-1-naftylosulfinylooctowy	554,2	498,9	404,4	330,4	289,6	237,9	599,1	264,3

foksyoctowych na prawie przesunięć Freudenberg'a oraz na obserwacjach zmian rotacji cząsteczkowych, występujących pod wpływem odpowiednio dobranych serii rozpuszczalników układów odniesienia oraz związków o określanych konfiguracjach. W pierwszym przypadku modelem konfiguracyjnym były lewoskrętne kwasy 2-bromo-1-naftylosulfoksyoctowy [1] oraz 2-metoksy-1-naftylosulfinylooctowy [11] i ich estry p-nitrobenzylowe oraz p-bromofenacylowe, w drugim natomiast obrany poprzednio jako wzorzec konfiguracyjny lewoskrętny kwas 1-naftylosulfoksyoctowy [8] oraz lewoskrętny kwas 2-metoksy-1-naftylosulfinylooctowy [11] jak również ich estry p-nitrobenzylowe i p-bromofenacylowe.

Tab. 3. Wpływ rozpuszczalnika na rotację lewoskrętnych kwasów 1-naftylosulfinylooctowego, 2-naftylosulfinylooctowego oraz 2-metoksy-1-naftylosulfinylooctowego

Rozpuszczalnik	$(M)_D^{20}$		
	Kwas 1	Kwas 2	Kwas 2, 1
Dioksan	1111,9	419,6	498,9
Aceton	1092,6	416,1	330,4
Metanol	1071,8	412,3	294,0
Etanol	1056,1	398,6	237,9

Tab. 4. Wpływ rozpuszczalnika na rotację estrów p-nitrobenzylowych lewoskrętnych kwasów 1-naftylosulfinylooctowego, 2-naftylosulfinylooctowego oraz 2-metoksy-1-naftylosulfinylooctowego

Rozpuszczalnik	$(M)_D^{20}$		
	Kwas 1	Kwas 2	Kwas 2, 1
Dioksan	1354,4	556,8	554,2
Aceton	1314,9	543,0	404,4
Etanol	1242,5	460,4	—
Metanol	1214,5	338,3	364,5

Z porównania danych numerycznych zestawionych w tab. 2—5 wynika, że lewoskrętne kwasy 2-naftylosulfoksyoctowy oraz 2-metoksy- i 2-bromo-1-naftylosulfoksyoctowe mają tę samą budowę przestrzenną, co jest równoznaczne z przypisaniem, zgodnie z poprzednio wprowadzoną

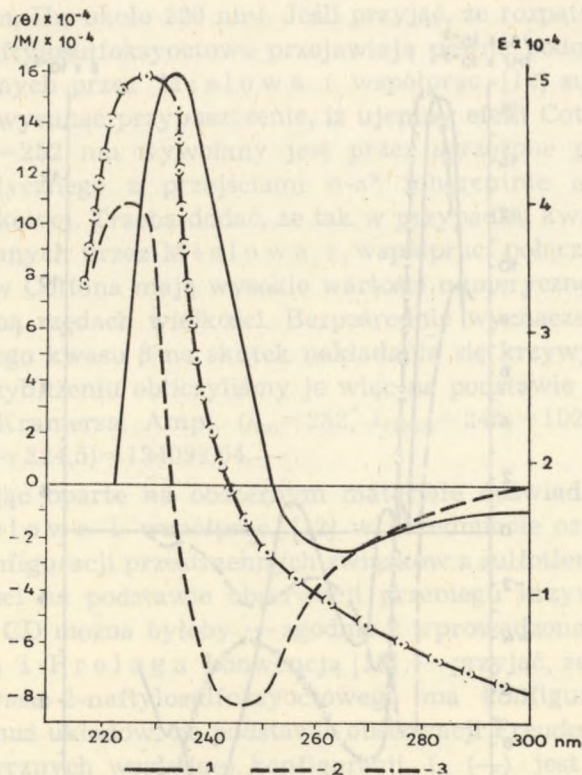
Tab. 5. Wpływ rozpuszczalnika na rotację estrów p-bromofenacylowych lewoskrętnych kwasów 1-naftylosulfinylooctowego, 2-naftylosulfinylooctowego oraz 2-metoksy-1-naftylosulfinylooctowego

Rozpuszczalnik	(M) _D ²⁰		
	Kwas 1	Kwas 2	Kwas 2,1
Chloroform	1306,9	396,8	265,3
Dioksan	1290,9	389,5	224,9
Aceton	1213,3	363,1	184,5
Metanol	1155,5	—	115,2
Etanol	954,1	—	103,8

umową [8] lewoskrętnemu kwasowi 2-naftylosulfoksyoctowemu względnej konfiguracji L (—).

Wnioski nasze mogą jednak budzić uzasadnione zastrzeżenia z następujących powodów: 1) w badaniach przesunięć rotacyjnych ograniczyliśmy się wyłącznie do czterech rozpuszczalników (D, A, E, Ch), 2) przy porównywaniu zmian rotacji cząsteczkowych wywoływanych przekształcaniem układów podstawowych nie można było uwzględnić amidów kwasowych, których rotacja w sposób zasadniczy uzależniona jest od charakteru rozpuszczalnika, 3) wpływ charakteru rozpuszczalników na rotację kwasu β (tab. 3) okazał się stosunkowo nieznaczny, co mogłoby prowadzić do mylnych wniosków. Uważając, iż uzyskane informacje mogą mieć w obecnym przypadku raczej charakter orientacyjny oraz, że z tego względu należy poddać je kontroli, przy zastosowaniu innej metody korelacyjnej określiliśmy widma elektronowe, dyspersję rotacyjną i dichroizm kołowy lewoskrętnego kwasu 2-naftylosulfoksyoctowego w nadfioletowej części widma.

Wykonane pomiary wskazują, że lewoskrętny kwas β -naftylosulfoksyoctowy przejawia podwójny efekt Cottona, przy czym efekt położony w bardziej długofalowej części widma ($\lambda_{zo} = 252$ nm) ma charakter ujemny, a występujący w zakresie fal krótszych ($\lambda_{zo} = 222$ nm) dodatni. Analogicznie na krzywej dichroizmu kołowego widoczne są dwa ekstrema — ujemne o $\lambda_{emin} = 245$ nm oraz dodatnie przy $\lambda_{emax} = 224,5$ nm. Obrys widma elektronowego zawiera natomiast w badanym rejonie (210—300 nm) tylko jedno optycznie czynne, mocne ($lg\epsilon_{max} = 4,7$) pasmo ($\lambda_{emax} = 227$ nm), odpowiadające krótkofalowemu efektowi Cottona. Drugiego optycznie czynnego pasma absorpcyjnego brak. Należy przypuszczać, że najprawdopodobniej zostało ono przesłonięte przez silną absorpcję związaną z przejściami elek-



