

ANNALES UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN-POLONIA

VOL. XLII/XLIII, 8

SECTIO AA

1987/1988

Zakład Stereo- i Spektrometrii
Wydział Chemii UMCS

Marian JANCZEWSKI, Stanisław RADKIEWICZ

**Wpływ budowy cząsteczkowej na własności optyczne układów
sulfotlenkowych. II¹. Kwasy 2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowe
i ich niektóre pochodne**

Effect of Molecular Structure on Optical Properties of Sulfoxide Systems. Part II.
2-(3'-nitrobenzylsulfinyl)-benzoic Acids and Some of Their Derivates

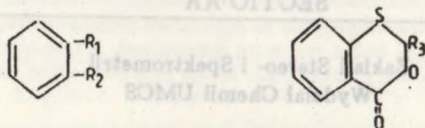
Problem wpływu izomerii położenia niektórych podstawników i grup funkcyjnych w pierścieniach arenowych na właściwości optyczne układów aromatyczno-tłuszczowych z heteroatomowymi węzłami chiralności odseparowanymi od arenowych fragmentów cząsteczek za pomocą grup metylenowych studiowany był w naszej pracowni na przykładzie kwasów benzylsulfinylooctowych i ich pochodnych. Ustalony na podstawie zebranego materiału doświadczalnego porządek optyczny w grupie izomerycznych kwasów bromobenzylsulfinylooctowych [1-4] oraz bromobenzylsulfinylobenzoesowych [5-8] nasunął przypuszczenie, iż pojedyncze grupy metylenowe nie izolują w pełni chiralnego układu sulfotlenkowego od oddziaływań efektów wzbudzanych przez podstawniki. Powyższe obserwacje zachęciły nas do rozszerzenia badań na układy z grupami nitrowymi jako podstawnikami. Przystudiowanie stosunków chiralooptycznych w tej grupie stosunkowo mało jeszcze poznanych układów może okazać się szczególnie interesującym.

Badania na obecnym etapie rozpoczęliśmy od studium porównawczego podstawowych właściwości chiralooptycznych kwasów 2-(benzylsulfinylo)benzoesowych i ich nitropochodnych z grupą nitrową w pierścieniu benzenowym fragmentu benzylowego, tj. izomerycznych kwasów 2-(nitrobenzylsulfinylo)benzoesowych.

W poprzednio ogłoszonym komunikacie opisana została synteza oraz podstawowe właściwości chiralooptyczne kwasów 2-(4'-nitrobenzylsulfinylo)benzoe-

¹Część I. Janczewski M., Radkiewicz St., Polish J.Chem., 63, 439 (1989).

sowych i ich niektórych pochodnych. Przedmiotem bieżącego doniesienia są wyniki badań związanych z opracowaniem toku syntezy oraz określeniem zasadniczych właściwości optycznych i stereochemicznych optycznie czynnych kwasów 2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowych.



Ryc.1

- | | |
|--|---|
| 1. $R_1 = \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ | $R_2 = \text{COOH}$ |
| 2. $R_1 = \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ | $R_2 = \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$ |
| 3. $R_1 = \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ | $R_2 = \text{CO} \cdot \text{OCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$ (p) |
| 4. $R_1 = \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ | $R_2 = \text{CO} \cdot \text{OCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (p) |
| 5. $R_1 = \text{SO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ | $R_2 = \text{COOH}$ |
| 6. $R_1 = \text{SO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ | $R_2 = \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$ |
| 7. $R_1 = \text{SO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ | $R_2 = \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ |
| 8. $R_1 = \text{SO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ | $R_2 = \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$ (p) |
| 9. $R_1 = \text{SO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ | $R_2 = \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (p) |
| 10. $R_1 = \text{SO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ | $R_2 = \text{COOH} \cdot \text{Bruc.}$ |
| 11. $R_1 = \text{SO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ | $R_2 = \text{COOH}$ |
| 12. $R_1 = \text{SO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ | $R_2 = \text{COOH} \cdot \text{Strych.}$ |
| 13. $R_1 = \text{SO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ | $R_2 = \text{COOH}$ |
| 14. $R_1 = \text{SO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ | $R_2 = \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$ |
| 15. $R_1 = \text{SO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ | $R_2 = \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ |
| 16. $R_1 = \text{S}^+ \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ | $R_2 = \text{CO} \cdot \text{OCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$ /p/ |
| 17. $R_1 = \text{SO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ | $R_2 = \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ /p/ |
| 18. $R_1 = \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ | $R_2 = \text{COOH}$ |
| 19. $R_1 = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ | |
| 20. $R_3 = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ | |

Bruc. = brucyna, Strych. = struchnina

Produktem wyjściowym w podjętych badaniach był kwas 2-(3'-nitrobenzylotio)benzoesowy (1), który uzyskaliśmy kondensując w środowisku alkalicznym kwas 2-merkaptobenzoesowy z bromkiem m-nitrobenzylowym.

Budowa cząsteczkowa tiokwasu 1 potwierdzona została bez zastrzeżeń na podstawie badania jego widma podczerwonego (charakterystyczne pasma podano w części doświadczalnej) oraz syntezy jego pochodnych o charakterze estrowym (2, 3 i 4).

Racemiczny kwas 2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowy (5) otrzymaliśmy utleniając w temperaturze pokojowej w środowisku lodowego kwasu octowego związek 1 30% nadtlenkiem wodoru. Przy użyciu nadmiaru czynnika utleniającego

oraz prowadzeniu procesu w podwyższonej temperaturze tworzył się z dobrą wydajnością sulfon 18. (Widma IR potwierdzające budowę obydwu produktów utleniania podane zostały w części eksperymentalnej). Uzyskany sulfinokwas 5 scharakteryzowaliśmy za pomocą metyloamidu 7 oraz estrów: metylowego 6, p-bromofenacylowego 8 i p-nitrobenzylowego 9.

Racemiczny kwas 5 rozszczepiliśmy na enancjomery metodą tworzenia i krystalizacji związków diastereomerytrycznych z optycznie czynnymi zasadami. Najlepsze rezultaty uzyskaliśmy posługując się brucyną i strychniną. Obojętna sól brucyny podczas krystalizacji z metanolu wydzielala we frakcjach czołowych enancjomer prawoskrętny. Sól strychniny w toku krystalizacji z tego samego rozpuszczalnika separowała natomiast antypod lewoskrętny.

Uwolnione od zasad alkaloidowych antymeryczne kwasy 2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowe (11 i 13) wykazywały po oczyszczeniu z metanolu wysoką czynność optyczną ($\alpha_D^{20} = \pm 378.0^\circ$ (metanol)).

