

Wydział Chemii UMCS
Zakład Stereo- i Spektrochemii

Ewa PAWŁOWSKA, Marian JANCZEWSKI

**Wpływ budowy cząsteczkowej na własności optyczne układów
sulfotlenkowych. Kwasy 2-Dibenzofurylometylosulfinylooctowe i ich
niektóre pochodne. IV¹**

*Effect of Molecular Structure on Optical Properties of Sulphoxide Systems.
2-dibenzofurylmethylsulphinylacetic Acids and Some of Their Derivatives. Part IV**

W latach 1973-1977 studiowany był w naszej pracowni problem wpływu izomerii położenia sulfinyloвого wężła asymetrii w pierścieniu dibenzofuranowym w grupie kwasów 2-, 3- i 4-dibenzofurylosulfinylooctowych na ich właściwości chiralno-optyczne [1,2,3].

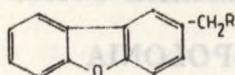
Na podstawie zebranego materiału doświadczalnego można było stwierdzić, iż rotacje cząsteczkowe wolnych kwasów dibenzofurylosulfinylooctowych i ich najprostszycy pochodnych wzrastają w miarę przemieszczania sulfinyloвого wężła chiralności w pierścieniu aromatycznym w kierunku atomu tlenu, t.j. w szeregu 2→3→4.

Uzasadnienie zaobserwowanego porządku optycznego wymaga zebrania znacznie obszerniejszego materiału doświadczalnego. Rozszerzając nasze badania zainteresowaliśmy się obecnie właściwościami chiralnooptycznymi połączeń z odseparowanym od rdzenia aromatycznego grupą metylenową sulfinylowym wężłem asymetrii, t.j. izomerycznych kwasów 2-, 3- i 4-dibenzofurylometylosulfinylooctowych.

Przedmiotem bieżącego doniesienia są wyniki badań związanych z opracowaniem toku syntezy oraz określeniem zasadniczych właściwości optycznych i stereochemicznych enancjomerycznych kwasów 2-dibenzofurylometylosulfinylooctowych.

Produktem wyjściowym w podjętych badaniach był kwas 2-dibenzofurylometylotioglikowy (2), który uzyskaliśmy kondensując w środowisku alkalicznym kwas tioglikolowy z 2-chlorometylodibenzofuranem [4].

¹Część III: Janczewski M., Maziarczyk H., Roczniki Chem., 51, 891 (1977)



1. R = Cl
2. R = S·CH₂·COOH
3. R = S·CH₂·CO·NH₂
4. R = S·CH₂·CO·NHCH₃
5. R = S·CH₂·CO·OCH₂·CO·C₆H₄Br
6. R = S^(±) O·CH₂·COOH
7. R = S^(±) O·CH₂·CO·OCH₃
8. R = S^(±) O·CH₂·CO·NH₂
9. R = S^(±) O·CH₂·CO·NH·CH₃
10. R = S⁽⁺⁾ O·CH₂·CO·OCH₂·CO·C₆H₄Br
11. R = S^(±) O·CH₂·COOH·Fea
12. R = S⁽⁻⁾ SO·CH₂·COOH
13. R = S⁽⁻⁾ SO·CH₂·COOH·Hchin.
14. R = S⁽⁻⁾ O·CH₂·COOH
15. R = S⁽⁻⁾ O·CH₂·CO·OCH₃
16. R = S⁽⁻⁾ O·CH₂·CO·NH₂
17. R = SO·CH₂·CO·OCH₂·CO·C₆H₄Br
18. R = SO₂·CH₂·COOH

Fea = fenyletyloamina

Hchin = hydrochinina

Budowa cząsteczkowa merkaptokwasu **2** potwierdzona została bez zastrzeżeń na podstawie badania jego widma podczerwonego (charakterystyczne pasma podano w części doświadczalnej). Kwas 2-dibenzofurylometylotioglikolowy (**2**) scharakteryzowany został za pomocą amidu (**3**), N-metyloamidu (**4**) oraz estru p-bromofenacylowego (**5**).

Racemiczny kwas 2-dibenzofurylometylosulfinylooctowy (**6**) otrzymaliśmy utleniając w temperaturze pokojowej w środowisku lod. kwasu octowego związek **2** 30% nadtleniem wodoru. Przy użyciu nadmiaru czynnika utleniającego oraz prowadzeniu reakcji w podwyższonej temperaturze tworzył się z sadowalającą wydajnością sulfon **18**. Widma IR potwierdzające budowę obydwu produktów utleniania podane zostały w części doświadczalnej. Usyskany sulfinylokwas **6** scharakteryzowaliśmy za pomocą amidu **8**, N-metyloamidu **9** oraz estrów metylowego **7** i p-bromofenacylowego **10**.

