ANNALES UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN-POLONIA
VOL.XLII/XLIII,7 SECTIO AA 1987/1988

Zakład Stereo- i Spektrochemii
Wydział Chemii UMCS

Marian JANCZEWSKI, Janina BISKUP

Izomeria annelacji, a właściwości optyczne pochodnych tionaftenu. IV. Kwasy α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowe i ich niektóre pochodne[1]

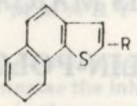
Effect of Annelation Isomerism on Optical Properties of Some Thionaphthene Derivatives. Part IV. α-(2-Naphtho-[1',2'-b]-thienylothio)-propionic Acids and Some of Their Derivatives

Problem wpływu izomerii annelacji na właściwości optyczne prostych pochodnych związków heteroaromatycznych o charakterze kwasów heteroarenylotłuszczowych z asymetrycznymi atomami węgla studiowany jest obecnie w naszej pracowni w grupie benzotionaftenów. W poprzednio ogłoszonych komunikatach [1, 2] opisana została synteza, budowa przestrzenna oraz podstawowe właściwości chiraloptyczne enancjomerycznych kwasów α-(2-tionaftenylotio)-propionowych [2] oraz ich 4,5-benzopochodnych [1]. Przedmiotem bieżącego doniesienia są wyniki badań związanych z opracowaniem syntezy oraz określeniem podstawowych właściwości stereochemicznych optycznie czynnych kwasów α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowych, dla których układy odniesienia stanowią analogicznie zbudowane pochodne tionaftenu.

Produktem wyjściowym w podjętych badaniach był opisany w literaturze naukowej nafto-[1,2-b]-tiofen [3], który w naszej pracowni uzyskaliśmy z dość dobrą wydajnością w drodze cyklizacji estru etylowego kwasu 2-formylo-3,4-dwuhydro-1-naftylotioocztowego połączonej z dehydrogenacją i dekarboksylacją produktów pośrednich. Należy podkreślić, iż proces dekarboksylacji kwasu nafto-[1,2-b]-tiofeno-2-karboksylowego zachodził z najlepszą wydajnością w toku stapiania wolnego karboksyzwiązku z wodorotlenkiem baru w obecności pyłu miedzi.

[1]Praca była częściowo finansowana przez PAN, MR.I.12.

Część III: Janczewski M., Jabłońska-Pikus T., Kurys K., Polish J. Chem., 63, 125(1989).



Ryc. 1.

1: R = H 2: R = $SO_2 \cdot Na$
3: R = S · $\overset{(\pm)}{C}$ $H(CH_3)COOH$
4: R = S · $\overset{(\pm)}{C}$ $H(CH_3)CO \cdot NH \cdot CH_3$
5: R = S · $\overset{(\pm)}{C}$ $H(CH_3)CO \cdot OCH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$ (p)
6: R = S · $\overset{(\pm)}{C}$ $H(CH_3)CO \cdot OCH_2 \cdot C_6H_4NO_2$ (p)
7: R = S · $\overset{\delta(-)}{C}$ $H(CH_3)COOH$ · chin.
8: R = S · $\overset{(-)}{C}$ $H(CH_3)COOH$ · fea.(+)
9: R = S · $\overset{(-)}{C}$ $H(CH_3)COOH$
10: R = S · $\overset{\delta(+)}{C}$ $H(CH_3)COOH$ · chin.
11: R = S · $\overset{(+)}{C}$ $H(CH_3)COOH$ · fea.(-)
12: R = S · $\overset{(+)}{C}$ $H(CH_3)COOH$
13: R = S · $\overset{\delta'(+)}{C}$ $H(CH_3)COOH$
14: R = S · $\overset{(+)}{C}$ $H(CH_3)CO \cdot NH \cdot CH_3$
15: R = S · $\overset{(+)}{C}$ $H(CH_3)CO \cdot OCH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$ (p)
16: R = S · $\overset{(+)}{C}$ $H(CH_3)CO \cdot OCH_2 \cdot C_6H_4NO_2$ (p)

chin. = chinina; fea. = fenyloetyloamina.

Heteroaren poddany działaniu butylolitu i następnie dwutlenku siarki przetwarzał się w nietrwały kwas 2-nafto-[1',2'-b]-tiofenosulfinowy, który z mieszaniny poreakcyjnej wydzieliliśmy w postaci soli sodowej. Należy nadmienić, iż struktura 2-litonafto-[1',2'-b]-tiofenu uzyskanego w drodze działania na heteroaren butylolitem określona została w sposób jednoznaczny przez Clarka i współpracowników [3].

Niezbędnie potrzebny w dalszym toku syntezy 2-merkaptonafto-[1',2'-b]-tiofen można było otrzymać z zadowalającą wydajnością w drodze redukcji kwasu sulfinowego 2 chlorkiem cynawym w środowisku kwaśnym.

Racemiczny kwas α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowy uzyskaliśmy kondensując tiol z racemicznym kwasem α-bromopropionowym (widmo IR potwierdzające budowę racemicznego kwasu 3 podane zostało w części ekperymentalnej). Arylotiokwas 3 scharkteryzowany został za pomocą N-metyloamidu (4) oraz estrów: p-bromofenacylowego (5) i p-nitrobenzylowego (6).

W dalszym stadium badań racemiczny kwas 3 usiłowaliśmy rozdzielić na enancjomery metodą tworzenia i krystalizacji związków diastereomerycznych z optycznie czynnymi zasadami. Jedyną drogą, która prowadziła do celu było wiązanie kwasu 3 w stosunku równomolowym z chininą i krystalizacja soli z octanu etylu. Chinina we frakcjach czołowych separowała enancjomer lewoskrętny. Wydzielony z

soli chininy ($[\alpha]_D^{20} = -134,0^o$) kwas lewoskrętny wykazywał skręcalność właściwą $[\alpha]_D^{20} = -80,0^o$ (w metanolu) i temperaturę topnienia 151-152°C. Z soli chininy uzyskanej z ługów pokrystalizacyjnych otrzymaliśmy kwas prawoskrętny o skręcalności $[\alpha]_D^{20} = +64,0^o$ (w metanolu) i temperaturze topnienia 157-158°C. Wstępne badania optycznej czystości kwasu lewoskrętnego ($[\alpha]_D^{20} = -80,0^o$) nie dały pozytywnych rezultatów. Z uwagi na ten stan rzeczy kwas lewoskrętny związaliśmy na sól obojętną z prawoskrętną α-fenyloetyloaminą i krystalizowaliśmy ją z acetonu. Po czterokrotnie powtórzonym zabiegu krystalizacyjnym uzyskaliśmy sól najzupełniej jednorodną o temperaturze topnienia 160-161°C i $[\alpha]_D^{20} = -34,0^o$ (metanol). Celem oczyszczenia kwasu o temperaturze topnienia 157-158°C i $[\alpha]_D^{20} = +64,0^o$ związaliśmy go w stosunku równomolowym z lewoskrętną α-fenyloetyloaminą i krystalizowaliśmy utworzoną sól również z acetonu. Po czterokrotnie powtórzonej krystalizacji sól była najzupełniej jednorodna (temperatura topnienia 160-161°C, $[\alpha]_D^{20} = +34,0^o$, metanol).

