

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN—POLONIA

VOL. XLI, 1

SECTIO AA

1986

Zakład Stereo- i Spektrochemii
Instytut Chemii UMCS

Marian JANCZEWSKI, Krystyna ZYGO,
Stanisław GRZEGÓRSKI

**Wpływ budowy cząsteczkowej na własności optyczne układów
sulfotlenkowych. LXIV*. Kwasy 9-fenantrylosulfinylooctowe
i ich niektóre pochodne**

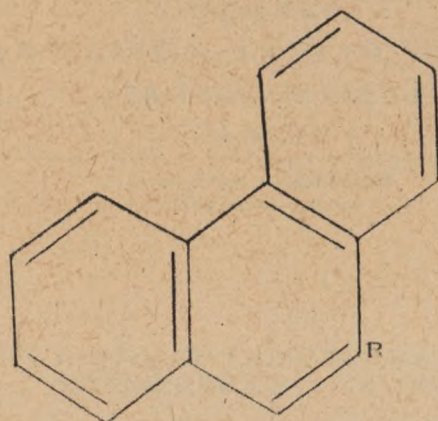
Effect of Molecular Structure on Optical Properties of Sulfoxide Systems.
Part LXIV. 9-phenanthrylsulfinylacetic Acids and Some of their Derivatives

Влияние молекулярного строения на оптические свойства сульфокислых систем.
LXIV. 9-фенантрилосульфилоуксусные кислоты и их некоторые производные

Problem wpływu izomerii położenia sulfinylowego centrum chiralności w układzie fenantrenowym na własności optyczne jego prostych pochodnych studiowany był dotychczas w naszej pracowni na przykładzie kwasów 2- i 3-fenantrylosulfinylooctowych [1-3]. Z uwagi na nierównocенność pólzeń 1,2,3,4, i 9 w cząsteczce fenantrenu określenie porządku optycznego w grupie interesujących nas układów wymaga zbadania własności chiralooptycznych pozostałych trzech izomerycznych połączeń.

Przedmiotem bieżącego doniesienia są wyniki badań związanych z syntezą, określeniem konfiguracji absolutnych oraz dyspersji rotacji optycznej enancjomerycznych kwasów 9-fenantrylosulfinylooctowych.

* Część LXIII, Janczewski M., Goś L., Jurczak J., Polish J. Chem., 58, 749 (1984).



Ryc. 1

- | | | |
|---|--|--|
| <u>1</u> : R = SH | <u>2</u> : R = S·CH ₂ ·COOH | <u>3</u> : R = S·CH ₂ ·CO·NH ₂ |
| (+) | | (+) |
| <u>4</u> : R = SO·CH ₂ ·COOH | | <u>5</u> : R = SO·CH ₂ ·COO·CH ₂ ·C ₆ H ₄ ·NO ₂ |
| (+) | | (-) |
| <u>6</u> : R = SO·CH ₂ ·COO·CH ₂ ·CO·C ₆ H ₄ Br | | <u>7</u> : R = SO·CH ₂ ·COOH·cinch. |
| (-) | | (+) |
| <u>8</u> : R = SO·CH ₂ ·COOH | | <u>9</u> : R = SO·CH ₂ ·COOH·chin. |
| (+) | | (+) |
| <u>10</u> : R = SO·CH ₂ ·COOH | | <u>11</u> : R = SO·CH ₂ ·COO·CH ₃ |
| (+) | | (+) |
| <u>12</u> : R = SO·CH ₂ ·CO·NH ₂ | | <u>13</u> : R = SO·CH ₂ ·COO·CH ₂ ·C ₆ H ₄ ·Br |
| | | |
| <u>14</u> : R = SO ₂ ·CH ₂ ·COOH | cinch. - cinchonidyna; chin. - chinina | |

Produktom wyjściowym w podjętych badaniach był opisany w literaturze naukowej 9-bromofenantren, który przerobiony został na kwas 9-fenantrenosulfonowy [9], Sulfonokwas zredukowaliśmy chlorkiem cynowym w kwasie octowym do merkaptowęglowodoru [9] (1), który okazał się połączeniem nietrwałym. Niezbędnie potrzebny do dalszych badań kwas 9-fenantrylotioglikolowy (2) uzyskaliśmy z dobrą wydajnością kondensując tiol (1) z kwasem chlorooctowym w środowisku alkalicznym. Produkt syntezy scharakteryzowany został w postaci pochodnej amidowej (3). Struktura otrzymanego kwasu (2) w pełni potwierdzona została w drodze badania widma podczerwonego (charakterystyczne pasma podano w części doświadczalnej).

Racemiczny kwas 9-fenantrylosulfinylooctowy (4) otrzymaliśmy utleniając w temperaturze pokojowej w środowisku lodowego kwasu octowego związek 2 30 % nadlenkiem wodoru. Przy użyciu nadmiaru czynnika utleniającego oraz prowadzeniu reakcji w temp. wrzenia rozpuszczalnika tworzył się z dobrą wydajnością sulfon 14. (Widma IR potwierdzające budowę obydwu produktów utleniania podane zostały w części eksperymentalnej). Uzyskany sulfinokwas 4 scharakteryzowaliśmy za pomocą estrów p-nitrobenzylowego (5) oraz p-bromofenacylowego (6).

Racemiczny kwas 4 rozszczepiliśmy na enancjomery metodą tworzenia i krystalizacji związków diastereomerycznych z optycznie czynnymi zasadami. Najlepsze rezultaty uzyskaliśmy postępując się cynchonidyną i chininą. Obojętna sól cynchonidynowa podczas krystalizacji z octanu etylu wydzielała we frakcjach czołowych enancjomer lewoskrętny, sól chininowa w toku krystalizacji z 96 % etanolu natomiast enancjomer prawoskrętny.