Tab. 1. Dyspersja rotacyjna lewoskrętnego kwasu 2-dibenzofurylometylosulfinylooctowego i jego niektórych pochodnych

Nazwa związku	Resp.	Stęż. g/100 ml	Rotacje cząsteczkowe $(M)_{20}^{20} \lambda$ [nm]:								
			623.4	600.0	589.3	579.1	546.1	520.	480.0	440.	435.8
Lewoskrętny kwas	M	0.1	247.8 (236.9)	259.4 (268.9)	270.9 (270.1)	282.5 (281.6)	317.0 (325.2)	374.7 (368.8)	449.6 (459.6)	599.6 (600.8)	622.6 (620.3)
2-dibenzofurylometylo- sulfinyloctowy	E	0.1	224.8 (227.1)	236.3 (249.9)	265.2 (261.7)	270.9 (273.7)	322.8 (319.7)	368.9 (365.9)	472.9 (462.4)	611.1 (611.1)	634.1 (631.4)
	A	0.1	144.1 (145.3)	161.4 (160.0)	167.2 (167.6)	172.9 (175.9)	207.7 (205.3)	230.6 (235.8)	299.8 (300.6)	403.5 (404.1)	420.8 (418.5)
	D	0.1	23.0	40.4	46.1	57.6	66.3	69.2	126.8	167.2	161.4
Amid lewoskr. kwasu	M	0.1	137.9	160.8	172.4	183.8	206.8	241.3	298.7	413.6	419.4
2-dibenzofurylometylo- sulfinyloctowego	E	0.1	206.8	229.8	241.3	252.8	292.9	338.9	419.4	568.6	585.9
	D	0.1	74.7	86.2	91.9	97.9	114.9	126.4	149.4	195.3	201.1
Ester metylowy	M	0.1	120.9	139.0	163.2	169.3	187.4	217.6	290.2	373.5	411.1
lewoskr. kwasu	E	0.1	90.7	102.8	109.2	120.9	139.0	169.3	223.7	302.3	314.4
2-dibenzofurylometylo- sulfinyloctowego	A	0.1	66.5	72.5	84.6	90.7	102.8	114.9	157.2	217.6	223.7
Ester p-bromofen.	M	0.1	213.5	232.9	246.7	271.8	300.9	330.0	417.4	543.6	563.0
lewoskr. kwasu	A	0.1	281.5	300.9	349.5	359.2	397.9	456.2	572.7	776.6	795.9
2-dibenzofurylometylo- sulfinyloctowego	D	0.1	155.3	184.4	194.1	203.8	232.9	271.8	368.8	485.4	514.5
	Ch	0.1	320.3	359.2	368.9	388.3	417.4	465.9	601.8	795.9	805.7

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

Racemiczny kwas **6** rozszczepiliśmy na enancjomery metodą tworzenia i krystalizacji związków diastereomerycznych z optycznie czynnymi zasadami. Najlepsze rezultaty uzyskaliśmy posługując się lewoskrętną feniloetyloaminą oraz hydrochininą. Obojętna sól feniloetyloaminy podczas krystalizacji z rozcieńczonego acetonu wydzielala w frakcjach czołowych enancjomer prawoskrętny. Sól hydrochininy w toku krystalizacji z 96% etanolu separowała natomiast enancjomer lewoskrętny.

Uwolnione od zasad optycznie czynnych enancjomeryczne kwasy 2-dibenzofurylometylosulfinylooctowe (**12** i **14**) wykazywały po oczyszczeniu z 96% etanolu stosunkowo niską czynność optyczną $[\alpha]_D^{20} = \pm 92.0^\circ$ (96% etanol).

Po smieszaniu enancjomerów **12** i **14** w stosunku równomolowym i krystalizacji uzyskano kwas racemiczny **6**. Temperatura topnienia racematu **6** jest nieznacznie niższa ($\Delta t = -1^\circ C$) od temperatury topnienia enancjomerów **12** i **14**. Widmo oscylacyjne kwasu racemicznego **6** nie wykazuje w części "odcisku palca" istotnych różnic w stosunku do widm enancjomerów (**12** i **14**). Względnie łatwe rozszczepianie się kwasu optycznie biernego **6** na enancjomery **12** i **14** oraz przedstawione właściwości fizyczne jakie wykazują poszczególne indywidua pozwalają przypuszczać, że kwas nieczyny **6** przedstawia układ racemicznego roztworu stałego.

W celu przygotowania dostatecznie obszernego materiału porównawczego do badań chiralooptycznych ssyntetyzowaliśmy w warunkach wykluczających procesy recemizacyjne następujące pochodne lewoskrętnego enancjomeru (**14**): amid (**16**) oraz estry: metylowy (**15**) i p-bromofenacylowy (**17**).

Wartości numeryczne skręcalności cząsteczkowych wyszaczone w rejonie $400 < \lambda < 623,4$ nm w metanolu (M), 96% etanolu (E), acetonie (A), chloroformie (Ch) i dioksanie (D) dla lewoskrętnego kwasu (**14**) oraz jego pochodnych (**15**, **16** i **17**) przedstawiono w tabelicy 1.

Z porównania wartości numerycznych wynika, że na wielkości skręcalności molowych znaczny wpływ wywiera charakter rozpuszczalnika. Szeregi rozpuszczalnikowe zestawione według malejących wartości liczbowych rotacji cząsteczkowych (wartości bezwzględne) wykazują w widzialnej części widma następujące sekwencje: a) dla wolnego kwasu: $M \geq E > A > D$; b) dla amidu kwasowego: $E > M > D$; c) dla estru metylowego: $M > E > A$; d) dla estru p-bromofenacylowego: $Ch > A > M > D$.