Wydzielone w zwykły sposób z soli (8 i 11) enancjomeryczne kwasy 9 i 12 po oczyszczeniu z rozcieńczonego metanolu przejawiały skręcalności właściwe $[\alpha]_D^{20} = +93,0^o$ i $[\alpha]_D^{20} = -93,0^o$, (metanol). Należy nadmienić, że enancjomeryczne kwasy 9 i 12 nie wykazywały odporności na racemizację w środowiskach alkalicznych.

Temperatura topnienia kwasu racemicznego 3 jest znacznie wyższa ($\Delta t = 27^oC$) od temperatury topnienia enancjomerów 9 i 12. Widma oscylacyjne enancjomerów 9 i 12 są identyczne, a różnią się dość znacznie w rejonie 1200 - 1300 cm^{-1} od absorpcji kwasu racemicznego 3, który w stanie stałym ma najwidoczniej odrębną strukturę krystalochemiczną (W widmie kwasu racemicznego 3 występuje w tym zakresie jedno intensywne pasmo przy 1240 cm^{-1} oraz jedno znacznie mniej intensywne w rejonie 1260 cm^{-1}, w widmach kwasów optycznie czynnych pojawiają się natomiast trzy mocne pasma (o tej samej intensywności) przy 1240, 1260, i 1280 cm^{-1}; pasma drgań rozciągających grup karbonylowych mają te same intensywności, ale są przesunięte względem siebie co najmniej o 10 cm^{-1}). Odnotowane właściwości fizyczne oraz stosunkowo trudne rozszczepianie się racematu na enancjomery pozwalają przypuszczać, że racemiczny kwas 3 przedstawia układ związku racemicznego. Badania temperatur topnienia mieszanin enancjomerycznych kwasów 9 i 12 nie potwierdzają tego przypuszczenia. Na krzywej temperatur topnienia nie można doszukać sie punktów eutektycznych. Analogiczny przypadek odnotowany został przez Sjöberga [8] podczas badania kwasów α-(1-naftylo)-propionowych.

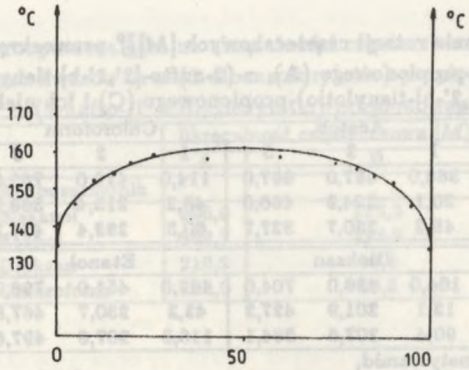
W celu przygotowania dostatecznie obszernego materiału porównawczego do badań chiralooptycznych zsyntetyzowaliśmy w warunkach wykluczających procesy racemizacyjne następujące pochodne prawoskrętnego enancjomeru 12: N-metyloamid (14) oraz estry: p-bromofenacylowy (15) i p-nitrobenzylowy (16).

Wartości numeryczne skręcalności cząsteczkowych wyznaczonych w rejonie $400,0 < \lambda < 623,4$ nm w metanolu (M), 96% etanolu (E), acetonie (A), chloroformie (Ch) i dioksanie (D) dla prawoskrętnego kwasu 12 oraz jego pochodnych 14, 15 i 16 przedstawiono w tab. 1.

Tab. 1. Dyspersja rotacyjna prawoskrętnego kwasu α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowego i jego niektórych pochodnych

Związek	Rozpuszczalnik	Rotacje cząsteczkowe $[M]_{\lambda}^{20}$						
		λ = 589,3	579,1	546,1	520,0	480,0	440,0	435,8
Prawoskrętny kwas α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowy	A	230,7	242,2	288,4	346,1	438,3	599,8	622,9
		(231,8)	(243,5)	(288,8)	(335,5)	(436,5)	(601,5)	(624,9
	Ch	288,4	299,9	346,1	403,7	542,2	738,3	772,9
		(286,7)	(300,4)	(353,3)	(408,3)	(530,4)	(743,4)	(775,2)
	D	207,6	219,2	253,8	299,9	398,0	553,7	588,3
		(209,6)	(220,1)	(261,0)	(303,5)	(397,5)	(557,6)	(581,3)
	E	207,6	219,2	253,8	288,4	380,7	519,1	547,9
		(208,3)	(218,0)	(255,6)	(294,3)	(379,1)	(523,6)	(544,9)
	M	219,2	230,7	265,3	311,5	392,2	542,2	565,2
		(219,7)	(229,8)	(268,8)	(308,9)	(396,6)	(545,9)	(567,9)
Metyloamid prawoskrętnego kwasu α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowego	A	45,2	49,0	60,3	75,4	98,0	143,2	158,3
	Ch	60,3	67,8	90,4	113,0	180,9	271,3	293,9
	D	90,4	94,2	120,6	150,7	199,7	278,8	293,9
	E	116,8	120,6	143,2	165,8	214,8	324,0	339,1
	M	173,3	180,9	226,1	263,7	331,6	391,0	391,9
Ester p-bromofenacylowy prawoskrętnego kwasu α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowego	A	327,7	339,8	400,5	461,1	606,8	813,1	849,5
	Ch	424,7	436,9	521,8	600,7	800,9	1086,1	1122,5
	D	364,1	388,3	473,3	552,2	740,3	1031,5	1080,1
	E	497,6	509,7	582,5	673,5	861,6	1116,5	1177,1
	M	406,5	424,7	521,8	594,6	788,8	1080,1	1104,3
Ester p-nitrobenzylowy prawoskrętnego kwasu α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowego	A	42,4	47,6	74,1	105,9	180,8	328,2	349,4
	Ch	296,5	312,3	375,9	465,9	655,4	963,5	1027,0
	D	328,2	338,8	412,9	487,0	614,1	889,3	931,7
	E	307,0	317,6	370,6	434,1	582,3	873,5	915,8
	M	285,9	291,2	338,8	391,7	587,6	804,6	868,2

A = aceton, Ch = chloroform, D = dioksan, E = etanol, M = metanol
W nawiasach podano rotacje cząsteczkowe obliczone.