Ryc. 1. Lewoskrętny kwas 2-naftylosulfinylooctowy; 1 — dyspersja skręcalności optycznej (ORD), 2 — dichroizm kołowy (CD), 3 — widmo w nadfiolecie (UV)

ORD: pk $(M)^{20}_{233 \text{ nm}} = +162013,23^\circ$ ($c=0,00083 \text{ g}/100 \text{ ml}$, $d=0,1 \text{ dcm}$, $\alpha = +0,0574^\circ$);

pZ_0 $(M)^{20}_{252 \text{ nm}} = 0,00^\circ$ ($c=0,00417$, $d=0,1$, $\alpha = 0,0000^\circ$), $(M)^{20}_{222 \text{ nm}} = 0,00^\circ$ ($c=0,00083$,

$\bar{d}=0,1$, $\alpha = 0,0000^\circ$);

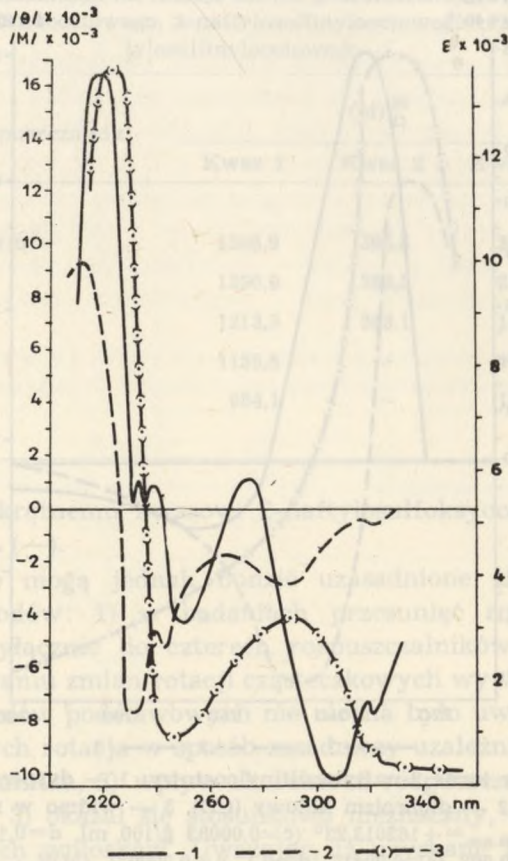
krt. $(M)^{20}_{268 \text{ nm}} = -25561,83^\circ$ ($c=0,00417$, $d=0,1$, $\alpha = -0,0455^\circ$) w metanolu;

CD: $(\Theta_{\min})_{245 \text{ nm}} = 8389,83^\circ$ ($c=0,000354 \text{ mol}/l$, $d=1 \text{ cm}$, $\Delta A=0,00090$), $(\Theta_{\max})_{224,5 \text{ nm}} = 11000,00$ ($c=0,000354$, $d=1 \text{ cm}$, $\Delta A=0,00118$) w metanolu;

UV: $\lambda_{\max(SO)} = 227 \text{ nm}$, $\epsilon_{\lambda_{\max}} = 5000,00$ ($c=0,000354 \text{ mol}/l$, $d=1 \text{ cm}$, $A=1,77$) w metanolu.

tronowymi w rejonie krótkofalowym. Jednoznaczna interpretacja krzywych ORD, CD i UV pod kątem wykorzystania ich do określania budowy przestrzennej sulfinyłowego centrum chiralności jest w badanym przypadku trudna.

W r. 1965 Mislow i współprac. [12] przeprowadzili obszernie badania w zakresie własności optycznych grupy chiralnych aryloalkilosulfotlenków o znanej budowie przestrzennej. Układy te, podobnie jak studiowane przez nas obecnie optycznie czynne kwasy 2-naftylosulfinylooctowe, wykazywały także po dwa o przeciwnych znakach efekty Cottona położone na zgodnych z obserwowanymi przez nas rejonach widma,



Ryc. 2. Lewoskrętny kwas 1-naftylosulfinylooctowy; oznaczenia patrz ryc. 1

ORD: $\text{pk } (M)_{319 \text{ nm}}^{20} = -7223,32^\circ$ ($c=0,006 \text{ g/100 ml}$, $d=0,1 \text{ dcm}$, $\alpha = -0,0185^\circ$), $(M)_{275 \text{ nm}}^{20} = +1171,35^\circ$ ($c=0,006$, $d=0,1$, $\alpha = +0,0030^\circ$), $(M)_{288 \text{ nm}}^{20} = +780,90^\circ$ ($c=0,006$, $d=0,1$, $\alpha = +0,0020^\circ$), $(M)_{283 \text{ nm}}^{20} = +976,13^\circ$ ($c=0,006$, $d=0,1$, $\alpha = +0,0025^\circ$), $(M)_{220 \text{ nm}}^{20} = +16594,13^\circ$ ($c=0,006$, $d=0,1$, $\alpha = +0,0425^\circ$);

pz_0 $(M)_{280 \text{ nm}}^{20} = 0,00^\circ$ ($c=0,06$, $d=0,1$, $\alpha = 0,0000^\circ$), $(M)_{267 \text{ nm}}^{20} = 0,00^\circ$ ($c=0,006$, $d=0,1$, $\alpha = 0,0000^\circ$), $(M)_{242 \text{ nm}}^{20} = 0,00^\circ$ ($c=0,006$, $d=0,1$, $\alpha = 0,0000^\circ$), $(M)_{234 \text{ nm}}^{20} = 0,00^\circ$ ($c=0,006$, $d=0,1$, $\alpha = 0,0000^\circ$);

krł. $(M)_{322 \text{ nm}}^{20} = -7805,88^\circ$ ($c=0,006$, $d=0,1$, $\alpha = -0,020^\circ$), $(M)_{307 \text{ nm}}^{20} = -10346,92^\circ$ ($c=0,006$, $d=0,1$, $\alpha = -0,0265^\circ$), $(M)_{250 \text{ nm}}^{20} = -4880,63^\circ$ ($c=0,006$, $d=0,1$, $\alpha = -0,0125^\circ$), $(M)_{231 \text{ nm}}^{20} = -195,15^\circ$ ($c=0,006$, $d=0,1$, $\alpha = -0,0005^\circ$) w metanolu;

CD: $(\Theta_{\text{min}})_{320 \text{ nm}} = 588,73$ ($c=0,00213 \text{ mol/l}$, $d=1 \text{ cm}$, $\Delta A=0,00038$), $(\Theta_{\text{min}})_{289 \text{ nm}} = 2881,69$ ($c=0,00213$, $d=1 \text{ cm}$, $\Delta A=0,00186$), $(\Theta_{\text{min}})_{242 \text{ nm}} = 5230,19$ ($c=0,00053$, $d=1 \text{ cm}$, $\Delta A=0,00084$), $(\Theta_{\text{min}})_{231 \text{ nm}} = 7845,28$ ($c=0,00053$, $d=1 \text{ cm}$, $\Delta A=0,00126$), $(\Theta_{\text{max}})_{241 \text{ nm}} = 9339,62$ ($c=0,00053$, $d=1 \text{ cm}$, $\Delta A=0,00150$) w metanolu;

UV: $\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$, $\epsilon_{\lambda_{\text{max}}} = 70,281$ ($c=0,00106 \text{ mol/l}$, $d=1 \text{ cm}$, $A=0,075$), $\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ nm}$, $\epsilon_{\lambda_{\text{max}}} = 330,188$ ($c=0,00106$, $d=1 \text{ cm}$, $A=0,35$), $\lambda_{\text{max}} = 223 \text{ nm}$, $\epsilon_{\lambda_{\text{max}}} = 1367,92$ ($c=0,00106$, $d=1 \text{ cm}$, $A=1,45$).