Po zmieszaniu antymerów 11 i 13 w stosunku równomolowym i krystalizacji uzyskano kwas racemiczny 5. Temperatura topnienia racematu 5 jest nieznacznie wyższa ($\Delta t = 2^\circ\text{C}$) od temperatury topnienia antymerów 11 i 13. Widmo oscylacyjne kwasu racemicznego 5 nie wykazuje w części "odcisku palca" istotnych różnic w stosunku do widm poszczególnych enancjomerów 11 i 13. Względnie łatwe rozszczepianie się kwasu optycznie biernego 5 na antypody 11 i 13 oraz przedstawione właściwości fizyczne jakie wykazują poszczególne indywidua pozwalają przypuszczać, że kwas nieczynny 5 przedstawia układ racemicznego roztworu stałego.

Optycznie czynne kwasy 2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowe 11 i 13 wykazują znaczną odporność na racemizację w środowiskach alkalicznych, tracą natomiast dość szybko zdolność skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego w roztworach w rozpuszczalnikach organicznych w obecności stężonego kwasu solnego. Procesy racemizacyjne kwasów 2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowych badane były przez nas przy zastosowaniu jako rozpuszczalnika mieszaniny (2:1 v/v) dioksanu i rozcieńczonego (2,5:1 v/v, HCl:H₂O) kwasu solnego.

W tych warunkach racemizacja optycznie czynnych kwasów 11 i 13 szła zgodnie z równaniem kinetycznym dla reakcji I-go rzędu ($K = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0}{\alpha}$). Stałe racemizacji (K), entropie aktywacji (ΔS^\ddagger) oraz entalpie aktywacji (ΔH^\ddagger), określone w pięciu temperaturach przy uśrednieniu pomiarów kinetycznych metodą najmniejszych kwadratów, zestawiono w tab.1. Parametry aktywacji dla procesów racemizacyjnych obliczone zostały metodami kinetyki klasycznej na podstawie równania Eyringa [9].

Energia aktywacji (E_a) oraz czynnik przedwykładniczy ($A = K_{\text{max}}$) wyznaczone zostały z empirycznego równania Arrheniusa ($K = A \cdot e^{-E_a/RT}$) $E_a = 17.21$ kcal/mol, $A = 1912.6 \cdot 10^6 \text{sek}^{-1}$. Ujemne wartości entropii aktywacji nasuwają przypuszczenie, że w stanie przejściowym tworzą się połączenia o charakterze addycyjnym lub związki pośrednie proponowane uprzednio dla sulfotlenków alkiloarylowych przez badaczy niemieckich [10,11,12] i amerykańskich [13,14].

Racemiczny kwas 2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowy (5) ogrzewany z

Tab. 1. Charakterystyka termodynamiczna procesu racemizacji optycznie czynnych kwasów 2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)-benzoesowych.

Temperatura racemizacji °C	Stałe racemizacji Kx10 ⁶ sek ⁻¹	Entropie aktywacji ΔS [‡] eu	Entalpie aktywacji ΔH [‡] Kcal/mol
17	21.46±0.05	-18.01±0.01	16.63±0.01
19	23.53±0.04	-18.03±0.01	16.62±0.01
21	33.11±0.05	-18.04±0.01	16.62±0.01
23	34.53±0.06	-18.05±0.01	16.62±0.01
25	48.27±0.07	-18.07±0.01	16.61±0.02

bezwodnikiem octowym ulegał zgodnie z przewidywaniami przemianie na optycznie bierny 3-(3'-nitrofenylo)-4-tia-izo-chroman-1-on (19). Budowę związku 19 określiliśmy na podstawie przeprowadzonej analizy elementarnej oraz analizy widm IR. (Widmo IR podano w części doświadczalnej). Aby przekonać się, czy obecność grupy nitrowej w pierścieniu benzenowym reszty benzylowej może mieć istotny wpływ na stosunki chiralooptyczne w procesie przegrupowania, poddaliśmy reakcji z bezwodnikiem octowym lewoskrętny kwas 2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowy. Na tej drodze uzyskany został 3-(3'-nitrofenylo)-4-tia-izo-chroman-1-on (20) o skręcalności właściwej $(\alpha)_D^{20} = -12.0^0$ (chloroform) z wydajnością 40%. Należy wyraźnie podkreślić, iż w przypadku kwasu nie podstawionego grupą nitrową produkt przegrupowania Pummererowskiego skręcał płaszczyznę światła spolaryzowanego w widzialnej części widma w przeciwnym kierunku aniżeli układ wyjściowy, czego nie obserwujemy w grupie kwasów 2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowych. Zebranie obszerniejszego materiału doświadczalnego umożliwi podanie wniosków o charakterze bardziej ogólnym.

Jako materiał porównawczy do badań chiralooptycznych przygotowaliśmy w warunkach wykluczających procesy racemizacyjne następujące pochodne prawoskrętnego kwasu 11: metyloamid (15) oraz estry: metylowy (14), p-bromofenacylowy (16) i p-nitrobenzylowy (17). Wartości numeryczne skręcalności cząsteczkowych wyznaczone w rejonie $400 \leq \lambda \leq 623.4$ nm w metanolu (M), 96% etanolu (E), acetonie (A), chloroformie (Ch), dioksanie (D) i toluenie (T) (ester p-nitrobenzylowy prawoskrętnego kwasu (11) oraz jego pochodnych 14, 15, 16, i 17 przedstawiono w tab. 2.

Z porównania wartości liczbowych wynika, że na wielkości skręcalności molowych znaczny wpływ ma charakter rozpuszczalnika. Szeregi rozpuszczalnikowe zestawione według malejących wartości liczbowych rotacji cząsteczkowych wykazują w widzialnej części widma następujące sekwencje dla: a) wolnego kwasu A>M>D>E, b) estru metylowego i N-metyloamidu: A>M>E>D>Ch, c) dla estru p-bromofenacylowego: A>Ch>D, d) dla estru p-nitrobenzylowego: A>D>Ch>T.

