

Z Katedry Chemii Organicznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS
Kierownik: prof. dr Marian Janczewski

Marian JANCZEWSKI
i Wiesława NOWAKOWSKA

**Z badań nad syntezą i własnościami kwasów naftaleno-
dwusulfinowych. V. Kwas naftaleno — 1,3-dwusulfinowy
i jego pochodne**

**Из исследований над синтезом и свойствами
нафталиндисульфидных кислот**

V. Нафталин — 1,3 — дисульфидная кислота и ее производные

**Über die Synthese und Eigenschaften der Naphthalin-Disulphinsäuren.
5 Teil. Naphthalin — 1,3-Disulphinsäure und ihre Derivate**

W pracach poprzednio ogłoszonych podana została przez jedno z nas ogólna metoda syntezy kwasów naftaleno-dwusulfinowych (1) oraz scharakteryzowane podstawowe własności fizyczne i chemiczne pięciu przedstawicieli tej grupy związków, a mianowicie kwasów — para, epi, kata, amfi i pros (2). Kontynuując powyższe studia, zainteresowaliśmy się nieznanymi jeszcze izomerami o budowie izonuklearnej.

Przy opracowywaniu metod syntezy kwasów naftaleno-1,2 oraz 2,3-dwusulfinowych napotkaliśmy poważne trudności eksperymentalne, których pokonanie wymaga dalszych badań, natomiast sposób przyrządzenia kwasu meta powiodło się nam rozpracować, w oparciu o nasze poprzednie doświadczenia i obserwacje, z najzupełniej zadawalającym wynikiem.

Materiał wyjściowy do syntezy kwasu naftaleno-1,3-dwusulfinowego stanowił naftaleno-1,3-dwusulfochlorurek dostępny na drodze przeróbki kwasu naftaleno-1,3-dwusulfonowego. Ten ostatni w zasadzie można było otrzymać na dwu drogach — bądź przez bezpośrednie sulfonowanie węgłowodoru w oparciu o sposób postępowania podany w znanej pracy A. A. Cz u k s a n o w e j (3), bądź też eliminując grupę aminową z cząsteczki kwasu amino-G. Mając do dyspozycji dostateczną ilość technicz-

nego kwasu 2-naftyłlamino-6,8-dwusulfonowego, przygotowywaliśmy do naszych badań kwas meta dwusulfonowy w oparciu o metodę drugą.

Reakcję dezaminacji prowadziliśmy opierając się na zapodaniach H. E. Fierz-Dawida oraz C. Richtera (4), do których wprowadziliśmy drobne zmiany. Zamiast miedzi rodzimej lub tlenku miedzi, polecanych przez wspomnianych badaczy, stosowaliśmy w reakcji rozkładu kwasu 2-dwuazonaftaleno-6,8-dwusulfonowego zwykłą miedź metaliczną, wydzielaną cynkiem z siarczanu miedzi sposobem podanym przez A. I. Vogla (5). Obojętną sól sodową kwasu naftaleno-meta-dwusulfonowego wydzielaliśmy z mieszaniny poreakcyjnej stopniowo zagęszczając roztwór alkoholowo-wodny oraz usuwając z ługów końcowych bezpostaciowe barwne zanieczyszczenia za pomocą 96% etanolu.

Naftalenodwusulfochlorek sporządziliśmy bez trudności chlorując sól sodową pięciochlorkiem fosforu. Metody oczyszczania związku podanej przez H. E. Fierz-Dawida i C. Richtera, która polega na wielokrotnej krystalizacji sulfochloru z różnych rozpuszczalników, jest połączona z dużymi stratami materiału i nie prowadzi w efekcie końcowym do produktu bezbarwnego, nie stosowaliśmy. Znacznie wygodniejszy jest bezsprzecznie sposób postępowania podany przez A. A. Spryskowi i O. C. Iwanową (7), lepsze jednak wyniki uzyskaliśmy pracując według metody własnej, która polega na dwukrotnym oczyszczaniu surowego produktu na krótkim słupku chromatograficznym, zatrzymującym jedynie barwne zanieczyszczenia. Jako rozpuszczalnik stosowaliśmy benzen, posługując się jednocześnie Brockmanowskim tlenkiem glinu do wypełnienia skróconej kolumny chromatograficznej. Metoda oczyszczania związków organicznych za pomocą tak uproszczonego chromatografowania okazała się bardzo praktyczną i przyniosła dobre rezultaty także w innych naszych badaniach (2a).

Poszukiwany przez nas kwas naftaleno-1,3-dwusulfonowy otrzymaliśmy redukując starannie oczyszczony naftaleno-meta-dwusulfochlorek za pomocą obojętnego siarczynu sodowego w wodzie z małym dodatkiem ługu sodowego. Do metody redukcji poprzednio opisanej nie wprowadziliśmy niemal żadnych istotnych zmian, które zasługiwałyby na podkreślenie.

Produkt syntezy, po jednorazowym przetrąceniu, krystalizował dobrze z wody w postaci drobnych bezbarwnych igieł o temp. topn. 139°C. Podobnie jak poprzednio opisane izomery heteronuklearne, był dość mocnym kwasem, stosunkowo dobrze rozpuszczalnym w rozpuszczalnikach hydrofilnych, a trudno lub niemal wcale w typowych cieczach organicznych jak benzen, toluen, czterochlorek węgla, eter i ligroina.

Kwas meta-naftalenodwusulfonowy okazał się przy bliższej obserwacji połączeniem nietrwałym. Światło i czynniki atmosferyczne działają

na niego dość szybko powodując żółknięcie, połączone z częściowym rozkładem. Łagodnie działające czynniki utleniające przekształcają go bez trudności w kwas dwusulfonowy. Tak na przykład reakcja utleniania kwasu meta-naftalenodwusulfonowego w środowisku alkalicznym, za pomocą nadmanganianu potasu, ma przebieg dość energiczny i połączona jest (przy stosowaniu stężonych roztworów) z wyraźnym efektem cieplnym. Własności te wskazywałyby na podobieństwo chemiczne kwasu 1,3-naftalenodwusulfonowego do związków alkanosulfonowych, kwasów benzenosulfonowych oraz izomerycznych, uprzednio opisanych kwasów naftalenodwusulfonowych także nietrwałych i niezmiernie łatwo dających się utleniać do kwasów sulfonowych.

Celem bliższego scharakteryzowania nietrwałego kwasu meta dwusulfonowego przyrzadziliśmy jego obojętną sól benzyloizotiomocznikową, która bez trudności dała się krystalizować z rozcieńczonego alkoholu etylowego (igły o temp. topn. 201°C). Dalej postępując w myśl wskazówek F. Ullmanna i G. Pasdermadjana (6) przygotowaliśmy dwa sulfony: benzyłowy i dwunitrofenyłowy. Meta-bis-(benzylo-sulfonylo)-naftalen (drobne igły z etanolu o temp. topn. 190°C) otrzymaliśmy ogrzewając dwusulfinian sodowy w rozcieńczonym etanolu z małym nadmiarem (w stosunku do ilości stechiometrycznej) chlorku benzyłu.

1,3-bis-(2',4'-Dwunitrofenylo-sulfonylo)-naftalen przygotowany w sposób analogiczny, przedstawiał żółte igły (z etanolu i pirydyny) topiące się przy $249\text{--}250^{\circ}\text{C}$.

W dalszym etapie prowadzonych przez nas badań zainteresowaliśmy się reakcjami kwasu naftaleno-1,3-dwusulfonowego z układami nienasyconymi.

W toku doświadczeń wstępnych stwierdziliśmy, że kwas meta-dwusulfonowy, podobnie jak inne kwasy naftalenodwusulfonowe, wchodzi niezmiernie łatwo w reakcję z para-benzochinonem, tworząc z dobrą wydajnością 1,3-bis-(2',5'-dwydroksyfenylo-sulfonylo)-naftalen, krystalizujący z rozcieńczonego etanolu w postaci lśniących igieł o temp. topn. $241\text{--}243^{\circ}\text{C}$. Najlepsze wydajności i stosunkowo najczystszy produkt otrzymaliśmy prowadząc reakcję przyłączenia w roztworze etanolowym.