(I_r: 235—255 nm, I_lr: około 220 nm). Jeśli przyjąć, że rozpatrywane obecnie kwasy 2-naftylosulfoksyoctowe przejawiają pewne podobieństwo optyczne do badanych przez Misłowa i współprac. [12] sulfinylozwiązków, to można wysunąć przypuszczenie, iż ujemny efekt Cottona scentrowany przy $\lambda_{zo}=252$ nm wywołany jest przez sprzężone przejścia $\pi-\pi^*$ rdzenia aromatycznego z przejściami $n-\pi^*$ inherentnie asymetrycznej grupy sulfotlenkowej. Trzeba dodać, że tak w przypadku kwasu β , jak i w grupie studiowanych przez Misłowa i współprac. połączeń amplitudy obydwu efektów Cottona mają wysokie wartości numeryczne o korespondujących ze sobą rządach wielkości. Bezpośrednie wyznaczenie amplitud dla lewoskrętnego kwasu β na skutek nakładania się krzywych było niemożliwe. W przybliżeniu obliczyliśmy je więc na podstawie znanej zależności Kroniga-Kramersa. Ampl. ($\lambda_{zo}=252$, $\lambda_{e\min}=245$) = 102275,04; ampl. ($\lambda_{zo}=222$, $\lambda_{e\max}=224,5$) = 134092,64.

Uwzględniając oparte na obszernym materiale doświadczalnym spostrzeżenia Misłowa i współprac. [12] w przedmiocie oznaczania bezwzględnych konfiguracji przestrzennych związków z sulfotlenkowymi centrami chiralności na podstawie obserwacji przebiegu krzywych Cottona oraz krzywych CD można byłoby — zgodnie z wprowadzoną przez Chana, Ingolda i Preloga konwencją [13] — przyjąć, że lewoskrętny enancjomer kwasu 2-naftylosulfoksyoctowego ma konfigurację S (—). Przypisanie temuż układowi na podstawie obserwacji Freudenbergowskich przesunięć optycznych względnej konfiguracji L (—) jest najzupełniej zgodne z obecnie proponowaną bezwzględną konfiguracją przestrzenną S (—). Misłowi i współprac. [14] wykazali bowiem, opierając się na wynikach przeprowadzonej z pełnym sukcesem syntezy asymetrycznej, że obrany [8] jako wzorzec konfiguracyjny lewoskrętny kwas 1-naftylosulfoksyoctowy (L(—)) posiada istotnie bezwzględną konfigurację przestrzenną (S(—)). Przeprowadzone przez nas badania widm elektronowych, dyspersji rotacyjnej oraz dichroizmu kołowego lewoskrętnego kwasu 1-naftylosulfinylooctowego w zakresie 210—350 nm wydają się potwierdzać przypisaną mu na podstawie wyników parcjnalnej syntezy asymetrycznej [14] konfigurację przestrzenną.

Analiza wyznaczonych krzywych wykazuje dla poszczególnych widm następujące punkty charakterystyczne: UV — $\lambda_{e\max}=320, 290$ i 223 nm; ORD — $\lambda_{krt.}=322, 307, 250$ i 231 nm, $\lambda_{zo}=280, 267, 242$ i 234 nm; $\lambda_{pk}=319, 275, 238, 233$ i 220 nm; CD — $\lambda_{e\min}=320, 289, 242$ i 231 nm, $\lambda_{e\max}=211$ nm. Jeśli przy rozpatrywaniu anomalii optycznych przyjąć za najbardziej miarodajną krzywą dichroizmu kołowego, to należałoby przypuszczać, że badany α -sulfinylokwas wykazuje jeden dodatni oraz cztery ujemne efekty Cottona. W widmie elektronowym obserwuje się trzy pasma absorpcyjne, które przejawiają cechy pasm optycznie czynnych. Na obrysie krzywej

ORD widoczne są cztery wyraźne efekty Cottonowskie, piąty efekt (w rejonie 231 nm) jest natomiast zniekształcony najprawdopodobniej na skutek działania efektu tła. Szczegółowa interpretacja zarejestrowanych własności optycznych jest trudna z uwagi na zbyt szczupły materiał doświadczalny. Zwraca uwagę okoliczność, że podobnie jak w przypadku kwasów 2-naftylosulfinylooctowych oraz układów badanych przez Misłowa i współprac. [12], tak i w grupie kwasów 1-naftylosulfoksyoctowych najbardziej krótkofalowe efekty Cottonowskie mają znaki przeciwne. W rejonie określającym budowę przestrzenną układów sulfotlenkowych (235—255 nm) obydwa efekty Cottona wykazywane przez lewoskrętny 1-karboksymetylosulfinylo-naftalen są ujemne, co w sposób nie budzący uzasadnionych zastrzeżeń potwierdza przyporządkowanie uzyskane na podstawie obserwacji asymetrycznie zachodzących przemian chemicznych [14]. Należy podkreślić, że widma UV i ORD kwasów 1-naftylosulfinylooctowych wyznaczone były również przez Kiełczewskiego [16] (200—400 nm) oraz przez Misłowa i współprac. [14] (240—400 nm). Krzywe ORD uzyskane przez nas są zgodne z krzywymi wyznaczonymi przez autorów amerykańskich. Byłoby pożądanym, aby przedstawione korelacje przestrzenne z uwagi na ich zasadnicze znaczenie w stereochemii sulfoksylołączonych grupy naftalenu zostały jeszcze potwierdzone na innej drodze.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Temp. topn. nie korygowano. Widma absorpcyjne w poczerwieni określono za pomocą spektrofotometru SP-200. Związki analizowano w postaci zawiesiny w oleju parafinowym. Widma UV, ORD i CD wykonano na aparacie JASCO model ORD/CD w roztworach metanolowych.