Uwolnione od zasad alkaloidowych enancjomeryczne kwasy 9-fenantrylosulfinylooctowe 8 i 10 po oczyszczeniu z metanolu wykazywały wysoką czynność optyczną (α) = $\frac{20}{D} \pm 326,0^\circ$ (metanol). Zmieszanie enancjomerów (8 i 10) w stosunku równomolowym i krystalizacja prowadzi do kwasu racemicznego (4). Temp. topn. racematu 4 jest niższa ($\Delta t = 10^\circ\text{C}$) od temp. topn. enancjomerów 8 i 10. Widmo oscylacyjne kwasu racemicznego 4 nie wykazuje w części "odcisku palca" różnic w stosunku do identycznych między sobą widm poszczególnych enancjomerów (8 i 10). Stosunkowo łatwe rozszczepianie się kwasu optycznie biernego (4) na enancjomery (8 i 10) oraz przedstawione własności fizyczne, jakie wykazują poszczególne indywidua, pozwalają przypuszczać, że kwas nieczynny 4 przedstawia układ mieszaniny racemicznej.

Optycznie czynne kwasy 9-fenantrylosulfinylooctowe 8 i 10 wykazują znaczną odporność na racemizację w środowisku alkalicznym, tracą natomiast dość szybko zdolność skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego w roztworach w rozpuszczalnikach organicznych w obecności stężonego kwasu solnego. Procesy racemizacyjne badaliśmy przy zastosowaniu jako rozpuszczalnika mieszaniny (2:1 v/v) dioksanu i rozc. (7:1 v/v d=1,15) kwasu solnego 14. W tych warunkach racemizacja optycznie czynnych kwasów (8 i 10) zachodziła zgodnie z równaniem kinetycznym dla reakcji pierwszego rzędu ($K = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0}{\alpha}$). Stałe racemizacji (K), entalpie aktywacji (ΔH^\ddagger) oraz

entropie aktywacji (ΔS^\ddagger) obliczone w pięciu temperaturach przy uśrednieniu pomiarów kinetycznych metodą najmniejszych kwadratów zestawiono w tabelcy 1.

Tab. 1.

Charakterystyka termodynamiczna procesu racemizacji optycznie czynnych kwasów 9-fenantrylosulfinylooctowych

Temp. pomiaru C	Stale racemizacji $K \times 10^5 \text{ sek}^{-1}$	Entropie aktywacji ΔS^\ddagger_{eu}	Entalpie aktywacji $\Delta H^\ddagger_{Kcal/mol}$
20	20,5 \pm 0,9	-10,0 \pm 0,2	19,2 \pm 0,1
22	26,9 \pm 1,0	-10,0 \pm 0,1	19,2 \pm 0,1
24	33,0 \pm 1,0	-10,0 \pm 0,1	19,2 \pm 0,1
26	40,0 \pm 1,2	-10,1 \pm 0,1	19,1 \pm 0,1
28	52,1 \pm 1,5	-10,1 \pm 0,1	19,1 \pm 0,1

Parametry aktywacji dla procesów racemizacji obliczone zostały metodami kinetyki klasycznej na podstawie równania Eyringa [15]. Energia aktywacji (E_a) oraz czynnik przedwykładniczy ($A = K_{max}$) wyznaczone zostały z empirycznego równania Arrheniusa ($K = A \cdot e^{-E_a/RT}$); $E_a = 19,74 \text{ Kcal/mol}$, $A = 10823,4 \times 10^7 \text{ sek}^{-1}$. Ujemne wartości entropii aktywacji ($\Delta S^\ddagger < 0$) nasuwają przypuszczenie, iż w stanie przejściowym w procesie racemizacji tworzą się połączenia o charakterze addycyjnym lub związku pośrednie proponowane uprzednio dla sulfotlenków aryloalkilowych przez badaczy niemieckich [16-18] i amerykańskich [19,20].

W celu uzyskania obszerniejszego materiału porównawczego do badań chiralooptycznych przyrządziliśmy następujące pochodne prawoskrętnego kwasu 10: amid 12 oraz estry: metylowy 11 i p-bromofenacylowy 13. Syntezy tych połączeń opracowane zostały najpierw na materiale optycznie biernym. Łagodne warunki w jakich prowadzono reakcje pozwalają przypuszczać, że w toku przemian nie miały miejsca procesy racemizacyjne na asymetrycznym atomie siarki. Skręcalności cząsteczkowe zsyntetyzowanych połączeń chiralnych zestawione zostały w tabelcy 2.

Z porównania wartości numerycznych podanych w tabelcy 2 wynika, że na wielkości rotacji cząsteczkowych stosunkowo nie-

znaczny wpływ wywiera charakter rozpuszczalników. Szeregi rozpuszczalnikowe zestawione według malejących wartości liczbowych skręcalności molowych wykazują w widzialnej części widma następujące sekwencje: a) dla wolnego kwasu 10: $D > A > E > M > Ch$; dla estrów metylowego 11: $Ch > D > M > A$; i p-bromofenylowego 13: $D > Ch > A > M > E$.

Analiza danych numerycznych zestawionych w tabelicy 1 wykazuje, że przebieg krzywych przedstawiających funkcje $\frac{1}{\lambda^2} (\lambda^2)$ dla prawoskrętnego kwasu 10 i jego estrów 11 i 13 w rejonie $435,5 < \lambda < 623,4$ nm jest niemal prostoliniowy. Na podkreślenie zasługuje również fakt, że skręcalności cząsteczkowe prawoskrętnego kwasu 10 są znacznie mniejsze od skręcalności molowych jego estru metylowego (11) i p-bromofenacylowego (13). Odnotowane prawidłowości umożliwiają na podstawie badania Freudenbergowskich przesunięć optycznych (tabelica 3) oraz kierunku zmian skręcalności molowych występujących pod wpływem odpowiednio dobranych rozpuszczalników (tabelica 4) przypisać prawoskrętnemu kwasowi 9-fenantrylosulfinylooctowemu konfigurację R(+).