Analiza danych numerycznych zestawionych w tabelicy 1 wykazuje, że przebieg krzywych przedstawiających funkcje $\frac{1}{|\alpha|}(\lambda^2)$ w rejonie $435,0 < \lambda < 623,4$ nm dla lewoskrętnego kwasu (**14**) i jego pochodnych **15**, **16** i **17** jest niemal prostoliniowy, co prowadzi do wniosku, że dyspersja rotacji optycznych badanych związków ma w widzialnej części widma charakter dyspersji normalnej.

Na podstawie freudenbergowskich przesunięć optycznych (tab. 2) przypisano prawoskrętnemu kwasowi 2-dibenzofurylometylosulfinylooctowemu (**12**) bezwzględną konfigurację R(+).

Wzorcami konfiguracyjnymi były prawoskrętne kwasy 1,2,3,4-csterowodoro-5-naftylometylosulfinylooctowy [**5**] oraz 1,2,3,4-csterowodoro-6-naftylometylosulfiny-

Tab. 2. Rotacje cząsteczkowe $[M]_{280,3}^{20}$ prawoskrętnych kwasów:
 1,2,3,4-csterowodoro-5-naftylometylosulfinylooctowego (A),
 1,2,3,4-csterowodoro-6-naftylometylosulfinylooctowego (B) i
 2-dibenzofurylometylosulfinylooctowego (C) oraz ich estrów metylowych i amidów

Związek	Metanol			Etanol			Aceton		
	ester metyl.	amid	kwas	ester metyl.	amid	kwas	ester metyl.	amid	kwas
A	169.5	260.0	281.0	160.4	262.7	309.6	148.3	251.3	252.3
B	49.9	91.4	131.9	46.9	151.4	157.7	27.2	—	111.8
C	113.2	172.4	270.9	109.2	241.3	265.2	84.6	—	167.2

looctowy [6] o bezwzględnej konfiguracji R(+) jak również ich pochodne o charakterze amidowym i estrowym. Wniosek ten ze względu na zasadnicze różnice strukturalne pomiędzy układami arenowymi wymaga potwierdzenia przy zastosowaniu innej metody korelowania konfiguracji.

Na podstawie zebranego w tabeli 1 materiału liczbowego ($440 \leq \lambda \leq 623, 4$ nm) wyznaczaliśmy w trzech rozpuszczalnikach funkcje $[M](\lambda)$ dla prawoskrętnego kwasu 2-dibenzofurylometylosulfinylooctowego. Funkcje te mają charakter trójterynowych równań, które podajemy poniżej:

a) w metanolu:

$$[M]_D^{20} = \frac{-1.6522366 \times 10^9}{\lambda^2 - (212.0)^2} + \frac{1.4470036 \times 10^9}{\lambda^2 - (228.0)^2} + \frac{2.8992502 \times 10^8}{\lambda^2}$$

b) w etanolu:

$$[M]_D^{20} = \frac{-9.8492701 \times 10^8}{\lambda^2 - (212.0)^2} + \frac{9.3599798 \times 10^8}{\lambda^2 - (228.0)^2} + \frac{1.2144091 \times 10^8}{\lambda^2}$$

c) w acetonie:

$$[M]_D^{20} = \frac{-1.1195176 \times 10^9}{\lambda^2 - (212.0)^2} + \frac{1.0055192 \times 10^9}{\lambda^2 - (228.0)^2} + \frac{1.0159974 \times 10^8}{\lambda^2}$$

W tabeli 1 podano w nawiasach wartości rotacji molowych obliczone na podstawie powyżej zestawionych równań. Zgodność wartości obliczonych z wyznaczonymi eksperymentalnie jest dość dobra.

Funkcje $[M](\lambda)$ opisujące w prostokątnym układzie współrzędnych (λ -smienna niesależna) właściwości optyczne prawoskrętnego kwasu 2-dibenzofurylometylosulfinylooctowego (12) zmieniają znak i mają dwa ekstrema: jedno minimum w zakresie $0 < \lambda < 212.0$ nm i jedno maksimum w zakresie $212.0 < \lambda < 228.0$

nm. Asymptotami dla nich jest oś λ oraz proste prostopadłe do niej w punktach $\lambda_1(212.0 \text{ nm})$, $\lambda_2(228.0 \text{ nm})$ i $\lambda_3(0 \text{ nm})$.

Krzywa dichroizmu kołowego określona w metanolu dla prawoskrętnego kwasu 2-dibenzofurylometylosulfinylooctowego (14) wykazuje jedno maksimum dodatnie w rejonie $\lambda = 212.0 \text{ nm}$ ($[\theta]_{212} = +38589.5$) oraz jedno mocne maksimum ujemne przy $\lambda = 228.0 \text{ nm}$ ($[\theta]_{228} = -64855.3$). Zarejestrowane na krzywej CD ekstrema pozwalają przypuszczać, że badany układ 14 przejawia jeden dodatni i jeden ujemny efekt Cottona. Wymienione efekty Cottona zlokalizowane są w rejonach absolutnie zgodnych z wyznaczonymi przez stałe dyspersyjne występujące w trójczłonowych równaniach określających funkcję $[M](\lambda)$. Nie jest wykluczone, że w badanym zakresie lub w rejonie poniżej 200 nm pojawiać się może jeszcze trzeci bardzo słaby efekt Cottona reprezentowany w równaniach przez człon korelacyjny. Należy również zaznaczyć, że znaki stałych rotacyjnych w powyżej wymienionych równaniach są zgodne ze znakami odnotowanych efektów Cottona ($\lambda_1=212.0 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 228.0 \text{ nm}$).

