

-bifenylosulfonowego, szczególnie uwzględniając powstające w pierwszym jej stadium para-sulfino połączenia. W obecnej publikacji podajemy wyniki przeprowadzonych przez nas doświadczeń związanych z opracowaniem syntezy oraz określeniem podstawowych własności chemicznych kwasu 4-bifenylosulfonowego.

Z uwagi na łatwą dostępność kwasu 4-bifenylosulfonowego [3, 4] (otrzymuje się go z dobrymi wydajnościami na drodze bezpośredniego sulfonowania lub chlorosulfonowania niepodstawionego węglowodoru) uwzględniliśmy w naszych doświadczeniach w pierwszym rzędzie te syntezy sulfonokwasu, w których produktem wyjściowym był para-bifenylosulfochlorurek. Prowadząc redukcję chlorku kwasu sulfonowego w warunkach opisanych poprzednio przez jedno z nas [5] uzyskaliśmy nadspodziewanie dobre wyniki, z tym jednak, że produkt syntezy wykazywał zgoła inną temp. topnienia (138°) aniżeli związek opisany najpierw przez G a b r i e l a [1] (t. t. 70°), a następnie przez G e b a u e r a - F ü l n e g g a [2] (t. t. 70°). Wyniki analizy elementarnej, niektóre specyficzne reakcje chemiczne oraz ogólne własności naszego produktu syntezy wskazywały jednak niezbicie, że jest on kwasem para-bifenylosulfonowym. Okoliczność ta skłoniła nas do powtórzenia doświadczeń przeprowadzonych w r. 1880 przez badaczy niemieckich. Uzyskany wynik był najzupełniej nieoczekiwany. Otrzymany mianowicie na tej drodze kwas para-bifenylosulfonowy przejawiał te same własności chemiczne oraz wykazywał tę samą temp. topn. (138°) jak związek przyrządzony metodą redukcji sulfochlorku siarczynem sodowym w środowisku alkalicznym. Fakt ten pozwala przypuszczać, że wymienione dane literaturowe nie są ścisłe. Spośród innych metod stosowanych do syntezy kwasów arylosulfonowych przydatny w naszych doświadczeniach okazał się sposób polegający na działaniu na wolny węglowódor dwutlenkiem siarki wobec bezw. $AlCl_3$ jako katalizatora. Wydajność kwasu sulfonobifenyloвого uzyskanego na tej drodze była jednak niezadowalająca.

Kwas para-bifenylosulfonowy, podobnie jak układy mu pokrewne w grupie naftalenu [5] i acenaftenu [6], okazał się połączeniem nietrwałym, ulegającym szybkim zmianom już nawet pod działaniem atmosferyliów. Znacznie odporniejsze były jego sole metali alkalicznych, a do charakteryzowania układu szczególnie nadawała się sól z zasadą benzyloizotiomocznikową, krystalizująca z wody w grubych blaszkach i wykazująca ostry punkt topnienia (177°). Na podkreślenie zasługuje dalej łatwość wchodzenia w reakcję bifenylosulfonokwasu z halogenkami alkiłowymi oraz chloropochodnymi benzenu, w których halogen mobilizowany jest obecnością grup nitrowych w tzw. położeniach chinoidowych. Uzyskane w tego typu przemianach sulfony: etylowy, p-bromofenacylowy, p-nitrobenzylowy oraz 2,4-dwunitrofenylowy przedstawiają dobrze kry-

stabilizujące i trwałe połączenia, które mogą służyć do bliższego charakteryzowania kwasu sulfonowego. Nie jest przy tym wykluczone, że niektóre z nich będą wykazywały interesujące własności farmakologiczne.

W następnym etapie prowadzonych przez nas doświadczeń zainteresowaliśmy się reakcjami kwasu p-bifenylosulfonowego z układami nienasyconymi. Po wykonaniu prób wstępnych stwierdziliśmy, że sulfonokwas, podobnie jak jego krewniaki w szeregu naftalenowym [5] i acenaftenowym [6], wchodzi dość łatwo w reakcję z p-benzochinonem, tworząc z dobrą wydajnością p-(2'5'-dihydroksyfenylosulfonylo)-bifenyl, krystalizujący — po chromatograficznym oczyszczeniu — z rozc. etanolu w grubych płytkach o t. t. 201°. Trzeba dodać, że stosunkowo najlepsze wydajności oraz najczystszy produkt otrzymaliśmy prowadząc reakcję przyłączenia w roztworze etanolowym.

Stosując w środowisku alkalicznym siarczan dwumetylu, jako czynnik alkilujący, udało nam się bez trudności przekształcić dihydroksy-związek w eter dwumetylowy, który okazał się połączeniem bardzo trwałym, dobrze krystalizującym i wykazującym wysoką temp. topn. (158°). Działając na dihydroksyfenylosulfonylobifenyl bezwodnikiem octowym w obecności stęż. H_2SO_4 jako katalizatora otrzymaliśmy dwuacetylową pochodną z dość dobrą wydajnością w postaci lśniących blaszek o t. t. 148°. Również próba utlenienia hydrochinonu do chinonosulfonylobifenylu dała pozytywne rezultaty. Jako czynnik utleniający zastosowaliśmy, podobnie jak w badaniach prowadzonych poprzednio [7], świeżo strącony tlenek srebra w dokładnie osuszonym eterze. Chinonosulfon okazał się połączeniem nietrwałym, zabarwionym na kolor żółty i dość wysoko (164°) topiącym się. Intermolekularnego chinhydronu pomimo przeprowadzenia licznych doświadczeń nie mogliśmy uzyskać.