Wzorcami konfiguracyjnymi były prawoskrętny kwas 7-bromo-1-naftylosulfinylooctowy [4] oraz estry p-bromofenacylowe prawoskrętnych kwasów 1-naftylosulfinylooctowego [5] i 1,4-bromonaftylosulfinylooctowego [6] o strukturze przestrzennej R(+). Wniosek ten wymaga potwierdzenia przy zastosowaniu innej metody korelowania konfiguracji (analiza rentgenostrukturalna).

Na podstawie zebranego w tabelicy 1. materiału cyfrowego ($435,8 < \lambda < 632,4$ nm) wyznaczyliśmy^x w pięciu rozpuszczalnikach funkcję (M) (λ) dla prawoskrętnego kwasu 9-fenantrylosulfinylooctowego (10).

Funkcje te mają charakter trójtermowych równań, które poniżej podajemy:

a) w metanolu:

$$(M)_{\lambda}^{20} = - \frac{4,5593652 \times 10^9}{\lambda^2 - (213,0)^2} + \frac{4,2098330 \times 10^9}{\lambda^2 - (230,0)^2} + \frac{5,9840971 \times 10^8}{\lambda^2}$$

^x Równania wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów z zastosowaniem algorytmu gradientów sprzężonych dla znalezienia funkcji wielu zmiennych. Maszyna matematyczna ODRA-1013.

Tab. 2. Dyspersja rotacyjna prawoskrętnego kwasu

Związek	Rozpuszczalnik	Skrećalności		
		623,4 nm	600,0 nm	589,3 nm
Prawoskrętny kwas 9-fenantrylosulfinylooctowy	M	796,1 (796,6)	881,4 (879,4)	926,9 (922,1)
	E	801,8 (805,0)	887,1 (888,3)	932,6 (931,4)
	A	801,8 (806,6)	892,8 (890,5)	932,6 (933,9)
	D	841,6 (842,7)	926,9 (931,9)	972,4 (978,1)
	Ch	762,0 (-)	830,2 (872,2)	883,0 (-)
Amid prawoskrętnego kwasu 9-fenantrylosulfinylooctowego	M	833,0	929,4	963,4
	E	850,0	952,0	997,4
	A	804,7	889,7	952,0
	D	929,4	986,0	1054,0
	Ch	918,0	997,4	1054,0
Ester metylowy prawoskrętnego kwasu 9-fenantrylosulfinylooctowego	M	847,3	948,7	984,6
	E	871,2	954,7	1008,4
	A	805,5	895,0	960,7
	D	847,3	960,7	996,5
	Ch	936,8	1032,3	1080,0
Ester p-bromofenacylowy prawoskrętnego kwasu 9-fenantrylosulfinylooctowego	M	876,4	943,5	996,4
	E	731,7	818,3	876,1
	A	837,6	953,1	991,6
	D	1010,9	1102,9	1155,3
	Ch	924,2	1020,5	1097,5

Rozpuszczalniki: M = metanol, E = etanol, A = aceton,

9-fenantrylosulfinyloctowego i jego niektórych pochodnych

cząsteczkowe $(M)_{\lambda}^{20}$					
579,1 nm	546,1 nm	520,0 nm	480,0 nm	440,0 nm	435,9 nm
961,0 (966,1)	1120,2 (1135,3)	1319,2 (1307,6)	1677,5 (1673,5)	2257,5 (2253,1)	2325,7 (2333,5)
966,7 (975,6)	1148,6 (1145,8)	1330,6 (1319,0)	1694,5 (1686,8)	2263,2 (2268,6)	2354,2 (2349,3)
966,7 (978,5)	1154,3 (1150,9)	1336,3 (1327,3)	1717,3 (1705,0)	2285,9 (2311,1)	2394,0 (2395,9)
1023,5 (1025,6)	1208,4 (1209,1)	1398,8 (1396,5)	1796,9 (1796,6)	2433,8 (2433,5)	2527,6 (2522,1)
898,4 (903,7)	1069,0 (1063,0)	1239,6 (1225,7)	1580,8 (1572,8)	2126,7 (2126,1)	2194,5 (2203,2)
1020,0	1235,4	1394,0	1807,7	2414,1	2510,4
1042,7	1246,7	1428,0	1824,7	2470,7	2561,4
986,0	1190,0	1360,0	1768,0	2391,4	2470,7
1099,4	1303,4	1507,4	1960,7	2663,4	2754,1
1122,0	1303,4	1530,0	1949,4	2606,7	2720,0
1062,1	1220,2	1402,2	1808,0	2419,6	2512,1
1050,2	1247,1	1432,1	1831,9	2482,3	2571,8
990,5	1199,4	1372,4	1766,2	2404,7	2491,2
1056,2	1247,1	1432,1	1855,7	2506,1	2601,6
1133,7	1324,7	1539,5	1975,1	2673,2	2762,7
1020,5	1213,0	1405,6	1809,9	2464,6	2541,6
924,2	1092,7	1261,2	1636,6	2204,6	2281,6
1039,7	1232,3	1434,4	1858,0	2541,6	2628,2
1217,8	1434,4	1636,2	2137,2	2907,4	3013,3
1155,3	1376,7	1578,9	2041,0	2791,9	2868,0

D = dioksan, Ch = chloroform.

b) w etanolu:

$$(M)_{\lambda}^{20} = - \frac{4.5998035 \times 10^9}{\lambda^2 - (213,0)^2} + \frac{4.2409871 \times 10^9}{\lambda^2 - (230,0)^2} + \frac{6.1137232 \times 10^8}{\lambda^2}$$

c) w acetonie:

$$(M)_{\lambda}^{20} = - \frac{5.7009498 \times 10^9}{\lambda^2 - (213,0)^2} + \frac{5.1525273 \times 10^9}{\lambda^2 - (230,0)^2} + \frac{8.0351352 \times 10^8}{\lambda^2}$$

d) w dioksanie:

$$(M)_{\lambda}^{20} = - \frac{4.9807050 \times 10^9}{\lambda^2 - (213,0)^2} + \frac{4.6233593 \times 10^9}{\lambda^2 - (230,0)^2} + \frac{6.1464516 \times 10^8}{\lambda^2}$$

e) w chloroformie:

$$(M)_{\lambda}^{20} = - \frac{4.6993809 \times 10^9}{\lambda^2 - (213,0)^2} + \frac{4.3016123 \times 10^9}{\lambda^2 - (230,0)^2} + \frac{6.3041873 \times 10^8}{\lambda^2}$$

