

Wydział Chemii UMCS
Zakład Stereo- i Spektrochemii

Teresa JABŁOŃSKA-PIKUS, Marian JANCZEWSKI

Wpływ budowy cząsteczkowej na właściwości optyczne układów sulfotlenkowych. Kwasy 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowe i ich niektóre pochodne. Część II¹

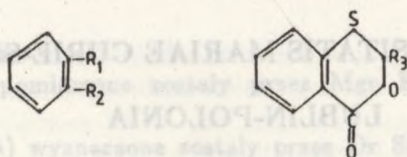
Effect of Molecular Structure on Optical Properties of Sulfoxide Systems.
2-(3-Methylbenzylsulphinyl)-Benzoic Acids and Some of Their Derivatives. Part II¹

Problem wpływu izomerii położenia grup alkilowych w rdzeniach arenowych na właściwości chiralooptyczne układów aromatyczno-tłuszczowych z sulfinylowymi węzłami chiralności studiowany jest w naszej pracowni obecnie w grupie połączeń o charakterze kwasów metylobenzylsulfinylo-benzoesowych. W poprzednim doniesieniu [1] opisana została synteza oraz podstawowe właściwości chiralooptyczne kwasów 2-(4'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowych i ich niektórych pochodnych. Przedmiotem bieżącej publikacji są wyniki badań związanych z opracowaniem toku syntezy oraz określeniem podstawowych właściwości stereochemicznych optycznie czynnych kwasów 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowych.

Produktem wyjściowym w podjętych badaniach był kwas 2-(3'-metylobenzylotio)benzoesowy (1), który uzyskaliśmy kondensując w środowisku alkalicznym kwas 2-merkapto-benzoesowy z bromkiem 3-metylobenzylowym.

Budowa cząsteczkowa kwasu (1) potwierdzona została bez zastrzeżeń na podstawie przeprowadzonej analizy elementarnej oraz badania widma podczerwonego (pasma charakterystyczne podano w części doświadczalnej).

¹Część I: Jabłońska-Pikus T., Kurys K., Janczewski M., Ann.Univ. M.Curie-Skłodowska, Lublin, w druku. Praca była częściowo finansowana przez PAN, CPBP. 01.



Ryc. 1.

- | | |
|---|---|
| 1. $R_1 = \begin{matrix} S \\ / \pm / \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ | $R_2 = COOH$ |
| 2. $R_1 = \begin{matrix} SO \\ / \pm / \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ | $R_2 = COOH$ |
| 3. $R_1 = \begin{matrix} S \\ / \pm / \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ | $R_2 = CO \cdot OCH_3$ |
| 4. $R_1 = \begin{matrix} SO \\ / \pm / \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ | $R_2 = CO \cdot NH \cdot CH_3$ |
| 5. $R_1 = \begin{matrix} SO \\ / \pm / \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ | $R_2 = CO \cdot OCH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Br$ (p) |
| 6. $R_1 = \begin{matrix} SO \\ / - / \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ | $R_2 = CO \cdot OCH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (p) |
| 7. $R_1 = \begin{matrix} SO \\ / - / \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ | $R_2 = COOH \cdot Bruc.$ |
| 8. $R_1 = \begin{matrix} SO \\ / + / \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ | $R_2 = COOH$ |
| 9. $R_1 = \begin{matrix} SO \\ / + / \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ | $R_2 = COOH \cdot Strych.$ |
| 10. $R_1 = \begin{matrix} SO \\ / - / \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ | $R_2 = COOH$ |
| 11. $R_1 = \begin{matrix} SO \\ / - / \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ | $R_2 = CO \cdot OCH_3$ |
| 12. $R_1 = \begin{matrix} SO \\ / - / \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ | $R_2 = CO \cdot NH \cdot CH_3$ |
| 13. $R_1 = \begin{matrix} SO \\ / - / \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ | $R_2 = CO \cdot OCH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Br$ (p) |
| 14. $R_1 = \begin{matrix} SO \\ / - / \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ | $R_2 = CO \cdot OCH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ /p/ |
| 15. $R_1 = \begin{matrix} SO \\ / + / \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ | $R_2 = COOH$ |
| 16. $R_1 = \begin{matrix} CH \\ / - / \end{matrix} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ | |
| 17. $R_3 = \begin{matrix} CH \\ / - / \end{matrix} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ | |
- Bruc. = brucyna, Strych. = strychnina