W toku dalszych badań nad reakcjami kwasu p-bifenylosulfonowego z układami α , β -nienasyconymi stwierdziliśmy, że wiąże się on bez trudności w rozcieńczonym metanolu z cyjankiem winylu tworząc z dość dobrą wydajnością β -cyjanoetylosulfonylobifenyl. Cyjanosulfon przetworzyliśmy na drodze ogrzewania w mieszaninie kwasów octowego i rozc. siarkowego w kwas β -(4-bifenylosulfonylo)-propionowy. Ten ostatni przyrządziliśmy również działając na sól sodową kwasu para-bifenylosulfonowego β -chloropropionianem sodowym. Mieszanina obu związków otrzymanych na dwu różnych drogach nie wykazywała podczas ogrzewania depresji temp. topnienia, co dowodziłoby, że reszta kwasu para-sulfonobifenylowego przyłącza się w położeniu β do cząsteczki cyjanku winylu.

Wykazaliśmy również, że kwas para-bifenylosulfonowy wiąże się łatwo z benzylidenoacetone, ω -nitrostyrenem oraz fenylwinylosulfonem tworząc z zadowalającymi wydajnościami następujące połączenia:

4-(1'-fenylo-1'-acetonylo-metylosulfonylo)-bifenyl (igły topiące się w temperaturze 131°), 4-(1'-fenylo-2'-nitro-etylosulfonylo)-bifenyl (jasnożółte płytki o t. t. 173°) oraz 4-(2'-fenylosulfonylo-etylosulfonylo)-bifenyl (blaszki o t. t. 180°). Redukcja fenylonitroetylosulfonylobifenylu do pochodnej aminowej, pomimo wykonania licznych prób, nie udała się.

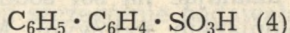
Nawiązując do prowadzonych poprzednio w naszej pracowni badań nad reakcjami pomiędzy kwasami arylosulfinowymi a niektórymi aldehydami alifatycznymi, poddaliśmy obecnie otrzymany kwas para-bifenylosulfinowy działaniu formaldehydu. Okazało się, że reakcja przebiega niezmiernie łatwo, jednak produkt syntezy, tj. hydroksymetylosulfonylobifenyl, był związkiem nietrwałym, ulegającym już w toku oczyszczania na drodze krystalizacji nieodwracalnemu rozkładowi. Powiodła nam się natomiast synteza jego względnie trwałej pochodnej acetylowej, która po krystalizacji z lod. kwasu octowego dała zgodne z przewidywaniami wyniki w oznaczeniach analizy pierwiastkowej.

W końcowym stadium naszych doświadczeń z kwasem para-bifenylosulfinowym zainteresowaliśmy się możliwością jego przeróbki na chlorortęciobifenyl oraz para-jodozwiązek. W wyniku przeprowadzonych prób wstępnych mogliśmy przekonać się, że sól sodowa sulfinokwasu poddana w roztworze wodnym działaniu sublimatu przekształca się bez trudności w chlorortęciozwiązek. Wydzielenie go w stanie analitycznie czystym nie udało się jednak, najprawdopodobniej na skutek ograniczonej rozpuszczalności preparatu w cieczach organicznych oraz trudności związanych z jego krystalizacją. Przeróbka natomiast surowego chlorortęciozwiązku na para-jodowęgłowodór wypadła pomyślnie. Reakcję prowadziliśmy w środowisku alkoholowo-wodnym stosując jako czynnik jodujący roztwór Lugola. Wydajność 4-jodobifenylu nie była jednak zadowalająca (20%).

Dalsze badania w zakresie chemii kwasów bifenylosulfinowych będą kontynuowane.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

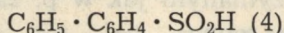
1. Kwas 4-bifenylosulfonyowy



154 g starannie oczyszczonego bifenyłu (t. t. $69,5$ — 70° , lit. [8, 9] t. t. $69,85$, $70,5^{\circ}$) rozpuszczono w 850 ml stabil. etanolem chloroformu i sulfonowano w warunkach podanych przez Schultz a [4] przy użyciu 144 g kwasu chlorosulfonyowego rozcieńczonego 125 ml CHCl_3 . Z mieszaniny poreakcyjnej kwas 4-bifenylosulfonyowy wyodrębniono w postaci soli sodowej. Wyd. 200 g. Chlorek kwasowy przyrządzony działaniem PCl_5

(100 g) na sól sodową (50 g) przedstawiał po krystalizacji z lod. kwasu octowego (1 g subst. z 2 ml rozpl.) bezbarwne płytki o t. t. 114° (lit. [3] t. t. 114°). Wyd. niemal ilościowa.