Czterohydroksy związek mogliśmy, działając siarczanem dwumetylu w środowisku alkalicznym, bez trudności przeprowadzić w eter czterometyłowy, który okazał się połączeniem bardzo trwałym, dobrze krystalizującym i wykazującym wysoką temperaturę topnienia 253°C .

Działając na 1,3-bis-(2',5'-dwydroksyfenylo-sulfonylo)-naftalen bezwodnikiem octowym, z dodatkiem stężonego kwasu siarkowego jako katalizatora, otrzymaliśmy acetylową pochodną z dość dobrą wydajnością w postaci lśniących igieł o temp. topn. 212°C .

Również łatwo mogliśmy, posługując się metodą Schotten-Baumann, przyrządzić 1,3-bis-(2',5'-dwubenzoksyfenylo-sulfonylo)-naftalen, który po oczyszczeniu na drodze krystalizacji z chloroformu, przedstawiał dobrze wykształcone igły topiąc się przy 136°C.

Poważne trudności eksperymentalne napotkaliśmy w toku utleniania 1,3-bis-(2',5'-dwydroksyfenylo-sulfonylo)-naftalenu do odpowiednio zbudowanego chinonu. Dopiero po przebadaniu całego szeregu metod znaleźliśmy odpowiednie warunki. Okazało się mianowicie, że chinon tworzy się jedynie przy stosowaniu jako czynnika utleniającego, świeżo strąconego tlenku srebra w dokładnie wysuszonym eterze. 1,3-bis-(Benzochinono-sulfonylo)-naftalen przedstawiał żółty drobnokryształiczny proszek topiący się w temperaturze 223—224°C.

Próby otrzymania intramolekularnego względnie intermolekularnego chinhydronu nie dały, pomimo prowadzenia licznych doświadczeń, pozytywnych rezultatów.

W toku dalszych badań nad reakcjami kwasu meta-naftalenodwusulfinowego z układami alfa-beta-nienasyconymi mogliśmy stwierdzić, że wiąże się on bez trudności w roztworze etanolowo-wodnym z cjankiem winylu, tworząc 1,3-bis-(beta-cjanoetylo-sulfonylo)-naftalen. Produkt reakcji przetworzyliśmy na drodze ogrzewania z kwasem solnym w kwas naftyleno-1,3-bis-sulfonylo-beta-propionowy. Ten ostatni otrzymaliśmy również, chociaż z niezbyt zadawalającą wydajnością, działając na sól sodową kwasu naftaleno-1,3-dwusulfinowego beta-chloropropionianem sodowym. Mieszanina obu kwasów, otrzymanych na dwu różnych drogach, nie wykazywała depresji temp. topnienia, co dowodzi niezbitcie, że reszta kwasu naftalenodwusulfinowego przyłącza się w położeniu beta do cząsteczki akrylonitrylu.

Dalej mogliśmy stwierdzić, że kwas naftalenò-meta-dwusulfinowy przyłącza się bardzo łatwo do benzylidenoacetonu oraz omega-nitrostyrenu, tworząc 1,3-bis-(alfa-fenylo-beta-acetyloetylo-sulfonylo)-naftalen (blaszki, temp. topn. mieszaniny stereomerów 136—140°C) oraz 1,3-bis-(alfa-fenylo-beta-nitroetylo-sulfonylo)-naftalen (temp. topn. mieszaniny stereomerów 183—193°C).

Pomimo wykonania licznych prób nie powiodła nam się do chwili obecnej redukcja nitrosulfonu do pochodnej aminowej.

Nawiązując do przeprowadzonych przez nas już wcześniej badań nad reakcjami pomiędzy kwasami naftalenodwusulfinowymi, a niektórymi aldehydami alifatycznymi, poddaliśmy obecnie otrzymany kwas dwusulfinowy działaniu formaldehydu. Okazało się, że reakcja zachodzi niezmiernie łatwo, jednak produkt syntezy tj. meta-bis-(hydroksymetylo-sulfonylo)-naftalen był związkiem nietrwałym, ulegającym już w toku oczyszczania na drodze krystalizacji rozkładowi. Powiodło nam się spo-

rządzenie jego trwałej pochodnej acetylowej, która po krystalizacji z kwasu octowego dała zgodne z przewidywaniami wyniki w analizie elementarnej.

Również rozpoczęte już dawniej badania nad przeróbką kwasów naftalenodwusulfonowych na dwujodopochodne mogły być obecnie częściowo rozszerzone. Sól sodowa kwasu meta-dwusulfonowego, poddana działaniu sublimatu w roztworze wodnym, przetwarzała się bez trudności w 1,3-bis-(chloro-ręcio)-naftalen. Przy przeróbce tego ostatniego na meta-dwujodonaftalen, na drodze ogrzewania z roztworem Lugola, w środowisku alkoholowo-wodnym, napotkaliśmy na dość nieoczekiwane trudności. Dobierając odpowiednio warunki reakcji mogliśmy na koniec dotrzeć do poszukiwanego dwujodonaftalenu. Uzyskana wydajność dwujodozwiązku nie była jednak zadawalająca.

Ostatnim wreszcie zagadnieniem, którym zainteresowaliśmy się w tej pracy była redukcja kwasu meta-naftalenodwusulfonowego do merkaptanu oraz synteza kwasu naftyleno-1,3-bis-tioglikolowego i bis-sulfonylo-octowego, które były nam potrzebne do dalszych badań.

Po wykonaniu prób wstępnych przekonaliśmy się, że przeprowadzenie redukcji kwasu dwusulfonowego do merkaptanu jest bardziej kłopotliwe, aniżeli bezpośrednio redukowanie 1,3-naftalenodwusulfochlorku. Z tego względu w późniejszych naszych doświadczeniach posługiwaliśmy się już wyłącznie dwusulfochlorkiem.

Przy syntezie niewielkich ilości dwumerkaptonaftalenu zadawalające wyniki uzyskaliśmy, postępując według metody Pollaka (8), tj. redukując naftalenodwusulfochlorek rozpuszczony w mieszaninie bezwodnika octowego i kwasu octowego za pomocą cynku metalicznego. Dwumerkaptonaftalen w postaci pochodnej acetylowej uzyskaliśmy na tej drodze z wydajnością około 50%. Ze względu jednak na to, że przy przeróbce większych partii materiału wydajność przy tym sposobie postępowania spadała dość znacznie oraz z uwagi na nieekonomiczność tej metody (duże zużycie bezwodnika octowego) byliśmy zmuszeni szukać innych rozwiązań problemu redukcji.

Metody opracowane przez Ed. Bourgeois (9) i G. Grosjeana (10) cynkiem i kwasem siarkowym oraz H. Corbelliniego i L. Albengę (11) (chlorkiem cynawym wobec stężonego kwasu solnego) pomimo stosowania zmian w zakresie trzech podstawowych parametrów tj. stężenia kwasu mineralnego, temperatury reakcji i rozpuszczalnika, okazały się mało przydatne, a to głównie z powodu niskich wydajności i trudności związanych z oczyszczaniem otrzymanego przy ich stosowaniu kwasu naftyleno-1,3-bis-tioglikolowego. Również metoda redukcji opisana w patencie M. P. Schmidta i H. Rosego (12)

w związku z trudnościami związanymi z wyodrębnianiem produktów pośrednich o charakterze siarkowym dawała wyniki mało zadawalające.

Prowadząc dalsze doświadczenia nad opracowaniem wygodnej metody redukcji w oparciu o dane cytowanego patentu, spostrzegliśmy niebawem, że do zadawalających wyników można dojść prowadząc proces w trzech stadiach (w środowisku obojętnym, kwaśnym i na koniec alkalicznym), przy stosowaniu nadmiaru rozpuszczalnika, bez wyodrębniania produktów pośrednich. Ten sposób postępowania pozwalał w ostatnim stadium sprzęgać meta-dwumerkaptonaftalen z kwasem chlorooctowym z pominięciem żmudnego wydzielenia i oczyszczania dwutiolu. Przy starannym prowadzeniu reakcji redukcji uzyskiwaliśmy na tej drodze dość czysty kwas naftyleno-1,3-bis-tioglikolowy z wydajnością około 70%. Należy nadmienić, że do oczyszczania produktu syntezy mogłaby być stosowana obojętna sól izobenzylotiomocznikowa, która krystalizuje z łatwością w dobrze wykształconych agregatach.