Ryc. 2. Krzywa temperatur topnienia mieszanin enancjomerycznych kwasów α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowych

Z porównania wartości liczbowych wynika, że na wielkości skręcalności molowych znaczny wpływ wywiera charakter rozpuszczalnika. Szeregi rozpuszczalnikowe zestawione według malejących wartości liczbowych rotacji molowych wykazują w widzialnej części widma następujące sekwencje: a) dla wolnego kwasu E>D>A>Ch; b) dla N-metyloamidu kwasowego: A>Ch>D>E>M; c) dla estrów: p-bromofenacylowego: A>D>M>Ch>E i p-nitrobenzylowego: A>M>E>D. Analiza danych numerycznych zestawionych w tab. 1 wykazuje, że przebieg krzywych przedstawiających funkcję $\frac{1}{[\alpha]}(\lambda^2)$ dla prawoskrętnego kwasu 12 i jego estru p-bromofenacylowego w rejonie $400,0 < \lambda < 600,0$ nm, a dla N-metyloamidu w rejonie $400,0 < \lambda < 546,0$ nm (z wyjątkiem metanolu) jest niemal prostoliniowy. Na podkreślenie zasługuje również fakt, że w rejonie $435,0 < \lambda < 589,3$ nm rotacje cząsteczkowe prawoskrętnego kwasu 12 są we wszystkich stosowanych do pomiarów rozpuszczalnikach znacznie większe od skręcalności molowych jego N-metyloamidu 14. Odnotowane prawidłowości umożliwiają na podstawie badania Freudenbergowskich przesunięć optycznych (tab. 2) oraz kierunku zmian rotacji molowych występujących pod wpływem odpowiednio dobranych rozpuszczalników (tab. 3) przypisanie prawoskrętnemu kwasowi α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowemu konfiguracji R(+).

Wzorcami konfiguracyjnymi były w pierwszym przypadku prawoskrętne kwasy α-(4-dibenzofurylotio)-propionowy [4] oraz α-(2-nafto-[2',1'-b]-tienylotio)-propionowy [1], w drugim natomiast ester p-bromofenacylowy prawoskrętnego kwasu α-(4-dibenzofurylotio)-propionowego [4] oraz N-metyloamid kwasu α-(2-dibenzofurylotio)-propionowego [5] o strukturze przestrzennej R(+). Wniosek ten wymagał potwierdzenia przy zastosowaniu innej metody korelowania konfiguracji. Pozytywne wyniki uzyskaliśmy przeprowadzając transformację asymetryczną

Tab. 2. Zestawienie rotacji cząsteczkowych $[M]_D^{20}$ prawoskrętnych kwasów α-(4-dibenzofurylotio)-propionowego (A), α-(2-nafto-[2',1'-b]-tienylotio)-propionowego (B) oraz α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowego (C) i ich niektórych pochodnych

	Aceton			Chloroform		
	1	2	3	1	2	3
A	364,0	457,0	657,0	114,0	419,0	763,0
B	30,1	224,9	466,0	48,2	213,4	368,9
C	45,2	230,7	327,7	60,3	288,4	424,7
	Dioksan			**Etanol**		
A	164,0	436,0	704,0	442,0	451,0	798,0
B	12,1	201,9	427,2	42,2	230,7	467,8
C	90,4	207,6	364,1	116,8	207,6	497,6

1 - metyloamid,
2 - kwas,
3 - ester p-bromofenacylowy

Tab. 3a. Wpływ rozpuszczalnika na skręcalności cząsteczkowe estrów p-bromofenacylowych prawoskrętnych kwasów [A] α-(4-dibenzofurylotio)-propionowego oraz [B] α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowego

	Skręcalność cząsteczkowa $[M]_D^{20}$	
	A	B
Rozpuszczalnik		
Etanol	798,0	497,6
Chloroform	763,0	424,7
Dioksan	704,0	364,1
Aceton	657,0	327,7

lewoskrętnego kwasu α-bromopropionowego do kwasu δ(+)[2] α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowego. Materiał wyjściowy stanowił 2-merkapto-nafto-[1',2'-b]-tiofen oraz kwas α-bromopropionowy o $[\alpha]_D^{20} = -7,0^o$ i konfiguracji S(-) [6, 7] uzyskany w toku rozszczepiania racematu w drodze krystalizacji jego soli cynchoninowej z roztworów wodnych. Produkt kondensacji t.j. kwas (δ+) α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowy 13 wykazywał skręcalność właściwą $[\alpha]_D^{20} = +5,0^o$ (metanol). Transformacja asymetryczna zachodzi według mechanizmu S_{N2} z inwersją konfiguracji na asymetrycznym atomie węgla [6]. Prawoskrętny kwas 13 winien zatem posiadać konfigurację bezwzględną R(+), co pozostaje w zgodzie z wynikami uzyskanymi przy zastosowaniu powyżej podanych metod. Proponowane konfiguracje można przedstawić za pomocą poniżej podanych wzorów rzutowych.

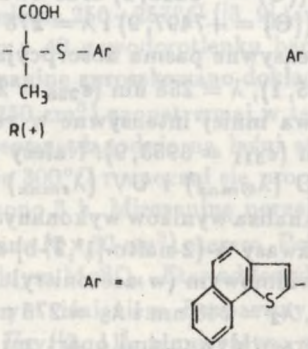
Na podstawie zebranego w tab. 1 materiału cyfrowego ($400,0 < \lambda < 623,4$ nm) wyznaczyliśmy [3] w pięciu rozpuszczalnikach funkcje $[M](\lambda)$ dla

[2]Kwas δ(+) stanowi mieszaninę enancjomeru prawoskrętnego z kwasem racemicznym.

[3]Równania wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów z zastosowaniem algorytmu gradientów sprzężonych dla znalezienia funkcji wielu zmiennych. Maszyna matematyczna

Tab. 3b. Wpływ rozpuszczalnika na skręcalności cząsteczkowe N-metyloamidów prawoskrętnych kwasów A α-(2-dibenzofurylotio)-propionowego oraz B α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowego

	Skręcalność cząsteczkowa $[M]_D^{20}$	
	A	B
Rozpuszczalnik		
Metanol	396,6	173,3
Etanol	356,7	116,8
Dioksan	216,9	90,4
Chloroform	194,0	60,3



Ryc. 3.

prawoskrętnego kwasu α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowego. Funkcje te mają charakter trójczłonowych równań, które poniżej podajemy:

a) w metanolu:

$$[M]_\lambda^{20} = \frac{7,1625730 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (278,0)^2} - \frac{1,9672732 \cdot 10^9}{\lambda^2 - (248,0)^2} + \frac{1,3143044 \cdot 10^9}{\lambda^2 - (228,0)^2}$$

b) w etanolu:

$$[M]_\lambda^{20} = \frac{6,5897592 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (278,0)^2} - \frac{1,7788792 \cdot 10^9}{\lambda^2 - (248,0)^2} + \frac{1,1789276 \cdot 10^9}{\lambda^2 - (228,0)^2}$$

c) w acetonie:

$$[M]_\lambda^{20} = \frac{2,4821357 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (278,0)^2} - \frac{3,6105777 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (248,0)^2} + \frac{1,7005813 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (228,0)^2}$$

d) w dioksanie:

$$[M]_\lambda^{20} = \frac{5,3201407 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (278,0)^2} - \frac{1,2584852 \cdot 10^9}{\lambda^2 - (248,0)^2} + \frac{7,8042158 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (228,0)^2}$$

e) w chloroformie:

$$[M]_{\lambda}^{20} = \frac{1,0867359 \cdot 10^9}{\lambda^2 - (278,0)^2} - \frac{2,9400479 \cdot 10^9}{\lambda^2 - (248,0)^2} + \frac{1,9340945 \cdot 10^9}{\lambda^2 - (228,0)^2}$$

W tab. 1 podano w nawiasach wartości numeryczne rotacji molowych określone na podstawie powyżej zestawionych równań. Zgodność wartości obliczonych ze znalezionymi jest dość dobra.