2. Kwas 4-bifenylosulfinowy



a) Do gorącego roztworu 100 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w 250 ml wody zalkalizowanej 30 ml 5% ługu sodowego wprowadzono małymi porcjami 25 g drobno utartego 4-bifenylosulfochlorku. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia energicznie mieszając do chwili niemal zupełnego rozpuszczenia się związku. Nie przereagowaną pozostałość odsączono na gorąco, a klarowną ciecz rozcieńczono 750 ml wody i utrzymywano w stanie łagodnego wrzenia jeszcze ok. 10 min. Z ostudzonego do temp. 60° roztworu po ostrożnym zakwaszeniu 250 ml rozc. kwasu siarkowego ($1(\text{H}_2\text{O}) : 9(\text{H}_2\text{SO}_4)$ stos. obj.) wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono, a następnie zawieszono w 400 ml gorącej wody i zobojętniono na fenoloftaleinę stałym Na_2CO_3 . Z przesączonego roztworu po zakwaszeniu na kongo stęż. HCl wydzielił się wolny kwas 4-bifenylosulfinowy. Związek krystalizowany z wody przedstawiał bezbarwne igiełki o t. t. 138° . Wyd. 18 g. Kwas sulfinowy rozpuszcza się łatwo w eterze dwuetylowym i acetonie, trudniej w metanolu, etanolu i lod. kwasie octowym, nie rozpuszcza się w wodzie.

b) Do energicznie mieszanego roztworu 10 g chlorku kwasu 4-bifenylosulfonowego w 200 ml eteru dwuetylowego wprowadzano małymi porcjami w ciągu 12 godz. 33 g 3% amalgamatu sodu. Mieszaninę po reakcyjną wlano do 600 ml wody. Po rozpuszczeniu się osadu soli sodowej kwasu sulfinowego warstwę eterową oddzielono. Roztwór wodny, po odpędzeniu pod zm. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna) resztek eteru, zakwaszono 18% HCl . Wydzielił się niezwłocznie drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (4 g) i krystalizowano z wody (350 ml). Bezbarwne igły o t. t. $137\text{--}138^{\circ}$. Wyd. 2,8 g. Mieszanina preparatu z kwasem sulfinowym przygotowanym jak w p. 2a podczas ogrzewania nie wykazywała depresji temp. topn.

c) 16 g drobno utartego bifenyłu wrzucono do 50 ml CS_2 i energicznie mieszając wprowadzono 15 g sproszkowanego bezwodn. AlCl_3 . Mieszaninę oziębiono do temp. -10° i najpierw przepuszczano w ciągu 5 min. suchy strumień gazowego HCl , a następnie przez 2 godz. starannie oczyszczony SO_2 . Reagującą ciecz pozostawiono w temp. pokojowej 12 godz., po czym zawartość kolby wylano na drobno stłuczony lód (250 g) i zalkalizowano na fenoloftaleinę stałym Na_2CO_3 . Dwusiarczek węgla odpędzono z parą

wodną, a wydzielony osad tlenku glinu odsączono na lejku Büchnera. Zagęszczony pod zm. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna) do obj. 110 ml przesącz zakwaszono na kongo stęż. HCl. Wydzielił się niezwłocznie drobnokrystaliczny osad kwasu sulfinowego. Związek odsączono i krystalizowano z wody. Drobne igiełki o t. t. 137—139°. Wyd. 3 g. Mieszanina preparatu z kwasem sulfinowym otrzymanym jak w p. 2a podczas ogrzewania nie wykazywała depresji temp. topn.

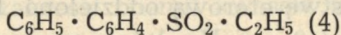
Sól benzyloizotiomocznikowa kwasu 4-bifenylosulfinowego

1 g kwasu sulfinowego zawieszono w 5 ml 90% etanolu i zobojętniono na fenoloftaleinę 1 n roztworem ługu sodowego. Do otrzymanej cieczy wrzucono kilka kryształów (do zaniku bladoróżowej barwy wskaźnika fenoloftaleinowego) wolnego kwasu 4-bifenylosulfinowego, ogrzano ją niemal do wrzenia i zadano gorącym roztworem 1,5 g chlorowodoru benzyloizotiomocznika w 5 ml wody. Reagującą mieszaninę ogrzewano 7 min. do wrzenia, a następnie pozostawiono kilka godz. w temp. pokojowej. Wydzielony drobnokrystaliczny osad odsączono (1,2 g) i krystalizowano z 48% etanolu (35 ml). Lśniące płytki o t. t. 177°. Sól rozpuszcza się miernie w metanolu, etanolu i wodzie, nie rozpuszcza się w eterze i benzenie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{20}H_{20}N_2O_2S_2$ (384,50) obliczono: 67,64% C, 5,24% H;
otrzymano: 67,70% C, 5,12% H.

3. 4-Etylosulfonylobifenyl

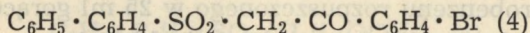


2 g kwasu bifenylosulfinowego zawieszono w 5 ml 96% etanolu i zobojętniono na fenoloftaleinę (do pojawienia się bladoróżowego zabarwienia) 1 n roztworem wodnym NaOH. Ciecz zadano 2 ml jodku etylu rozc. 30 ml gorącego, 96% etanolu i ogrzewano 1 godz. do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Następnie wprowadzono jeszcze 1 ml jodku etylu w 4 ml etanolu i kontynuowano ogrzewanie 1 godz. Z roztworu poreakcyjnego pozostawionego w temp. pokojowej wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono, przemyto najpierw 96% etanolem, a następnie wodą. Etylosulfon (3 g) po krystalizacji z rozc. (1:1) etanolu (10 ml) przedstawiał dobre wykształcone igły o t. t. 98—100°. Wyd. 1,8 g. Związek rozpuszcza się łatwo w acetonie, chloroformie, etanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{14}O_2S$ (246,32) obliczono: 68,26% C, 5,37% H;
otrzymano: 68,36% C, 5,59% H.