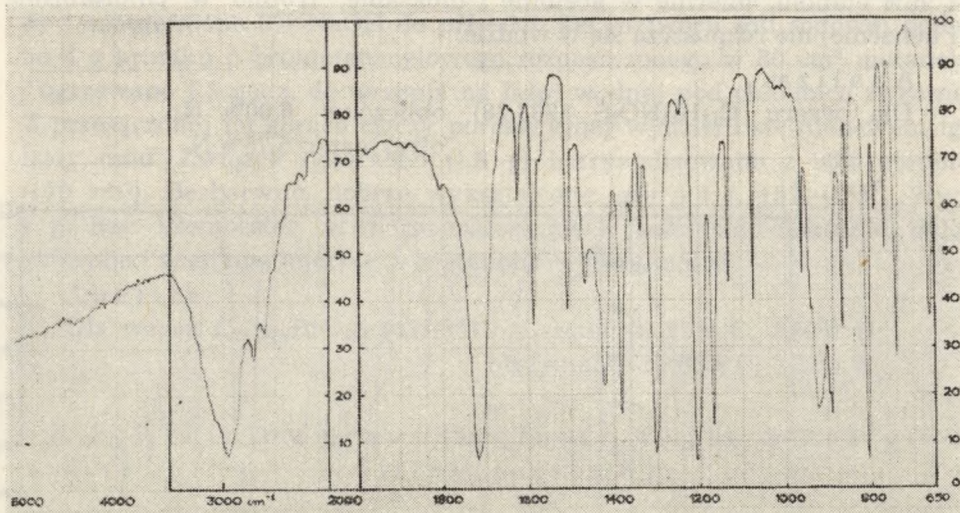
1. Rac. kwas 2-naftylosulfinylooctowy

20 g kwasu 2-naftylotioglikolowego o t. t. 95° (lit. [5] t. t. 91°; związek oczyszczano przez krystalizację najpierw z benzenu, a następnie z lod. kwasu octowego) rozpuszczono w 100 cm³ lod. kwasu octowego i utleniano w warunkach podanych w lit. [6] za pomocą 30% H₂O₂ (12 cm³) do pochodnej sulfinylowej. Z mieszaniny poreakcyjnej po 80 godz. wydzielił się grubokrystaliczny osad sulfotlenku. Związek (8 g) odsączono, a przesącz wiano do 300 cm³ wody. Wydzieliło się jeszcze 7 g S-tlenozwiązku. Surowy produkt (15 g) krystalizowano z 75% etanolu. Dobrze wykształcone blaszki o t. t. 128—130° z rozkł. (lit. [6] t. t. 144°). Racemiczny sulfinylokwas rozpuszcza się łatwo w chloroformie, acetonie, 95% etanolu i lod. kwasie octowym, miernie w benzenie i eterze dwuetylowym, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{12}H_{10}O_3S$ (234,27) obliczono: 61,52% C, 4,30% H;

otrzymano: 61,27% C, 4,30% H.



Ryc. 3. Widmo w podczerwieni kwasu 2-naftylioglikolowego

Charakterystyczne pasma IR (ryc. 3) kwasu 2-naftylioglikolowego: 660 cm^{-1} $\nu C-S$; 740 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1, 2); $805, 890, 1170\text{ cm}^{-1}$ $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1, 2, 4); $1075, 1135, 1205\text{ cm}^{-1}$ $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1, 2, i 1, 2, 4); $1505, 1570, 1590\text{ cm}^{-1}$ $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$; 925 cm^{-1} $\delta OH(COOH)$; $1295, 1305, 1420\text{ cm}^{-1}$ δOH i $\nu C-O(COOH)$; 1720 cm^{-1} $\nu C=O(COOH)$.

Charakterystyczne pasma IR (ryc. 4) rac. kwasu 2-naftylosulfinylooctowego: 658 cm^{-1} $\nu C-S$; 1010 cm^{-1} $\nu S=O$; 738 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1, 2); $830, 890, 1165\text{ cm}^{-1}$ $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1, 2, 4); $1062, 1120, 1190\text{ cm}^{-1}$ $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1, 2 i 1, 2, 4); $1510, 1595\text{ cm}^{-1}$ $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$; 945 cm^{-1} $\delta OH(COOH)$; $1265, 1290, 1430\text{ cm}^{-1}$ δOH i $\nu C-O(COOH)$; 1710 cm^{-1} $\nu C=O(COOH)$.

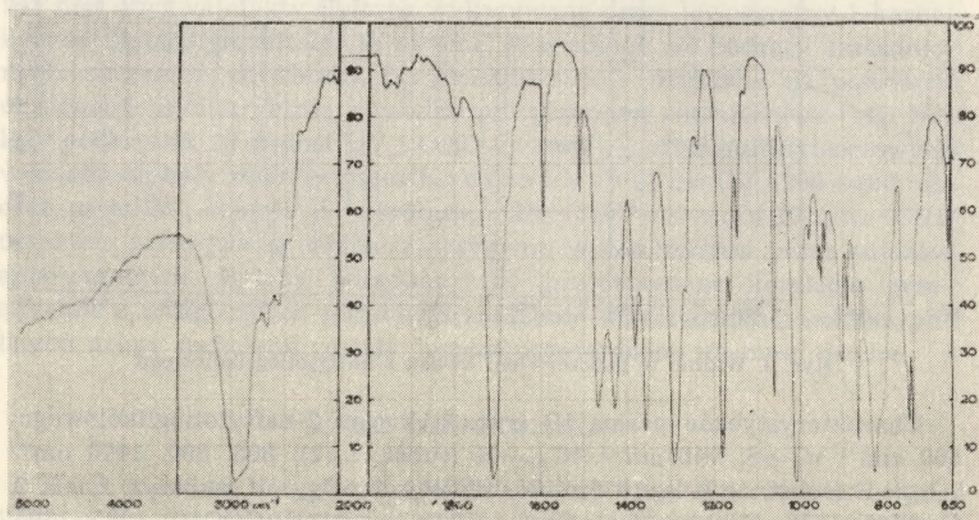
2. Amid rac. kwasu 2-naftylosulfinylooctowego

5 g sproszkowanego rac. kwasu 2-naftylosulfinylooctowego zawieszono w 30 ml eteru dwuetylowego i mieszając zadawano małymi porcjami eterowego roztworu dwuazometanu przygotowanego z 10 g nitrozometylomocznika [15] do chwili, kiedy ciecz przybrała trwale żółte zabarwienie. Reagującą mieszaninę ogrzewano na łaźni wodnej do łagodnego wrzenia 30 min., przesączono i na koniec oddestylowano pod zm. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna) eter. Oleistą pozostałość zadano 50 cm^3 14% amoniaku

i wstrząsano mechanicznie 8 godz. Produkt reakcji odsączono i przemyto wodą. Związek (3 g) krystalizowano z 96% etanolu (30 cm³). Drobnie igielki o t. t. 165—167°. Wyd. 2 g. Amid rozpuszcza się łatwo w metanolu i 96% etanolu, miernie w acetonie i dioksanie, trudno w chloroformie i benzenie, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru C₁₂H₁₁NO₂S (233,28) obliczono: 6,00% N;
otrzymano: 5,75% N.