W widmie elektronowym lewoskrętnego kwasu 2-dibenzofurylometylosulfinylooctowego (14) pomierzonym w metanolu pojawiają się cztery mocne pasma w rejonach $\lambda=217.0 \text{ nm}$ ($\epsilon_{217}=26309.1$); $\lambda=228.0 \text{ nm}$ ($\epsilon_{228}=31340.3$); $\lambda=255.0 \text{ nm}$ ($\epsilon_{255}=13946.2$) i $\lambda=286.0 \text{ nm}$ ($\epsilon_{286}=14939.4$) oraz jedno słabe w zakresie $\lambda=308.0 \text{ nm}$ ($\epsilon_{308}=3569.7$).

Długości pasm 217.0 i 228.0 nm zgadzają się dość dobrze z długościami maksimum występujących w widmie CD. Pasma optycznie czynne ($\lambda=217.0$ i $\lambda=228.0 \text{ nm}$) korespondują również ze stałymi dyspersyjnymi pojawiającymi się w wyżej podanych trójczłonowych równaniach przedstawiających funkcję $[M](\lambda)$.

Efekty optyczne wywołane przez odseparowanie sulfinyloвого centrum chiralności od rdzenia aromatycznego grupą metylenową w rejonie takich długości fal, dla których dyspersja skręcalności optycznej ma charakter dyspersji normalnej są mimo dość znacznego i zróżnicowanego oddziaływania rozpuszczalnika nietrudne do określenia. Prawoskrętny kwas 2-dibenzofurylometylosulfinylooctowy i jego pochodne wykazują mianowicie we wszystkich stosowanych do pomiarów rozpuszczalnikach znacznie mniejsze wartości numeryczne rotacji molarowych, aniżeli odpowiadające im połączenia w grupie prawoskrętnego kwasu 2-dibenzofurylosulfinylooctowego [1].

Względne procentowe obniżki rotacji cząsteczkowych ($\% \Delta R$) dla: a) wolnego kwasu, b) jego amidu oraz c) estru metylowego wynoszą odpowiednio: a) 48,7%, b) 78,3% i c) 73,1%. Odseparowanie zatem grupą metylenową sulfinyloвого węgla asymetrii od rdzenia dibenzofuranu powoduje wyraźne zmniejszenie się rotacji molarowych układu.

Jednoznaczne uzasadnienie odnotowanych obserwacji wymaga zebrania znacznie obszerniejszego materiału eksperymentalnego. Studia stereochemiczne w grupie pochodnych dibenzofuranu będą kontynuowane.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Temperatur topnienia nie korygowano. Pomiar 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. Pomiar CD przeprowadzone zostały na aparacie JASCO model ORD/CD. Związki analizowano w postaci zawiesiny w oleju parafinowym (IR) oraz w roztworach podanych w tekście (UV, CD). 2-Chlorometylodibenzofuran otrzymano według [7] (t.t. 77-78° C, lit. t.t. 78,5-79,5°C).

1. Kwas 2-dibenzofurylometylotioglikolowy. (2)

10,8 g (0,05 mola) 2-chlorometylodibenzofuranu rozpuszczono w 100 cm³ 96% etanolu i zadano roztworem 5 g (0,06 mola) kwasu tioglikolowego w 45 cm³ 15% ługu sodowego. Miśszaninę ogrzewano 8 h na łaźni wodnej pod chłodnicą swrotną. Na koniec produkt kondensacji odsączono, rozpuszczono w 250 cm³ wody i sakwaszono (Kongo) 20% kwasem solnym. Wydzielony kwas odsączono (9 g) i krystalizowano z 75% etanolu (90 cm³). Bez. blaszki (5 g) o t.t. 128°C. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu i benzenu, miernie w 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{15}H_{12}O_3S$ (272,3) -

Obliczono: 66,2%C, 4,4%H, 11,8%S;

otrzymano: 66,1%C, 4,4%H, 12,0%S.

IR (cm⁻¹): 760($\delta C_{Ar}-H$, subst. 1,2), 800,900,1160($\delta C_{Ar}-H$, subst. 1,2,4), 1020, 1130, 1195($\delta C_{Ar}-H$, subst. 1,2 i 1,2,4), 1440,1590($\nu C_{Ar} = \nu C_{Ar}$), 700($\nu C-S$), 1240($\nu C_{Ar}-O$), 920(δOH), 1300,1380(δOH i $\nu C-O$), 1700($\nu C=O/COOH$).

2. Amid kwasu 2-dibenzofurylometylotioglikolowego. (3)

3 g kwasu 2-dibenzofurylometylotioglikolowego przerobiono na ester metylowy jak w p. 6. 0,6 g surowego estru (jasnościły olej) zawieszono w 8 cm³ 25% roztworu wodnego amoniaku. Zawiesinę wstrząsano mechanicznie w temp. pokojowej 1 h. Wydzielił się bepostaciowy osad. Związek odsączono (0,5 g), suszono w temp. pokojowej i krystalizowano z metanolu (20 cm³). Bez. blaszki (0,2 g) o t.t. 147 - 148°C. Amid łatwo rozpuszcza się w 96% etanolu miernie w metanolu i acetonie, trudno w eterze etylowym.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{15}H_{13}NO_2S$ (271,3) -

Obliczono: 66,4%C, 4,8%H, 5,2%N;

otrzymano: 66,7%C, 4,6%H 5,1%N.