Racemiczny kwas 2-(3¹-metylobenzylsulfinylo)benzoesowy (2) otrzymaliśmy utleniając w środowisku lod. kwasu octowego związek 1 30% nadtleniem wodoru. Przy użyciu nadmiaru czynnika utleniającego oraz prowadzeniu reakcji w podwyższonej temperaturze tworzył się z zadowalającą wydajnością sulfon 15. (Widma IR potwierdzające budowę obydwu produktów utleniania podane zostały w części eksperymentalnej). Uzyskany sulfinylokwas 2 scharakteryzowaliśmy za pomocą metyloamidu (4) oraz estrów: metylowego (3), p-bromofenacylowego (5) i p-nitrobenzylowego (6).

Racemiczny kwas 2 rozszczepiliśmy na enancjomery metodą tworzenia i krystalizacji związków diastereomerycznych z optycznie czynnymi zasadami. Naj-

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

| Temperatura racemizacji °C | Stałe racemizacji $K \times 10^6 \text{sek}^{-1}$ | Entropie aktywacji $\Delta S^\ddagger \text{eu}$ | Entalpie aktywacji $\Delta H^\ddagger \text{Kcal/mol}$ |
|----------------------------------|---|--|--|
| 19 | 17.19±0.02 | 27.19±0.01 | 30.03±0.01 |
| 21 | 25.80±0.02 | 27.17±0.01 | 30.02±0.01 |
| 23 | 41.02±0.04 | 27.16±0.01 | 30.02±0.01 |
| 25 | 52.56±0.05 | 27.15±0.01 | 30.02±0.01 |
| 27 | 69.80±0.07 | 27.13±0.01 | 30.01±0.01 |

lepsze rezultaty uzyskaliśmy posługując się brucyną i strychniną. Obojętna sól brucyny podczas krystalizacji z acetonu wydzielala we frakcjach czołowych enancjomer lewoskrętny. Sól strychniny w toku krystalizacji z rozcieńczonego etanolu separowała natomiast enancjomer prawoskrętny.

Uwolnione od zasad alkaloidowych enancjomeryczne kwasy 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowe (8 i 10) wykazywały wysoką czynność optyczną $(\alpha)_D^{20} = +440.0$ i $(\alpha)_D^{20} = -440.0^\circ$ (etanol).

Po zmieszaniu enancjomerów w stosunku równomolowym i krystalizacji uzyskano kwas racemiczny. Temperatura topnienia racematu jest nieznacznie niższa ($\Delta t = -2^\circ\text{C}$) od temperatury topnienia enancjomerów. Widmo oscylacyjne kwasu racemicznego (2) nie wykazuje w części "odcisku palca" istotnych różnic w stosunku do widm poszczególnych enancjomerów 8 i 10. Względnie łatwe rozszczepianie się kwasu optycznie biernego (2) na enancjomery oraz przedstawione właściwości fizyczne, jakie wykazują poszczególne indywidua, pozwalają przypuszczać, że kwas nieczynny (2) przedstawia układ racemicznego roztworu stałego.

Optycznie czynne kwasy 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowe 8 i 10 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'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowych badane były przez nas przy zastosowaniu jako rozpuszczalnika mieszaniny (2:1 v/v) dioksanu i rozcieńczonego (3:2 v/v HCl:H₂O) kwasu solnego.

W tych warunkach racemizacja optycznie czynnych kwasów 8 i 10 zachodziła zgodnie z równaniem kinetycznym dla reakcji pierwszego rzędu ($K = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0}{\alpha}$). Stałe racemizacji (K), 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 [2].