W dalszym stadium badań określiliśmy w metanolu i acetonitrylu w rejonie $200,0 < \lambda < 320,0$ nm dichroizm kołowy (CD) oraz widmo elektronowe (UV) enancjomeru rotującego w prawo 12. Widmo CD wykazuje jedno intensywne maksimum ujemne przy $\lambda = 248$ nm $((\Theta) = -9228,2)$ oraz dwa intensywne maksima dodatnie w rejomach $\lambda = 228$ nm $((\Theta) = +7497,9)$ i $\lambda = 278$ nm $((\Theta) = +5767,6)$. W widmie elektronowym trzy intensywne pasma absorpcyjne zlokalizowane są w rejonach $\lambda = 214$ nm ($\varepsilon_{214} = 19005,1$), $\lambda = 258$ nm ($\varepsilon_{258} = 29545,6$) i $\lambda = 271$ nm ($\varepsilon_{271} = 37602,0$), a pozostałe dwa mniej intensywne w rejonach $\lambda = 299$ nm ($\varepsilon_{299} = 10163,0$) oraz $\lambda = 311$ nm ($\varepsilon_{311} = 8953,9$). Należy nadmienić, że punkty charakterystyczne w widmach CD ($\lambda_{\Theta max}$) i UV ($\lambda_{\varepsilon max}$) wykazują nieznaczne różnice na osiach długości fal (λ). Analiza wyników wykonanych pomiarów prowadzi do wniosku, że optycznie czynne kwasy α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowe przejawiają w badanym zakresie widmowym (w acetonitrylu) trzy efekty Cottona położone w rejonach $\lambda_1 = 228$ nm, $\lambda_2 = 248$ nm i $\lambda_3 = 278$ nm. Efekty te są zlokalizowane w rejonach zgodnych z przewidywaniami opartymi na podstawie analizy funkcji $[M](\lambda)$, przy czym znaki tych efektów pokrywają się ze znakami stałych rotacyjnych występujących w równaniach.

Efekty optyczne wywołane annelacją pierścienia benzenowego do cząsteczek kwasów α-(tionaftelynotio)-propionowych w położeniach 6 i 7 w zakresie takich długości fal świetlnych, dla których dyspersja skręcalności optycznych ma charakter dyspersji normalnej, są mimo dość znacznego zróżnicowania oddziaływań rozpuszczalników nietrudne do określenia. Prawoskrętny kwas α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowy i jego ester p-bromofenacylowy wykazują mianowicie we wszystkich stosowanych do pomiarów rozpuszczalnikach znacznie większe wartości numeryczne rotacji molowych aniżeli odpowiadające im układy uboższe o jeden pierścień benzenowy. Względne $\%\Delta R_{\text{cząst.}}$ dla: a) wolnego kwasu i b) jego estru p-bromofenacylowego wynoszą odpowiednio: a) 40% i b) 35,5%. Doannelowanie zatem pierścienia benzenowego w położeniach 6 i 7 do cząsteczek kwasów α-(2-tionaftenylotio)-propionowych powoduje pomimo wysokiej czynności optycznej układu macierzystego bardzo wysoki wzrost wartości rotacji molowych.

Jednoznaczne uzasadnienie odnotowanych obserwacji będzie możliwe dopiero po zebraniu obszerniejszego materiału eksperymentalnego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Temperatur topnienia nie korygowano. Pomiary polarymetryczne wykonano

na spektropolarymetrze Perkin-Elmer 241-MC oraz Jasco model ORD/CD w rozpuszczalnikach podanych w tekście. Widma IR i UV określono za pomocą spektrofotometrów SP-200 i SP-700. Pomiary CD wykonano na aparacie Jasco model ORD/CD. Związki analizowano w postaci zawiesiny w oleju parafinowym (IR) oraz w roztworach podanych w tekście (UV, CD).

1. Nafto-[1,2-b]-tiofen (1)

10 g kwasu nafto-[1',2'-b]-tiofeno-2-karboksylowego zsyntetyzowanego według [3] o temperaturze topnienia 256 – 257°C ([3, 9] temperatura topnienia 248 – 250°C, 257 – 258°) zmieszano z 40 g wodorotlenku baru i 14 g świeżo przygotowanego pyłu miedzi [10]. Mieszaninę sproszkowano dokładnie w moździerzu i wrzucono do okrągłodennej kolby (250 cm^3) zaopatrzonej w termometr i rurkę doprowadzającą azot. Mieszaninę ogrzewano łagodnie na łaźni stopowej przepuszczając strumień azotu. W temperaturze 300°C rozpoczął się proces dekarboksylacji. Reakcję w tej temperaturze prowadzono 3 h. Mieszaninę poreakcyjną oziębiono do temperatury pokojowej i ekstrahowano (5 × 50 cm^3) eterem. Połączone wyciągi eterowe przemyto wodą i suszono bezwodnym $MgSO_4$. Eter oddestylowano. Oleistą pozostałość destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Bezbarwny olej (6 g) o temperaturze wrzenia 125 – 128°C/0,5 mm Hg ([3, 11], temperatura wrzenia 138 – 142°C/2 mm Hg). Związek niebawem zakrystalizował. Bezbarwne pryzmy. Pikrynian nafto-[1,2-b]-tiofenu – żółte igły z 96% etanolu topił się w temperaturze 144 – 145°C ([11] temperatura topnienia 143 – 144°C).