Ryc. 4. Widmo w podczerwieni racemicznego kwasu 2-naftylosulfinylooctowego

3. Ester p-nitrobenzylowy rac. kwasu 2-naftylo-sulfinylooctowego

3 g rac. kwasu 2-naftylosulfinylooctowego zawieszono w 10 cm³ wody i zobojętniono 3% NaOH do pH=6,8. Do roztworu soli sodowej dodano 2,5 g bromku p-nitrobenzylowego rozpuszczonego w 55 cm³ metanolu i ogrzewano 1 godz. do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Gorący roztwór przesączono i pozostawiono w temp. pokojowej do krystalizacji. Niebawem wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (1,5 g) i krystalizowano z 96% etanolu (15 cm³). Bezbarwne blaszki o t. t. 88—90°. Wyd. 1 g. Ester łatwo rozpuszcza się w metanolu i 96% etanolu, miernie w dioksanie i chloroformie, trudno w benzenie.

Analiza:

Dla wzoru C₁₉H₁₅NO₅S (369,38) obliczono: 3,79% N;
otrzymano: 3,72% N.

4. Ester p-bromofenacylowy rac. kwasu 2-naftylo-sulfinylooctowego

4 g rac. kwasu 2-naftylosulfinylooctowego zawieszono w 10 cm³ wody i zobojętniono 3% NaOH do pH=7,2. Do roztworu soli sodowej dodano 4 g bromku p-bromofenacylowego rozpuszczonego w 80 cm³ metanolu i ogrzewano 1,5 godz. do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z przesączonej na gorąco cieczy poreakcyjnej wydzielił się niebawem iglasty osad. Związek odsączono (1,8 g) i krystalizowano z 96% etanolu (150 cm³). Bezbarwne, dobrze wykształcone igły o t. t. 153—155°. Wyd. 1 g. Rac. bromoester łatwo rozpuszcza się w benzenie, dioksanie, chloroformie i acetonie, miernie w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru C₂₀H₁₅BrO₄S (431,30) obliczono: 55,69% C, 3,50% H;
otrzymano: 55,68% C, 3,32% H.

5. Sól chininy prawoskrętnego kwasu 2-naftylo-sulfinylooctowego

4,69 g (0,02 mola) drobno utartego, racemicznego kwasu 2-naftylosulfinylooctowego i 6,49 g (0,02 mola) chininy rozpuszczono w 60 cm³ benzenu. Ciecz przesączono na gorąco i pozostawiono do krystalizacji w temp. pokojowej. Niebawem roztwór wypełnił się drobnokrystalicznym osadem. Pierwszą frakcję soli (7 g) odsączono po 24 godz. Bezbarwne blaszki o t. t. 138—146° i skręcalności właściwej (α)_D²⁰ = -74,63° (c=0,67, d=2, α = -1,00°) w 96% etanolu. Po jednorazowej krystalizacji frakcji pierwszej z tego samego rozpuszczalnika (400 cm³) otrzymano sól prawoskrętnego antypodu o nie zmieniających się już podczas dalszego oczyszczania własnościach optycznych i t. t. Dobrze wykształcone blaszki o t. t. 138—140°, skręcalności właściwej (α)_D²⁰ = -55,97° (c=0,67, d=2, α = -0,75°) w 96% etanolu. Sól chininy prawoskrętnego enancjomeru łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu i 96% etanolu, dość trudno w benzenie, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru C₃₂H₃₄N₂O₅S (558,68) obliczono: 5,02% N;
otrzymano: 5,20% N.

6. Prawoskrętny kwas 2-naftylosulfinylooctowy

3,5 g drobno utartej soli chininy prawoskrętnego kwasu 2-naftylosulfinylooctowego (t. t. 138—140°, (α)_D²⁰ = -55,97°) zawieszono w 25 cm³ wody i dokładnie rozkłócono. Zawiesinę wprowadzono mieszając do 15 cm³

wody zalkalizowanej 1,2 g KOH. Wydzieloną zasadę alkaloidową odsączono. Przesącz ekstrahowano chloroformem ($5 \times 15 \text{ cm}^3$) i po odpędzeniu pod zmn. ciśn. (12 mm Hg, temp. łaźni 45°) resztek rozpuszczalnika organicznego zakwaszono (kongo) rozc. 1:4 kwasem solnym. Wydzielony enancjomer prawoskrętny odsączono (1 g) i krystalizowano z 96% etanolu (8 cm^3). Bezbarwne blaszki o t. t. 144° z rozkł. i skręcalności właściwej $(\alpha)_{\text{D}}^{20} = +170,70^\circ$ ($c = 0,67$, $d = 2$, $\alpha = +2,20^\circ$) w 96% etanolu (lit. [6] t. t. $143\text{—}145^\circ$, $(\alpha)_{\text{D}}^{20} = +168,00^\circ$ w 99,5% etanolu). Wyd. 0,5 g. Prawoskrętny enancjomer łatwo rozpuszcza się w benzenie, metanolu i 96% etanolu, trudno w chloroformie, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$ (234,27) obliczono: 61,52% C, 4,30% H;
otrzymano: 61,27% C, 4,17% H.

7. Sól chinidyny lewoskrętnego kwasu 2-naftylosulfinylooctowego

9,37 g (0,04 mola) drobno utartego rac. kwasu 2-naftylosulfinylooctowego zmieszano z 12,98 g (0,04 mola) chinidyny i rozpuszczono w 80 cm^3 benzenu. Przesączony na gorąco roztwór pozostawiono do krystalizacji w temp. pokojowej. Po 24 godz. odsączono pierwszą frakcję soli. Blaszkki (12 g) o t. t. $135\text{—}138^\circ$ i skręcalności właściwej $(\alpha)_{\text{D}}^{20} = +93,28^\circ$ ($c = 0,67$, $d = 2$, $\alpha = +1,25^\circ$) w 96% etanolu. Po ponownej krystalizacji frakcji pierwszej z tego samego rozpuszczalnika (12 g soli z 340 cm^3 rozpl.) otrzymano związek o nie zmieniających się już podczas dalszego oczyszczania własnościach fizycznych. Dobrze wykształcone blaszki o t. t. $136\text{—}138^\circ$ i skręcalności właściwej $(\alpha)_{\text{D}}^{20} = +78,36^\circ$ ($c = 0,67$, $d = 2$, $\alpha = +1,05^\circ$) w 96% etanolu. Wyd. 8 g. Optycznie jednorodna sól lewoskrętnego antymeru łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu i 96% etanolu, dość trudno w benzenie, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ (558,68) obliczono: 5,02% N;
otrzymano: 5,23% N.