3. *N-Metyloamid kwasu 2-dibenzofurylometylotioglikolowego.* (4)

0,6 g estru metylowego kwasu 2 (p. 2.) zawieszono w 5 cm³ 30% roztworu wodnego metyloaminy i wstrząsano mechanicznie 1 h w temp. pokojowej. Produkt przemywany odsączone, suszono w temp. pokojowej i krystalizowano z metanolu. Bezp. słupki (0,3 g) o t.t. 104°C. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie, miernie w benzynie, trudno w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{10}H_{15}NO_2S$ (301,3) -

Obliczono: 63,8% C, 5,0% H, 4,6% N;

otrzymano: 63,8% C, 4,8% H, 4,8% N.

4. *Ester p-bromofenacylowy kwasu 2-dibenzofurylometylotioglikolowego.* (5)

2,7 g kwasu 2 zawieszono w 5 cm³ wody i salkalizowano 3% NaOH do pH = 8 (fenoloftaleina). Rostwór soli sodowej ogrzano do temp. 80°C i sadano 3 g bromku p-bromofenacylowego rozpuszczonego w 80 cm³ metanolu. Miessaninę ogrzewano na łaźni wodnej pod chłodnicą swrotną 1,5 h. Z roztworu poreakcyjnego pozostawionego w temp. pokojowej wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad. Związek odsączone, suszono w temp. pokojowej (2,5 g) i krystalizowano z metanolu (210 cm³). Bezp. blaszki (1,5 g) o t.t. 182 – 183°C. Związek łatwo rozpuszcza się w benzynie, miernie w chloroformie trudno w metanolu i eterze etylowym.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{23}H_{17}BrO_4S$ (469,3) -

Obliczono: 58,8% C, 3,6% H;

otrzymano: 58,6% C, 3,6% H.

5. *Rac. kwas 2-dibenzofurylometylosulfinylooctowy.* (6)

5,4 g kwasu 2-dibenzofurylometylotioglikolowego rozpuszczono w 100 cm³ lod. kwasu octowego. Rostwór osiębiono do temp 0°C, dodano 1,2 cm³ 30% wody utlenionej i wstrząsano mechanicznie 12 godzin w temp. pokojowej. Następnie w odstępach 24 h wprowadzono jeszcze dwie porcje po 0,6 cm³ wody utlenionej i wstrząsano mechanicznie w temp. pokojowej. W miarę postępu reakcji wydzielał się drobnokrystaliczny osad. Na koniec produkt reakcji odsączone (5 g), przemyto wodą, suszono w temp. pokojowej i krystalizowano z 96% etanolu (150 cm³). Bezp. blaszki (3,0 g) o t.t. 182 – 183°C. Związek łatwo rozpuszcza się w benzynie, miernie w metanolu i chloroformie, trudno w eterze etylowym.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{15}H_{12}O_4S$ (288,2) -

Obliczono: 62.5% C, 4.2% H, 11.1% S;

otrzymano: 62.5% C, 4.4% H, 11.4% S.

IR(cm^{-1}): 750($\delta\text{C}_{\text{Ar-H}}$, subst. 1,2), 820, 910, 1160($\delta\text{C}_{\text{Ar-H}}$, subst. 1,2,4), 1020, 1130, 1190($\delta\text{C}_{\text{Ar-H}}$, subst. 1,2 i 1,2,4), 1450, 1590($\nu\text{C}_{\text{Ar}} = \nu\text{C}_{\text{Ar}}$), 710($\nu\text{C-S}$), 1020($\nu\text{S=O}$), 1260($\nu\text{C}_{\text{Ar-O}}$), 910(δOH), 1300, 1380(δOH i $\nu\text{C-O}$), 1720($\nu\text{C=O/COOH/}$).

6. Ester metylowy rac. kwasu 2-dibenzofurylometylosulfinylooctowego. (7)

Do roztworu 2 g rac. kwasu 6 w 800 cm^3 eteru etylowego wkraplano miészając w temp. pokojowej eterowy roztwór (110 cm^3) diasometanu przygotowany z 2,5 g N,N-nitrosometylomocznika [8] do chwili uzyskania trwałego zabarwienia cieczy. Następnie miészanie ogrzewano do wrzenia na łaśni wodnej pod chłodnicą swrotną (rurka z CaCl_2) do zaniku ółtej barwy cieczy. Roztwór eterowy przemyto najpierw 3% roztworem Na_2CO_3 (2x50 cm^3), a następnie wodą (3x50 cm^3) i suszono bezw. MgSO_4 . Rozpuszczalnik oddestylowano pod zm. cišn. (12 mm Hg). Suchą pozostałość (2,1 g) krystalizowano z miészankiny eteru dietylowego i cykloheksanu (3:1 v/v). Bez. igły (1,1 g) o t.t. 110°C. Ester łatwo rozpuszcza się w acetonie i bensenie, miernie w chloroformie, trudno w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wsoru: $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ (302,3) -

Obliczono: 63,6%C, 4,7%H;

otrzymano: 63,3%C, 4,9%H.