W tablicy 2 podano w nawiasach wartości numeryczne skręcalności molowych obliczone na podstawie powyżej zestawionych równań. Zgodność wartości obliczonych ze znalezionymi jest b. dobra. Funkcje $(M)_{\lambda}$ opisujące w prostokątnym układzie współrzędnych (λ - zmienna niezależna) własności optyczne prawoskrętnego kwasu 9-fenantrylosulfinylooctowego 10 zmieniają znak w przedziale $0 - \lambda_1$ i mają ekstremum wewnątrz przedziału $\lambda_1 - \lambda_2$. Asymptotami dla nich są oś λ oraz proste prostopadłe do niej w punktach λ_1, λ_2 i $\lambda = 0$.

W dalszym stadium badań określiliśmy w metanolu w rejonie $200 \leq \lambda \leq 340$ nm dichroizm kołowy (CD) oraz widmo elektronowe (UV) enancjomeru skręcającego w lewo 8. Widmo CD wykazuje jedno bardzo mocne maximum ujemne przy $\lambda = 230$ nm ($(\theta)_{230} = -116563,0$) i jedno słabe przy $\lambda = 263$ nm ($(\theta)_{263} = -39802,0$) oraz jedno mocne maximum dodatnie w rejonie $\lambda = 213$ nm ($(\theta)_{213} = +66810,5$). W widmie elektronowym pomierzonym również w metanolu cztery mocne pasma zlokalizowane są w rejonach $\lambda = 213$ nm ($\epsilon_{213} = 2843,2$), $\lambda = 227$ nm ($\epsilon = 2331,2$), $\lambda = 250$ nm ($\epsilon_{250} = 432,3$) i $\lambda = 260$ nm ($\epsilon_{260} = 4833,1$), a dwa znacznie słabsze w rejonach $\lambda = 294$ nm ($\epsilon_{294} = 1194,1$) i $\lambda = 307$ nm ($\epsilon_{307} = 1336,2$). Należy nadmienić, że punkty charakterystyczne w widmach CD ($\lambda_{\theta \max}$) i UV ($\lambda_{\epsilon \max}$) nie wykazują

Tab. 3. Zestawienie skręcalności cząsteczkowych $(M)_D^{20}$ prawoskrętnych kwasów 7-bromo-1-naftylosulfinylooctowego oraz 9-fenantrylosulfinylooctowego i ich niektórych pochodnych

Związek	Metanol			Aceton			Dioksan			Chloroform		
	Ester p-bro- mofe- nacy- lowy	Ester mety- lowy	Kwas	Ester p-bro- mofe- nacy- lowy	Ester mety- lowy	Kwas	Ester p-bro- mofe- nacy- lowy	Ester mety- lowy	Kwas	Ester p-bro- mofe- nacy- lowy	Kwas	Ester mety- lowy
Kwas 9-fe- nantrylosul- finylooctowy	996,4	984,6	926,9	991,6	960,7	932,6	1155,3	996,5	972,4	1097,5	1080,0	883,0
Kwas 7-bro- mo-1-naftylo- sulfinylooc- towy	1326,6	1280,2	1197,9	1409,5	1308,8	1229,2	1549,8	1345,6	1303,6	1511,5	-	1495,4

różnic na osiach długości fal. Zarejestrowane na krzywej CD ekstrema pozwalają przypuszczać, że badany układ 8 przejawia dwa ujemne i jeden dodatni efekt Cottona. Dwa mocne o przeciwnych znakach efekty Cottona ($\lambda=213$ i $\lambda=230$ nm) zlokalizowane są w rejonach zgodnych z wyznaczonymi przez stałe dyspersyjne występujące w trójczłonowych równaniach określających funkcję $(M)(\lambda)$. Trzeci słaby efekt Cottona reprezentowany jest w równaniach przez człon korekcyjny. Należy również zaznaczyć, że znaki stałych rotacyjnych w wyżej wymienionych równaniach są zgodne ze znakami odnotowanych mocnych ($\lambda = 214$ i $\lambda = 230$) efektów Cottona.

Jeżeli chodzi o efekty chiralooptyczne wywołane izomerią położenia sulfinyłowego centrum asymetrii w pierścieniu fenantrenowym to należy odnotować, iż w grupie dotychczas badanych kwasów fenantrylosulfinyłooctowych (izomery 2,3 i 9) o tych samych konfiguracjach w rejonie normalnej dyspersji skręcalności optycznej maksymalne wartości skręcalności molowych wykazuje izomer 9 ($[\bar{M}]_{D}^{25}$ cz 9/3 = 112 %) średnie izomer 2 ($[\bar{M}]_{D}^{25}$ cz 2/3 = 30 %), najmniejsze zaś układ z centrum chiralności w położeniu 3. Identyczny porządek optyczny utrzymuje się w grupie estrów metylowych oraz estrów p-bromofenacylowych badanych fenantrylosulfoksykwasów. Można przypuszczać, że położenia 2,3 i 4 w rdzeniu fenantrenowym wykazują pewne podobieństwa strukturalno-geometryczne i chiralooptyczne do położenia para, meta i orto w cząsteczce bifenyłu, a położenia 9 i 10 do położenia alfa w układzie naftalenowym. W grupie izomerycznych kwasów bifenylosulfoksyooctowych maksymalne wartości skręcalności molowych przejawiają połączenia z sulfinyłowymi centrami chiralności w położeniu orto, średnie w położeniu para a najmniejsze w położeniu meta [7]. W układzie naftalenowym natomiast alfa sulfoksyzwiązki [5] wykazują znacznie większe wartości rotacji molowych aniżeli pochodne bifenyłu oraz pochodne beta naftalenowe [8]. Porządek optyczny odnotowany w grupie kwasów 2,3 i 9-fenantrylosulfinyłooctowych wydaje się potwierdzać podane analogie. W jakim stopniu wniosek ten będzie można uznać za uzasadniony zadecydują badania własności chiralooptycznych sulfotlenkowych pochodnych fenantrenu z centrami asymetrii zlokalizowanymi w położeniu 1 i 4 pierścienia fenantrenowego.