Analiza danych numerycznych zestawionych w tab. 2 wykazuje, że przebieg krzywych przedstawiających funkcje $1/\alpha(\lambda^2)$ w rejonie $435.8 \leq \lambda \leq 623.4$ nm jest niemal prostoliniowy, co prowadzi do wniosku, że dyspersja rotacji optycznej bada-

Tab. 2. Dyspersja rotacyjna prawoskrętnego kwasu 2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowego i jego niektórych pochodnych

Nazwa związku	Rozpuszczalnik	Rotacje cząsteczkowe $(M)_D^{20} \lambda [nm]$:						
		589.3	579.1	546.1	520.0	480.0	440.0	435.8
Prawoskrętny kwas	A	1190.7 (1189.0)	1245.6 (1248.9)	1477.6 (1483.7)	1777.9 (1729.0)	2271.4 (2269.2)	3162.9 (3168.9)	435.8 (3297.5)
2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowy	D	1013.6	1074.7	1294.5	1514.3	2002.8	2833.2	2943.1
	E	1023.5	1077.4	1288.4	1509.0	1997.5	2828.3	2949.4
	M	1056.3	1117.4	1324.9	1550.9	2027.2	2808.7	2906.4
		1135.7	1190.7	1428.8	1673.0	2167.6	2991.9	3114.0
		1137.2	1196.2	1425.2	1660.9	2169.8	2994.6	3110.9
Ester metylowy	A	1232.5	1302.8	1545.5	1807.3	2388.5	3301.7	3442.2
prawoskrętnego kwasu	Ch	1002.6	1053.7	1251.7	1487.9	1960.6	2765.2	2886.6
2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowego	D	1021.8	1079.3	1290.0	1513.5	1992.5	2809.9	2937.7
	E	1085.7	1086.7	1366.6	1571.0	2088.3	2873.8	2988.7
	M	1149.5	1194.2	1436.9	1686.8	2190.5	3007.9	3142.0
Ester p-bromofenacylowy	A	1567.3	1768.2	2049.5	2370.9	3094.3	4257.7	4440.6
prawoskrętnego kwasu	Ch	1346.2	1386.4	1728.0	2009.3	2632.2	3677.0	3837.8
2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowego	D	1346.2	1386.4	1697.9	1989.2	2612.1	3666.9	3837.8
Ester p-nitrobenzylowy	A	1462.2	1550.3	2025.9	2149.2	2818.7	3963.8	4122.3
prawoskrętnego kwasu	Ch	1127.5	1180.3	1418.2	1664.8	2193.3	3091.7	3223.9
2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowego	D	1153.9	1215.6	1462.2	1708.8	2246.1	3179.8	3311.9
	T	827.9	863.2	1039.4	1233.2	1603.1	2307.8	2413.5
Metyloamid prawoskrętnego kwasu 2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowego	A	1031.4	1082.3	1298.8	1515.2	1986.4	2756.7	2871.3
	Ch	630.3	662.1	789.5	942.3	1266.9	1820.8	1903.6
	D	662.1	706.7	846.7	999.6	1336.9	1890.9	1973.6
	E	904.1	954.9	1145.9	1324.2	1744.4	2291.9	2502.1
	M	948.6	986.8	1196.9	1394.3	1814.5	2502.1	2603.9

Rozpuszczalniki: A=aceton, Ch=chloroform, D=dioksan, E=96% etanol, M=metanol, T=toluen

Tab. 3. Rotacje cząsteczkowe $(M)_{579.1}^{20}$ estrów p-bromofenacylowych, p-nitrobenzylowych i metylowych prawoskrętnych kwasów
 2-(3'-bromobenzylsulfinylo)benzoesowego [A],
 2-(4'-bromobenzylsulfinylo)benzoesowego [B],
 2-(4'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowego [C]
 i 2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowego [D]

Związek	Aceton			Dioksan			Chloroform		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
A	1737.5	1638.1	1374.1	1522.9	1503.6	1303.4	1598.0	-	1303.4
B	2091.4	1761.5	1596.6	1909.1	1698.1	1610.8	1909.0	1574.8	1526.0
C	2170.0	1744.1	1660.4	1938.0	1735.2	1596.2	1979.2	1611.9	1551.9
D	1768.2	1550.3	1302.8	1386.4	1215.6	1079.3	1386.4	1180.3	1053.7

[I] Ester p-bromofenacylowy, [II] Ester p-nitrobenzylowy, [III] Ester metylowy

Tab. 4. Wpływ rozpuszczalnika na rotacje cząsteczkowe $(M)_{580.3}^{20}$ prawoskrętnych kwasów 2-(4'-bromobenzylsulfinylo) [A] 2-(4'-nitrobenzylsulfinylo) [B] i 2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowego [C] oraz ich estrów metylowych

Rozpuszczalnik	Kwas			Ester metylowy kwasu		
	A	B	C	A	B	C
Aceton	1526.5	1477.6	1190.7	1525.9	1571.0	1232.5
Metanol	1451.8	1404.4	1135.7	1497.7	1449.7	1149.5
Etanol	1411.1	1373.8	1013.6	1398.8	1424.1	1085.7

nych związków ma w widzialnej części widma charakter dyspersji normalnej.

Na podstawie badania Freudenbergowskich przesunięć optycznych (tab.3) oraz kierunku zmian rotacji molowych występujących pod wpływem rozpuszczalników (tab. 4) przypisano prawoskrętnemu kwasowi 2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowemu (11) bezwzględna konfigurację R(+).

Wzorcami konfiguracyjnymi były prawoskrętne kwasy 2-(3'- i 4'-bromobenzylsulfinylo)benzoesowe [7,6] oraz 2-(4'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowy [15] o bezwzględnej konfiguracji R(+) jak również ich pochodne o charakterze estrowym.

Na podstawie zebranego w tablicy 2 materiału liczbowego ($400.0 \leq \lambda \leq 623.4\text{nm}$) wyznaczaliśmy w trzech rozpuszczalnikach funkcje $(M)(\lambda)$ dla prawoskrętnego kwasu 2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowego. Funkcje te mają charakter czterotermych (w acetonie pięciotermych) równań, które podajemy poniżej:

a) w metanolu:

$$(M)_{\lambda}^{20} = -\frac{8.0392903 \times 10^9}{\lambda^2 - (205.0)^2} + \frac{1.5337798 \times 10^{10}}{\lambda^2 - (220.0)^2} - \frac{7.6879151 \times 10^9}{\lambda^2 - (235.0)^2} + \frac{6.5253898 \times 10^8}{\lambda^2 - (290.0)^2}$$

b) w acetonie:

$$(M)_{\lambda}^{20} = -\frac{1.6040295 \times 10^{11}}{\lambda^2 - (205.0)^2} + \frac{2.6400557 \times 10^{11}}{\lambda^2 - (220.0)^2} - \frac{1.1258455 \times 10^{11}}{\lambda^2 - (235.0)^2} + \frac{2.1946169 \times 10^9}{\lambda^2 - (290.0)^2} + \frac{7.1181113 \times 10^9}{\lambda^2}$$

c) w dioksanie:

$$(M)_{\lambda}^{20} = -\frac{4.1874152 \times 10^9}{\lambda^2 - (205.0)^2} + \frac{1.0430115 \times 10^{10}}{\lambda^2 - (220.0)^2} - \frac{7.0467095 \times 10^9}{\lambda^2 - (235.0)^2} + \frac{1.0453201 \times 10^9}{\lambda^2 - (290.0)^2}$$

W tab. 2 podano w nawiasach wartości rotacji molowych obliczone na podstawie powyżej zestawionych równań. Zgodność wartości obliczonych z wynacznymi eksperymentalnie jest dość dobra. Funkcje $(M)(\lambda)$ opisujące w prostokątnym układzie współrzędnych (λ zmienna niezależna) właściwości optyczne prawoskrętnego kwasu 2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowego mają po trzy ekstrema: w rejonach $205 < \lambda < 220$, $220 < \lambda < 235$ i $235 < \lambda < 290$ nm. Asymptotami dla nich jest oś λ oraz proste prostopadłe do niej w punktach $\lambda_1(205$ nm), $\lambda_2(220$ nm), $\lambda_3(235$ nm) i $\lambda_4(290$ nm).