8. Lewoskrętny kwas 2-naftylosulfinylooctowy

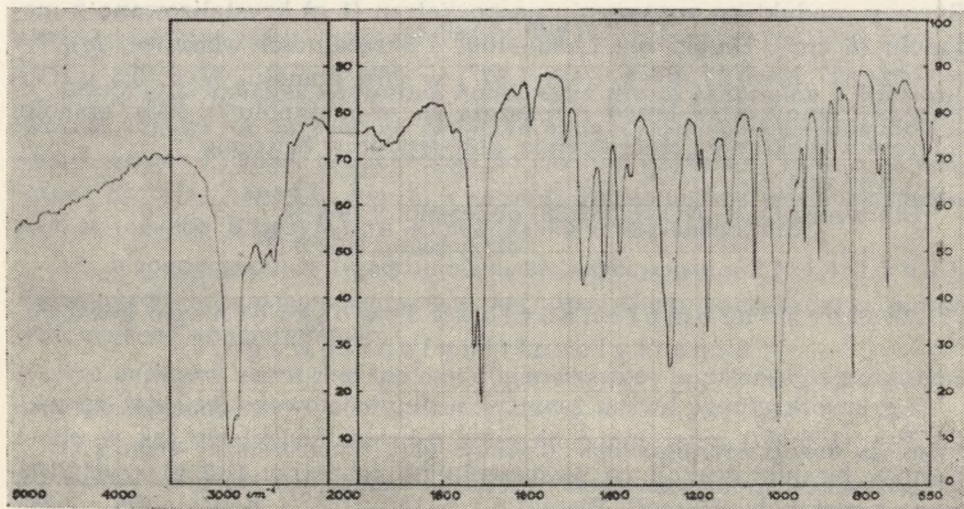
36,5 g sproszkowanej soli chinidynowej (t. t. $136\text{—}138^\circ$, $(\alpha)_{\text{D}}^{20} = +78,36^\circ$) lewoskrętnego kwasu 2-naftylosulfinylooctowego zawieszono w 240 cm^3 wody i dokładnie rozmieszano. Zawiesinę mieszając wprowadzono do roztworu 12 g KOH w 150 cm^3 wody. Niezwłocznie wydzieliła się wolna zasada alkaloidowa. Odsączono ją, a przesącz ekstrahowano ($5 \times 100 \text{ cm}^3$) chloroformem. Alkaliczną ciecz wodną po odpędzeniu pod

zmn. ciśn. (12 mm Hg, temp. łaźni 40°) rozpuszczonego w niej chloroformu zakwaszono (kongo) rozc. (1:4) kwasem solnym. Wydzielony enancjomer lewoskrętny odsączono (13 g) i krystalizowano z 75% etanolu (30 cm³). Bezbarwne blaszki o t. t. 144° z rozkł. i skręcalności właściwej $(\alpha)_D^{20} = -170,15^\circ$ ($c=0,67$, $d=2$, $\alpha=-2,28^\circ$) w 96% etanolu (lit. [6] t. t. 144—146° z rozkł. i $(\alpha)_D^{20} = -171,00^\circ$ w 99,5% etanolu). Wyd. 10 g. Antymer lewoskrętny łatwo rozpuszcza się w dioksanie, acetonie, metanolu i 96% etanolu, dość trudno w chloroformie, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{12}H_{10}O_3S$ (234,27) obliczono: 61,52% C, 4,30% H;
otrzymano: 61,50% C, 4,29% H.

Charakterystyczne pasma IR (ryc. 5) lewoskrętnego kwasu 2-naftylosulfinylooctowego: 645 cm⁻¹ $\nu C-S$; 1005 cm⁻¹ $\nu S=O$; 745 cm⁻¹ δC_{Ar} —



Ryc. 5. Widmo w podczerwieni lewoskrętnego kwasu 2-naftylosulfinylooctowego

—H (subst. 1, 2); 828, 895, 1172 cm⁻¹ δC_{Ar} —H (subst. 1, 2, 4); 1062, 1120, 1190 cm⁻¹ δC_{Ar} —H (subst. 1, 2 i 1, 2, 4); 1510, 1590 cm⁻¹ νC_{Ar} —C_{Ar}; 940 cm⁻¹ $\delta OH(COOH)$; 1265, 1420 cm⁻¹ δOH i $\nu C-O(COOH)$; 1710 i 1725 cm⁻¹ $\nu C=O(COOH)$.

9. Amid lewoskrętnego kwasu 2-naftylosulfinylooctowego

5 g drobno utartego lewoskrętnego kwasu 2-naftylosulfinylooctowego (t. t. 144° z rozkł. i $(\alpha)_D^{20} = -170,5^\circ$) przerobiono na amid kwasowy jak w pkt 2. Surowy związek (2,5 g) po wysuszeniu na powietrzu krystalizo-

wano z 96% etanolu (40 cm³). Igły o t. t. 195° i skręcalności właściwej ($\alpha_D^{20} = -190,91^\circ$ ($c = 0,165$, $d = 2$, $\alpha = -0,63^\circ$) w metanolu. Wyd. 1,8 g. Optycznie czynny amid rozpuszcza się dość łatwo w dioksanie, trudno w chloroformie, acetonie, metanolu i 96% etanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

A n a l i z a:

Dla wzoru C₁₂H₁₁NO₂S (233,28) obliczono: 6,00% N;
otrzymano: 5,89% N.

10. Ester p-nitrobenzylowy lewoskrętnego kwasu
2-naftylosulfinylooctowego

2 g lewoskrętnego kwasu 2-naftylosulfinylooctowego (t. t. 144° z rozkł., ($\alpha_D^{20} = -170,15^\circ$) przerobiono na ester p-nitrobenzylowy jak w pkt 3. Surowy produkt po wysuszeniu na powietrzu (1 g) krystalizowano z metanolu (6 cm³). Słupki o t. t. 98—100° i skręcalności właściwej ($\alpha_D^{20} = -124,63^\circ$ ($c = 0,57$, $d = 2$, $\alpha = -1,67^\circ$) w 96% etanolu. Wyd. 0,5 g. Optycznie czynny ester łatwo rozpuszcza się w metanolu i 96% etanolu, miernie w dioksanie i chloroformie, dość trudno w benzenie.

A n a l i z a:

Dla wzoru C₁₉H₁₅NO₅S (369,38) obliczono: 3,79% N;
otrzymano: 3,72% N.

11. Ester p-bromofenacylowy lewoskrętnego kwasu
2-naftylosulfinylooctowego

2 g lewoskrętnego kwasu 2-naftylosulfinylooctowego (t. t. 144° z rozkł., ($\alpha_D^{20} = -170,15^\circ$) przerobiono na ester p-bromofenacylowy jak w pkt 4. Surowy produkt, reakcji po wysuszeniu na powietrzu (1,2 g) krystalizowano z metanolu (80 cm³). Blaszki o t. t. 156—158° i skręcalności właściwej ($\alpha_D^{20} = -184,33^\circ$ ($c = 0,67$, $d = 2$, $\alpha = -1,13^\circ$) w acetonie. Wyd. 0,8 g. Optycznie czynny bromoester łatwo rozpuszcza się w dioksanie, chloroformie i acetonie, dość trudno w metanolu i 96% etanolu.