Synteza kwasu naftyleno-1,3-bis-sulfonylo-octowego nie była już kłopotliwą. Sulfonylo-związek otrzymaliśmy utleniając kwas bis-tioglikolowy za pomocą perhydrołu w gorącym kwasie octowym.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Oczyszczanie technicznego kwasu 2-naftylamino-6,8-dwusulfonowego (kw. amino-G).

100 g surowego kwasu amino-G rozpuszczono w 1000 ml wrzącej wody. Roztwór wymieszano z węglem drzewnym, przesączono i zagęszczono do objętości 500 ml. Z zakwaszonej 200 ml stężonego kwasu solnego cieczy wydzielił się obfity osad kwasu amino-G. Po kilku godzinym odstaniu zebrano go na sączku i przemyto rozcieńczonym kwasem solnym. Osad zawieszono następnie w 130—150 ml wody destylowanej i zobojętniono na lakmus roztworem ługu sodowego lub węglanu sodu. Ciecz wstrząsnęto z węglem kostnym i po starannym przesączeniu zakwaszono nadmiarem mocnego kwasu solnego. Po kilku godzinnej krystalizacji odsączono kwas amino-G, przemywając go najpierw rozcieńczonym kwasem solnym, a na koniec etanolem.

Sól sodowa kwasu naftaleno-1,3-dwusulfonowego

33 g powietrznie suchego, świeżo oczyszczonego kwasu amino-G zawieszono w 50 ml gorącej wody i podgrzewając zadano 50 ml 2n węglanu sodu. Roztwór energicznie mieszając ostudzono do temperatury 0°— +5° C. Wydzieliła się drobno krystaliczna, gęsta masa soli sodowej. Do zawiesiny, nie przerywając energicznego mieszania, najpierw wprowadzono powoli 15 ml 36% kwasu solnego rozcieńczonego 7,5 ml wody,

a następnie wkroplono równocześnie z dwóch wkraplaczy dalszą partię kwasu solnego (7,5 ml 36% kwasu solnego rozcieńczonego 7,5 ml wody) oraz roztwór azotynu sodowego (7 g azotynu w 20 ml wody). W miarę postępu reakcji kwas amino-G przekształcał się w bezpostaciową, lekko kremową masę dwuazozwiązku. Przez cały czas trwania reakcji utrzymywano temperaturę w granicach 0° — $+5^{\circ}$ C. Po wprowadzeniu całej ilości azotynu reagującą masę mieszano jeszcze około 30 minut, następnie zadano 200 ml nasyconego roztworu soli kuchennej i na koniec odsączono kwas dwuazonaftalenodwusulfonowy, przemywając go najpierw nasyconym, następnie 15% roztworem chlorku sodu i wreszcie dokładnie 96% etanolem. Uzyskany w ten sposób dwuazozwiązek wrzucono do 300 ml etanolu 96% rozcieńczonego 30 ml wody, zadano 1 g świeżo przyrządzonej miedzi aktywnej i energicznie mieszając ogrzewano łągodnie na łaźni wodnej do chwili rozpoczęcia wydzielania się wolnego azotu. Dalej reakcja przebiegała już samorzutnie, bez ogrzewania. Dwuazokwas przechodził stopniowo do roztworu, który przybierał zabarwienie żółte. Po zupełnym zaprzestaniu wydzielania się azotu, mieszaninę ogrzewano na łaźni wodnej do wrzenia przez 40—50 minut, następnie odsączono nieznaczną ilość wolnej miedzi, a przesącz zobojętniono stęż. wodnym roztworem węgla sodu. Wydzielony osad odsączono po kilku godzinach, a klarowny przesącz zagęszczono pod zmniejszonym ciśnieniem do małej objętości. Po kilku godzinnej krystalizacji odsączono pierwszą partię soli sodowej kwasu naftaleno-1,3-dwusulfonowego. Przesącz odparowano do sucha na łaźni wodnej. Suchą pozostałość rozpuszczono w możliwie najmniejszej ilości zimnej wody i zadawano 96% etanolem do chwili zaprzestania wydzielania się bezpostaciowych, barwnych zanieczyszczeń. Po odsączeniu produktów ubocznych, z roztworu odparowanego pod zmniejszonym ciśnieniem do sucha wydzieliła się druga partia soli sodowej kwasu dwusulfonowego.

Roztwór wodny w ten sposób przyrządzonej soli kwasu meta nie dawał czerwonego zabarwienia z dwuazowaną p-nitroaniliną.

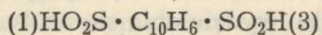
Naftaleno-1,3-dwusulfochlorek

100 g drobno utartej i dokładnie wysuszonej w temp. 130° C soli sodowej kwasu naftaleno-1,3-dwusulfonowego wrzucono do kolby okrągłodennej i zadano 150 g pięciochlorku fosforu. Przy mieszaniu zawartość kolby rozgrzewała się samorzutnie. Celem doprowadzenia reakcji do końca mieszaninę ogrzewano na lekko wrzącej łaźni wodnej przez 4—5 godzin. W miarę postępu reakcji zawartość naczynia upłynniała się, a na jego dnie zbierał się ciężki osad soli kuchennej. Po oddestylowaniu oksychlorku fosforu, suchą pozostałość rozdrobniono i wrzucono w małych porcjach na drobno stłuczony lód. Po stopieniu się lodu sulfochlorek

odsączono, przemyto wodą i na koniec zarobiono z małą ilością wody na papkę. Substancję ponownie odsączono i przemyto wodą lodową. Surowy produkt po wysuszeniu na powietrzu topił się w temperaturze 125—132°C. Wydajność niemal ilościowa. 5—8 g dobrze wysuszonego, surowego dwusulfochlorku, celem oczyszczenia, rozpuszczono na zimno w benzenie. Barwną ciecz przepuszczono przez słupek wypełniony tlenkiem glinu według Brockmanna o średnicy 4,5 cm i wysokości 3—3,5 cm. Przeciek o barwie lekko cebulkowej podgęszczano stopniowo pod zmniejszonym ciśnieniem, odsączając poszczególne frakcje krystalizującej substancji. Celem dalszego oczyszczenia związek przekryształizowano z kwasu octowego (1 g subst. z 2,5 ml rozpuszczalnika) i na koniec z benzenu, oczyszczając roztwór jeszcze raz chromatograficznie w sposób podany powyżej.

Otrzymany preparat przedstawiał niemal bezbarwne, drobne igielki o temp. topn. 137,5° C.

Kwas naftaleno-1,3-dwusulfinowy



Do gorącego roztworu siedmiowodnego, obojętnego siarczynu sodowego w 150 ml wody zalkalizowanej 20 ml 5% ługu sodowego, wrzucano 10 g drobno utartego naftalenodwusulfochlorku (temp. topn. 137,5° C, krystal. z kwasu octowego lodowego). Zawiesinę energicznie mieszając ogrzewano na siatce do wrzenia aż do chwili całkowitego rozpuszczenia się dwusulfochlorku. Roztwór rozcieńczono 25 ml wody destylowanej i utrzymano jeszcze w stanie łagodnego wrzenia przez 10 minut. Następnie ciecz poreakcyjną zadano 50 ml wody, oziębiono do temperatury 18° C, wstrząsnięto z węglem drzewnym i zakwaszono (165 ml) rozcieńczonym (2 : 3) kwasem siarkowym. Wypadł osad. Odsączono go i przemyto wodą destylowaną.

Kwas zawieszono w 150 ml wody i zobojętniono stałym węglanem jednosodowym. Z zimnego roztworu, odbarwionego węglem drzewnym i zakwaszonego stężonym (36%) kwasem solnym (15 ml) wydzielili się drobne igły kwasu 1,3. Temp. topn. surowego produktu 139° C. Związek krystalizowany dwukrotnie z wody (1,5 g z 20 ml) przedstawiał drobne igielki topiące się w temp. 139° C.

Wolny kwas naftaleno-1,3-dwusulfinowy dobrze rozpuszcza się w metanolu, etanolu, pirydynie, kw. octowym lodowym i kwasie mrówkowym, nie rozpuszcza się w chloroformie, benzenie, eterze naftowym, eterze dwuetylowym oraz w dwusiarczku węgla, miernie rozpuszcza się w wodzie.