2. Sól sodowa kwasu 2-nafto-[1',2'-b]-tiofenosulfinowego (2)

Z 3,2 g (0,46 g.at.) litu i 27 g (0,19 mola) bromku butylu przygotowano w temperaturze -30°C roztwór eterowy (300 cm^3) butylolitu. Nieprzereagowany lit odzielono przez dekantację. Do roztworu butylolitu wprowadzono 20 g (0,18 mola) świeżo przedestylowanego (temperatura wrzenia 125-128°C/0,5 mm Hg) nafto-[1,2-b]-tiofenu. Mieszaninę mieszano mechanicznie najpierw w temperaturze -5°C 2 h, a następnie w temperaturze 0°C 1 h. Przez ogrzany do temperatury pokojowej roztwór przepuszczano w czasie 1 h. strumień suszonego (H_2SO_4) dwutlenku siarki. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono i rozpuszczono w 150 cm^3 gorącej wody. Roztwór przesączono i zalkalizowano do pH = 9–25% roztworem NaOH. Wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad soli sodowej kwasu sulfinowego. Związek odsączono i suszono w eksykatorze próżniowym ($CaCl_2$). Bezbarwne higroskopijne płytki. Wydajność 15 g. Sól łatwo rozpuszcza się w wodzie, nie rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych.

3. Racemiczny kwas α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowy (3)

100 g (0,44 mola) $SnCl_2 \times 2H_2O$ zawieszono w 300 cm^3 lodowatego kwasu octowego i wysycano suchym (H_2SO_4) chlorowodorem do zupełnego rozpuszczenia się związku. Do oziębionego do temperatury 0°C roztworu wprowadzono 15 g (0,05 mola) sproszkowanej soli sodowej kwasu 2-nafto-[1',2'-b]-tiofenosulfinowego (2). Zawiesinę mieszano przez 2 h w temperaturze pokojowej, ogrzano do temperatury 60°C i kontynuowano mieszanie do zupełnego rozpuszczenia się związku (ok. 3 h). Roztwór wlano do 300 cm^3 stężonego kwasu solnego i pozostawiono na 24 h w temperaturze pokojowej. Wydzielił się jasnożółty, drobnokrystaliczny osad 2-merkapto-nafto-[1',2'-b]-tiofenu. Związek odsączono i rozpuszczono w 100 cm^3 20% NaOH. Oziębiony do 0°C roztwór zadano 12 g kwasu α-bromopropionowego rozpuszczonego w 400 cm^3 wody i zobojętnionego stałym $NaHCO_3$. Niebawem wydzielił się osad soli sodowej kwasu α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowego. Związek odsączono i rozpuszczono w 750 cm^3 H_2O. Roztwór ogrzewano (0,5 h) do temperatury 80°C, przesączono i po oziębieniu do temperatury pokojowej zakwaszono ostrożnie 3% HCl (Kongo). Wydzielił się olej, który niebawem zakrystalizował. Związek odsączono, suszono na powietrzu i krystalizowano z 60% metanolu. Bezbarwne płytki (7 g) o temperaturze topnienia 160-161°C. Związek łatwo rozpuszcza się w eterze, acetonie i 96% etanolu, miernie w eterze naftowym, benzenie, czterochlorku węgla i metanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{15}H_{12}O_2S_2$ (288,4) – obliczono: 62,5% C, 4,2% H, 22,2% S; otrzymano: 62,2% C, 4,1% H, 22,2% S.

IR(cm^{-1}): 670νC-S; 690, 750, 810, 850δC_{Ar}-H(1H); 770, 1040, 1090, 1200δC_{Ar}-H (subst. 1,2); 870δC_{Ar}-H (subst. 1, 2, 3, 4); 1420, 1560, 1590νC_{Ar}=C_{Ar}; 930δOH(COOH); 1260, 1310, 1390δOH i νC-O(COOH); 1700νC=O(COOH).

4. N-Metyloamid racemicznego kwasu α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowego (4)

Do ziębionej z zewnątrz wodą z lodem zawiesiny 1 g sproszkowanego racemicznego kwasu 3 w 20 cm^3 eteru wkraplano eterowy roztwór diazometanu (przygotowany z 5 g N,N'-nitrozometylomocznika [12]), do chwili uzyskania trwałego zabarwienia cieczy. Po wprowadzeniu diazometanu mieszaninę ogrzewano do wrzenia do zaniku żółtej barwy cieczy (ok. 2 h). Roztwór eterowy przemyto najpierw 5% roztworem Na_2CO_3 (2 × 20 cm^3) a następnie wodą (2 × 10cm^3)i suszono bezwodnym $MgSO_4$. Rozpuszczalnik oddestylowano. Oleistą pozostałość zadano 20 cm^3 30% wodnego roztworu metyloaminy, wstrząsano mechanicznie 1 h w temperaturze pokojowej i na koniec ogrzewano przez 1 h na łaźni wodnej. Z roztworu poreakcyjnego pozostawionego w temperaturze pokojowej wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono po 12 h, przemyto wodą (2 × 10 cm^3), suszono

na powietrzu i krystalizowano (1 g substancji z 20 cm^3 rozpuszczalnika) z 60% etanolu. Bezbarwne igły (0,6 g) o temperaturze topnienia 121-122°C. Metyloamid łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu i 96% etanolu, miernie w dioksanie i chloroformie, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{16}H_{15}NOS_2$ (301,4) – obliczono: 4,6% N; otrzymano: 4,7% N.

5. Ester p-bromofenacylowy racemicznego kwasu α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowego (5)

0,721 g (2,5 mmola) racemicznego kwasu 3 i 0,695 g (2,5 mmola) bromku p-bromofenacylowego przerobiono [13] na ester 5. Proces estryfikacji prowadzono 2 h we wrzącym 80% metanolu (27 cm^3). Z pozostawionego w temperaturze pokojowej roztworu poreakcyjnego wydzielił się drobnokrystaliczny produkt przemiany. Związek odsączono, przemyto najpierw 5% roztworem Na_2CO_3 (2 × 10 cm^3), a następnie wodą (2 × 10 cm^3) suszono na powietrzu i krystalizowano (1 g substancji z 40 cm^3 rozpuszczalnika) z cykloheksanu. Bezbarwne pryzmy (0,5 g) o temperaturze topnienia 92-93°C. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, miernie w benzenie, cykloheksanie, metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{23}H_{17}BrO_3S_2$ (485,4) – obliczono: 56,9% C, 3,5% H; otrzymano: 56,9% C, 3,7% H.

6. Ester p-nitrobenzylowy racemicznego kwasu α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowego (6)

0,72 g (2,5 mmola) racemicznego kwasu 3 i 0,54 g (2,5 mmola) bromku p-nitrobenzylowego przerobiono [13] na ester 6.Proces estryfikacji prowadzono 2 h we wrzącym 80% etanolu (25 cm^3). Z pozostawionej w temperaturze pokojowej cieczy poreakcyjnej wydzielił się drobnokrystaliczny produkt przemiany. Związek odsączono, przemyto najpierw 5% roztworem Na_2CO_3 (2 × 10 cm^3), a następnie wodą (2 × 10 cm^3) suszono na powietrzu i krystalizowano (1 g substancji z 50 cm^3 rozpuszczalnika) z metanolu. Bezbarwne igły (0,5 g) o temperaturze topnienia 91-92°C. Ester łatwo rozpuszcza się w czterochlorku węgla i acetonie, miernie w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{22}H_{17}NO_4S_2$ (423,5) – obliczono: 3,3% N; otrzymano: 3,5% N.