7. Amid rac. kwasu 2-dibenzofurylometylosulfinylooctowego. (8)

1,5 g estru metylowego 7 zawiészono w 5 cm^3 25% roztworu wodnego amoniaku i wstrząsano mechanicznie w temp. pokojowej 2 h. Produkt reakcji odsąciono, przemyto wodą (2x10 cm^3), suszono w temp. pokojowej (0,5 g) i krystalizowano z metanolu (30 cm^3). Bez. płytki (0,2 g) o t.t. 190°C. Związek miernie rozpuszcza się w metanolu i 96% etanolu, trudno w acetonie, bensenie i chloroformie.

Analiza:

Dla wsoru: $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$ (287,2) -

Obliczono: 63,4%C, 4,6%H, 4,9%N;

otrzymano: 63,6%C, 4,8%H, 4,6%N.

8. N-Metyloamid rac. kwasu 2-dibenzofurylometylosulfinylooctowego. (9)

0,5 g estru metylowego 7 zawiészono w 6 cm^3 30% roztworu wodnego metyloaminy i wstrząsano mechanicznie 2 h w temp. pokojowej. Produkt przemiany odsąciono, przemyto wodą (2x10 cm^3), suszono w temp. pokojowej (0,4 g) i krystalizowano z metanolu (15 cm^3). Bez. płytki (0,2 g) o t.t. 200 – 201°C. Związek miernie rozpuszcza się w metanolu i 96% etanolu, trudno w acetonie, bensenie i chloroformie.

Analiza:Dla wzoru: $C_{16}H_{15}NO_4S$ (317,3) -

Obliczono: 60.6%C, 4.8%H, 4.4%N;

otrzymano: 60.8%C, 5.0%H, 4.5%N.

9. Ester p-bromofenacylowy rac. kwasu 2-dibenzofurylometylosulfinylooctowego.
(10)

1.3 rac. kwasu **6** sawieszono w 2 cm³ wody i zobojętniono (fenoloftaleina) 3% roztworem wodnym NaOH. Rostwór ogrzano do temperatury 80°C i sadano 1,5 g bromku p-bromofenacylowego rozpuszczonego w 50 cm³ metanolu. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną 1,5 h. Produkt przemiany odsączone, suszono w temp. pokojowej (1 g) i krystalizowano z metanolu (115 cm³). Bez. płytki (0,3 g) o t.t. 129 – 130°C. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie, miernie w eterze dietylowym i dioksanie, trudno w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:Dla wzoru: $C_{23}H_{17}BrO_5S$ (485,3)

Obliczono: 58.1%C, 3.5%H;

otrzymano: 58.0%C, 3.7%H.

10. Sól lewoskrętnej fenyloetyloaminy prawoskrętnego kwasu 2-dibenzofurylometylosulfinylooctowego. (11)

3,2 g (0,015 mola) rac. kwasu **6** zmieszano z 2,8 g (0,015 mola) lewoskrętnej fenyloetyloaminy i rozpuszczono na gorąco w 160 cm³ acetonu rozcieńczonego 10 cm³ wody. Gorący roztwór przesączono i pozostawiono w temp. pokojowej do krystalizacji. Po 24 h odsączone pierwszą frakcją soli. Bez. igły (2,3 g) o t.t. 162 – 163°C z rozkł. i $[\alpha]_D^{20} = +115.0^\circ$ (c=0.2, d=2, $\alpha = +0.46^\circ$) w 96% etanolu. Po ponownej krystalizacji z rozc. acetonu (20:1 v/v, 460 cm³) otrzymano sól o nie zmieniających się już podczas prób dalszego oczyszczania właściwościach fizycznych. Bez. igły (0,8 g) o t.t. 166°C z rozkł. i $[\alpha]_D^{20} = +125.0^\circ$ (c=0.2, d=2, $\alpha = +0,5^\circ$) w 96 % etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie i metanolu, miernie w chloroformie, trudno w bensenie.

Analiza:Dla wzoru: $C_{23}H_{23}NO_4S$ (409,4) -

Obliczono: 3.4%N;

otrzymano: 3.7%N.

11. Prawoskrętny kwas 2-dibenzofurylometylosulfinylooctowy. (12)

0,8 g sproszkowanej soli **11** zawieszono w 10 cm³ wody, sakwaszono (Kongo) 5% kwasem solnym i mieszano 1 h w temp. pokojowej. Wydzielony prawoskrętny sulfinylokwas odsączono, przemyto wodą, zawieszono w 15 cm³ wody i salkalizowano (fenoloftaleina) 3% roztworem NaOH. Alkaliczną ciecz ekstrahowano chloroformem (3x5 cm³). Rostwór wodny po oddestylowaniu pod smn. ciśn. (łańnia wodna 40°C, 12 mm Hg) rozpuszczonego w nim chloroformu sakwaszono (Kongo) 5% kwasem solnym. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono, przemyto wodą (2x5 cm³), sussono w temp. pokojowej (0,3 g) i krystalizowano z 96% etanolu (30 cm³). Bezp. płytki (0,2 g) o t.t. 184°C z rozkł. i $[\alpha]_D^{20} = +92.0^\circ$ (c=0.1, d=0.5, $\alpha = +0.046^\circ$) w 96% etanolu. Związek miernie rozpuszcza się w metanolu, trudno w acetonie, chloroformie i dioksanie.

Analiza:

Dla wzoru: C₁₅H₁₂O₄S (228,2) -

Obliczono: 62.5%C, 4.2%H;

otrzymano: 62.7%C, 4.4%H.