Energia aktywacji oraz czynnik przedwykładniczy ($A = K_{\text{max}}$) wyznaczone zostały z równania Arrheniusa ($K = A \cdot e^{-E_a/RT}$) $E_a = 30.61 \text{Kcal/mol}$, $A = 1467.3 \cdot 10^{16} \text{sek}^{-1}$. Dodatkowo wartości entropii aktywacji nasuwają przypuszcze-

Tab. 2a. Dyspersja rotacyjna lewoskrętnego kwasu 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego i jego niektórych pochodnych

| Nazwa związku | Rozpuszczalnik | Rotacja cząsteczkowa (M) λ^{20} λ [nm]: | | | | | | | |
|--|---|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | | 623.4 | 589.4 | 579.1 | 546.1 | 520 | 480.0 | 440 | |
| Lewoskrętny kwas 2-(3'-metylobenzylsulfinylo) benzoesowy | A | 1086.2 (1068.6) | 1261.8 (1259.8) | 1327.6 (1327.0) | 1579.9 (1586.5) | 1837.8 (1850.9) | 2402.9 (2414.0) | 3242.5 (3321.7) | 435.8 (3450.9) |
| | Ch | 1075.2 (1069.3) | 1256.2 (1255.3) | 1316.6 (1320.9) | 1574.4 (1574.3) | 1832.3 (1834.0) | 2391.8 (2393.5) | 3291.6 (3314.2) | 3461.6 (3446.9) |
| | D | 1113.7 (1105.2) | 1311.1 (1302.1) | 1371.5 (1371.4) | 1634.9 (1638.9) | 1903.7 (1912.3) | 2485.1 (2497.6) | 3456.1 (3453.9) | 3609.8 (3591.5) |
| | E | 1047.8 (1040.2) | 1206.9 (1216.6) | 1272.7 (1278.7) | 1525.1 (1518.1) | 1766.5 (1762.8) | 2282.1 (2285.9) | 3148.9 (3127.8) | 3236.7 (3246.7) |
| | M | 1025.9 (1030.1) | 1190.4 (1205.5) | 1267.2 (1267.2) | 1514.1 (1505.4) | 1755.1 (1749.6) | 2276.6 (2271.6) | 3127.1 (3113.4) | 3225.8 (3232.4) |
| | Ester metylowy lewoskrętnego kwasu 2-(3'-metylobenzylsulfinylo) benzoesowego | A | 1130.3 (1032.3) | 1286.0 (1216.8) | 1343.7 (1286.0) | 1580.1 (1534.1) | 1845.4 (1776.2) | 2399.0 (2277.9) | 3316.0 (3171.8) |
| | Ch | 1038.1 (940.0) | 1222.6 (1095.7) | 1291.8 (1153.4) | 1545.5 (1366.7) | 1787.7 (1591.7) | 2306.8 (2058.8) | 3218.0 (2843.1) | 3344.8 (2952.7) |
| | E | 1026.5 (1026.5) | 1211.0 (1211.0) | 1280.0 (1280.0) | 1528.2 (1528.2) | 1758.9 (1758.9) | 2214.5 (2214.5) | 3044.9 (3044.9) | 3171.8 (3171.8) |

Tab. 2b. Dyspersja rotacyjna lewoskrętnego kwasu 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego i jego niektórych pochodnych

| Nazwa związku | Rozpuszczalnik | Rotacja cząsteczkowa (M) _D ²⁰ λ (nm): | | | | | | | |
|---|----------------|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 623.4 | 589.4 | 579.1 | 546.1 | 490.0 | 440 | 435.8 | |
| Ester p-bromofenylowy lewoskrętnego kwasu 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego | A | 1225.6 | 1409.4 | 1498.9 | 1781.8 | 2074.0 | 2715.4 | 3771.0 | 3903.0 |
| | Ch | 1187.8 | 1395.3 | 1489.6 | 1772.4 | 2055.2 | 2691.6 | 3686.2 | 3874.7 |
| | D | 1244.0 | 1414.1 | 1517.8 | 1791.2 | 2092.9 | 2799.9 | 3789.9 | 3931.3 |
| | E | 1131.3 | 1291.6 | 1357.6 | 1602.7 | 1885.5 | 2451.2 | 3265.6 | 3573.1 |
| | M | 1150.2 | 1329.3 | 1376.4 | 1659.2 | 1932.6 | 2507.7 | 3431.6 | 3573.1 |
| Ester p-nitrobenzylowy lewoskrętnego kwasu 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego | A | 1138.2 | 1334.8 | 1416.6 | 1686.9 | 1948.9 | 2530.3 | 3496.6 | 3644.0 |
| | Ch | 1105.5 | 1261.1 | 1359.3 | 1588.6 | 1850.7 | 2440.3 | 3365.6 | 3496.6 |
| | D | 1154.6 | 1351.1 | 1424.8 | 1695.1 | 1957.1 | 2563.1 | 3562.1 | 3706.0 |
| | E | 1061.9 | 1233.5 | 1307.6 | 1543.9 | 1788.9 | 2333.8 | 3218.2 | 3341.0 |
| | M | 1086.4 | 1241.6 | 1339.7 | 1568.4 | 1821.6 | 2341.9 | 3267.3 | 3349.2 |
| Metyloamid lewoskrętnego kwasu 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego | A | 885.1 | 1034.5 | 1143.6 | 1287.4 | 1505.8 | 1942.5 | 2683.9 | 2793.1 |
| | Ch | 632.2 | 758.6 | 781.6 | 936.8 | 1120.7 | 1459.8 | 2040.2 | 2126.5 |
| | D | 729.9 | 879.3 | 931.0 | 1109.2 | 1293.1 | 1706.9 | 2390.8 | 2482.8 |
| | E | 793.1 | 910.9 | 965.5 | 1149.4 | 1333.5 | 1718.4 | 2379.3 | 2477.0 |
| | M | 804.6 | 936.7 | 977.0 | 1166.7 | 1344.8 | 1735.6 | 2390.8 | 2482.8 |