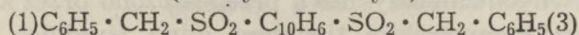
Analiza dla wzoru: $C_{10}H_8O_4S_2$ Oblicz. 46,87% C; 3,12% H; 25,50% S,
(256,28) Znal. 46,61% C; 3,01% H; 25,21% S.

Sól benzyloizotiomocznikowa kwasu naftaleno-1,3-dwusulfonowego. 1 g kwasu zawieszono w 3 ml etanolu 96⁰/₁₀₀ i zobojętniono na fenoloftaleinę 1n roztworem wodnym ługu sodowego. Do otrzymanej cieczy wrzucono kilka kryształków wolnego kwasu, aby znikła różowa barwa fenolofateiny, następnie ogrzano ją do wrzenia i zadano gorącym etanolowym roztworem (5 ml) chlorowodoru benzylo-izotiomocznika (1,6 g). Ciecz podgrzewano do wrzenia około 3 minut. Pozostawiony w temperaturze pokojowej roztwór wypełnił się niebawem obfitym osadem drobnych igieł (1,5 g).

Surowy produkt (1,2 g) przekrystalizowany z rozcieńczonego (1 : 1) etanolu (36 ml) przedstawiał lśniące, bezbarwne igły. Temp. topn. 201° C.

Analiza dla wzoru: $C_{26}H_{28}N_4S_4O_4$ Oblicz. 53,03% C; 4,79% H,
(588,81) Znal. 53,00% C; 4,75% H.

meta-bis-(Benzylo-sulfonylo)-naftalen

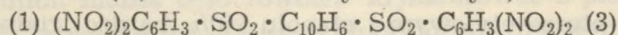


2 g kwasu naftaleno-1,3-dwusulfonowego zawieszono w 2,5 ml wody i zobojętniono stałym węglanem jednosodowym (1,32 g). Roztwór rozcieńczono etanolem 96⁰/₁₀₀ (7,5 ml), ogrzewano na wrzącej łaźni wodnej i zadano chlorkiem benzylu (2,5 g) rozpuszczonym w alkoholu (15 ml). Po jednogodzinnym reagowaniu wprowadzono dalszą porcję chlorku benzylu (0,75 g w 1,5 ml etanolu) i podgrzewano jeszcze przez pół godziny. Z cieczy poreakcyjnej pozostawionej w temperaturze pokojowej wydzielił się osad (3,3 g), który po dwukrotnej krystalizacji z etanolu 96⁰/₁₀₀ (około 330 ml) przedstawiał bezbarwne igły, topiące się przy 190° C.

Dwubenzyllo-sulfonylo-naftalen rozpuszcza się dobrze w etanolu 96⁰/₁₀₀, pirydynie, chloroformie i benzenie; nie rozpuszcza się w eterze dwuetylowym, dwusiarczku węgla i eterze naftowym.

Analiza dla wzoru: $C_{24}H_{20}S_2O_4$ Oblicz. 66,03% C; 4,62% H,
(436,54) Znal. 65,75% C; 4,56% H.

meta-bis-(2',4'-Dwunitrofenylo-sulfonylo)-naftalen



1,5 g kwasu naftaleno-1,3-dwusulfonowego zawieszono w wodzie (5 ml) i zobojętniono węglanem jednosodowym (0,99 g). Roztwór ogrzewano na łaźni wodnej, rozcieńczono etanolem 96⁰/₁₀₀ (5 ml) i zadano chloro-2,4-dwunitrobenzenem (2,1 g) rozpuszczonym we wrzącym alkoholu (15 ml). Reagującą mieszaninę, z której w miarę postępu reakcji wypadał osad dwusulfonu, ogrzewano około godziny, po czym związek odsączono, przemyto etanolem, a na koniec dokładnie wodą. Wydajność 1,7 g.

Nitrosulfon przekrystalizowany dwukrotnie z pirydyny i etanolu (1 g subst. z 17 ml pirydyny i 19 ml etanolu) z dodatkiem węgla kostnego

przedstawiał lśniące, drobne igielki o temp. topn. 249—250° C.

Dwusulfon dobrze rozpuszcza się w pirydynie, trudniej w benzenie i dwusiarczku węgla, nie rozpuszcza się w chloroformie, etanolu i eterze dwuetylowym.

Analiza dla wzoru: $C_{22}H_{12}O_{12}N_4S_2$ Oblicz. 9,52% N,
(588,47) Znal. 9,70% N.

meta-bis-(2',5'-Dwuhydroksyfenylo-sulfonylo)-naftalen

(1) $(HO)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ (3)

2,56 g kwasu naftaleno-1,3-dwusulfonowego rozpuszczono w 50 ml wrzącego 96% etanolu. Ciecz ostudzono do temperatury 20°C i zadano porcjami przy energicznym mieszaniu 2,22 g p-benzochinonu. Po rozpuszczeniu się chinonu, roztwór o barwie ciemno-brunatnej podgrzewano do wrzenia na łaźni wodnej przez 3—5 minut, następnie ostudzono i celem oddzielenia barwnych zanieczyszczeń przepuszczono przez krótką kolumnę wypełnioną Brockmannowskim tlenkiem glinu (średnica kolumny 3 cm wysokość wypełnienia 3 cm). Należy nadmienić, że przez kolumnę przed wprowadzeniem roztworu poreakcyjnego przepuszczono małą ilość etanolu 96%. Po przesączeniu całej ilości barwnego roztworu, tlenek glinu przemyto 10 ml 96% etanolu (warstwa ciemno-brunatnych zanieczyszczeń przy przemywaniu przesunęła się w dolną część kolumny). Przesącz razem z przepłuczem o łącznej objętości około 60 ml. ogrzano i następnie zadano 400 ml gorącej wody. W miarę ostygnięcia ciecz wypełniła się dużymi, lśniącymi, iglastymi kryształami. Osad zebrano na sączku i przemyto etanolem. Otrzymano 2,9 g długich igieł o barwie jasno-pomarańczowej. Celem zupełnego usunięcia zanieczyszczeń związek rozpuszczono w 40 ml 96% etanolu, ponownie przepuszczono przez warstewkę tlenku glinu (wymiary kolumny jak poprzednio) i na koniec niemal bezbarwny przeciek alkoholowy zadano 400 ml gorącej wody. Wydzieliły się pięknie wykształcone, bezbarwne igły o temp. topn. 241—243° C.

Bis-dwuhydroksyfenylo-sulfonylo-naftalen rozpuszcza się bardzo łatwo w pirydynie, eterze etylowym i etanolu 96%, bardzo trudno lub niemal wcale nie rozpuszcza się w benzenie, eterze naftowym, chloroformie i dwusiarczku węgla.

Analiza dla wzoru: $C_{22}H_{16}S_2O_8$ Oblicz. 55,92% C; 3,41% H,
(472,49) Znal. 55,83% C; 3,37% H.

meta-bis-(2',5'-Dwumetoksyfenylo-sulfonylo)-naftalen

(1) $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$ (3)

0,59 g 1,3-bis-(2',5'-dwuhydroksyfenylo-sulfonylo)-naftalenu rozpuszczono na zimno w rozcieńczonym ługu sodowym (1,12 g wodorotlenku sodu i 10 ml wody). Ciemno-wiśniową ciecz zadano siarczanem dwu-

metylu (1,42 ml = 1,89 g) i wytrząsano mechanicznie przez 45 minut. Niebawem następowwała egzotermiczna reakcja metylowania, połączona z odbarwieniem się roztworu i wypadaniem osadu metoksysulfonu. Produkt reakcji odsączono i przemywano na sączku wodą do chwili, kiedy przesącz nie wykazywał odczynu alkalicznego na fenoloftaleinę.

Otrzymano 0,6 g surowego związku. Metoksysulfon celem oszyszczenia rozpuszczono w 35 ml gorącego chloroformu, roztwór odbarwiono węglem kostnym i na koniec zadano 90 ml wrzącego etanolu. Wydzieliły się bezbarwne, rombówce płytki (0,5 g) topiące się w temp. 253° C.

Bis-dwumetoksyfenylo-sulfonylo-naftalen dobrze rozpuszcza się w pirydynie i chloroformie, bardzo trudno lub niemal wcale nie rozpuszcza się w benzenie, dwusiarczku węgla, eterze naftowym, eterze dwuetylowym i etanolu.