4. 4-(4'-Bromofenacylosulfonylo)-bifenyl

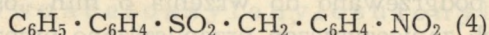


2 g kwasu 4-bifenylsulfonowego zawieszono w 5 ml wody i zobojętniono stechiometryczną ilością $NaHCO_3$. Ciecz rozcieńczono 20 ml ciepłego, 96% etanolu, zadano 3 g bromku p-bromofenacylu rozpuszczonego w 20 ml gorącego alkoholu i ogrzewano 1 godz. do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Wydzielony osad sulfonu odsączono na zimno i przemyto najpierw 96% etanolem, a następnie wodą. Związek (3 g) po krystalizacji z etanolu (1 g subst. z 50 ml rozpl.), przedstawiał bezbarwne płytki (2,5 g) o t. t. 172° . Bromofenacylosulfon rozpuszcza się łatwo w chloroformie, acetonie i benzenie, miernie w etanolu, eterze, czterochlorku węgla i lod. kwasie octowym, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{20}H_{15}BrO_3S$ (415,30) obliczono: 57,84% C, 3,64% H;
otrzymano: 58,04% C, 3,72% H.

5. 4-(4'-Nitrobenzylosulfonylo)-bifenyl

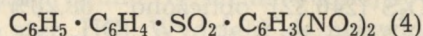


2 g kwasu 4-bifenylsulfonowego zawieszono w 30 ml gorącego 96% etanolu i zobojętniono na fenoloftaleinę (do pojawienia się bladoróżowego zabarwienia) 1 n roztworem wodnym $NaOH$. Ciecz zadano 1,8 g bromku p-nitrobenzylowego rozpuszczonego w 40 ml 96% etanolu i ogrzewano 1 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z pozostawionego w temp. pokojowej roztworu poreakcyjnego wydzielił się niebawem drobnokryształiczny osad. Związek odsączono i przemyto najpierw 96% etanolem, a następnie wodą. Nitrobenzylosulfon (3,5 g) po krystalizacji z lod. kwasu octowego (1 g subst. z 60 ml rozpl.) przedstawiał sześciokątne blaszki o t. t. $243-244^\circ$. Związek rozpuszcza się miernie w lod. kwasie octowym i acetonie, trudno w metanolu i etanolu, nie rozpuszcza się w wodzie i eterze dwuetylowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{19}H_{15}NO_4S$ (353,38) obliczono: 3,96% N;
otrzymano: 4,09% N.

6. 4-(2',4'-Dwunitrofenylosulfonylo)-bifenyl



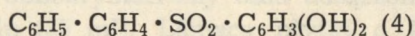
1 g drobno utartego kwasu 4-bifenylosulfinowego zawieszono w 7 ml wody i zobojętniono stechiometryczną ilością NaHCO_3 . Ciecz zadano 1,1 g 2,4-dwunitrochlorobenzenu rozpuszczonego w 25 ml gorącego 96% etanolu i ogrzewano 1 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Po ostudzeniu odsączono produkt reakcji i przemyto go kilkakrotnie etanolem. Surowy sulfon krystalizowano z mieszaniny pirydyny (17 ml) i 96% etanolu (19 ml). Dobrze wykształcone żółte blaszki o t. t. 168° (lit. [10] t. t. 170°). Wyd. 0,6 g. Dwunitrosulfon łatwo rozpuszcza się w pirydynie i benzenie, miernie w chloroformie, nie rozpuszcza się w etanolu i wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$ (384,36) obliczono: 7,29% N;

otrzymano: 7,14% N.

7. 4-(2',5'-Dwuhydroksyfenylosulfonylo)-bifenyl

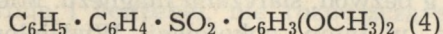


Do roztworu 6,5 g kwasu 4-bifenylosulfinowego w 150 ml wrzącego 96% etanolu wprowadzono małymi porcjami mieszając 5 g drobno sproszkowanego p-benzochinonu. Po rozpuszczeniu się chinonu ciecz o barwie ciemnoczerwonej podgrzewano do wrzenia 5 min., ostudzono i celem usunięcia barwnych zanieczyszczeń przepuszczono przez krótką kolumnę wypełnioną Brockmanowskim tlenkiem glinu (średnica kolumny 3 cm, wysokość wypełnienia 5 cm). Przed wprowadzeniem roztworu poreakcyjnego przepuszczono przez kolumnę małą ilość 96% etanolu. Po przesączeniu się barwnej cieczy poreakcyjnej tlenek glinu przemyto 20 ml 96% etanolu (warstwa ciemnobrunatnych zanieczyszczeń przesunęła się przy przepuszczaniu rozpuszczalnika w dolną część kolumny). Przesącz razem z przepłuczem o łącznej obj. ok. 180 ml ogrzano i zadano 500 ml gorącej wody. W miarę stygnięcia ciecz wypełniała się lśniącymi jasnożółtymi kryształami. Osad (7,5 g) zebrano na sączku i przemyto etanolem. Następnie związek rozpuszczono w 60 ml 96% etanolu, ciecz ponownie przepuszczono przez warstwę tlenku glinu (wymiarów kolumny jak poprzednio) i na koniec ogrzany niemal bezbarwny przeciek alkoholowy zadano 500 ml gorącej wody. Wydzieliły się bezbarwne, dobrze wykształcone płytki o t. t. 201° . Wyd. 7 g. Hydroksyfenylosulfon łatwo rozpuszcza się w eterze, acetonie i etanolu, miernie w benzenie, chloroformie i lod. kwasie octowym, trudno w czterochlorku węgla.