Tab. 4. Wpływ rozpuszczalnika na skręcalności cząsteczkowe (M)²⁰_{579,1} estrów p-bromofenacylowych prawo-
skrętnych kwasów 1-naftylosulfinylooctowego, 1,4-bromonaftylosulfinylooctowego i 9-fenantrylosulfinylo-
octowego

Rozpuszczalnik	Ester kwasu 1-naftylosulfinylo- octowego	Ester kwasu 1,4-bromonaftylo- sulfinylooctowego	Ester kwasu 9-fenantrylosulfinylo- octowego
Dioksan	1348,7	-	1217,9
Chloroform	1333,2	1391,6	1155,3
Metanol	1216,3	1329,7	1020,5
Etanol	1071,7	1144,2	924,2

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Temp. topn. nie korygowano. Pomiary polarymetryczne wykonano na spektropolarymetrze Perkin Elmer 241-MC w rozpuszczalnikach podanych w tekście. Widma IR i UV określono za pomocą spektrometrów SP-200 i SP-700. Pomiary CD przeprowadzone zostały na aparacie JASCO model ORD/CD. Związki analizowano w postaci zawiesiny w oleju parafinowym (IR) oraz w roztworach podanych w tekście (UV, CD).

1. 9-Merkaptofenantren (1)

9-Merkaptofenantren syntetyzowano jak w [9].

2. Kwas 9-fenantrylotioglikolowy (2)

12 g (0,96 mola) 9-merkaptofenantrenu (1) rozpuszczono w 100 cm³ 20 % NaOH. Ciecz zadano w temp. pokojowej roztworem 7,5 g (0,08 mola) kwasu chlorooctowego w 20 cm³ wody zobojętnionym uprzednio stałym NaHCO₃ i wstrząsano mechanicznie 2 h w temp. pokojowej. Z roztworu wydzielił się drobnokrystaliczny osad soli sodowej kwasu 2. Związek odsączono i rozpuszczono w 1 dm³ gorącej wody. Gorący roztwór przesączono i zakwaszono (kongo) stęż. HCl. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (11 g) suszono na powietrzu i krystalizowano z benzenu (119 cm³). Bezb. igły (8 g) o t.t. 146-147°C (lit. [10, 11] t.t. 139-140°C, 134-135°C). Związek łatwo rozpuszcza się w octanie etylu, chloroformie, metanolu i kwasie octowym, miernie w benzenie, trudno w eterze naftowym i cykloheksanie.

Analiza:

Dla wzoru C₁₆H₁₂O₂ (268,3) - Obliczono: 71,6 % C, 4,5 % H, 11,9 % S; otrzymano: 71,6 % C, 4,3 % H, 12,1 % S.

IR (cm⁻¹): 715 (ν C-S), 740, 1040, 1180 (δ C_{Ar} - H subst. 1,2), 870 (δ C_{Ar} - H subst. 1, 2, 3, 4, 5), 1490, 1580 (ν C_{Ar} = C_{Ar}), 900 (δ OH(COOH)), 1240, 1280, 1420 (δ OH i ν C - O(COOH)), 1695 (ν C = O(COOH)).

3. Amid kwasu 9-fenantrylotioglikolowego (3)

2,68 g sproszkowanego kwasu 2 wprowadzono do 13 cm³ SOCl₂

i ogrzewano na łaźni wodnej 30 min. pod chłodnicą zwrotną (rurka z CaCl_2). Nadmiar SOCl_2 oddestylowano pod zmn. ciśn. (12 mm Hg, temp. łaźni 40°). Oleistą pozostałość oziębiono do temp. 5° i zadano 50 cm^3 20 % amoniaku. Mieszaninę ogrzewano 1 h na łaźni wodnej. Produkt reakcji odsączono (2,1 g), suszono w temp. pokojowej i krystalizowano z benzenu (120 cm^3). Bezb. igły (1,5 g) o t.t. $191,5\text{--}192,5^\circ \text{ C}$. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie i kwasie octowym, miernie w octanie etylu i 96 % etanolu, trudno w eterze nftowym i cykloheksanie.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NOS}$ (267,3) - Obliczono: 5,2 % N;
otrzymano: 5,5 % N.

4. Rac. kwas 9-fenantrylosulfinylooctowy (4)

5,4 g kwasu 2 zawieszono w 35 cm^3 lod. kwasu octowego, dodano $1,3 \text{ cm}^3$ 30 % H_2O_2 i wstrząsano mechanicznie 24 h w temp. pokojowej. Następnie wprowadzono jeszcze $0,8 \text{ cm}^3$ 30 % H_2O_2 i prowadzono reakcję utleniania przez dalsze 12 h. Wydzielony drobno-kryształiczny produkt przemiany odsączono (4,5 g), przemyto małą ilością kwasu octowego i krystalizowano z rozc. (1:1 v/v) metanolu (540 cm^3). Bezb. igły (3,8 g) o t.t. $191\text{--}192^\circ \text{ C}$ z rozkł. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu i kwasie octowym, miernie w benzenie i chloroformie, trudno w cykloheksanie.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ (284,3) - Obliczono: 67,6 % C, 4,3 % H; 11,3 % S;
otrzymano: 67,4 % C, 4,0 % H, 11,3 % S.