7. Sól chininy kwasu δ(-) α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowego (7)

23.8 g (82 mmole) racemicznego kwasu 3 zmieszano z 31,3 g (82 mmole) chininy i rozpuszczono w 200 cm^3 wrzącego octanu etylu. Gorący roztwór przesączono i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej. Po 24 h odsączono pierwszą frakcję soli. Bezbarwne igły (29 g) o temperaturze topnienia 140-145°C z rozkładem i $[\alpha]_D^{20} = -120,0^o$ ($c = 0,1$, $d = 0,5$, $\alpha = -0,060^o$) w metanolu. Po trzykrotnie powtórzonej krystalizacji pierwszej frakcji z octanu etylu (I: 55,1 g, 200 cm^3, 29 g, -120,0°, 140-145°C; II: 29 g, 500 cm^3, 18 g, -124,0°, 145-147°C; III: 18 g, 380 cm^3, 12 g, -128,0°, 147-149°C; IV: 12 g, 340 cm^3, 9,5 g, -134,0°, 149-150°C) otrzymano sól o niezmieniających się już podczas prób dalszego oczyszczania właściwościach fizycznych. Bezbarwne igły (9,5 g) o temperaturze topnienia 149-150°C i $[\alpha]_D^{20} = -134,0^o$ ($c = 0.1$, $d = 0,5$, $\alpha = -0,067^o$) w metanolu. Sól łatwo rozpuszcza się w metanolu, 96% etanolu, acetonie i dioksanie, miernie w octanie etylu i benzenie, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{35}H_{42}N_2O_7S_2$ (666,8) – obliczono: 4,2% N; otrzymano: 4,4% N.

8. Sól prawoskrętnej α-fenyloetyloaminy lewoskrętnego kwasu α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowego (8)

9 g sproszkowanej soli chininy 7 zawieszono w 100 cm^3 wody i po rozmieszaniu zakwaszono (lakmus) 3% HCl. Wydzielony oleisty kwas δ(-) α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowy ekstrahowano chloroformem (3×50 cm^3). Ekstrakt chloroformowy suszono bezwodnym $MgSO_4$. Chloroform oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łaźnia wodna). Pozostał gęsty olej, który niebawem zakrystalizował. Związek przemyto wodą, suszono na powietrzu i krystalizowano z 80% metanolu (50 cm^3). Bezbarwne słupki (3,5 g) o temperaturze topnienia 151-152°C i $[\alpha]_D^{20} = -80,0^o$ ($c = 0,2$, $d = 0,5$, $\alpha = -0,080^o$) w metanolu. 3,5 g (12,1 mmola) tego kwasu i 1,46 g (12,1 mmola) prawoskrętnej α-fenyloetyloaminy rozpuszczono w 100 cm^3 wrzącego acetonu. Gorący roztwór przesączono i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej. Po 24 h odsączono pierwszą frakcję soli. Bezbarwne igły (3,2 g) o temperaturze topnienia 155-158°C i $[\alpha]_D^{20} = -22,0^o$ ($c = 0,2$, $d = 0,5$, $\alpha = -0,022^o$) w metanolu. Po trzykrotnie powtórzonej krystalizacji pierwszej frakcji z acetonu (I: 4,96 g, 100 cm^3, 3,2 g, -22,0°, 155-158°C; II: 3,2 g, 100 cm^3, 2,29 g, −28,0°, 157-159°C; III: 2,29 g, 60 cm^3, 2,0 g, -30,0°, 159-160°C; IV: 2,0 g, 50 cm^3, 1,7 g, -34,0°, 160-161°C;) otrzymano sól o niezmieniających się już podczas prób dalszego oczyszczania właściwościach fizycznych. Bezbarwne igły (1,3 g) o temperaturze topnienia 160-161°C i $[\alpha]_D^{20} = -34,0^o$ ($c = 0,2$, $d = 0,5$, $\alpha = -0,034^o$) w metanolu. Sól łatwo rozpuszcza się w metanolu i 96% etanolu, miernie w benzenie i acetonie, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{23}H_{23}NO_2S_2$ (409,5) – obliczono: 3,4% N; otrzymano: 3,2% N.

9. Lewoskrętny kwas α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowy (9)

1,3 g sproszkowanej soli 8 zawieszono w 30 cm^3 wody i zakwaszono (lakmus), mieszając, 3% kwasem solnym. Wydzielony oleisty kwas 9 ekstrahowano chloroformem (2×20 cm^3). Ekstrakt chloroformowy przemyto wodą i suszono bezwodnym $MgSO_4$. Rozpuszczalnik oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łaźnia wodna). Pozostał gęsty olej, który niebawem zakrystalizował. Związek przemyto na sączku wodą, suszono na powietrzu i krystalizowano z 60% metanolu (1 g substancji z 20 cm^3 rozpuszczalnika). Bezbarwne słupki (0,7 g) o temperaturze topnienia 133-134°C i $[\alpha]_D^{20} = -93,0^o$ ($c = 0,2$, $d = 0,5$, $\alpha = -0,093^o$) w metanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie i acetonie, miernie w metanolu i 96% etanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{15}H_{12}O_2S_2$ (288,4) – obliczono: 62,5%C, 4,2% H, 22,2%S; otrzymano: 62,3%C, 4,3% H, 22,2%S.

10. Sól chininy kwasu δ(+) α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowego (10)

Ługi octanoetylowe uzyskane po odsączeniu pierwszej frakcji soli chininy kwasu δ(-) α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowego (p. 7) zagęszczono pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łaźnia wodna) do suchości. Pozostałość stanowił gęsty olej, który niebawem zakrystalizował. Bezbarwne igły (25 g) o temperaturze topnienia 149-150°C i $[\alpha]_D^{20} = +120,0^o$ ($c = 0,2$, $d = 0,5$, $\alpha = +0,120^o$) w metanolu.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{35}H_{42}N_2O_7S_2$ (666,8) – obliczono: 4,2% N; otrzymano: 4,4% N.