Analiza dla wzoru: $C_{26}H_{24}S_2O_8$ Oblicz. 59,07% C; 4,57% H,
(528,60) Znal. 58,90% C; 4,39% H.

meta-bis-(2',5'-Dwuacetoksyfenylo-sulfonylo)-naftalen
(1) $(CH_3COO)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(OOCCH_3)_2$ (3)

1,5 g meta-bis-dwuhydroksyfenylo-sulfonylo-naftalenu zawieszono w 6 ml. bezwodnika octowego. Zawiesina po wprowadzeniu 0,03 ml. stęż. kwasu siarkowego przeszła niezwłocznie do roztworu. Niemal klarowną ciecz, celem zakończenia reakcji acetylowania, ogrzano szybko do wrzenia i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej. Roztwór niebawem zakrzepł na masę drobno krystaliczną. Osad odsączono i przemyto małą ilością kwasu octowego lodowego. Wydajność surowego produktu 1,24 g.

1,2 g acetoksyulfonu rozpuszczono w 32,5 ml chloroformu i po oddzieleniu zanieczyszczeń roztwór zadano gorącym 96% etanolem (55 ml). Wykryształizowały bezbarwne igły (0,76 g). Przekryształizowano je ponownie z chloroformu (20 ml) i etanolu (34 ml). Związek wykazywał temp. topn. 212° C.

Acetoksyulfon można było również krystalizować z pirydyny i etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie, pirydynie, kw. mrówkowym i kwasie octowym lodowym, nieznacznie w acetonie, nie rozpuszcza się niemal wcale w etanolu 96%.

Analiza dla wzoru: $C_{30}H_{24}S_2O_{12}$ Oblicz. 56,24% C; 3,78% H,
(640,64) Znal. 56,33% C; 3,74% H.

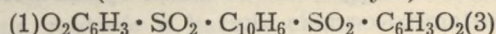
meta-bis-(2',5'-Dwubenzoksyfenylo-sulfonylo)-naftalen.
(1) $(C_6H_5COO)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(OOCC_6H_5)_2$ (3)

1 g meta-bis-dwuhydroksyfenylo-sulfonylo-naftalenu rozpuszczono w 12 ml 5% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. Ciemno-wiśniową ciecz mieszając zadawano po kropli 1,8 ml chlorku benzoilu. Roztwór

niebawem odbarwił się, wydzielając drobno krystaliczny osad pochodnej benzoilowej. Związek odsączono, drobno utarto i starannie wymyto wodą. Wydajność 1,6 g. Benzoksylsulfon po przekrystalizowaniu z chloroformu (0,6 g subst. z 1,5 ml rozpuszczalnika) przedstawiał dobrze wykształcone igły, topiące się w temp. 136° C (w temp. 118—119° substancja mięknie), Benzoksylsulfon dobrze rozpuszcza się w pirydynie, chloroformie, benzynie, trudno w alkoholu, czterochlorku węgla i dwusiarczku węgla, nie rozpuszcza się w eterze.

Analiza dla wzoru: $C_{50}H_{32}S_2O_{12}$ Oblicz. 67,55% C; 3,63% H,
(888,90) Znal. 67,83% C; 4,00% H.

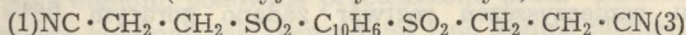
meta-bis-(Benzochinono-sulfonylo)-naftalen



1 g meta-bis-dwuhydroksyfenylo-sulfonylo-naftalenu rozpuszczono w 40 ml. suchego, destylowanego z nad sodu eteru. Roztwór zadano 1,12 g świeżo strąconego tlenku srebra oraz 4 g bezwodnego siarczanu sodu i wstrząsano mechanicznie przez 7 godzin. Na koniec wydzielony osad wraz z związkami nieorganicznymi odsączono i celem oddzielenia chinonu ogrzewano z 20 ml suchego chloroformu. Roztwór chloroformowy zagęszczony w temp. pokojowej do objętości 6 ml zadano najpierw 2 ml suchego eteru, a po częściowym wydzieleniu się chinonu jeszcze 3 ml. Chinon przedstawiał żółty, bardzo drobno krystaliczny proszek topiący się w temp. 223—224° C.

Analiza dla wzoru: $C_{22}H_{12}S_2O_8$ Oblicz. 56,40% C; 2,58% H,
(468,46) Znal. 56,48% C; 2,73% H.

meta-bis-(beta-Cyjanoetylo-sulfonylo)-naftalen

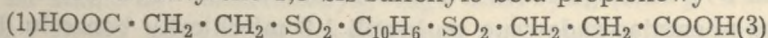


2,7 g starannie oczyszczonego kwasu naftaleno-1,3-dwusulfonowego rozpuszczono w mieszaninie 20 ml metanolu i 20 ml wody destylowanej. Gorącą cieczą zadano 2 g cyjanku winylu i podgrzewano na łaźni wodnej przez 3 godziny. Z przesączonej (spolimeryzowany cyjanek winylu) na gorącą cieczy poreakcyjnej wydzieliły się przez noc drobne igielki cyjanoetylosulfonu. Wydajność surowego produktu 1,7 g. Związek po dwukrotnej krystalizacji z metanolu wykazywał temp. topn. 168—169° C.

Substancja rozpuszcza się dość łatwo w kwasie octowym lodowym i w wodzie, znacznie trudniej w metanolu.

Analiza dla wzoru: $C_{16}H_{14}O_4S_2N_2$ Oblicz. 53,01% C; 3,89% H; 7,73% N,
(362,43) Znal. 53,04% C; 3,73% H; 7,68% N.

Kwas naftyleno-1,3-bis-sulfonylo-beta-propionowy



2 g kwasu naftaleno-1,3-dwusulfonowego zobojętniono stechiometryczną ilością rozcieńczonego ługu sodowego i zadano roztworem wodnym beta-chloropropionianu sodowego, otrzymanym przez rozpuszczenie 2 g kwasu beta-chloropropionowego w kwaśnym węglanie sodowym. Mieszaninę ogrzewano najpierw łagodnie na łaźni wodnej, a na koniec przez około 40 minut do wrzenia na siatce. Po zakwaszeniu kwasem solnym wydzielił się olej, który po dwóch dniach zakrzepł na masę stałą. Związek po kilkakrotnej krystalizacji z kwasu octowego z dodatkiem węgla kostnego przedstawiał drobne igielki topiące się w temp. 217° C.

Kwas naftyleno-1,3-bis-sulfonylo-beta-propionowy, otrzymany przez zmydlenie rozcieńczonym kwasem solnym 1,3-bis-beta-cyanoetylo-sulfonylo-naftalenu, wykazywał tę samą temperaturę topnienia i pokrój kryształu. Przy ogrzewaniu mieszaniny obu kwasów nie obserwowano depresji temperatury topnienia.

Analiza dla wzoru: $C_{16}H_{16}S_2O_8$ Oblicz. 48,00% C; 4,02% H,
(400,43) Znal. 47,98% C; 3,92% H.

meta-bis-(alfa, alfa-Fenyloacetylometylo-sulfonylo)-naftalen
(1) $CH_3COCH_2 \cdot (C_6H_5)CH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2 \cdot CH(C_6H_5)CH_2COCH_3(3)$

Gotący roztwór 1 g kwasu naftaleno-1,3-dwusulfonowego w 6 ml 96% etanolu zadano 1,2 g benzylidenoacetonu rozpuszczonego w 0,8 ml alkoholu i podgrzewano na łaźni wodnej około 2 godzin. Następnie mieszaninę pozostawiono w temperaturze pokojowej przez 12 godzin. Z zagęszczonego pod zmniejszonym ciśnieniem roztworu wydzielił się produkt oleisty. Olej rozpuszczony w małej ilości etanolu (około 3 ml) zakrzepł na masę stałą. Sulfon (mieszanina stereomerów) po kilkakrotnej krystalizacji z etanolu (1 g subst. z 2 ml rozpuszczalnika) przedstawiał kwadratowe płytki o temp. topn. 136—140° C.

Związek rozpuszcza się dobrze w benzenie, acetonie, chloroformie, toluenie i pirydynie, trudno w czterochlorku węgla, nie rozpuszcza się w eterze etylowym i ligroinie.