Analiza:

Dla wzoru $C_{18}H_{14}O_4S$ (326,36) obliczono: 66,24% C, 4,32% H;
otrzymano: 65,98% C, 4,44% H.

8. 4-(2',5'-Dwumetoksyfenylosulfonylo)-bifenyl

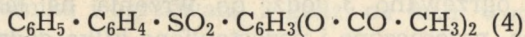


1,6 g 4-(2',5'-dwyhydroksyfenylosulfonylo)-bifenylu rozpuszczono na zimno w rozc. ługu sodowym (2 g NaOH i 15 ml H_2O). Zabarwioną na żółto ciecz zadano 2,3 ml siarczanu dwumetylu i wstrząsano mechanicznie 30 min. W pierwszej fazie reakcja metylowania przebiegała egzotermicznie. Wydzielony bezbarwny osad metoksyzwiązku odsączono i przemyto starannie wodą. Sulfon (1 g) krystalizowano z mieszaniny chloroformu (10 ml) i 96% etanolu (20 ml). Bezbarwne płytki o t. t. 157—158°. Wyd. 0,7 g. Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie i acetonie, miernie w eterze dwuetylowym i lod. kwasie octowym, nie rozpuszcza się w metanolu, etanolu i wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{20}H_{18}O_4S$ (354,41) obliczono: 67,77% C, 5,12% H;
otrzymano: 67,69% C, 5,40% H.

9. 4-(2',5'-Dwuacetoksyfenylosulfonylo)-bifenyl

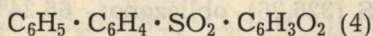


1,6 g 4-(2',5'-dwyhydroksyfenylosulfonylo)-bifenylu zawieszono w 5 ml bezwodnika octowego i zadano 0,03 ml stęż. H_2SO_4 . Związek niezwłocznie przeszedł do roztworu. Celem zakończenia reakcji acetylowania reagującą ciecz podgrzewano do wrzenia, a następnie pozostawiono w temp. pokojowej. Wydzielony krystaliczny osad odsączono po kilku godz. i starannie przemyto lod. kwasem octowym. Związek (0,8 g) krystalizowano z mieszaniny chloroformu (15 ml) i 96% etanolu (30 ml). Bezbarwne blaszki o t. t. 148—149°. Wyd. 0,6 g. Dwuacetoksyfenylosulfonylo-bifenyl łatwo rozpuszcza się w chloroformie, dość dobrze w benzenie i lod. kwasie octowym, miernie w eterze dwuetylowym i czterochlorku węgla.

Analiza:

Dla wzoru $C_{22}H_{18}O_6S$ (410,43) obliczono: 64,37% C, 4,42% H;
otrzymano: 64,14% C, 4,27% H.

10. 4-(Benzochinonosulfonylo)-bifenyl



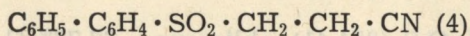
Do roztworu 1 g 4-(2',5'-dwyhydroksyfenylosulfonylo)-bifenylu w 40 ml (destylowanego znad sodu) eteru wprowadzono 1 g świeżo strąconego tlenku srebra oraz 4 g bezwod. siarczanu magnezu. Mieszaninę wstrząsano mechanicznie 7 godz. w temp. pokojowej. Wydzielony osad odsączono i ekstrahowano 25 ml gorącego dokładnie osuszonego chloroformu. Roztwór chloroformowy zagęszczono pod zm. ciśn. (12 mm Hg, temp. łaźni 35°) do obj. 5 ml i zadano 4 ml eteru. Wydzielony chinosulfon odsączono i krystalizowano z mieszaniny chloroformu (5 ml) i eteru (5 ml). Żółte płytki o t. t. 164°. Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie i acetonie, miernie w eterze dwuetylowym i czterochlorku węgla.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$ (324,34) obliczono: 66,65% C, 3,73% H;

otrzymano: 66,43% C, 3,99% H.

11. 4-(2'-Cyjanoetylosulfonylo)-bifenyl

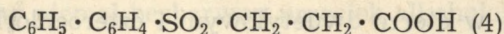


Do ogrzanego do temp. 60° roztworu 2 g kwasu 4-bifenylosulfinowego w 40 ml 50% metanolu wkroplono w ciągu 5 min. energicznie mieszając 2 g cyjanku winylu rozcieńczonego 5 ml alkoholu metylowego. Reagującą ciecz ogrzewano 3 godz. do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną, przesączono i pozostawiono kilka godz. w temp. pokojowej. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Odsączono go (1,5 g) i krystalizowano z rozc. (2:1) metanolu. Bezbarwne igły o t. t. 150—151°. Wyd. 0,8 g. Cyjanoetylosulfon łatwo rozpuszcza się w acetonie, miernie w etanolu, metanolu i lod. kwasie octowym, trudno w eterze i wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$ (271,33) obliczono: 5,16% N;

otrzymano: 5,21% N.