W poszukiwaniu kryteriów oceny słuszności podanych równań określiliśmy w metanolu w rejonie $200 < \lambda < 350$ nm dichroizm kołowy (CD) oraz widmo elektronowe (UV) enancjomeru rotującego w prawo (11). Widmo CD ma dwa maksima dodatnie przy $\lambda=200$ i 290 nm ($(\theta)_{200}=+24424.0$, $(\theta)_{290} = +50069.2$) oraz dwa maksima ujemne przy $\lambda=205$ i 235 nm ($(\theta)_{205} = -73272.0$, $(\theta)_{235} = -21371.0$). Widmo elektronowe w badanym zakresie przejawia pięć pasm absorpcyjnych slobalizowanych w rejonach $\lambda = 210$ nm ($\xi_{210} = 28085.0$), $\lambda = 225$ nm ($\xi_{225} = 23471.0$), $\lambda = 230$ nm ($\xi_{230} = 19466.0$), $\lambda = 265$ nm ($\xi_{265} = 11179.0$), $\lambda = 280$ nm ($\xi_{280} = 7445.0$). Pasma te są slobalizowane w rejonach zgodnych z przewidywaniami opartymi na analizie funkcji $(M)(\lambda)$. Jest znamienne, że długości fal punktów charakterystycznych dla krzywej dichroizmu kołowego $(\lambda)_{\theta_{max}}$ oraz stałe dyspersyjne w równaniach wyszaczkających funkcję $(M)(\lambda)$ mają dokładnie te same wartości oraz że znaki stałych rotacyjnych pokrywają się ze znakami maksimów dichroicznych. Analiza wyników wykonanych pomiarów optycznych prowadzi do wniosku, że prawoskrętny kwas 2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowy (11) przejawia w badanym zakresie widmowym dwa dodatnie oraz dwa ujemne efekty Cottona położone w rejonach $\lambda=205$, 220 , 235 i 290 nm.

Efekty optyczne, wywołane przez wprowadzenie w położenie meta w stosunku do sulfinylogowego węgla chiralności do pierścienia benzenowego fragmentu benzylowego grupy nitrowej w rejonie takich długości fal, dla których dyspersja skręcalności optycznej ma charakter dyspersji normalnej, są mimo dość znacznego i zróżnicowanego oddziaływania rozpuszczalników nietrudne do określenia. Prawoskrętny kwas 2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowy (11) i jego pochodne (s

wyjątkiem estru p-bromofenacylowego) wykazują mianowicie we wszystkich stosowanych do pomiarów rozpuszczalnikach mniejsze wartości numeryczne rotacji molarowych aniżeli układy niepodstawione w pierścieniu benzenowym grupą nitrową [5]. Względna procentowa obniżka rotacji cząsteczkowych ($\% \Delta R$ cząst.) dla a) wolnego kwasu (11), b) jego N-metyloamidu (15) oraz estrów c) metylowego (14) i d) p-nitrobenzylowego (17) wynoszą odpowiednio: a) 12.3%, b) 12.9%, c) 9.5% oraz d) 4.8%.

Wprowadzenie zatem do cząsteczek kwasu 2-(benzylosulfinylo)benzoowego [5] grupy nitrowej w położenie meta powoduje pomimo wysokiej czynności optycznej układu macierzystego wyraźną obniżkę rotacji molarowych. Należy z naciskiem podkreślić iż analogiczne związki z atomem bromu w położeniu meta wykazują również znaczny spadek wartości rotacji molarowych w stosunku do układu niepodstawionego. Jednoznaczne uzasadnienie odnotowanych obserwacji będzie możliwe po zebraniu znacznie obszerniejszego materiału eksperymentalnego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Temperatur topnienia nie korygowano. Pomiary polarymetryczne wykonano na spektropolarymetrze PERKIN-ELMER 241-MC w rozpuszczalnikach podanych w tekście. Widma IR i UV określono za pomocą spektrofotometrów SP-200 i SP-700. Widmo CD wykonano na aparacie JASCO model ORD/CD. Związki analizowano w postaci zawiesiny w oleju parafinowym (IR) oraz w roztworach podanych w tekście.

1. Kwas 2-(3'-nitrobenzylotio)benzoowy (1)

Do energicznie mieszanego i ogrzewanego do temperatury 70°C roztworu 8.6g bromku m-nitrobenzylowego [16] (temperatura topnienia 57-58°C, lit. [17] temperatura topnienia 57-58°C) w 100 cm³ 73% etanolu wprowadzono 6 g kwasu 2-merkaptobenzoowego [18] rozpuszczonego uprzednio w 50 cm³ wody i sobojętnionego 5 g Na₂CO₃. Ciężki mieszało mechanicznie przez 5 h utrzymując temperaturę w zakresie 65-70°C. Rostwór na koniec osiębiono do temperatury pokojowej, przesączono i zakwaszono (Kongo) rozcieńczonym (1:1 v/v) kwasem solnym. Wydzielił się nieswłocznie drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono, przeemyto wodą, suszono na powietrzu (temperatura topnienia 190-191°C) i krystalizowano (1 g subst. z 60 cm³ rozpl.) z metanolu. Bezbarwne płytki (11 g) o temperaturze topnienia 190-192°C. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu, 96% etanolu i kwasie octowym, nie rozpuszcza się w eterze dietylowym i benzynie.

Analiza:

Dla wzoru C₁₄H₁₁O₄NS (289.3) - Obliczono: 58.2%C, 3.8%H, 4.8%N;
otrzymano: 58.3%C, 4.0%H, 5.1%N.

IR(cm⁻¹): 720, 980, 1080, 1170 (δ C_{Ar}-H subst.1.2), 690, 745, 1065, 1160 (δ C_{Ar}-

H subst.1.3), 1050 (δC_{Ar} -H subst.1.2 i 1.3), 1475, 1570, 1590 ($\nu C_{Ar}=C_{Ar}$), 830 ($\nu C-N$), 1360 (δNO_2), 1545 ($\nu_{as} NO_2$), 670, ($\nu C-S$), 920 (δOH), 1260, 1330, 1390, 1420 (δOH i $\nu C-O$), 1680 ($\nu C=O$, COOH).