12. Sól hydrochininy lewoskrętnego kwasu 2-dibenzofurylometylosulfinylooctowego.**(13)**

6,3 g (0,025 mola) rac. kwasu **6** zmieszano z 7,6 g (0,025 mola) hydrochininy i rozpuszczono w 130 cm³ wrzącego acetonu. Gorący roztwór przesączono i pozostawiono w temp. pokojowej do krystalizacji. Po 24 h odsączono pierwszą frakcję soli. Bezp. igły (11 g) o t.t. 169°C i $[\alpha]_D^{20} = -117,5^\circ$ (c=0.4, d=2, $\alpha = -0.094^\circ$) w 96% etanolu. Po czterokrotnie powtórzonej krystalizacji z 96% etanolu frakcji pierwszej (I: 13.9 g, 130 cm³, 11 g, -117.5°, 169°C; II: 11, 120, 7.5, -123.8, 172; III: 7.5, 500, 4.2, -126.3, 173; IV: 4.2, 360, 2.5, -132.5, 174; V: 2.5, 175.2, -135.0, 175) otrzymano sól o nie zmieniających się już podczas prób dalszego oczyszczenia właściwościach fizycznych. Bezp. igły (2 g) o t.t. 175°C z rozkł. i $[\alpha]_D^{20} = -135.0^\circ$ (c=0.4, d=2, $\alpha = -1.08^\circ$) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu i chloroformie, miernie w acetonie, trudno w benzynie.

Analiza:

Dla wzoru: C₃₅H₃₂N₂O₆S (614.7) -

Obliczono: 4.5%N;

otrzymano: 4.6%N.

13. Lewoskrętny kwas 2-dibenzofurylometylosulfinylooctowy. (14)

2 g sproszkowanej soli **13** zawieszono w 50 cm³ wody i mieszając zawiesinę sakwaszono (Kongo) 5% kwasem solnym. Ciecz wraz z wydzielającym się osadem

miessano 1 h w temp. pokojowej. Związek odsączono i zawieszono w 25 cm³ wody. Zawiesinę salkalizowano (fenoloftaleina) 5% roztworem NaOH. Uzyskany roztwór ekstrahowano chloroformem (3x10 cm³). Alkaliczną ciecz po oddestylowaniu pod zm. ciśn. (łaźnia wodna 45°C, 12 mm Hg) rozpuszczonego w niej chloroformu zakwaszono (Kongo) 3% kwasem solnym. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono, przemyto wodą, suszono w temp. pokojowej (0,8 g) i krystalizowano z 96% etanolu (45 cm³). Besb. płytki (0,6 g) o t.t. 184°C z rozkł. i $[\alpha]_D^{20} = -92.0^\circ$ (c=0.1, d=0.5, $\alpha = -0.046^\circ$) w 96% etanolu. Związek miernie rozpущsa się w metanolu i 96% etanolu, trudno w acetonie, dioksanie i chloroformie.

Analiza:

Dla wsoru: C₁₅H₁₂O₄S (288.2) -

Obliczono: 62.5%C, 4.2%H;

otrzymano: 62.6%C, 4.3%H.

IR (cm⁻¹): 765(δ C_{Ar}-H, subst.1,2), 820, 840, 1160(δ C_{Ar}-H, subst.1,2,4), 1105, 1190 (δ C_{Ar}-H, subst.1,2 i 1,2,4), 1450, 1590(ν C_{Ar}=C_{Ar}), 720(ν C-S), 1000(ν S=O), 1250(ν C_{Ar}-O), 900(δ OH), 1280, 1380(δ OH i ν C-O), 1720(ν C=O/COOH/).

14. Ester metylowy lewoskrętnego kwasu 2-dibenzofurylometylosulfinylooctowego. (15)

1,5 g lewoskrętnego kwasu **14** rozpущszonego w 1,2 dcm eteru dietylowego. Do uzyskanego roztworu wkraplano eterowy roztwór diasometanu (przygotowany z 2,5 g N,N-nitrosometylomocznika [8]) do chwili uzyskania trwałego zabarwienia cieczy. Miessanie ogrzewano do wrzenia (łaźnia wodna, chłodnica swrotna zamknięta rurką z CaCl₂) do zaniku żółtej barwy cieczy. Eterowy roztwór przemyto najpierw 3% roztworem Na₂CO₃ (2x50 cm³), a następnie wodą (3x50 cm³) i suszono bezw. MgSO₄. Stałą pozostałość (1,2 g) uzyskaną po oddestylowaniu (łaźnia wodna, 12 mm Hg) eteru krystalizowano z cykloheksanu (270 cm³). Besb. igielki (0,7 g) o t.t. 120 - 121°C i $[\alpha]_D^{20} = -38.0^\circ$ (c=0.1, d=0.5, $\alpha = -0.019^\circ$) w 96% etanolu. Ester miernie rozpущsa się w metanolu i acetonie, trudno w dioksanie i chloroformie.

Analiza:

Dla wsoru: C₁₆H₁₄O₄S (302,3) -

Obliczono: 63.6%C, 4.7%H;

otrzymano: 63.7%C, 4.9%H.