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

nie, że w stanie przejściowym nie tworzą się połączenia o charakterze addycyjnym ani związku pośrednie proponowane uprzednio dla sulfotlenków alkiloarylowych przez badaczy niemieckich [3,4,5] i amerykańskich [6,7].

Racemiczny kwas 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowy (2) ogrzewany z bezwodnikiem octowym ulegał przemianie na optycznie bierny 3-(3'-metylofenylo)-4-tiaizochroman-1-on (16). Budowę związku 16 określiliśmy na podstawie przeprowadzonej analizy elementarnej oraz analizy widm IR. (Widma IR podano w części doświadczalnej). Aby przekonać się, czy obecność grupy metylowej w pierścieniu benzenowym reszty benzylowej może mieć istotny wpływ na stosunki chiralooptyczne w procesie przegrupowania, poddaliśmy reakcji z bezwodnikiem octowym lewoskrętny kwas 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowy. Na tej drodze uzyskany został 3-(3'-metylofenylo)-4-tiaizochroman-1-on (17) o skręcalności właściwej $(\alpha)_D^{20} = -15.0^0$ (96% etanol) z wydajnością 50%.

Należy nadmienić, iż produkt przegrupowania Pummera kwasu niepodstawionego skręcał się w płaszczyznę światła spolaryzowanego w widzialnej części widma w przeciwnym kierunku aniżeli układ wyjściowy, czego nie obserwujemy w przypadku kwasu 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego. 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 lewoskrętnego kwasu 8: metyloamid (14) oraz estry: metylowy (11), p-bromofenacelowy (13) i p-nitrobenzylowy (14). Wartości numeryczne skręcalności cząsteczkowych wyznaczone w rejonie $435.8 < \lambda < 623.4$ nm w metanolu (M), 96% etanolu (E), acetonie (A), chloroformie (Ch) i dioksanie (D) lewoskrętnego kwasu (8) oraz jego pochodnych 11, 12, 13, i 14 przedstawiono w tab. 2.

Z porównania wartości liczbowych wynika, że na wielkość 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 $D > A > Ch > E > M$, b) dla metyloamidu: $A > M > E > Ch$, c) dla estru metylowego: $A > D > Ch > M > E$, d) dla estrów p-bromofenacelowego i p-nitrobenzylowych: $D > A > Ch > M > E$.

Analiza danych numerycznych zestawiona w tab. 2 wykazuje, że przebieg krzywych przedstawiających funkcje $1/\alpha(\lambda^2)$ w rejonie $435.8 < \lambda < 623.4$ nm dla lewoskrętnego kwasu 8 i jego pochodnych 11, 12, 13 i 14 jest niemal prostoliniowy, co prowadzi do wniosku, że dyspersja rotacji optycznej badanych 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 i 5) przypisano prawoskrętnemu kwasowi 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowemu (10) bezwzględna konfigurację R(+).