12. Kwas β -(4-bifenylilosulfonylo)-propionowy

a) 1,5 g kwasu bifenylosulfinowego zawieszono w 10 ml wody lodowej i zobojętniono stechiometryczną ilością 5% NaOH. Ciecz zadano zobojętnionym stałym NaHCO_3 roztworem 1,1 g kwasu β -chloropropionowego

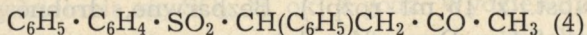
w 10 ml wody i ogrzewano najpierw 20 min. na łaźni wodnej, a następnie 0,5 godz. do wrzenia na siatce. Z zakwaszonej na kongo stęż. HCl mieszaniny poreakcyjnej wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek (1,5 g) po dwukrotnej krystalizacji z lod. kwasu octowego (1 g subst. z 5 ml rozpl.) przedstawiał drobne igiełki o t. t. 168°. Wyd. 1,5 g. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu, etanolu, acetonie i lod. kwasie octowym, miernie w chloroformie i benzenie, nie rozpuszcza się w eterze dwuetylowym i eterze naftowym.

b) Zawiesinę 3 g 4-(2'-cyjanoetylosulfonylo)-bifenylu w mieszaninie 10 ml lod. kwasu octowego, 10 ml 96% kwasu siarkowego i 10 ml wody ogrzewano 1 godz. na łaźni olejowej (temp. łaźni 125°) pod chłodnicą zwrotną. Roztwór poreakcyjny wlało do 30 ml wody. Wydzielony dwufenylokwas odsączono (1,5 g) i krystalizowano z lod. kwasu octowego. Igły o t. t. 168°. Mieszanina sulfonylokwasów otrzymanych metodą 12a i 12b nie wykazywała podczas ogrzewania depresji temp. topnienia.

Analiza:

Dla wzoru $C_{15}H_{14}O_4S$ (290,33) obliczono: 62,05% C, 4,86% H;
otrzymano: 62,15% C, 4,78% H.

13. 4-(1'-Fenylo-1'-acetylo-metylosulfonylo)- -bifenył

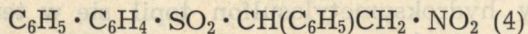


Do gorącego roztworu 1,5 g kwasu 4-bifenylosulfinowego w 20 ml 96% etanolu wkroplono 1,2 g benzylidenoacetonu rozpuszczonego w 5 ml tego samego rozpuszczalnika i ogrzewano 2 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z pozostawionego w temp. pokojowej roztworu poreakcyjnego wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (1,5 g) i krystalizowano z 96% etanolu (1 g subst. z 4 ml rozpl.). Drobne igiełki o t. t. 131°. Wyd. 0,8 g. Sulfon rozpuszcza się łatwo w acetonie, benzenie i chloroformie, miernie w lod. kwasie octowym, etanolu i czterochlorku węgla, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{22}H_{20}O_3S$ (364,45) obliczono: 72,49% C, 5,53% H;
otrzymano: 72,23% C, 5,67% H.

14. 4-(1'-Fenylo-2'-nitro-etylosulfonylo)- -bifenył



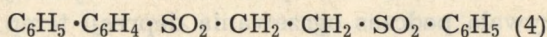
Do gorącego roztworu 1 g kwasu 4-bifenylosulfinowego w 10 ml 96% etanolu wkroplono w szybkim tempie energicznie mieszając 0,75 g

ω -nitrostyrenu rozpuszczonego w 3 ml alkoholu. Reagującą ciecz wraz z wydzielającym się osadem ogrzewano do wrzenia 10 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Po oziębieniu nitrosulfon odsączono (0,9 g) i krystalizowano z 50% kwasu octowego (10 ml). Jasnożółte płytki o t. t. 172—173°. Wyd. 0,7 g. Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie i chloroformie, miernie w eterze dwuetylowym i lod. kwasie octowym, bardzo trudno w czterochlorku węgla.

Analiza:

Dla wzoru $C_{20}H_{17}NO_4S$ (367,41) obliczono: 3,81% N;
otrzymano: 3,97% N.

15. 4-(2'-Fenylosulfonylo-etylosulfonylo)-
-bifenyl

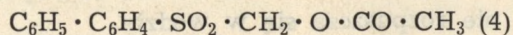


Do roztworu 2 g kwasu 4-bifenylosulfonowego w 20 ml metanolu wprowadzono 1,7 g winylofenylosulfonu rozpuszczonego w 10 ml alkoholu metylowego i ogrzewano 3 godz. pod chłodnicą zwrotną. W miarę postępu reakcji z cieczy reakcyjnej wydzielał się drobnokrystaliczny osad sulfonylozwiązku. Po oziębieniu sulfon odsączono (3 g) i krystalizowano z metanolu (1 g subst. z 15 ml rozpl.). Bezbarwne, drobne płytki o t. t. 179—180°. Wyd. 2,1 g. Dwusulfon łatwo rozpuszcza się w chloroformie, miernie w benzenie, acetonie, metanolu i etanolu, trudno w eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{20}H_{18}S_2O_4$ (386,47) obliczono: 62,15% C, 4,69% H;
otrzymano: 61,90% C, 4,46% H.

16. 4-(Acetoksymetylosulfonylo)-bifenyl



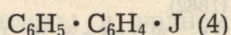
1,5 g drobno utartego kwasu 4-bifenylosulfonowego wrzucono do 10 ml ograniczonego do wrzenia 40% roztworu wodnego formaldehydu i mieszano do momentu niemal całkowitego rozpuszczenia się związku. Gorącą ciecz przesączono i pozostawiono w temp. pokojowej. Niebawem wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (1,2 g) i suszono na powietrzu. Surowy hydroksymetylosulfon topił się w temp. 138°. 1,1 g powietrznie suchego hydroksymetylosulfonu zawieszono w 1,5 ml bezwodnika octowego i ogrzewano ostrożnie do momentu rozpuszczenia się. Z ostudzonej cieczy poreakcyjnej wydzielił się drobnokrystaliczny osad.