Analiza dla wzoru: $C_{30}H_{28}S_2O_6$ Oblicz. 65,69% C; 5,14% H,
(548,66) Znal. 66,09% C; 5,30% H.

meta-bis-(alfa-Fenylo-beta-nitroetylo-sulfonylo)-naftalen
(1) $O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NO_2(3)$

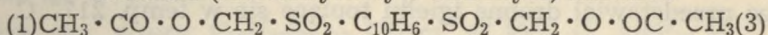
Gotący roztwór 0,8 g kwasu naftaleno-1,3-dwusulfonowego w 8 ml 96% etanolu zadano 0,9 g omega-nitrostyrenu rozpuszczonego w 3 ml etanolu, po czym mieszaninę ogrzewano na łaźni wodnej około 10 minut i na koniec pozostawiono w temperaturze pokojowej na kilka godzin. Wydzielił się gęsty olej, który niebawem zakrzepł na masę drobno krystaliczną. Otrzymano 1 g substancji. Sulfon (mieszanina stereomerów) kry-

stalizowany kilkakrotnie z rozcieńczonego kwasu octowego topił się w temperaturze 193° C (183° substancja mięknie).

Związek rozpuszcza się dobrze w kwasie mrówkowym, acetonie, chloroformie, toluenie i pirydynie, bardzo trudno rozpuszcza się w etanolu i benzenie, nie rozpuszcza się w czterochlorku węgla i eterze etylowym.

Analiza dla wzoru: $C_{26}H_{22}N_2S_2O_8$ Oblicz. 56,31% C; 3,99% H,
(554,60) Znal. 56,34% C; 3,89% H.

meta-bis-(Acetoksymetylo-sulfonylo)-naftalen

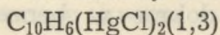


2 g drobno utartego kwasu naftaleno-1,3-dwusulfinowego wrzuciono do 4 ml ogrzanego do wrzenia 40% roztworu wodnego formaldehydu. Przy mieszaniu kwas dwusulfinowy szybko rozpuścił się przy czym ciecz przybrała żółto-zieloną barwę. Pozostawiony w temperaturze pokojowej roztwór zastygł niebawem na masę krystaliczną. Produkt reakcji odsączono i przemyto ostrożnie małą ilością wody. Wydajność 1,8 g. Temp. topn. preparatu wysuszonego na powietrzu 131° C.

1,6 g metylosulfonu, celem otrzymania pochodnej acetylowej, ogrzewano ostrożnie do momentu zupełnego rozpuszczenia się z bezwodnikiem kwasu octowego (1 ml). Z roztworu poreakcyjnego pozostawionego w temperaturze pokojowej wydzieliły się niebawem drobne igły. Odsączono je i przemyto kilkoma kroplami zimnego bezwodnika kwasu octowego. Wydajność 0,9 g. Acetylozwiązek przekrystalizowany dwukrotnie z kwasu octowego lodowatego (1 ml) przedstawia bezbarwne igły o temp. topn. 123° C.

Analiza dla wzoru: $C_{16}H_{16}S_2O_8$ Oblicz. 48,00% C; 4,02% H,
(400,43) Znal. 48,05% C; 3,78% H.

meta-bis-chlorortęcio-naftalen

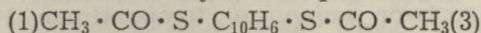


2 g starannie oczyszczonego kwasu naftaleno-1,3-dwusulfinowego zawieszono w 35 ml wody destylowanej i zobojętniono na fenolofaleinę ługiem sodowym. Błado-różową ciecz zadano małą ilością (0,01 g) kwaśnego węgla sodu, a następnie kilkoma kryształkami wolnego kwasu, aby spowodować cofnięcie się barwy indykatora. Tak przygotowany roztwór ogrzano i wiano do roztworu 5,14 g chlorku rtęciowego w 120 ml gorącej wody. Niezwłocznie wydzielił się biały, serowaty osad. Ciecz z zawiesiną podgrzewano na siatce do wrzenia około dwóch godzin (zaprzestanie wydzielania się dwutlenku siarki) uzupełniając parującą wodę. Na koniec biały bezpostaciowy osad bis-chlorortęcio-naftalenu odsączono i przemyto dokładnie na sączku najpierw gorącą wodą, a później wrzącym etanolem 96%. Związek nie rozpuszcza się w cieczach organicznych.

Analiza dla wzoru: $C_{10}H_6Hg_2Cl_2$ Oblicz. 67,06% Hg,
(598,29) Znal. 67,23% Hg.

Jodowanie rtęciozwiązku. Bis-chlorortęciozwiązek otrzymany z 2 g kwasu naftalendwusulfonowego zawieszono w 70 ml 96% etanolu i ogrzewając na łaźni wodnej zadawano po kropli roztworem jodu w jodku potasu (4 g jodu, 2,6 g jodku potasu w 4 ml wody). Dodawanie jodu przerwano w momencie, kiedy rtęcio-związek rozpuścił się całkowicie, a ciecz przybrała trwałą barwę żółtą. Z ostudzonej do temperatury pokojowej mieszaniny poreakcyjnej wykryształizowała mała ilość dwujodonaftalenu zanieczyszczonego jodkiem rtęciowym. Osad zebrano na sączku, drobno utarto i dokładnie wymyto stężonym roztworem jodku potasu, a na koniec wodę. Dwujodonaftalen po przekryształizowaniu w 96% etanolu lub acetonu topił się zgodnie z zapodaniami literaturowymi¹³⁾ w temp. 76° C.

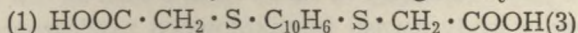
meta-Dwuacetylomerkapto-naftalen



10 g naftaleno-1,3-dwusulfochloroku (oczyszczonego na drodze kryształizacji z kw. octowego lod.) rozpuszczono w mieszaninie 100 ml bezwodnika octowego i 100 ml. kw. octowego lodowego. Ciecz ogrzewano na łaźni olejowej do wrzenia i energicznie mieszając zadawano małymi porcjami pyłu cynkowego (100 g Zn). W tych warunkach reakcję redukcji prowadzono 7—8 godzin. Na koniec odsączono na gorąco nieprzereagowany jeszcze cynk, a przesącz, zabarwiony na kolor zielonkawy, wplano do wody. Wydzielił się olej, który niebawem zakrzepł. Wydajność 6 g. Acetylomerkaptonaftalen przekryształizowany najpierw z rozcieńczonego etanolu (10 g subst. z 250 ml 96% etanolu i 100 ml wody), a na koniec z 96% etanolu (3 g subst. z 21 ml rozpuszczalnika) przedstawiał dobrze wykształcone igły o temp. topn. 98—99° C. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie, pirydynie, kw. octowym lodowym i eterze, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza dla wzoru: $C_{14}H_{12}S_2O_2$ Oblicz. 60,84% C; 4,37% H,
(276,37) Znal. 60,62% C; 4,16% H.

Kwas naftyleno-1,3-bis-tioglikowy



15 g drobno utartego chloroku kwasu naftaleno-1,3-dwusulfonowego (oczyszczonego przez kryształizację z kw. octowego lod.) wrzucano małymi porcjami, energicznie mieszając, do zawiesiny 30 g pyłu cynkowego w 75 ml 96% etanolu z dodatkiem 10,5 ml. wody destylowanej. Po przereagowaniu (reakcja silnie egzotermiczna, kolbę należy chłodzić wodą) zawartość erlenmajerki ogrzewano na łaźni wodnej przez 20 minut, utrzymując mieszaninę w stanie lekkiego wrzenia. Następnie na zimno

małymi porcjami, mieszając energicznie, dodano w ciągu 20 minut 49 ml stęż. 36% kwasu solnego rozcieńczonego 85 ml 96% etanolu, po czym mieszaninę ogrzewano energicznie na wrzącej łaźni wodnej. Roztwór początkowo mętnieje. Wytwarza się zawiesina zabarwiona na kolor żółty, która podczas dalszego ogrzewania (około 40 minut) przechodzi całkowicie do roztworu, a na dno naczynia opada gąbczasta masa cynku. Reakcję redukcji w tym stadium należy przeprowadzać bardzo energicznie. Z chwilą kiedy wydzielanie wodoru słabło dodawano jeszcze 40 ml stęż. 36% kwasu solnego w porcjach po 5 ml, w szybkim tempie. Mieszaninę ogrzewano do chwili rozpuszczenia się niemal całej ilości cynku, to jest około 7—8 godzin. Następnie ciecz poreakcyjną wlało do 1350 ml wody destylowanej, zalkalizowano 800 ml 15% ługu sodowego i po ogrzaniu zadano 40 g hydrosulfitu. Roztwór utrzymano w stanie łagodnego wrzenia (ogrzewano na siatce) przez dwie godziny. Po ostudzeniu odsączono zanieczyszczenia, a roztwór zadano w temperaturze 1—2°C 25 g kwasu monochlorooctowego rozpuszczonego w 50 ml wody i zobojętnionego stałym, kwaśnym węglanem sodowym. Kondensat podgrzewano najpierw łagodnie na łaźni wodnej przez 30 minut, a następnie do wrzenia przez 20 minut. Po odsączeniu na zimno drobnych zanieczyszczeń, roztwór zakwaszono na kongo 36% kw. solnym. Wypadł bezbarwny osad kwasu tioglikolowego (10 g).