Wzorcami konfiguracyjnymi były prawoskrętne kwasy 2-(4'-bromo-benzylsul-

Tab. 3. Rotacje cząsteczkowe $(M)_{570.1}^{20}$ estrów (1) p-bromofenacylowych, (2) p-nitrobenzylowych i (3) metylowych prawoskrętnych kwasów (A) 2-(4'-bromobenzylsulfinylo), (B) 2-(4'-metylobenzylsulfinylo) i (C) 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowych

| Związek | Metanol | | | Dioksan | | | Chloroform | | |
|---------|---------|--------|--------|---------|--------|--------|------------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| A | 1866.0 | 1622.0 | 1597.0 | 1909.1 | 1698.1 | 1610.8 | 1909.0 | 1574.8 | 1526.0 |
| B | 1456.6 | 1408.5 | 1352.4 | 1607.4 | 1531.3 | 1441.7 | 1569.7 | 1457.6 | 1372.5 |
| C | 1376.4 | 1339.7 | 1280.0 | 1517.8 | 1424.8 | 1291.8 | 1489.6 | 1359.3 | 1286.0 |

Tab. 4. Wpływ rozpuszczalnika na rotacje cząsteczkowe $(M)_{570.1}^{20}$ estrów p-bromofenacylowych, prawoskrętnych kwasów 2-(4'-metylobenzylsulfinylo), 2-(4'-metylobenzylsulfinylo) i 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowych

| Rozpuszczalnik | ZWIĄZEK | | |
|----------------|---|--|--|
| | Ester p-bromofenacylowy kwasu 2-(4'-bromobenzylsulfinylo)benzoesowego | Ester p-bromofenacylowy kwasu 2-(4'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego | Ester p-bromofenacylowy kwasu 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego |
| Dioksan | 1909.0 | 1607.4 | 1517.8 |
| Metanol | 1866.0 | 1456.6 | 1376.4 |
| Etanol | 1598.0 | 1447.1 | 1357.6 |

finylo)benzoesowy [8,9] oraz 2-(4'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowy [1] o bezwzględnej konfiguracji R(+) jak również ich pochodne o charakterze estrowym.

W dalszym stadium badań określiliśmy w metanolu w rejonie $200 < \lambda < 450$ nm dichroizm kołowy (CD) oraz widmo elektronowe (UV) enencjomeru rotującego w lewo 8. Widmo CD wykazuje dwa maxima ujemne przy $\lambda = 224$ i 290 nm, $(\theta)_{224} = -49374.0$, $(\theta)_{290} = -43888.0$ oraz jedno maximum dodatnie przy $\lambda = 243$ nm, $(\theta)_{243} = +20572.5$. Widmo elektronowe w badanym zakresie przejawia trzy pasma absorpcyjne zlokalizowane w rejonach $\lambda = 212, 230$ i 284 nm ($\epsilon_{212} = 27188.9$, $\epsilon_{230} = 18827.2$ i $\epsilon_{284} = 3470.5$).

Na podstawie zebranego w tablicy 2 materiału liczbowego ($435.8 < \lambda <$

Tab. 5. Wpływ rozpuszczalnika na rotacje cząsteczkowe $(M)_{540.1}^{20}$ estrów metylowych prawoskrętnych kwasów 2-(4'-metylobenzylsulfinylo), 2-(4'-metylobenzylsulfinylo) i 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowych

| Rozpuszczalnik | ZWIĄZEK | | |
|----------------|--|---|---|
| | Ester metylowy kwasu 2-(4'-bromobenzylsulfinylo)benzoesowego | Ester metylowy kwasu 2-(4'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego | Ester metylowy kwasu 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego |
| Dioksan | 1611.0 | 1441.7 | 1291.8 |
| Metanol | 1597.0 | 1352.4 | 1280.0 |
| Etanol | 1469.0 | 1326.4 | 1153.4 |