Związek odsączono, przemyto niewielką ilością bezwodnika octowego i krystalizowano z lod. kwasu octowego. Drobne, bezbarwne igiełki o t. t. 158°. Wyd. 0,8 g. Acetoksymetylosulfon łatwo rozpuszcza się w benzenie i czterochlorku węgla, miernie w eterze dwuetylowym, acetonie, etanolu i lod. kwasie octowym.

A n a l i z a:

Dla wzoru $C_{15}H_{14}O_4S$ (290,33) obliczono: 62,05% C, 4,86% H;
otrzymano: 61,89% C, 5,08% H.

17. 4-Jodobifenyl



2 g starannie oczyszczonego kwasu 4-bifenylosulfonowego zawieszono w 35 ml wody i zobojętniono na fenoloftaleinę 10% NaOH. Lekko różową ciecz zażadano 0,3 g stałego $NaHCO_3$, a następnie do zaniku barwy indykatora kilkoma kryształami wolnego kwasu sulfonowego. Ciecz podgrzano do temp. 80° i wiano do gorącego roztworu 5,1 g $HgCl_2$ w 100 ml wody. Niezwłocznie wydzielił się bezbarwny serowaty osad. Zawiesinę ogrzewano na siatce do wrzenia (uzupełniając rozpuszczalnik) do chwili zaprzestania wydzielania się SO_2 , tj. ok. 2 godz. Wydzielony serowaty osad 4-chlorortęciobifenylu odsączono, przemyto na sączku alkoholem i wrzuciono do 50 ml 96% etanolu. Do ogrzewanej na łaźni wodnej zawiesiny wprowadzono w wolnym tempie, energicznie mieszając, roztwór jodu w jodku potasu (4 g J_2 i 2,6 g KJ w 5 ml wody). Dodawanie jodu przerwano w momencie, kiedy rtęciowy związek rozpuścił się niemal całkowicie, a ciecz przybrała barwę jasnożółtą. Z ostudzonej do temp. pokojowej cieczy poreakcyjnej wykryształizował 4-jodobifenyl. Związek odsączono, drobno utarło i przemywano najpierw stęż. roztworem KJ (do zaniku różowego zabarwienia), a następnie kilkakrotnie wodą. Produkt syntezy po krystalizacji z 96% etanolu przedstawiał bezbarwne blaszki o t. t. 113° (lit. [11] t. t. 111—113°). Wyd. 0,5 g. Mieszanina 4-jodobifenylu z jodowęgłowodorem otrzymanym metodą Nowikowa i Khalimowej [11] nie wykazywała podczas ogrzewania depresji t. t. Jodobifenyl łatwo rozpuszcza się w eterze dwuetylowym, benzenie i chloroformie, miernie w acetonie, etanolu i lod. kwasie octowym.

A n a l i z a:

Dla wzoru $C_{12}H_9J$ (280,11) obliczono: 51,45% C, 3,24% H;
otrzymano: 51,25% C, 3,23% H.

PIŚMIENICTWO

1. Gabriel S., Deutsch A.: Ber., **13**, 386 (1880).
2. Gebauer-Fülnegg E., Riesz E., Ilse E.: Monatsh., **49**, 46 (1928); Chem. Zentr., (1928), II, 1438.
3. Pollak J., Heimbreg-Krauss M., Katscher E., Lustig O.: Monatsh., **55**, 358 (1930); Chem. Zentr., (1930), II, 567.
4. Schultz R. G.: J. Org. Chem., **26**, 5195 (1961).
5. Janczewski M.: Roczniki Chem., **27**, 74 (1953).
6. Janczewski M., Podkościelny W.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **XX**, 1 (1965).
7. Janczewski M., Prajer L.: Roczniki Chem., **29**, 343 (1955).
8. Block P.: Z. Physik. Chem., **78**, 397; Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie, **5**, I, 271 (1930).
9. Fittig R.: Ann. **121**, 364 (1862).
10. Bost R. W., Turner J. O., Norton W. D.: J. Am. Chem. Soc., **54**, 1985 (1932).
11. Nowikow A. N., Khalimowa T. A.: Ž. Obszcz. Chim., **29**, 58 (1959).

РЕЗЮМЕ

Результаты наших исследований в области химии ароматических сульфоновых кислот приведены в работах [5, 6, 7].

Целью настоящей работы является разработка синтеза и определение основных химических свойств парадифенилсульфиновой кислоты. Изучаемая кислота получалась путем восстановления хлорида 4-дифенилсульфоновой кислоты с помощью Na_2SO_3 при условиях, указанных в предыдущих работах [5, 6].

Действием в водно-алкогольной среде на натриевую соль 4-дифенилсульфиновой кислоты алкилгалогенидами, а также хлординитробензолом, получены следующие, неописанные еще в научной литературе, сульфоны: этиловый (иголки с т. п. 100°), парабромфенацетилый (пластинки с т. п. 172°), а также 2,4-динитрофениловый (желтые пластинки с т. п. 168°).

Обнаружено, что 4-дифенилсульфиновая кислота приблизительно также, как и ее родственные соединения в ряду нафталина [7] и аценафтена [6], входит довольно легко в реакцию с парабензохиноном, создавая дигидроксифенилсульфонилдифенил (пластинки с т. п. 201°). Дигидроксифенилсульфон, подвергнутый реакции метилирования и ацетилирования, преобразовывался без препятствий в следующие производные: диметилый (пластинки с т. п. $157-158^\circ$), а также диацетилый (пластинки с т. п. 149°).