2. Ester metylowy kwasu 2-(3'-nitrobenzylotio)benzoesowego (2)

5 g kwasu 2-(3'-nitrobenzylotio)benzoesowego przerobiono na ester metylowy jak w p.6. Surowy produkt przemiany krystalizowano (1 g substancji z 16 cm^3 rozpuszczalnika) z metanolu. Bezbarwne słupki (4 g) o temperaturze topnienia 88-90°C. Ester łatwo rozpuszcza się w octanie etylu, acetonie, metanolu i 96% etanolu, miernie w heksanie i eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{15}H_{13}O_4SN$ (303.3) - Obliczono: 59.4%C, 4.3%H, 4.6%N;
otrzymano: 59.1%C, 4.4%H, 4.5%N.

3 Ester p-bromofenacylowy kwasu 2-(3'-nitrobenzylotio)benzoesowego (3)

1.44 g (0.005 mola) kwasu 1 i 1.38 g (0.005 mola) bromku p-bromofenacylowego przerobiono [19] na ester. Reakcję prowadzono 4 h w 60 cm^3 wrzącego 92% etanolu. Produkt przemiany odsączone, suszone na powietrzu i krystalizowano (1 g substancji z 80 cm^3 rozpuszczalnika) z butanolu. Bezbarwne igły (1.7 g) o temperaturze topnienia 160-162°C. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie, acetonie, butanolu i kwasie octowym, nie rozpuszcza się w heksanie i eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{22}H_{16}BrNO_5S$ (486.3) - Obliczono: 54.3%C, 3.3%H, 2.9%N;
otrzymano: 54.2%C, 3.4%H, 3.0%N.

4. Ester p-nitrobenzylowy kwasu 2-(3'-nitrobenzylotio)benzoesowego (4)

1.44 g (0.005 mola) kwasu 1 i 1.08 (0.005 mola) bromku p-nitrobenzylowego przerobiono [19] na ester. Proces ekstryfikacji prowadzono przez 4 h w 60 cm^3 wrzącego 92% etanolu. Produkt przemiany odsączone i krystalizowano (1 g substancji z 85 cm^3 rozpuszczalnika) z butanolu. Jasnożółte, pozrastane igły (1.2 g) o temperaturze topnienia 149-150°C. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie, acetonie, butanolu i kwasie octowym, nie rozpuszcza się w heksanie i eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{21}H_{16}N_2O_6S$ (424.4) - Obliczono: 59.4%C, 3.8%H, 6.6%N;
otrzymano: 59.4%C, 3.6%H, 6.8%N.

5. *Racemiczny kwas 2-(3'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowy (5)*

30 g sproszkowanego kwasu 2-(3'-nitrobenzylotio)benzoesowego (1) zawieszono w 90 cm³ lodowatego kwasu octowego. Zawiesinę oziębiono do temperatury 0°C, wprowadzono 3 cm³ 30% H₂O₂ i wstrząsano mechanicznie w temperaturze pokojowej przez 20 h. Następnie dodano w odstępach 12 h 2 porcje po 3 i 4 cm³ 30% H₂O₂ i wstrząsano mechanicznie przez 20 h. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Produkt reakcji odsączono, przemyto wodą (20 cm³), suszono na powietrzu i kryształizowano (1 g subst. z 70 cm³ rozpuszczalnika) z metanolu. Bezbarwne pryzmy (30 g) o temperaturze topnienia 207-208°C z rozkładem. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu, 96% etanolu i kwasie octowym, nie rozpuszcza się w heksanie i toluenie.

Analiza:

Dla wzoru C₁₄H₁₁NO₅S (305.3) - Obliczono: 55.1%C, 3.6%H, 4.6%N;
otrzymano: 54.9%C, 3.9%H, 4.6%N.

IR(cm⁻¹): 765, 980, 1120 (δC_{Ar}-H subst.1.2), 690, 750, 810, 1075, 1150 (δC_{Ar}-H subst.1.3), 1065 (δC_{Ar}-H subst.1.2 i 1.3), 1420, 1480, 1595 (νC_{Ar}=C_{Ar}) 820 (νC-N), 1360 (ν_s NO₂), 1540 (ν_{as} NO₂), 680, (ν C-S), 1020 (ν_{SO}), 920 (δOH), 1260, 1390, (δOH i νC-O), 1700 (ν C=O, COOH).

6. *Ester metylowy racemicznego kwasu 2-(3'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego (6)*

Do oziębionej wodą z lodem zawiesiny 5 g racemicznego kwasu 5 w 50 cm³ eteru dietylowego wkrapłano mieszając eterowy roztwór diazometanu przygotowany z 10 g N,N-nitrozometylomocznika do chwili uzyskania trwałego zabarwienia cieczy. Mieszaninę ogrzewano na łaźni wodnej 1 h pod chłodnicą zwrotną (rurka z CaCl₂). Rozpuszczalnik oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łaźnia wodna). Stałą pozostałość kryształizowano (1 g subst. z 20 cm³ rozpuszczalnika) z metanolu. Bezbarwne słupki (5 g) o temperaturze topnienia 141-142°C. Związek dość łatwo rozpuszcza się w acetonie, octanie etylu, metanolu i 96% etanolu, nie rozpuszcza się w heksanie i eterze dietylowym

Analiza:

Dla wzoru C₁₅H₁₃NO₅S (319.3) - Obliczono: 56.4%C, 4.1%H, 4.4%N;
otrzymano: 56.1%C, 3.8%H, 4.5%N.

7. *N-Metyloamid racemicznego kwasu 2-(3'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego (7)*

1.2 g sproszkowanego estru 6 zawieszono w 10 cm³ wody, dodano 0.24 cm³ 40% roztworu wodnego metyloaminy i wstrząsano mechanicznie w temperaturze pokojowej przez 3 h. Produkt przemiany odsączono, przemyto wodą (20 cm³), suszono

na powietrzu i krystalizowano (1 g subst. z 50 cm³ rozpuszczalnika) z metanolu. Bezbarwne igły (0.8 g) o temperaturze topnienia 195-197°C. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu i 96% etanolu, nie rozpuszcza się w eterze dietylowym i cykloheksanie.

Analiza:

Dla wzoru C₁₅H₁₄N₂O₄S (318.3) - Obliczono: 56.6%C, 4.4%H, 8.8%N;
otrzymano: 56.5%C, 4.2%H, 9.0%N.

*8 Ester p-bromofenacylowy racemicznego kwasu
2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowego (8)*

1.5 g (0.005 mola) kwasu 5 i 1.4 g (0.005 mola) bromku p-bromofenacylowego prserobiono [19] na ester. Reakcję prowadzono przez 3 h w 60 cm³ wrzącego 92% etanolu. Produkt przemiany odsączono, krystalizowano (1 g substancji z 105 cm³ rozpuszczalnika) z butanolu. Bezbarwne igły (1.7 g) o temperaturze topnienia 200-201°C. Związek dość łatwo rozpuszcza się w chloroformie, butanolu i kwasie octowym, nie rozpuszcza się w heksanie i eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru C₂₂H₁₆BrNO₆S (502.3) - Obliczono: 52.6%C, 3.2%H, 2.8%N;
otrzymano: 52.7%C, 3.5%H, 3.0%N.