11. Sól lewoskrętnej α-fenyloetyloaminy prawowoskrętnego kwasu α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowego (11)

25 g sproszkowanej soli chininy 10 zawieszono w 100 cm^3 wody i zakwaszono (lakmus), mieszając, 3% kwasem solnym. Wydzielony oleisty kwas δ(+) α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowy ekstrahowano chloroformem (3×50 cm^3). Ekstrakt chloroformowy przemyto wodą i suszono bezwodnym $MgSO_4$. Chloroform oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łaźnia wodna). Oleista pozostałość niebawem zakrystalizowała. Bezbarwne igły (11 g, 38 mmola) o temperaturze topnienia 157-158°C i $[\alpha]_D^{20} = +64,0^o$ ($c = 0,2$, $d = 0,5$, $\alpha = +0,064^o$) w metanolu. 11 g (38 mmoli) kwasu δ(+) α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowego i 4,62 g (38 mmoli) lewoskrętnej α-fenyloetyloaminy rozpuszczono w 150 cm^3 wrzącego acetonu. Gorący roztwór przesączono i pozostawiono do krystalizacji w

temperaturze pokojowej. Po 24 h odsączono pierwszą frakcję soli. Bezbarwne igły (8 g) o temperaturze topnienia 157-159°C i $[\alpha]_D^{20} = +19,0°$ ($c = 0,2$, $d = 0,5$, $\alpha = +0,019°$) w metanolu. Po trzykrotnie powtórzonej krystalizacji pierwszej frakcji (I: 15,62 g, 150 cm^3, 8 g, +19,0°, 157-159°C; II: 8,0 g, 100 cm^3, 6,9 g, +26,0°, 158-160°C; III: 6,9 g, 75 cm^3, 6,0 g, +30,0°, 160-161°C; IV: 6,0 g, 50 cm^3, 5,5 g, +34,0°, 160-161°C;) z acetonu otrzymano sól o niezmieniających się już podczas prób dalszego oczyszczania właściwościach fizycznych. Bezbarwne igły (5 g) o temperaturze topnienia 160-161°C i $[\alpha]_D^{20} = +34,0°$ ($c = 0,2$, $d = 0,5$, $\alpha = +0,034°$) w metanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu i 96% etanolu, miernie w benzenie i acetonie, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{23}H_{23}NO_2S_2$ (409,6) – obliczono: 3,4% N; otrzymano: 3,5% N.

12. Prawoskrętny kwas α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowy (12)

5 g soli 11 przerobiono na wolny kwas jak w p. 9. Surowy prawoskrętny kwas 12 (3,3 g) krystalizowano z 60% metanolu (1 g substancji z 20 cm^3 rozpuszczalnika). Bezbarwne igły (3 g) o temperaturze topnienia 133-134°C i $[\alpha]_D^{20} = +93,0°$ ($c = 0,2$, $d = 0,5$, $\alpha = +0,093°$) w metanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie i acetonie, miernie w eterze naftowym, czterochlorku węgla i metanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{15}H_{12}O_2S_2$ (288,4) – obliczono: 62,5%C, 4,2% H, 22,2%S; otrzymano: 62,2%C, 4,1% H, 22,3%S.

IR(cm^{-1}): 665νC-S; 720, 758, 810, 850δC_{Ar}-H(1H); 770, 1040, 1080, 1200δC_{Ar}-H (subst. 1,2); 875δC_{Ar}-H (subst. 1, 2, 3, 4); 1420, 1560, 1590νC_{Ar}=C_{Ar}; 930δOH(COOH); 1260, 1310, 1385δOH i νC-O(COOH); 1700νC=O(COOH).

13. Kwas δ'(+) α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowy (13)
Transformacja asymetryczna

5,5 g (27 mmoli) 2-merkapto-nafto-[1',2'-b]-tiofenu (p. 3) rozpuszczono w 50 cm^3 20% NaOH. Oziębiony do 0°C roztwór zadano 4,5 g (30 mmoli) kwasu α-bromopropionowego ($[\alpha]_D^{20} = -7,0°$, w wodzie [7]) rozpuszczonego w 20 cm^3 wody i zobojętnionego stałym $NaHCO_3$. Ciecz zadano 100 cm^3 metanolu rozcieńczonego 500 cm^3 wody, ogrzewano 30 min. do temperatury 60°C, przesączono i zakwaszono (Kongo) 3% HCl. Wydzielił się olej, który niebawem zakrystalizował. Związek odsączono (6 g), suszono na powietrzu i krystalizowano z ksylenu (1 g substancji z 10 cm^3 rozpuszczalnika). Bezbarwne igły (4 g) o temperaturze topnienia 159-160°C i $[\alpha]_D^{20} = +5,0°$ ($c = 0,2$, $d = 0,5$, $\alpha = +0,005°$) w metanolu. Związek łatwo rozpu-

szcza się w metanolu, 96% etanolu, acetonie i benzenie, miernie w eterze naftowym, ksylenie i heksanie, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{15}H_{12}O_2S_2$ (288,4) – obliczono: 62,5%C, 4,2% H, 22,2%S; otrzymano: 62,2%C, 4,1% H, 22,3%S.

14. N-Metyloamid prawoskrętnego kwasu α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowego (14)

1g prawoskrętnego kwasu 12 przerobiono na N-metyloamid jak w p. 4. Do reakcji użyto 20 cm^3 30% wodnego roztworu metyloaminy. Proces prowadzono najpierw 1 h. w temperaturze pokojowej, a następnie 1 h. w temperaturze 100°C. Produkt przemiany krystalizowano z benzenu (1 g substancji z 15 cm^3 rozpuszczalnika). Bezbarwne igły (0,7 g) o temperaturze topnienia 129-130°C i $[\alpha]_D^{20} = +57,0°$ ($c = 0,2$, $d = 0,5$, $\alpha = +0,057°$) w metanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu i 96% etanolu, miernie w benzenie i chloroformie, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{16}H_{15}NOS_2$ (301,4) – obliczono: 4,6% N; otrzymano: 4,5% N.

15. Ester p-bromofenacylowy prawoskrętnego kwasu α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowego (15)

0,5 g (1,7 mmola) prawoskrętnego kwasu 12 i 0,481 g (1,7 mmola) bromku p-bromofenacylowego przerobiono [13] na ester. Reakcję prowadzono 2h we wrzącym 80% metanolu (23 cm^3). Z pozostawionego w temperaturze pokojowej roztworu poreakcyjnego wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny produkt przemiany. Związek odsączono, przemyto najpierw 5% roztworem Na_2CO_3 (2×10 cm^3), a następnie wodą (2×10 cm^3), suszono na powietrzu i krystalizowano z 90% metanolu (1 g substancji z 20 cm^3 rozpuszczalnika). Bezbarwne igły (0,5 g) o temperaturze topnienia 85-86°C i $[\alpha]_D^{20} = +83,0°$ ($c = 0,2$, $d = 0,5$, $\alpha = +0,083°$) w metanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie i acetonie, miernie w metanolu i 96% etanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{23}H_{17}BrO_3S_2$ (485,4) – obliczono: 56,9% C, 3,5% H; otrzymano: 56,7% C, 3,6% H.