A n a l i z a:

Dla wzoru C₂₀H₁₅BrO₄S (431,30) obliczono: 55,69% C, 3,50% H;
otrzymano: 55,85% C, 3,37% H.

PIŚMIENNICTWO

1. Janczewski M.: Roczniki Chem. **39**, 391 (1965).
2. Janczewski M.: Roczniki Chem. **33**, 857 (1959), *ibid.*, **35**, 601 (1961).
3. Janczewski M., Szczeklik H.: Roczniki Chem. **34**, 1501 (1960); Janczewski M., Bilczuk L., Bartnik T., Szczeklik H.: *ibid.*, **38**, 399 (1964).

4. Janczewski M., Maziarczyk H.: *Roczniki Chem.* **42**, 657 (1968).
5. Friedlander R., Woroshzow A.: *Ann.* **388**, 14 (1912).
6. Gajowczyk F., Suszko J.: *Ber.* **68**, 1005 (1935).
7. Winther H.: *Ber.* **28**, 3000 (1895).
8. Janczewski M.: *Roczniki Chem.* **35**, 585 (1961).
9. Fredga A., Sikström A.: *Arkiv. Kemi* **8**, 433 (1955).
10. Janczewski M., Kut K., Jabłońska T.: *Roczniki Chem.* **44**, 563 (1970).
11. Janczewski M., Bartnik T.: *Roczniki Chem.* **40**, 1919 (1966).
12. Mislow K., Green M., Laur P., Melillo J., Simmons T., Terney A.: *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1958 (1965).
13. Cahn R., Ingold Ch., Prelog K.: *Experientia* **12**, 81 (1956).
14. Jacobus J., Mislow K.: *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5228 (1967).
15. Vogel A.: *Preparatyka organiczna*, PWN, Warszawa 1964, s. 985.
16. Kiełczewski M.: *Bull. Acad. Polon. Sci., cl. III*, **12**, 849 (1964).

РЕЗЮМЕ

Проблемы влияния изомерии положения атома галогенов в ароматическом кольце на оптические свойства арилсульфоксиалканокислот в нашей лаборатории до сих пор изучались только на примерах орто-[1], пара-[2], ана-[3] и ката-[4] бромкарбоксиметилсульфинилнафталинов. В результате исследований установлено, что:

а) левовращающие 1-нафтилсульфинилуксусные и 2,1; 1,4; 1,5 и 7,1-бромонафтилсульфинилуксусные кислоты имеют одинаковую пространственную конфигурацию:

б) в видимой части спектра они обнаруживают нормальную ротационную дисперсию;

в) у пара- и катакислот, как правило, наблюдаются более высокие, а у орто- и ана-кислот более низкие численные величины молекулярных ротаций, чем у незамещенных систем.

Оптические свойства отдельных галогеновых кислот мы пытались объяснить изменениями в плотности электрических зарядов вблизи сульфонилового центра асимметрии, вызванными влиянием на свободные электроны π ароматического кольца мезомерного ($+M$) и индукционного ($-I$) эффектов, возбуждаемых атомом галогена, который непосредственно связан с ароматическим кольцом. Наблюдаемые оптические и стереохимические регулярности бром-1-нафтилсульфоксиуксусных кислот были настолько неожиданными, что авторы заинтересовались проблемой влияния изомерии положения атома галогена в ароматическом кольце на оптические свойства сульфоокисных систем в группе бром-2-нафтилсульфоксиуксусных кислот. В первую очередь в видимой части спектра была установлена ротационная дисперсия и определена хотя бы относительная конфигурация оптически активных 2-нафтилсульфокси-

уксусных кислот и их производных эфирного и амидового характера. Эти соединения будут системами отношения.

Субстратом в наших исследованиях была 2-нафтилогликолевая кислота, синтезированная по методу Фредландера и Ворошзова [5]. Ее сульфокислотное производное было получено путем окисления меркаптокислоты 30%-ой H_2O_2 при комнатной температуре, применяя в качестве реакционного медиум (в соответствии с требованиями литературных данных [6]) ледяную уксусную кислоту. Продукт синтеза был охарактеризован при помощи амидового производного, а также *p*-нитробензилового и *p*-бромфенацилового эфира.

Рацемическая 2-нафтилосульфоксиуксусная кислота расщеплялась на оптические антиподы по принципу разной растворимости диастереомерических нейтральных солей с хинином и хинидином. Пользуясь хининовой солью, из рацемата был выделен правовращающий антимер, а при применении соединения с хинидином был получен левовращающий энантиомер. С целью получения более обширного сравнительного материала для оптических исследований, в условиях, исключающих рацемизацию, были приготовлены эфиры: *p*-нитробензиловый, а также *p*-бромфенациловый левовращающей 2-нафтилосульфоксиуксусной кислоты.

Определение молекулярного вращения левовращающей 2-нафтилосульфинулуксусной кислоты и ее амидового и эфирного производных было осуществлено на уже описанной аппаратуре [8] в метаноле, этаноле, ацетоне, диоксане и хлороформе для $\lambda = 6234, 5893, 5791, 5461$ и 4358 \AA . Полученные результаты приведены в табл. 1. Из сравнения полученных нумерических величин следует, что на величину молекулярной ротации большое влияние оказывает характер растворителя. Зависимость мольного вращения от длины световых волн в видимой части спектра можно приблизительно описать однотермным уравнением Друди, что свидетельствовало бы о том, что ротационная дисперсия изучаемых соединений имеет характер нормальной дисперсии.

Проблема коррелирования пространственных конфигураций 2-нафтилосульфоксиуксусных кислот и их производных сначала авторы пробовали решить на основе закона смещения Фрейденберга, а также на основе наблюдений за направлениями изменения молекулярной ротации в системах отсчета и в соединениях с определенным пространственным строением, появляющихся под влиянием соответственно подобранной серии растворителей. В первом случае конфигурационными стандартами были левовращающие (L(-)) 2-бром- и 2-метокси-1-нафтилсульфоксиуксусные кислоты, а во втором — системами отсчета были левовращающие (L(-)) 1-нафтилсульфоксиуксусная кислота, а также вышеназванная 2-метокси-1-нафтилсульфинулуксусная кислота и их *p*-нитробензиловые и *p*-бромфенациловые эфиры. Сравнение нумерических данных табл. 2—5 сви-

детельствует о том, что левовращающие 2-нафтилсульфоксиуксусные кислоты, а также 2-бром и 2-метокси-1-нафтилсульфоксиуксусные кислоты имеют одинаковую пространственную конфигурацию, а это равнозначно (в соответствии с предварительно принятым договором [8]) тому, что левовращающей 2-нафтилсульфоксиуксусной кислоте приписывается относительная конфигурация L(-).