Surowy produkt, celem oczyszczenia, zawieszono w niewielkiej ilości wody destylowanej i zobojętniono węglanem jednosodowym. Ciecz wstrząśnięto z węglem drzewnym i na koniec zakwaszono mocnym kwasem solnym na kongo. Wypadł drobno krystaliczny osad w postaci igieł. Wydzielony kwas krystalizowany z wody (1 g subst. około 40 ml rozpuszczalnika) przedstawiał drobne igielki o temp. topn. 146—148°. Związek dobrze rozpuszcza się w alkoholach (etylowym, metylowym), pirydynie, acetonie, dioksanie, eterze etylowym, kw. octowym, nieznacznie w wodzie, nie rozpuszcza się w chloroformie i benzenie.

Oczyszczanie wolnego kwasu jest trudne.

Obojętna sól benzyloizotiomocznikowa: 3 g przekrystalizowanego z wody kwasu tioglikolowego zawieszono w 3 ml 96% etanolu i zobojętniono na fenoloftaleinę 1n roztworem wodnym ługu sodowego. Następnie do cieczy wrzucono odrobinę kwasu, aby cofnąć zabarwienie indykatora, ogrzano ją do wrzenia i zadano gorącym roztworem 3,15 g chlorowodoru benzyloizotiomocznika w 4 ml 96% etanolu. Przy powolnym stygnięciu ciecz wypełniała się kryształami. Sól przekrystalizowana z 96% etanolu (2 g subst. w 11 ml rozpuszczalnika) przedstawiała bezbarwne prostokątne blaszki topiące się w temperaturze 168° C.

Analiza dla wzoru: $C_{30}H_{32}N_4S_4O_4$ Oblicz. 56,22% C; 5,03% H; 8,74% N, (640,86) Znal. 56,24% C; 4,86% H; 8,93% N.

Kwas naftyleno-1,3-bis-sulfonylooctowy
(1)HOOC · CH₂ · SO₂ · C₁₀H₆ · SO₂ · CH₂ · COOH(3)

3 g kwasu naftyleno-1,3-bis-tioglikolowego (oczyszczonego przez krystalizację z wody) rozpuszczono na gorąco w 34 ml. kw. octowego lodowego i po zadaniu 7 ml. 30% wody utlenionej podgrzewano do wrzenia przez 10 minut. Następnie wprowadzono jeszcze tę samą ilość wody utlenionej i ogrzewano przez 12 minut. Roztwór wstrząsnięto z węglem drzewnym i zagęszczono pod zmniejszonym ciśnieniem do niewielkiej objętości. Wypadł bezbarwny osad. Przekryształowano go (1,7 g) z kw. octowego lodowego (3 ml.). Blaszki o temp. topn. 205° C.

Analiza dla wzoru: $C_{14}H_{12}O_8S_2$ Oblicz. 45,15% C; 3,24% H; 17,22% S, (372,38) Znal. 45,01% C; 3,09% H; 17,16% S.

W powyższych badaniach brały również udział Blandyna Jurczak i Teresa Bartnik. Oznaczenia analityczne: węgla, wodoru, azotu i siarki wykonał Bohdan Rożyczka.

P I Ś M I E N N I C T W O

1. Janczewski M.: Roczniki Chem., **27**, 74 (1953).
2. a) Janczewski M., Prajer L.: Roczniki Chem., **29**, 343 (1955).
b) Janczewski M., Prajer L.: Roczniki Chem., **28**, 681 (1954).
c) Janczewski M., Prajer L.: Roczniki Chem., **28**, 1135 (1955).
3. Czuksanowa A. A.: D.A.N.S.S.S.R., **26**, 451 (1940):
4. Fierz-David H. E., Richter C.: Helv. Chim. Acta, **28**, 257 (1945).
5. Vogel A. I.: A Text-book of Practical Organic Chemistry 188, (1948).
6. Ullmann F., Pasdermadjian G.: Ber., **34**, 1150 (1901):
7. Spryskow A. A., Iwanowa O. C.: Sbornik Statiej po Obszcej Chimii **1**, 564 (1953).
8. Pollak J., Gebauer-Fülnegg E.: Monatsh., **50**, 322 (1928).
9. Bourgeois Ed.: Rec. trav. chim., **18**, 441 (1899).
10. Grosjean G.: Ber., **23**, 2371 (1890).
11. Corbellini A., Albenga L.: Gazz. Chim. Ital., **61**, 111 (1931).
12. Schmidt M. P., Rose H.: D.R.P. 380 712, Chem: Zentr., **1923**, IV. 991:
13. Hodgson H. H., Hathway D. E.: J. Chem: Soc., **1944**, 538.

P E Z J O M E

В предыдущих работах был описан синтез и основные химические и физические свойства пяти изомерических нафталин-дисульфоновых кислот. Продолжая эти исследования авторы обратили внимание на неопisanную до сих пор в литературе нафталин — 1,3 —

дисульфидную кислоту. Этот изомер получено восстановлением нафталин — 1,3 — дисульфохлорида при помощи сернисто кислой соли натрия, в условиях поданных в ранее опубликованных работах. Свободная кислота перекристаллизованная из воды, представляет мелкие иглы с температурой плавления 139° . С целью подробного охарактеризования неустойчивой м — нафталиндисульфидной кислоты изготовлено ниже приведенные ее производные:

1. Бензилизотиомочевинную соль. Иглы (из разбавленного этилового спирта) темп. пл. 201° .
2. 1,3 — бис — (бензил — сульфонил) — нафталин. Иглы с тем. пл, 190° .
3. 1,3—бис — (динитрофенил — сульфонил) — нафталин. Желтые иглы с тем. пл. $249-250^{\circ}$.

Путем предварительных исследований выказано, что м — нафталиндисульфидная кислота так как и ранее описанные изомеры очень легко и с хорошим выходом вступает в химическую реакцию с п — бензохиноном образуя при этом 1,3 — бис — (2',5' диоксифенил-сульфонил) — нафталин, кристаллизирующий в виде блестящих игл (из разбавленного этилового спирта) в тем. $241-243^{\circ}$.

При реакции метилирования, ацетилирования и бензоилирования бис — (диоксифенил — сульфонил) — нафталина получено ниже приведенные вещества:

1. 1,3—бис—(2',5' — диметоксифенил — сульфонил) — нафталин. Пластинки из хлороформа и этилового спирта с тем. пл. 253° .
2. 1,3—бис—(2',5'—диацетоксифенил — сульфонил) — нафталин. Иглы из хлороформа и этилового спирта с тем. пл. 212° .
3. 1,3—бис—(2',5'—добензоксифенил — сульфонил) — нафталин. Тем. пл. 136° (вещество становится мягким при темп. $118-119^{\circ}$).

Окисление 1,3-бис—(2',5' — диоксифенил — сульфонил) — нафталина закисью серебра в безводном эфире в присутствии сернокислового натрия ведет к получению м—бис—(бензохинон—сульфонил)—нафталену. Желтый мелко кристаллический порошок (из хлороформа и эфира) с тем. пл. $223-224^{\circ}$. Нафталин — 1,3 — дисульфидная кислота так как и ранее описанные (пара, эпи, ката, прос, и амфи), легко реагирует с винилцианидом, бензальацетином и с β — нитростиролом образуя при этом, 1,3 — бис — (β цианэтил — сульфонил) — нафталин, 1,3 — бис — (α — фенил — β — ацетил — этил — сульфонил) — нафталин или 1,3—бис — (α — фенил — β — нитроэтил — сульфонил) — нафталин.