Окисленный окисью серебра в сухом диэтиловом эфире, образовал с довольно хорошей производительностью окрашенный 4-парабензохинонсульфонилдифенил (желтые пластинки с т. п. 164°).

На следующем этапе исследований обнаружено, что парадифенилсульфиновая кислота легко связывалась с такими ненасыщенными α , β -системами, как винилцианид, омега-нитростирен, бензилиденоацетон, а также фенилвинилсульфон. Образовались следующие сульфоны: 4-(2'-цианоэтилсульфонил)-дифенил (иголки с т. п. 151°), 4-(1'-фенил-1'-ацетонил-метилсульфонил)-дифенил (иголки с т. п. 131°), 4-(1'-фенил-2'-нитроэтилсульфонил)-дифенил (пластинки с т. п. 173°) и 4-(2'-фенилсульфонилэтилсульфонил)-дифенил (пластинки с т. п. 180°).

Подогретый дифенил в смеси с уксусной и серной кислотами трансформировался без препятствий в β -(4-дифенилсульфонил)-пропионовую кислоту, получаемую путем действия на натриевую соль парадифенилсульфиновой кислоты в водном растворе натриевой соли β -хлорпропионовой кислоты. Идентичность обоих соединений, полученных двумя разными способами, является неоспоримым доказательством того, что присоединение 4-дифенилсульфиновой кислоты к ненасыщенным α , β -системам происходит по механизму аддиции 1—4.

Следует подчеркнуть, что парадифенилсульфиновую кислоту можно преобразовывать с относительно хорошей производительностью, пользуясь хлормеркурисоединением как косвенным продуктом, в 4-йододифенил, который оказался бы идентичным йодосоединению, полученному путем непосредственного галогенирования углеводорода.

Не исключено, что некоторые из новосинтезированных сульфонов могут проявлять фармакологические свойства.

R É S U M É

Comme suite aux recherches faites précédemment dans le domaine de la chimie des acides arylsulfoniques [5—7], on s'intéresse actuellement aux composés de ce type en groupe du biphenyle. L'objet de cette publication ce sont les résultats des expériences concernant l'élaboration de la synthèse et la définition des propriétés chimiques fondamentales de l'acide para-biphénylsulfonique.

L'acide sulfonique examiné ici a été obtenu par voie de la réduction du chlorure de l'acide 4-biphénylsulfonique par Na_2SO_3 dans les conditions décrites dans nos publications précédentes [5, 6].

En résultat de l'action des halogénures aliphatiques et du chlordinitrobenzène sur le sel sodique de l'acide 4-biphénylsulfonique en milieu de l'alcool dilué on a obtenu des sulfones suivants, non décrits jusqu'à présent dans la littérature scientifique: éthylique (aiguilles, F. 100°), p-bromophénacylique (lamelles, F. 172°), p-nitrobenzylique (lamelles, F. 244°) et 2',4'-dinitrophénylique (lamelles jaunes, F. 168°).

On a démontré que l'acide 4-biphénylsulfonique, pareillement que ses analogues en groupe du naphthalène [7] et de l'acénaphène [6], se met en réaction avec p-benzoquinone, formant dihydroxyphénylsulfonyl-biphényle (lamelles, F. 201°). Le dihydroxyphénylsulfone, soumis à la réaction de méthylation et d'acétylation, se transformait facilement en dérivés suivants: diméthylque (lamelles, F. 157—158°) et diacétylique (lamelles, F. 149°); oxydé pourtant avec Ag₂O dans l'éther éthylique sec formait, avec un rendement relativement bon, le 4-(p-benzoquinonesulfonyl)-biphényle coloré (lamelles jaunes, F. 164°).

Dans la suite des recherches on pouvait constater que l'acide p-biphénylsulfonique se liait facilement avec de tels systèmes α , β insaturés comme: vinylocyanide, ω -nitrostyrène, benzylidenacétone et phénylvinylsulfone, formant avec bon rendement les sulfones suivants: 4-(2'-cyanoéthylsulfonyl)-biphényle (aiguilles, F. 151°), 4-(1'-phényl-1'-acétonyl-méthylsulfonyl)-biphényle (aiguilles, F. 131°), 4-(1'-phényl-2'-nitroéthylsulfonyl)-biphényle (lamelles, F. 173°) et 4-(2'-phényl-sulfonyl-éthylsulfonyl)-biphényle (lamelles, F. 180°).

Le 4-(2'-cyanoéthylsulfonyl)-biphényle, chauffé en mélange d'acides acétique et sulfurique dilué, se transformait sans difficultés en acide β -(4-biphénylsulfonyl)-propionique qui pouvait être synthétisé également par la voie de l'action de l'acide β -chloropropionique sur l'acide p-biphénylsulfonique en milieu alcalin. L'identité de ces deux composés, synthétisés selon les méthodes différentes, prouve incontestablement que l'acide 4-biphénylsulfonique se lie avec les systèmes α , β insaturés selon le mécanisme d'addition [1—4].

Il est à souligner que l'acide p-biphénylsulfonique pouvait être transformé, avec un rendement satisfaisant, en 4-iodobiphényle par l'intermédiaire du chloromercurecomposé correspondant. Cet iodobiphényle s'est avéré identique avec l'iodocomposé préparé par la voie de l'halogénéation directe de l'hydrocarbure.

Il n'est pas exclu que quelques-uns des sulfones nouvellement synthétisés puissent démontrer les propriétés intéressantes pour la pharmacologie.