IR (cm^{-1}): 720 ($\nu_{\text{C}-\text{S}}$), 740, 1000, 1140, 1180 ($\delta_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$ subst. 1,2), 860 ($\delta_{\text{C}_{\text{Ar}}}$ - subst. 1, 2, 3, 4, 5), 1460, 1500, 1590, 1610 ($\nu_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}}}$); 1040 (ν_{SO}), 910 ($\delta_{\text{OH}(\text{COOH})}$), 1240, 1280, 1410 (δ_{OH} i $\nu_{\text{C}-\text{O}(\text{COOH})}$); 1710 ($\nu_{\text{C}=\text{O}(\text{COOH})}$).

5. Ester p-nitrobenzylowy rac. kwasu 9-fenantrylosulfinylooctowego (5)

2,84 g (0,01 mola) kwasu 4 i 2,16 g (0,01 mola) bromku p-nitrobenzylowego przerobiono na ester jak w [12]. Reakcję estryfikacji prowadzono 1 h w 80 cm^3 wrzącego 21 % metanolu. Z przesączonego na gorąco i pozostawionego w temp. pokojowej roztworu poreakcyjnego

wydzielił się drobnokrystaliczny ester. Związek odsączono (2,5 g) suszono w temp. pokojowej i krystalizowano z 96 % etanolu (100 cm³). Bezb. igły (1,5 g) o t.t. 175-176° C. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, miernie w metanolu i 96 % etanolu, trudno w benzenie.

Analiza:

Dla wzoru C₂₃H₁₇NO₅S (419,4) - Obliczono: 65,9 % C, 4,1 % H, 3,3 % N;
otrzymano: 66,2 % C, 4,4 % H, 3,5 % N.

6. Ester p-bromofenacylowy rac. kwasu 9-fenantrylosulfinylooctowego (6)

2,84 g (0,01 mola) rac. kwasu 4 i 2,78 g (0,01 mola) bromku p-bromofenacylu przerobiono na ester jak w [12]. Reakcję estryfikacji prowadzono 1 h. (tażnia wodna) w 120 cm³ 75 % metanolu. Z przesączonego na gorąco i pozostawionego w temp. pokojowej roztworu wydzielił się bezb. olej, który niebawem zakryształizował. Związek odsączono (3 g), suszono w temp. pokojowej i krystalizowano z rozc. (1:1 v/v) metanolu (280 cm³). Bezb. igły (2,3 g) o t.t. 146,5-147,5° C. Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie, acetonie i kwasie octowym, miernie w metanolu, 96 % etanolu i cykloheksanie, trudno w eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru C₂₄H₁₇BrO₄S (481,4) - Obliczono: 59,9 % C, 3,7 % H;
otrzymano: 59,7 % C, 3,8 % H.

7. Sól cynchinidyny lewoskrętnego kwasu 9-fenantrylosulfinylooctowego (7)

10,0 g (0,035 mola) sproszkowanego rac. kwasu 4 zmieszano z 10,3 g (0,035 mola) cynchonidyny i rozpuszczono w 150 cm³ wrzącego octanu etylu. Gorący roztwór przesączono i pozostawiono do krystalizacji w temp. pokojowej. Po 24 h odsączono pierwszą frakcją soli. Igły (7,5 g) o t.t. 152-153° C (z rozkt.) i $(\alpha)_D^{20} = -156,0^\circ$ (c = 0,1, d = 1, $\alpha = -0,156^\circ$) w metanolu. Po trzykrotnie powtórzonej krystalizacji frakcji pierwszej (20,3 g, 150 cm³, 7,5 g, -156,0°, 152-156° C; 7,5, 300, 5,6, -187,0, 156-159,5; 5,6, 260, 4,5; -200,0; 159-161; 4,5; 220, 3,5, -210,0, 162-163; 3,5 200, 3,0, -210,0; 162-163) otrzymano sól, która podczas prób dalszego oczyszczania nie zmieniała swych właściwości fizycznych. Igły (3,5 g) o t.t.

162-163°C z rozkł. i $(\alpha)_D^{20} = -210,0^\circ$ ($c = 0,1$; $d = 1$, $\alpha = -0,210^\circ$) w metanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie i metanolu, miernie w benzenie, trudno w eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{35}H_{34}N_2O_4S$ (578,7) - Obliczono: 72,6 % C, 5,9 % H, 4,8 % N;
otrzymano: 72,5 % C, 6,1 % H, 5,0 % N.

8. Lewoskrętny kwas 9-fenantrylosulfinylooctowy (8)

20 g sproszkowanej soli cynchonidyny 7 zawieszono w 150 cm³ wody, zalkalizowano 50 cm³ 3 % NaOH i mieszano 1 h w temp. pokojowej. Wydzieloną zasadę alkaloidową odsączono i przemyto na sączku 1 % NaOH (3 x 20 cm³). Połączone przesącze ekstrahowano chloroformem (3 x 30 cm³). Alkaliczny roztwór wodny po oddestylowaniu pod zm. ciśn. (12 mm Hg, temp. łaźni 40°C) rozpuszczonego w nim chloroformu zakwaszono (kongo) 3 % kwasem solnym. Niezwłocznie wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (8 g), przemyto wodą (15 cm³), suszono w temp. pokojowej i krystalizowano z metanolu (140 cm³). Igły (6,5 g) o t.t. 200-201°C z rozkł. i $(\alpha)_D^{20} = -326,0^\circ$ ($c = 0,1$; $d = 1$; $\alpha = -0,326^\circ$) w metanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w octanie etylu i kwasie octowym, miernie w benzenie i chloroformie, trudno w eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{16}H_{12}O_3S$ (284,3) - Obliczono: 67,6 % C, 4,2 % H;
otrzymano: 67,3 % C, 4,0 % H.