*9. Ester p-nitrobenzylowy racemicznego kwasu
2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowego (9)*

1.5 g (0.005 mola) kwasu 5 i 1.08 (0.005 mola) bromku p-nitrobenzylowego prserobiono [19] na ester. Proces estryfikacji prowadzono przez 3 h w 60 cm³ wrzącego 92% etanolu. Produkt przemiany odsączono, przemyto wodą (15 cm³) i krystalizowano (1 g substancji z 75 cm³ rozpuszczalnika) z butanolu. Bezbarwne igły (1.1 g) o temperaturze topnienia 169-171°C. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie, acetonie, butanolu i kwasie octowym, nie rozpuszcza się w heksanie i eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru C₂₁H₁₆N₂O₇S (440.4) - Obliczono: 57.3%C, 3.7%H, 6.4%N;
otrzymano: 57.0%C, 3.4%H, 6.6%N.

*10. Sól brucyny prawoskrętnego kwasu 2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowego
(10)*

9.15 (0.03 mola) racemicznego kwasu 5 zmieszano z, 11.82 g (0.03 mola) brucyny i rozpuszczono w 645 cm³ wrzącego metanolu. Gorący roztwór przesączono

i pozostawiono w temperaturze pokojowej do krystalizacji. Po 20-h odsączono pierwszą frakcję soli. Jasnozielono-zółte blaszki (7 g) o temperaturze topnienia 206-208°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = +148.0^\circ$ ($c=0.1$, $d=0.5$, $\alpha = +0.074^\circ$) w chloroformie. Po czterokrotnie powtórzonej krystalizacji z metanolu frakcji pierwszej (I: 9.2 g, 500 cm³, 7.7g, +152.0°, 80, 207-208° II: 7.6, 350, 6.6, +156.0° 208-210°; III: 6.5, 290, 5.4, +156.0°, 208-210; IV: 5.4, 240, 5.0, +156, 208-210) otrzymano sól o nie zmieniających się już podczas dalszego oczyszczania właściwościach fizycznych. Żółte blaszki (5.4 g) o temperaturze topnienia 208-210°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = +156.0^\circ$ ($c=0.1$, $d=0.5$, $\alpha = +0.078^\circ$) w chloroformie. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie, acetonie, metanolu, 96% etanolu, nie rozpuszcza się w heksanie i eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru C₃₇H₃₇N₃O₉S (699.8) - Obliczono: 63.5%C, 5.3%H, 6.0%N;
otrzymano: 63.3%C, 5.6%H, 6.0%N.

11. Prawoskrętny kwas 2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowy (11)

18.0 g sproszkowanej soli 10 zawieszono w 20 cm³ wody i energicznie mieszając zakwaszono (pH=6.5) 5% kwasem solnym. Wydzielił się niezwłocznie drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono i rozpuszczono w 60 cm³ 5% NaOH. Roztwór przesączono i ekstrahowano (3x50cm³) chloroformem. Alkaliczną ciecz po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łaźnia wodna o temperaturze 40°C) rozpuszczonego w niej chloroformu, zakwaszono (Kongo) 3% kwasem solnym. Wydzielony osad odsączono, suszono na powietrzu i krystalizowano (1 g substancji z 75% cm³ rozpuszczalnika) z metanolu. Bezbarwne płytki rombówce (6 g) o temperaturze topnienia 205-206°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = +378.0^\circ$ ($c=0.1$, $d=0.5$, $\alpha = +0.189^\circ$) w metanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu, 96% etanolu, nie rozpuszcza się w eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru C₁₄H₁₁NO₅S (305.3) - Obliczono: 55.1%C, 3.6%H, 4.6%N;
otrzymano: 55.4%C, 3.8%H, 4.4%N.

IR(cm⁻¹): 740, 970, 1110, 1170 ($\delta_{C_{Ar}-H}$ subst.1.2), 800, 925, 1140 ($\delta_{C_{Ar}-H}$ subst.1.3), 1070 ($\delta_{C_{Ar}-H}$ subst.1.2 i 1.3)), 1470, 1590 ($\nu_{C_{Ar}-C_{Ar}}$), 760 (ν_{C-N}), 1350 (ν_{NO_2}), 1530 (ν_{as, NO_2}), 685, (ν_{C-S}), 1010 ($\nu_{S=O}$), 910 (δ_{OH}), 1260, 1380, 1420 (δ_{OH} i ν_{C-O}), 1690 ($\nu_{C=O}$, COOH).

12 Sól strychniny lewoskrętnego kwasu 2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowego (12)

Ługi metanolowe uzyskane po odsączeniu pierwszej frakcji soli brucyny

prawoskrętnego kwasu 2-(3'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego zagęszczono po zmniejszonym ciśnieniu (12 mm Hg, łaźnia wodna o temperaturze 50°C) do suchości. Uzyskaną suchą pozostałość przerobiono na wolny kwas (5g, temperatura topnienia 196-200°C, $(\alpha)_D^{20} = -286.0^\circ$ w metanolu) 3.0 g (0.01 mola) otrzymanego na tej drodze kwasu zmieszano z 3.3 g (0.01 mola) strychniny i rozpuszczono w 260 cm³ wrzącego metanolu. Gorący roztwór przesączono i pozostawiono w temperaturze pokojowej do krystalizacji. Po 20 h odsączono pierwszą frakcję soli. Bezbarwne słupki (5.2 g) o temperaturze topnienia 193-197°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = -178.0^\circ$ ($c=0.1$, $d=0.5$, $\alpha = -0.089^\circ$) w chloroformie. Po trzykrotnie powtórzonej krystalizacji z metanolu frakcji pierwszej (I: 9 g, 360 cm³, 6.6g, -178.0° 193-197°; II: 6, 300, 3.7, -182.0 195-197; III: 3.5, 200, 2.4, -182.0, 195-197) otrzymano sól o nie zmieniających się już podczas dalszego oczyszczania właściwościach fizycznych. Bezbarwne słupki (2.4 g) o temperaturze topnienia 195-197°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = -182.0^\circ$ ($c=0.1$, $d=0.5$, $\alpha = -0.091^\circ$) w chloroformie. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie, metanolu, 96% etanolu, nie rozpuszcza się w eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru C₃₅H₃₃N₃O₇S (639.7) - Obliczono: 65.7%C, 5.2%H, 6.6%N;
otrzymano: 65.4%C, 5.4%H, 6.8%N.