16. Ester p-nitrylobenzylowy prawoskrętnego kwasu α-(2-nafto-[1',2'-b]-tienylotio)-propionowego (16)

0,5 g (1,7 mmola) prawoskrętnego kwasu 12 i 0,37 g (1,7 mmola) bromku p-nitrylobenzylowego przerobiono [13] na ester. Reakcję prowadzono 2 h we wrzącym 80% metanolu (30 cm^3). Z pozostawionego w temperaturze pokojowej roztworu poreakcyjnego wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny produkt przemiany. Związek odsączono, przemyto najpierw 5% roztworem Na_2CO_3 (2×10 cm^3), a następnie wodą (2×10 cm^3), suszono na powietrzu i krystalizowano z 70% metanolu (1 g substancji z 30 cm^3 rozpuszczalnika). Bezbarwne igły (0,4 g) o temperaturze topnienia 105-106°C i $[\alpha]_D^{20} = +67,0°$ ($c = 0,2$, $d = 0,5$, $\alpha = +0,067°$) w metanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie i acetonie, miernie w metanolu i 96% etanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{22}H_{17}NO_4S_2$ (423,5) – obliczono: 3,3% N; otrzymano: 3,5% N.

Podziękowania:

Widma CD pomierzone zostały przez mgr E. Gwizdałę, Uniersytet Gdański.

Funkcje $[M](\lambda)$ wyznaczone zostały przez dr St. Grzegórskiego, Instytut Matematyki UMCS.

Analizy elementarne wykonane zostały w naszym laboratorium przez mgr A. Hoffmana.

LITERATURA

[1] Janczewski M., Biskup J., Majewski W., *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska*, Sec. AA, 38, 43 (1983).

[2] Janczewski M., Jabłońska-Pikus T., Kurys K., *Polish J. Chem.*, 61, 747 (1987).

[3] Clarke K., Gregory D., Scrowston R., *J. Chem. Soc.*, 1973, 2956.

[4] Janczewski M., Kutyła R., *Polish J. Chem.*, 56, 1009 (1982).

[5] Janczewski M., Kutyła R., *Polish J. Chem.*, 53, 1463 (1979).

[6] Fredga A., *Acta Chem. Scand.*, 31, 819 (1977).

[7] Ramberg I., *Ann.*; 370, 234 (1909).

[8] Sjöberg B., *Arkiv för Kemi*, 11, 439 (1957).

[9] Campaigne E., Cline R., *J. Org. Chem.*, 21, 39 (1956).

[10] Vogel A., *Preparatyka organiczna*, WNT, Warszawa, 194, (1964).

[11] Carruthers W., *J. Chem. Soc.*, 1953, 4186..

[12] Vogel A., *Preparatyka organiczna*, WNT, Warszawa, 985, (1964).

[13] Janczewski M., Jabłońska-Pikus T., Kurys K., Polish J. Chem., 54, 1155 (1980).

SUMMARY

The synthesis and principal properties of racemic α-(2-naphtho-[1',2'-b]-thienylothio)-propionic acid were described. Racemic acid was resolved by cristallisation of its diastereomeric salts with optically active bases. The asymmetric transformation of laevorotatory α-bromopropionic acid to δ(+) α-(2-naphto-[1',2'-b]-thienylothio)-propionic acid was carried out. The absolute configurations of the enantiomers were elucidated. Optical rotatory dispersion of the dextrorotary enantiomer its methylamide as well as its p-bromophenacyl and p-nitrobensyl esters in the region 360,0 ≤ λ ≤ 623,4 nm were determined. Three-term equations describing optical rotation of the dextrorotatory enantiomer in the spectral region studied were derived.

Złożone w Redakcji 30 VI 1989

16. Ester p-nitrylobenzylowy (+)-6-hydroksybrzętnego kwasu

(+)-6-hydroksybrzętnego kwasu (16)

The crystals and physical properties of the salts of (+)-6-hydroxybrzetnic acid with d-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl were identical. Racemic acid was resolved by crystallization of its dialcohol-propylamine salt with d-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl. The ammonium transformation of isovolatmycin a-monocyclopropylamine salt to (+)-6-hydroxybrzetnic acid was carried out. The absolute configuration of the monoamines were established as (+)-6-hydroxybrzetnic acid and d-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl. Optical rotation of the quaternary ammonium salt of the monoamine was equal to the p-bromobenzyl and p-nitrobenzyl esters in the series. The quaternary ammonium salts of the monoamine were identical in the optical rotation of the dextrorotatory enantiomer in the spectral region of the band at 5,818 μm ($\Delta \varepsilon \geq 0,005$). These data suggest that the absolute configuration of the dextrorotatory enantiomer of the monoamine is the opposite to the absolute configuration of the dextrorotatory enantiomer of the quaternary ammonium salt.

odłączono, przemyto najpierw 5% roztworem Na_2CO_3 (2×10 cm^3), a następnie wodą (2×10 cm^3), suszono na powietrzu i krystalizowano w [illegible] (z [illegible] substancji w 50 cm^3 rozpuszczalnika). Bezbarwne igły (0,4 g) o temperaturze topnienia 105-106°C i $[\alpha]_D^{20} = +67,0°$ ($c = 0,2$, $d = 0,5$, $\alpha = +0,067°$) w metanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie i acetonie, umiarkowanie w metanolu i 95% etanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{22}H_{17}NO_4S_2$ (423,5) — obliczono: 3,3% N; otrzymano: 3,5% N.

Podziękowania:

Widma CD pomierzone zostały przez mgr E. Gwiadałę, Uniwersytet Gdański.

Funkcje $[M](\lambda)$ wyznaczone zostały przez dr St. Grzegórskiego, Instytut Matematyki UMCS.

Analizy elementarne wykonane zostały w naszym laboratorium przez mgr A. Hoffmana.

LITERATURA

[1] Jaworowski M., Biskup J., Majewski W., *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska*, Sec. AA, 18, 49 (1963).

[2] Jaworowski M., Jabłońska-Piłat T., Kuryo K., *Polish J. Chem.*, 51, 747 (1977).

[3] Clarke K., Gregory D., Sarewitch E., *J. Chem. Soc.*, 1973, 2066.

[4] Jaworowski M., Kutyło K., *Polish J. Chem.*, 53, 1036 (1979).

[5] Jaworowski M., Kutyło K., *Polish J. Chem.*, 53, 2463 (1979).

[6] Prelog A., *Acta Chem. Scand.*, 31, 515 (1977).

[7] Rastbery I., *Ann.*, 1970, 194 (1970).

[8] Sjöberg B., *Arkiv för Kemi*, 11, 489 (1957).

[9] Campaigne E., Chio K., *J. Org. Chem.*, 25, 56 (1960).

[10] Vogel A., *Preparatyka organiczna*, WNT, Warszawa, 164, (1964).

[11] Carrothers W., *J. Chem. Soc.*, 1952, 4135.

[12] Vogel A., *Preparatyka organiczna*, WNT, Warszawa, 203, (1964).

[13] Jaworowski M., Jabłońska-Piłat T., Kuryo K., Polish J. Chem., 54, 1155 (1980).