9. Sól chininy prawoskrętnego kwasu 9-fenantrylosulfinylooctowego (9)

10,0 g (0,035 mola) sproszkowanego rac. kwasu 4 zmieszano z 13,2 g (0,035 mola) trójwodnej chininy i rozpuszczono w 800 cm³ wrzącego 96 % etanolu. Gorący roztwór przesączono i pozostawiono do krystalizacji w temp. pokojowej. Po 24 h odsączono pierwszą frakcją soli. Bezbr. igły (10,5 g) o t.t. 186-189°C rozkł. i $(\alpha)_D^{20} = +66,0^\circ$ ($c = 0,1$; $d = 1$; $\alpha = +0,06^\circ$) w chloroformie. Po dwukrotnej krystalizacji soli z 96 % etanolu (13,2 g, 800 cm³, 10,5 g, +66,0°, 186-189°C; 10,5, 500, 7,0, +89,5, 191,5-193; 7, 390, 6,0, +91,0, 193-194; 6, 300, 5,5, +91,0, 193-194), otrzymano związek o nie zmieniających się już

podczas prób dalszego oczyszczania właściwościach fizycznych. Bezb. igły (6 g) o t.t. 193-194°C z rozkł. i $(\alpha)_D^{20} = + 91,0^\circ$ ($c = 0,1$; $d = 1$; $\alpha = + 0,091^\circ$) w chloroformie. Sól łatwo rozpuszcza się w benzenie i chloroformie, miernie w octanie etylu i metanolu, trudno w eterze etylowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{36}H_{36}N_2O_5S$ (608,7) - Obliczono: 71,0 % C, 6,0 % H, 4,6 % N; 4,6 % N; otrzymano: 70,8 % C, 5,9 % H, 4,6 % N. 4,6 % N.

10. Prawoskrętny kwas 9-fenantrylosulfinylooctowy (10)

10 g sproszkowanej soli chininy 9 zawieszono w 100 cm³ wody, zakalizowano 20 cm³ 3 % NaOH i mieszano 1 h w temp. pokojowej. Wydzieloną zasadę alkaloidową odsączono i przemyto 1 % NaOH (3 x 20 cm³). Potączone przesącze ekstrahowano chloroformem (3 x 30 cm³). Alkaliczny roztwór wodny po oddestylowaniu pod zmniejsz. ciśn. (12 mm Hg, temp. łaźni 40°C) rozpuszczonego w nim chloroformu zakwaszono (kongo) 2 % kwasem solnym. Wydzielony drobnokrystaliczny osad odsączono (4 g), suszono w temp. pokojowej i krystalizowano z metanolu (70 cm³). Bezb. igły (3,3 g) o t.t. 200-201°C z rozkł. i $(\alpha)_D^{20} = + 326,0^\circ$ ($c = 0,1$; $d = 1$, $\alpha = + 0,326^\circ$) w metanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w octanie etylu i kwasie octowym, miernie w benzenie i chloroformie, trudno w eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{16}H_{12}O_3S$ (284,3) - Obliczono: 67,6 % C, 4,2 % H; otrzymano: 67,7 % C, 4,0 % H.

IR (cm⁻¹): 720 (νC - S), 740, 1150, 1190 ($\delta_{C_{Ar}} - H$ subst. 1,2); 870 ($\delta_{C_{Ar}} - H$ subst. 1, 2, 3, 4, 5), 1480, 1620 (νC_{Ar} = C_{Ar}), 1050 (νSO), 900 ($\delta_{OH(COOH)}$), 1245, 1285, 1420, (δ_{OH} i νC - O(COOH)); 1720 (νC = O(COOH)).

11. Ester metylowy prawoskrętnego kwasu 9-fenantrylosulfinylooctowego (11)

2,84 g sproszkowanego, prawoskrętnego kwasu 10 zawieszono w 50 cm³ eteru (temp. w reaktorze 0°C) i wkraplano mieszając eterowy roztwór (50 cm³) diazometanu przygotowany z 6 g N-nitrozometyla-

mocznika [13] do chwili uzyskania trwałego zabarwienia cieczy. Mieszankę pozostawiono 1 h w temp. pokojowej, po czym ogrzewano 30 min. do wrzenia. Surowy ester (2,8 g) uzyskany po oddestylowaniu pod zm. ciśn. (12 mm Hg, temp. łaźni 20°C) rozpuszczalnika, krystalizowano z metanolu (75 cm³). Bezb. igły (2 g) o t.t. 174-175°C z rozkł. i $(\alpha)_D^{20} = + 330,0^\circ$ (c = 0,1; d = 0,5; $\alpha = 0,165$) w metanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie i kwasie octowym, miernie w benzenie i octanie etylu, trudno w eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru C₁₇H₁₄O₃S (298,4) - Obliczono: 68,4 % C, 4,7 % H;
otrzymano: 68,3 % C, 4,9 % H.

12. Amid prawoskrętnego kwasu 9-fenantrylosulfinylooctowego (12)

3 g sproszkowanego estru metylowego 11 zawieszono w 30 cm³ 20 % amoniaku i wstrząsano mechanicznie 3 h w temp. pokojowej. Produkt reakcji odsączono (2,5 g) przemyto najpierw 3 % roztworem Na₂CO₃ (2 x 20 cm³) a następnie wodą (3 x 30 cm³), suszono w temp. pokojowej i krystalizowano z benzenu (50 cm³). Igły (1,8 g) o t.t. 238-239°C i $(\alpha)_D^{20} = 340,0^\circ$ (c = 0,1; d = 0,5; $\alpha = + 0,170^\circ$) w metanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, miernie w benzenie, metanolu i etanolu, trudno w eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru C₁₆H₁₃NO₂S (283,3) - Obliczono: 67,8 % C, 4,6 % H, 4,9 % N;
4,9 % N; otrzymano: 68,0 % C, 4,8 % H, 4,8 % N.
4,8 % N.