13. Lewoskrętny kwas 2-(3'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowy (13)

4.5 g soli strychniny 12 przerobiono na wolny kwas jak w p 11. Związek krystalizowano (1 g substancji z 110 cm³ rozpuszczalnika) z metanolu. Bezbarwne płytki rombówce (1.6 g) o temperaturze topnienia 205-206°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = -378.0^\circ$ ($c=0.1$, $d=0.5$, $\alpha = -0.189^\circ$) w metanolu. Lewoskrętny enancjomer łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu i 96% etanolu, nie rozpuszcza się w eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru C₁₄H₁₁NO₅S (305.3) - Obliczono: 55.1%C, 3.6%H, 4.6%N;
otrzymano: 55.3%C, 3.8%H, 4.8%N.

14. Ester metylowy prawoskrętnego kwasu 2-(3'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego (14)

4 g prawoskrętnego kwasu 11 przerobiono na ester metylowy jak w p.6. Produkt przemiany krystalizowano (1 g substancji z 13 cm³ rozpuszczalnika) z metanolu. Bezbarwne sześciokątne płytki (4 g) o temperaturze topnienia 95-97°C i $(\alpha)_D^{20} = +360.0^\circ$ ($c=0.1$, $d=0.5$, $\alpha = +0.180^\circ$) w metanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie, acetonie, metanolu i 96% etanolu, trudno rozpuszcza się w

heksanie i eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{15}H_{13}NO_5S$ (319.3) - Obliczono: 56.4%C, 4.1%H, 4.4%N;
otrzymano: 56.2%C, 4.0%H, 4.2%N.

15. *N-Metyloamid prawoskrętnego kwasu 2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowego*
(15)

1.5 g sproszkowanego estru metylowego **14** przerobiono na metyloamid jak w p.7. Produkt przemiany krystalizowano (1 g substancji z 133 cm³ rozpuszczalnika) z metanolu. Bezbarwne płytki (0.7 g) o temperaturze topnienia 208-209°C i $(\alpha)_D^{20} = +298.0^\circ$ ($c=0.1$, $d=0.5$, $\alpha = +0.149^\circ$) w metanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu i 96% etanolu, trudno rozpuszcza się w heksanie i eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{15}H_{14}N_2O_4S$ (318.3) - Obliczono: 56.5%C, 4.4%H, 8.8%N;
otrzymano: 56.5%C, 4.3%H, 8.8%N.

16. *Ester p-bromofenacylowy prawoskrętnego kwasu*
2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowego (16)

1.5 g (0.005 mola) kwasu **11** i 1.3 (0.005 mola) bromku p-bromofenacylowego przerobiono [19] na ester. Reakcję prowadzono przez 3 h w 60 cm³ wrzącego 93% etanolu. Wydzielony z roztworu poreakcyjnego produkt przemiany odsączono, przemyto wodą, suszono na powietrzu i krystalizowano (1 g substancji z 80 cm³ metanolu i 46 cm³ dioksanu) z mieszaniny metanolu i dioksanu. Bezbarwne igły (2 g) o temperaturze topnienia 203-204°C i $(\alpha)_D^{20} = +268.0^\circ$ ($c=0.1$, $d=0.5$, $\alpha = +0.134.0^\circ$) w dioksanie. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie, dioksanie, acetonie, i octanie etylu, nie rozpuszcza się w eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{22}H_{16}BrNO_6S$ (502.3) - Obliczono: 52.6%C, 3.2%H, 2.8%N;
otrzymano: 52.5%C, 3.3%H, 2.9%N.

17. *Ester p-nitrobenzylowy prawoskrętnego kwasu*
2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowego (17)

1.5 g (0.005 mola) prawoskrętnego kwasu **11** i 1.08 (0.005 mola) bromku p-nitrobenzylowego przerobiono [19] na ester. Reakcję prowadzono przez 4 h w 60 cm³ wrzącego 92% etanolu. Wydzielony z roztworu poreakcyjnego produkt przemiany

odsączono, przemyto wodą (10 cm³), suszono na powietrzu i krystalizowano (1 g substancji z mieszaniny 60 cm³ metanolu i 40 cm³ dioksanu) z mieszaniny metanolu i dioksanu. Bezbarwne igły (0.8 g) o temperaturze topnienia 191-192°C i $(\alpha)_D^{20} = +262.0^\circ$ ($c=0.1$, $d=0.5$, $\alpha = +0.131^\circ$) w dioksanie. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie, dioksanie i octanie etylu, nie rozpuszcza się w eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru C₂₁H₁₆N₂O₇S (440.4) - Obliczono: 57.3%C, 3.9%H, 6.4%N;
otrzymano: 57.0%C, 3.5%H, 6.4%N.

18. Kwas 2-(3'-nitrobenzylsulfonylo)benzoesowy (18)

5 g kwasu 2-(3'-nitrobenzylotio)benzoesowego 1 zawieszono w 25 cm³ lodowatego kwasu octowego, dodano 10 cm³ 30% H₂O₂ i ogrzewano do łagodnego wrzenia przez 4 h pod chłodnicą zwrotną. Z roztworu poreakcyjnego pozostawionego w temperaturze pokojowej wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad sulfonu. Związek odsączono, suszono na powietrzu i krystalizowano (1 g substancji z 32 cm³ rozpuszczalnika) z metanolu. Bezbarwne igły (5 g) o temperaturze topnienia 230-231°C. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu, 96% etanolu i kwasie octowym, nie rozpuszcza się w toluenie.

Analiza:

Dla wzoru C₁₄H₁₁NO₆S (321.3) - Obliczono: 52.3%C, 3.4%H, 4.4%N;
otrzymano: 52.6%C, 3.6%H, 4.4%N.

IR(cm⁻¹): 750, 980, 1120 (δC_{Ar} -H subst.1.2), 700, 770, (δC_{Ar} -H subst.1.3), 1060 (δC_{Ar} -H subst.1.2 i 1.3)), 1480, 1600, 1620 ($\nu C_{Ar}=C_{Ar}$), 680 ($\nu C-S$), 1150 ($\nu_s SO_2$) 1300 ($\nu_{as} SO_2$), 820 ($\nu C-N$), 1360 ($\nu_s NO_2$), 1540 ($\nu_{as} NO_2$), 910 (δOH), 1260, 1330, 1390 (δOH i $\nu C-O$), 1740 ($\nu C=O$, COOH).