15. Amid lewoskrętnego kwasu 2-dibenzofurylometylosulfinylooctowego. (16)

0,5 g estru **15** zawieszono w 5 cm³ 25% wodnego roztworu amoniaku i wstrząsano mechanicznie 1 h w temp. pokojowej. Produkt przemiany odsączono, przemyto małą ilością wody, suszono w temp. pokojowej (0,3 g) i krystalizowano z metanolu (30 cm³). Besb. płytki (0,15 g) o t.t. 196 - 197°C i $[\alpha]_D^{20} = -84.0^\circ$

($c=0.1$, $d=0.5$, $\alpha = -0.042^\circ$) w 96% etanolu. Związek miernie rozpuszcza się w metanolu i dioksanie, trudno w chloroformie i acetonie.

Analiza:

Dla wsoru: $C_{15}H_{13}NO_3S$ (287,2) -

Obliczono: 63.4%C, 4.6%H, 4.9%N;

otrzymano: 63.6%C, 4.3%H, 4.6%N.

16. Ester p-bromofenacylowy lewoskrętnego kwasu 2-dibenzofurylometylosulfinylooctowego. (17)

0,5 g lewoskrętnego kwasu 13 zawieszono w 1 cm³ wody i zobojętniono (fenoloftaleina) 3% roztworem wodnym NaOH. Do ogrzanego do temp. 80°C roztworu wprowadzono 0,5 g bromku p-bromofenacylowego rozpuszczonego w 20 cm³ metanolu i ogrzewano 1,5 h do wrzenia na łaśni wodnej pod chłodnicą swrotną. Produkt reakcji odsączone, suszono w temp. pokojowej (0,4 g) i krystalizowano z metanolu (60 cm³). Bez. sztabki (0,2 g) o t.t. 179 – 180°C i $[\alpha]_D^{20} = -50,0^\circ$ ($c=0.1$, $d=0.5$, $\alpha = -0.025^\circ$) w metanolu. Związek miernie rozpuszcza się w metanolu i acetonie, trudno w chloroformie i dioksanie.

Analiza:

Dla wsoru: $C_{23}H_{17}BrO_5S$ (485,3) -

Obliczono: 58.1%C, 3.5%H;

otrzymano: 57.9%C, 3.5%H.

17. Kwas 2-dibenzofurylometylosulfonylooctowy. (18)

2,7 g kwasu 2 zawieszono w 35 cm³ lod. kwasu octowego. Do zawiesiny wkroplono roztwór 3 cm³ 30% wody utlenionej w 5 cm³ lod. kwasu octowego. Po wprowadzeniu czynnika utleniającego mieszaninę ogrzewano na łaśni wodnej 30 min.. Z roztworu poreakcyjnego pozostawionego w temp. pokojowej wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączone, przemyto wodą, suszono w temp. pokojowej (1,8 g) i krystalizowano z 96% etanolu (15 cm³). Bez. płytki (1 g) o t.t. 195 – 196°C. Sulfon miernie rozpuszcza się w acetonie i metanolu, trudno w bensenie i chloroformie.

Analiza:

Dla wsoru: $C_{15}H_{12}O_5S$ (304,2) -

Obliczono: 59.2%C, 3.9%H, 10.5%S;

otrzymano: 59.2%C, 4.1%H, 10.8%S.

IR (cm^{-1}): 760($\delta C_{Ar}-H$, subst. 1,2), 835,880,1160($\delta C_{Ar}-H$, subst. 1,2,4), 1020, 1120, 1180 ($\delta C_{Ar}-H$, subst. 1,2 i 1,2,4), 1460,1590($\nu C_{Ar}=C_{Ar}$), 720($\nu C-S$), 1140(νSO_2), 1370($\nu_{as} SO_2$), 1240($\nu C_{Ar}-O$), 910(δOH), 1300,1380(δOH i $\nu C-O$), 1740($\nu C=O/COOH$).

Podziękowania

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

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

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

L I T E R A T U R A

- [1] Janczewski M., Maziarczyk H., *Roczniki Chem.*, **47**, 2055 (1973)
- [2] Janczewski M., Maziarczyk H., *Roczniki Chem.*, **48**, 1907 (1974)
- [3] Janczewski M., Maziarczyk H., *Roczniki Chem.*, **51**, 891 (1977)
- [4] Johnson R., Willis H., Hurting G., *J. Org. Chem.*, **21**, 457 (1956)
- [5] Janczewski M., Dacka St., *Roczniki Chem.*, **45**, 375 (1971)
- [6] Janczewski M., Dacka St., *Roczniki Chem.*, **48**, 753 (1974)
- [7] Johnson R., Willis H., Hurting., *J. Org. Chem.*, **21**, 457 (1956)
- [8] Vogel A., *A Text-book of Practical Organic Chemistry*, London 1946 str.844.

S U M M A R Y

The synthesis and principal properties of 2-dibenzofuryl-methylsulphonyl- and 2-dibenzofurylmethyl acids are described. Racemic sulphoxide was resolved by fractional crystallization of its hydroquinine and phenylethylamine (laevorotatory) diastereomeric salts. The absolute configurations of the enantiomers were elucidated. Optical rotatory dispersion of the laevorotatory enantiomer its amide and esters in the region $360.0 < \lambda < 623.1$ nm was determined. Three term equations describing optical rotation of the dextrorotatory enantiomer in the spectral region studied were derived.

Złożone w Redakcji 26 VIII 1989