13. Ester p-bromofenacylowy prawoskrętnego kwasu 9-fenantrylosulfinylooctowego (13)

2,84 g (0,01 mola) prawoskrętnego kwasu 10 i 2,78 g (0,01 mola) bromku p-bromofenacylu przerobiono na ester jak w p. 6. Reakcję estryfikacji prowadzono 1 h (łaźnia wodna) w 200 cm³ 63 % etanolu. Produkt reakcji odsączono (3 g) i krystalizowano z metanolu (360 cm³). Bezb. igły (1,3 g) o t.t. 166-167°C i $(\alpha)_D^{20} = + 207,0^\circ$ (c = 0,1; d = 0,5; $\alpha = + 0,103$). Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie i metanolu, miernie w benzenie, octanie etylu i kwasie octowym, trudno w eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{24}H_{17}BrO_4S$ (481,4) - Obliczono: 59,9 % C, 3,7 % H;
otrzymano: 59,6 % C, 3,9 % H.

14. Kwas 9-fenantrylosulfonyloctowy (14)

Do zawiesiny 2,84 g (0,01 mola) sproszkowanego kwasu 9-fenantrylosulfonyloctowego w 50 cm³ lodowatego kwasu octowego wprowadzono 1,8 cm³ 30 % H₂O₂ i ogrzewano 20 min. do wrzenia na łaźni olejowej pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę ostudzono do 50°C, dodano 2 cm³ 30 % H₂O₂ i kontynuowano ogrzewanie 20 min. Gorący roztwór odbarwiono węglem kostnym i zadano 150 cm³ wody. Wydzielony niebawem krystaliczny osad kwasu 14 odsączono (2,4 g), suszono w temp. pokojowej i krystalizowano z rozc. (1:1 v/v metanolu (60 cm³). Bezb. sztabki (1,9 g) o t. 197-198°C. Związek łatwo rozpuszcza się w octanie etylu, metanolu, 96 % etanolu i lod. kwasie octowym, miernie w benzenie, trudno w cykloheksanie i eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{16}H_{12}O_4S$ (300,0) - Obliczono: 64,0 % C, 4,1 % H;
otrzymano: 63,8 % C, 3,8 % H.

IR(cm⁻¹): 720(ν_{C-S}), 760, 1050, 1080, 1160 (δ_{C_{Ar}-H subst. 1,2}); 865 (δ_{C_{Ar}-H subst. 1, 2, 3, 4, 5}); 1450, 1490, 1610 (ν_{C_{Ar}-C_{Ar}}); 1140 (ν_{S=O}), 1300 (ν_{as}SO₂), 920 (δ_{OH(COOH)}), 1240, 1300, 1390 (δ_{OH} i ν_{C-O(COOH)}); 1740 (ν_{C=O(COOH)}).

L I T E R A T U R A

1. Janczewski M., Podgórski M., Roczniki Chem., 40, 145 (1966)
2. Janczewski M., Podgórski M., Roczniki Chem. 43, 683 (1969)
3. Janczewski M., Podgórski M., Roczniki Chem., 43, 1479 (1969)
4. Janczewski M., Maziarczyk H., Roczniki Chem., 42, 657 (1968)
5. Janczewski M., Roczniki Chem., 35, 585 (1961)
6. Janczewski M., Roczniki Chem., 35, 601(1961)
7. Janczewski M., Wojtaś M., Bull. Acad. Polon. Sci., cl. III, 12, 125 (1969)
8. Janczewski M., Sadowska S., Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska Lublin, Sec. AA, 28, 1 (1973)

9. Janczewski M., Zygo K., Polish J. Chem. 58, 1047 (1984)
10. Wynberg H., van Driel H., Kellogg R., Buter J., I. Am. Chem. Soc., 89, 3487 (1967)
11. Dutta P., J. Indian Chem. Soc., 18, 469 (1941) (C.A. 36, 4505 (1942))
12. Janczewski M., Kutyła R., Polish J. Chem., 53, 1463 (1979)
13. Vogel A., Preparatyka organiczna, Warszawa 1964 str. 985
14. Janczewski M., Najda T., Wojno W., Polish J. Chem., 55, 303 (1981)
15. Glasstone I., Laidler I., Eyring H., The Theory of Rate Processes, New York 1941
16. Fries K., Vogt W., Ann., 381, 337 (1911)
17. Fromm E., Ann., 396, 75 (1913)
18. Issleib K., Tzschach M., Z., anorg. Chem., 305, 198 (1960)
19. Mislow K., Simmons T., Melillo I., Ternary J., J. Am. Chem. Soc., 86, 1452 (1964)
20. Rayner D., Gordon A., Mislow K., J. Am. Chem. Soc., 90, 4854 (1968)

SUMMARY

The synthesis and principal properties of racemic 9-phenanthrylsulfinylacetic acid are described. The racemic acid was resolved by fractional crystallization of its diastereomeric salts with optically active bases. The absolute configurations of the enantiomers were elucidated. Optical rotatory dispersion of the dextrorotatory enantiomer its amide as well as its methyl and p-bromophenacyl esters in the region $437,8 \leq \lambda \leq 623,4$ nm was determined. Three term equations describing optical rotation of the dextrorotatory enantiomer in the spectral region studied were derived. Thermodynamic characteristics of racemization of optically active 9-phenanthrylsulfinylacetic acids have been given.

РЕЗЮМЕ

Описано синтез и основные особенности 9-фенантрилосульфиносульфонилоуксусных кислот. Рацемическую сульфокислоту расщеплено путем фракционной кристаллизации диастереомерических солей с оптически активными основаниями к энантиомерам. На основе проведенных соотносительных исследований приписано отдельным энантиомерам абсолютные конфигурации. Сформулировано в районе $437,8 \leq \lambda \leq 623,4$ nm дисперсию оптического вращения левовращающего энантиомера, а также его амидового производного и эфирных производных. Определено тритермные уравнения описывающие оптическое вращение правовращающего антимера в исследованном спектральном диапазоне. Методами классической кинетики определено постоянные константы рацемизации / K/ и параметры активации / E_a , ΔS^\ddagger , ΔH^\ddagger / для процесса рацемизации оптически активных 9-фенантрилосульфиноуксусных кислот.

Złożono w Redakcji 1987.12.09.