Предполагая, что полученные результаты следует подвергнуть контролю при применении другого корреляционного метода, определялись спектры ORD, CD и UV (рис. 1) свободной левовращающей 2-нафтилсульфоксиуксусной кислоты. Потом эти спектры сравнивались с аналогичными спектрами аралалкилсульфоксидов (изучаемых М и с л о в ы м и сотр. [12]) с определенным на основе асимметричного синтеза пространственным строением. Из сравнения элементов отдельных кривых следует, что изучаемая нами система проявляет 2 эффекта Коттона с противоположными знаками, которые (в соответствии с наблюдениями Мислова и сотр. [12]) указывают на его абсолютную пространственную конфигурацию S (-). Выводы о пространственном строении 2-нафтилсульфоксиуксусных кислот, сделанные на основе закона смещения Фройфенберга, а также на основе структуры выступающих эффектов Коттона, в свете исследований М и с л о в а [14] совпадают. Принимая во внимание их значение в стереохимии сульфоксисоединений группы нафталена, желательно было бы их подтверждение путем асимметричного синтеза.

R É S U M É

Le problème de l'influence de l'isomérisation de position de l'atome d'halogène dans le noyau aromatique sur les propriétés optiques des acides arylsuloxyalcanecarboxyliques a été étudié jusqu'à présent à l'exemple des ortho- [1], para- [2], ana- [3] et cata- [4] bromecarboxyméthylsulfinyl-naphtalènes. En conclusion de nos expériences, nous avons pu constater que les acides lévogyres 1-naphtylsulfinylacétique et 2,1; 1,4; 1,5 et 7,1-bromonaphtylsulfinylacétiques ont la même configuration spatiale et dans la partie visible du spectre ont la dispersion rotatoire normale, tandis que les acides para- et cata- possèdent en règle les valeurs des rotations moléculaires supérieures et les acides ortho- et ana- démontrent les valeurs inférieures que celles du système non substitué. On a essayé de motiver le comportement optique des halogèneacides particuliers par les changements de densité de la charge en proximité du centre d'asymétrie sulfoxydique, provoqués par l'action des effets mésomérique (+M) et inductif (-I) sur les électrons π libres du noyau aromatique, ces effets étant

suscités par l'atome d'halogène lié directement avec ce noyau. Les régularités optiques et stéréochimiques observées parmi les acides brome-1-naphtylsulfinylacétiques étaient si inattendues que nous nous sommes intéressés aussi à l'examen de l'influence de l'isomérisation de position de l'atome d'halogène dans le cycle aromatique, exercée sur les propriétés optiques des systèmes sulfoxydiques en groupe des acides brome-2-naphtylsulfinylacétiques. Nous avons initié nos recherches actuelles par la définition, dans la partie visible du spectre, de la dispersion rotatoire et par la corrélation des configurations spatiales relatives des acides 2-naphtylsulfoxyacétiques optiquement actifs et de leurs dérivés du caractère d'amide et d'éther, vu que ces composés constitueront les systèmes de référence.

Dans ces recherches le substrat c'était l'acide 2-naphtylthioglycolique synthétisé selon la méthode de Friedlander et Woroshzow [5]. Son dérivé sulfoxydique a été synthétisé par l'oxydation du mercaptoacide avec H_2O_2 30% dans la temp. ord. en utilisant l'acide acétique glacial comme le milieu de réaction, conformément aux indications de la littérature scientifique [6]. Le produit de synthèse a été caractérisé à l'usage de l'amide et des éthers p-nitrobenzylique et p-bromophénacylique.

L'acide racémique 2-naphtylsulfoxyacétique a été dédoublé aux antipodes optiques tenant compte de diverses solubilités des sels neutres diastéréomériques avec la quinine et la quinidine. À l'usage du sel quininique on a séparé du racémat l'antimère dextrogyre, tandis que l'application du composé avec la quinidine nous a donné l'antimère lévogyre. Pour obtenir un matériel comparatif plus vaste pour les recherches optiques, on a synthétisé, dans les conditions excluant la racémisation, les éthers p-nitrobenzylique et p-bromophénacylique de l'acide 2-naphtylsulfoxyacétique lévogyre.

Les mesurages des rotations moléculaires de l'acide 2-naphtylsulfinylacétique et de ses dérivés ont été effectués, à l'usage de l'appareillage précédemment décrit [8], dans: méthanol, éthanol, acétone, dioxane et chloroforme pour $\lambda=6234, 5893, 5791, 5461$ et 4358 \AA . Les résultats obtenus sont présentés dans le tab. 1. De la comparaison des valeurs numériques il résulte que la grandeur des rotations moléculaires est influencée par le caractère du solvant. Les dépendances des rotations moléculaires des longueurs d'ondes dans la partie visible du spectre peuvent être définies par l'équation unitermique de Drude, ce qui démontre que la dispersion rotatoire des composés en question est normale. On a essayé de résoudre le problème de la corrélation des configurations spatiales des acides 2-naphtylsulfoxyacétiques et de leurs dérivés se fondant sur la loi de déplacements de Freudenberg et sur les observations de la direction des changements des rotations moléculaires des systèmes de référence et

des composés dont nous sommes en train de définir la configuration spatiale, ces changements s'effectuant sous l'influence d'une série de solvants spécialement choisis. Dans le premier cas, les acides [L(-)] 2-bromo- et 2-méthoxy-1-naphtylsulfiniques jouaient le rôle des standards de configuration, tandis que dans le second cas l'acide lévogyre [L(-)] 1-naphtylsulfoxyacétique et l'acide 2-méthoxy-1-naphtylsulfinylacétique susmentionné, de même que leurs éthers p-nitrobenzylique et p-bromophénacylique fonctionnaient comme les systèmes de référence. La comparaison des données numériques présentées dans les tabl-x 2—5 démontre que les acides lévogyres 2-naphtylsulfoxyacétique ainsi que 2-bromo- et 2-méthoxy-1-naphtylsulfoxyacétiques semblent avoir la même configuration spatiale, ce qui correspond à l'attribution de la configuration relative L(-) à l'acide 2-naphtylsulfoxyacétique lévogyre, conformément à la convention précédemment introduite [8].

Estimant que les résultats obtenus doivent subir un contrôle s'appuyant sur une autre méthode de corrélation, on a examiné les spectres ORD, CD et UV [fig. 1] de l'acide lévogyre 2-naphtylsulfoxyacétique et on les a comparés avec les spectres analogiques des arylalcoylesulfoxycomposés, recherchés par Mislow et coll. [12], ayant la configuration spatiale définie à base de la synthèse asymétrique. De la confrontation des éléments des courbes particulières il résulte que le système examiné par nous démontre deux effets de Cotton aux signes contraires qui, selon les observations de Mislow et coll. [12], indique sa configuration spatiale absolue S(-). Les conclusions sur la structure spatiale des acides 2-naphtylsulfoxyacétiques, se fondant sur la loi de déplacements de Freudenberg et sur l'effet de Cotton, selon les recherches de Mislow [14] ne se contredisent pas réciproquement. Il faudrait qu'elles soient confirmées encore par la voie de la synthèse asymétrique, vu leur importance dans la stéréochimie des sulfoxycomposés du groupe de naphthalène.