19. Racemiczny 3-(3'-nitrofenylo)-4-tia-izochroman-1-on (19)

2 g sproszkowanego racemicznego kwasu 5 wrzucono do 50 cm³ bezwodnika kwasu octowego i ogrzewano na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną (rurka z CaCl₂) przez 5 h. Z roztworu poreakcyjnego pozostawionego w temperaturze pokojowej wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono i krystalizowano (1 g substancji z 20 cm³ rozpuszczalnika) z lodowatego kwasu octowego. Bezbarwne pryzmy (1.7 g) o temperaturze topnienia 135-137°C. Związek dość łatwo rozpuszcza się w benzenu, chloroformie, octanie etylu i lodowatym kwasie octowym, nie rozpuszcza się w heksanie i eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru C₁₄H₉O₄NS (287.3) - Obliczono: 58.5%C, 3.1%H, 4.9%N;
otrzymano: 58.3%C, 3.3%H, 4.7%N.

IR(cm⁻¹): 740, 940, 1100, 1215 (δC_{Ar} -H subst.1.2), 725, 790, 1160 (δC_{Ar} -

H subst.1.3), 1000, 1025 (δC_{Ar} -H subst.1.2 i 1.3)), 1470, 1590, ($\nu C_{Ar}=C_{Ar}$), 680 ($\nu C-S$), 830 ($\nu C-N$), 1355 (ν, NO_2), 1530 ($\nu_{as} NO_2$), 1250, 1270 ($\delta C-O$, lakt), 1720 ($\nu C=O$, lakt.).

20. Lewoskrętny 3-(3'-nitrofenylo)-4-tia-izochroman-1-on (20)

Do zawiesiny 1 g sproszkowanego lewoskrętnego kwasu 13 w 25 cm³ benzenu wkroplono 7 cm³ bezwodnika kwasu octowego. Mieszaninę ogrzewano na łaźni wodnej (temperatura łaźni 50°C) pod chłodnicą zwrotną (rurka z CaCl₂) przez 4 h. Z zagęszczonego pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, temperatura łaźni 50°C) i pozostawionego w temperaturze pokojowej roztworu wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad. Związek odsączonego i suszonego w temperaturze pokojowej. Prysmy (0.4 g) o temperaturze topnienia 134-136°C i $(\alpha)_D^{20} = -12.0^\circ$ (c=0.1, d=0.5, $\alpha = -0.006^\circ$) w chloroformie. Związek krystalizowano z benzenu (1 g substancji s 30 cm³). Bezbarwne prysmy (0.3 g) o temperaturze topnienia 134-136°C i $(\alpha)_D^{20} = -12.0^\circ$ (c=0.1, d=0.5, $\alpha = -0.006^\circ$) w chloroformie. Tiaizochromanon rozpuszcza się w benzynie, chloroformie i lodowatym kwasie octowym, nie rozpuszcza się w eterze.

Analiza:

Dla wzoru C₁₄H₉O₄NS (287.3) - Obliczono: 58.5%C, 3.1%H, 4.9%N;
otrzymano: 58.6%C, 3.4%H, 4.7%N.

IR(cm⁻¹): 745, 940, 1105, 1220 (δC_{Ar} -H subst.1.2), 730, 790, 910, 1050, 1130 (δC_{Ar} -H subst.1.3), 1005, 1030 (δC_{Ar} -H subst.1.2 i 1.3)), 1450, 1470, 1590, ($\nu C_{Ar}=C_{Ar}$), 680 ($\nu C-S$), 830 ($\nu C-N$), 1360 (ν, NO_2), 1540 ($\nu_{as} NO_2$), 1250, 1270 ($\delta C-O$, lakt), 1725 ($\nu C=O$, lakt.).

Podziękowania

Praca była częściowo finansowana przez PAN w ramach CPBP 01.13.

Widma CD pomierzone zostały przez Mgr E. Gwisdałę, Uniwersytet Gdański.

Funkcje (M)(λ) wyszaczone zostały przez dr St. Grzegórkiego, Instytut Matematyki UMCS.

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

LITERATURA

- [1] Janczewski M., Janowski W., Książkowski J., Lewkowska I., Kowalik H., *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sec. AA*, **33**, 157 (1978).
- [2] Janczewski M., Książkowski J., Rak-Najda T., *Polish J. Chem.*, **55**, 535 (1981).
- [3] Janczewski M., Książkowski J., *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sec. AA*, **35**, 1 (1980).
- [4] Janczewski M., Książkowski J., *Polish J. Chem.*, **58**, 103 (1984).

- [5] Janczewski M., Majewski W., Radkiewicz S., Grzegórski S., *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sec. AA*, **37**, 1 (1983).
- [6] Janczewski M., Jurczak J., Majewski W., *Polish J. Chem.*, **57**, 1205 (1983).
- [7] Janczewski M., Majewski W., Jurczak J., *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sec. AA*, **38**, 67 (1983).
- [8] Janczewski M., Majewski W., Jurczak J., Biskup J., *Polish J. Chem.*, **60**, 775 (1986).
- [9] Glastone S., Laidler I., Eyring A., *The Theory of Rate Processes*, New York 1941.
- [10] Fries K., vogt W., *Ann.*, **381**, 337(1911).
- [11] Fromm E., *Ann.* **396**, 75 (1913).
- [12] Issleib K., Tzschach M., *Z. anorg. Chem.*, **305**, 198 (1960).
- [13] Mislow K., Simmons T., Melillo T., Ternay J. jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1452 (1964).
- [14] Rayner D., Gordon A., Mislow K., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4854 (1968).
- [15] Janczewski M., Radkiewicz St., *Polish J. Chem.*, **63**, 439 (1989).
- [16] vogel A., *Preparatyka Organiczna*, Warszawa 1964, 978
- [17] Wachendorff C., *Ann.*, **185**, 259 (1877).
- [18] Allen C., Mac Kay D., *Org. Syntheses, Coll. vol.*, **2**, 580 (1968).
- [19] Janczewski M., Jabłońska-Pikus T., *Polish J. Chem.*, **54**, 1155 (1980).

SUMMARY

The synthesis and principal properties of 2-(3'-nitrobenzylsulfinyl and sulfonyl)benzoic acids are described. Racemic sulfoxide was resolved by fractional crystallization of its brucine and strychnine-diastereomeric salts. The absolute configurations of the enantiomers were elucidated. Optical rotatory dispersion of the dextrorotatory enantiomer its methylamide and esters in the region $400.00 \leq \lambda \leq 623.1 \text{ nm}$ was determined. Four term equations describing optical rotation of the dextrorotatory enantiomer in the spectral region studied were derived. Racemization constants (K) and activation parameters (E_a , ΔS^\ddagger , ΔH^\ddagger) of racemization of dextrorotatory 2-(3'-nitrobenzylsulfinyl)benzoic acid were determined by the classical kinetic methods. A rearrangement of racemic as well as leavoratory 2-(3'-nitrobenzylsulfinyl)benzoic acid to racemic and of leavoratory 3-(3'-nitrophenyl)iso-4-thiachroman-1-one is described.

Złożone w Redakcji 17 IV 1989