Первое соединение представляет собой мелкие иголки (из метанола) с тем. пл. $168-169^{\circ}$. Другое — кристаллические пластинки

с тем. пл. 136—140°. Третье, кристаллические комочки с тем. пл. 193° (при темп. 183° вещество становится мягким). Нагревая соляной кислотой цианэтил—сульфон получается 1,3—бис—сульфонил— β пропионовую кислоту, которая может быть получена через конденсацию натриевой соли хлорпропионовой кислоты с такой же солью нафталин—1,3—дисульфоновой кислоты (тем. пл. 217°).

Продолжая ранее начатые исследования над химическим поведением нафталиндисульфоновых кислот с некоторыми альдегидами алифатического ряда поддано мета кислоту действию формальдегида. Оказалось, что реакция идет довольно легко. Полученный неустойчивый метилоло-сульфон (тем. пл. 131°) охарактеризовано в виде ацетиловой производной. Иглы из ледяной уксусной кислоты с тем. пл. 123°.

При взаимодействии нафталин—1,3—дисульфоновой кислоты с водным раствором сулемы получено м—бис—хлор—ртуть—нафталин, который под действием свободного иода преобразовывается с не очень хорошим выходом в 1,3—диоднафталин (темп. пл. 76°), который до сего времени был получен на другом пути.

При энергичном восстановлении нафталин—1,3—дисульфохлорида металлическом цинком в растворе уксусного ангидрида и уксусной кислоты, получено диацетиловую производную димеркаптонафталина, мелкие иглы с тем. пл. 98—99°.

Оказалось, что м—димеркаптонафталин легко конденсируется с хлоруксусной кислотой образуя 1,3—нафталин—бис—тиогликоловую кислоту (тем. пл. соли бензилизотиомочевины 168°). Это вещество можно легко окислить к нафталин—1,3—бис—сульфонилуксусной кислоте 30% перекисью водорода в горячей уксусной кислоте. Пластинки тем. пл. 205°.

ZUSAMMENFASSUNG

In den früher bekanntgemachten Arbeiten wurde über die Synthese und die chemischen und physischen Eigenschaften der fünf Isomeren Naphthalin-disulphinsäuren berichtet. Die obengenannten Untersuchungen fortsetzend, interessierten sich die Autoren für die bisher noch unbekannte Naphthalin-1,3-disulphinsäure. Diesen Isomer erhielt man auf dem Wege einer Reduktion des Naphthalin-1,3-disulphochlorids mit dem Natriumsulfit in den in vorherigen Arbeiten angegeben Bedingungen. Die freie aus Wasser krystallisierte Säure ergab kleine Nadeln, die in der Temperatur 139° C schmelzen. Zwecks einer näheren Charakte-

risierung der unhaltbaren meta-Naphthalindisulphinsäure, bereitete man ihre folgende Derivate zu:

1. Benzylisothioharnstoffsalz. Nadeln (aus verdünntem Äthanol). Schmelzpunkt 201° C.
2. 1,3-bis-(Benzyl-sulphonyl)-naphthalin. Nadeln. Schmelzpunkt 190° C.
3. 1,3-bis-(2',4'-Dinitrophenyl-sulphonyl)-naphthalin. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 249—250° C.

Bei der Durchführung der Einleitungsversuche konnte man feststellen, dass die meta-Naphthalindisulphinsäure, ähnlich wie die früher beschriebenen Isomere, ziemlich leicht in eine Reaktion mit para-Benzochinon eingeht und mit guter Ausbeute 1,3-bis-(2',5'-Dihydroxyphenyl-sulphonyl)-naphthalin bildet, welches in der Gestalt glänzender Nadeln (aus verdünntem Äthanol) kristallisiert, die in der Temperatur 241—243° C schmelzen.

In der Reaktion der Methylierung, Acetylierung und Benzoilierung des bis-Dihydroxyphenyl-sulphonyl-naphthalin erhielt man folgende Derivate:

1. 1,3-bis-(2',5'-Dimethoxyphenyl-sulphonyl)-naphthalin. Plättchen (aus Chloroform und Äthanol). Schmelzpunkt 253° C.
2. 1,3-bis-(2',5'-Diazetoxypheyl-sulphonyl)-naphthalin. Nadeln aus Chloroform und Äthanol. Schmelzpunkt 212° C.
3. 1,3-bis-(2',5'-Dibenzoxypheyl-sulphonyl)-naphthalin. Schmelzpunkt 136° C. (Erweichungstemperatur 118—119° C).

Durch die Oxydation des 1,3-bis-(2',5'-Dihydroxyphenyl-sulphonyl)-naphthalin mit Silberoxyd in wasserfreiem Äther in der Gegenwart des Natriumsulphats, erhielt man meta-bis-(Benzochinon-sulphonyl)-naphthalin. Gelbes Kristallpulver (aus Chloroform und Äther). Schmelzpunkt 223—224° C.

Die Naphthalin-1,3-disulphinsäure, ähnlich wie die vorher beschriebenen Isomere (para, epi, kata, pros und amfi) reagiert ohne Schwierigkeiten mit Vinylcyanid, Benzylidenaceton und Nitrostyren, bildend 1,3-bis-(beta-Cyanethyl-sulphonyl)-naphthalin, 1,3-bis-(alfa-Phenyl-beta-acetylet-hyl-sulphonyl)-naphthalin und 1,3-bis-(alfa-Phenyl-beta-nitroethyl-sulphonyl)-naphthalin.

Die erste Verbindung bildete kleine Nadeln (aus Methanol). Schmelzpunkt 168—169° C. Die zweite kristallisierte in der Gestalt von Plättchen (Schmelztemperatur 136—140° C). Die dritte dagegen erzeugte Kristallklümpchen, die in der Temperatur 193° C schmelzen. (Die Substanz erweicht in der Temperatur 183° C).

Den Cyanethyl-sulphon konnte man durch das Erwärmen mit Salzsäure zu Naphthalin-1,3-bis-sulphonyl-beta-propionsäure verarbeite-

ten, die man auch durch Kondensation des Natrium-beta-chloropropionat mit Natrium-naphthalin-1,3-disulphinat erhielt. (Schmelzpunkt 217°C).

Die früher durchgeführten Versuche über die Reaktionen der Naphthalin-disulphinsäuren mit einigen aliphatischen Aldehyden berücksichtigend, unterliess man die meta-Säure der Wirkung des Formaldehyds. Es zeigte sich, dass die Reaktion leicht eingeht. Den erhaltenen, unhaltbaren Methylolo-sulphon (Schmelzpunkt 131°C) charakterisierte man in der Form eines Acetylderivats. Nadeln aus Eisessig. (Schmelzpunkt 123°C).

Auf die 1,3-Naphthalin-disulphinsäure mit der Wasserlösung des Sublimats einwirkend, erhielt man meta-bis-Chlorquecksilber-naphthalin, das unter der Einwirkung des freien Jods sich mit einer nicht ganz befriedigten Ausbeute in 1,3-Dijodnaphthalin verarbeitete (Schmelzpunkt 76°C). Es wurde bisher auf ganz anderen Wege erhalten.

Den Naphthalin-1,3-disulphochlorid einer energischen Reduktion mit metallischen Zink in der Lösung des Acetanhydrids und der Essigsäure unterlassend, erhielt man Diacetylderivat des Dimercaptonaphthalins. Kleine Nadeln. Schmelzpunkt $98-99^{\circ}\text{C}$.

Man stellte fest, dass meta-Naphthalindithiol leicht mit Chloresigsäure kondensiert und erzeugt die 1,3-Naphthalin-bis-thioglikolsäure (Schmelzpunkt des Benzylizothioharnstoffsalzes 168°C). Diese Verbindung konnte man ohne Schwierigkeiten zur Naphthalin-1,3-bis-sulphonylessigsäure mit Perhydrol in heisser Essigsäure oxydieren. Blättchen. Schmelzpunkt 205°C .