623.4nm) wyznaczyliśmy w pięciu rozpuszczalnikach funkcje $(M)(\lambda)$ dla prawoskrętnego kwasu 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego. Funkcje te mają charakter czterotermych równań, które podajemy poniżej

a) w metanolu:

$$(M)_{\lambda}^{20} = \frac{7.1053 \times 10^9}{\lambda^2 - (224.0)^2} - \frac{7.0841 \times 10^9}{\lambda^2 - (243.0)^2} + \frac{1.2397 \times 10^9}{\lambda^2 - (290.0)^2} - \frac{9.8710 \times 10^8}{\lambda^2}$$

b) w etanolu:

$$(M)_{\lambda}^{20} = \frac{7.5153 \times 10^9}{\lambda^2 - (224.0)^2} - \frac{7.4899 \times 10^9}{\lambda^2 - (243.0)^2} + \frac{1.2835 \times 10^9}{\lambda^2 - (290.0)^2} - \frac{1.0314 \times 10^9}{\lambda^2}$$

c) w acetonie:

$$(M)_{\lambda}^{20} = \frac{2.0457 \times 10^{10}}{\lambda^2 - (224.0)^2} - \frac{2.0114 \times 10^{10}}{\lambda^2 - (243.0)^2} + \frac{2.6985 \times 10^9}{\lambda^2 - (290.0)^2} - \frac{2.8005 \times 10^8}{\lambda^2}$$

d) w dioksanie:

$$(M)_{\lambda}^{20} = \frac{2.2950 \times 10^{10}}{\lambda^2 - (224.0)^2} - \frac{2.2844 \times 10^{10}}{\lambda^2 - (243.0)^2} + \frac{3.1416 \times 10^9}{\lambda^2 - (290.0)^2} - \frac{2.9944 \times 10^9}{\lambda^2}$$

e) w chloroformie:

$$(M)_{\lambda}^{20} = \frac{1.6285 \times 10^{10}}{\lambda^2 - (224.0)^2} - \frac{1.6455 \times 10^{10}}{\lambda^2 - (243.0)^2} + \frac{2.4728 \times 10^9}{\lambda^2 - (290.0)^2} - \frac{2.0368 \times 10^9}{\lambda^2}$$

W tab. 2 podano w nawiasach wartości rotacji molowych obliczone na podstawie powyżej zestawionych równań. Zgodność wartości obliczonych z wyznaczonymi eksperymentalnie jest bardzo dobra. Funkcje $(M)(\lambda)$ opisujące w prostokątnym układzie współrzędnych (λ zmienna niezależna) właściwości optyczne prawoskrętnego kwasu 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego (10) mają po trzy ekstrema: jedno minimum w przedziale $224 < \lambda < 243$ nm oraz dwa maxima w przedziałach $0 < \lambda < 224$ nm i $243 < \lambda < 290$ nm. Asymptotami dla nich jest oś λ oraz proste prostopadłe do niej w punktach $\lambda_0(0$ nm); $\lambda_1(224$ nm), $\lambda_2(243$ nm), $\lambda_3(290$ nm).

Analiza wyników wykonanych pomiarów optycznych prowadzi do wniosku, że prawoskrętny kwas 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowy (10) przejawia w badanym zakresie widmowym - dwa dodatnie oraz jeden ujemny, efekty Cottona położone w rejonach: $\lambda = 224$, i 290 oraz 243nm.

Efekty optyczne, uzyskane przez wprowadzenie w położenie meta w stosunku do sulfinylogo centrum chiralności do pierścienia benzenowego fragmentu benzylogo grupy metylowej 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'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowy (11) i jego pochodne wykazują mianowicie w metanolu, 96% etanolu i dioksanie mniejsze wartości numeryczne rotacji molowych aniżeli układy niepodstawione w pierścieniu benzenowym grupą metylową [10]. Względne procentowe obniżki rotacji cząsteczkowych (% ΔR cząst.) dla a) wolnego kwasu (10), b) jego N-metyloamidu (12) oraz estrów c) metylowego (11) d) p-bromofenacylogo (13) i e) p-nitrobenzylogo (14) wynoszą odpowiednio: a) -1.75%, b)-8.10%, d)-2.81% oraz e)-3.27%.

Wprowadzenie zatem do cząsteczki kwasu 2-(benzylsulfinylo)benzoesowego grupy metylowej w położenie meta w pierścieniu benzenowym fragmentu benzylogo powoduje pomimo wysokiej czynności optycznej układu macierzystego wyraźną obniżkę rotacji molowych. Zgoda odmiennie zachowują się optycznie czynne kwasy 2-(4'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowe i ich pochodne o charakterze estrowym i amidowym [1]. Przejawiają one mianowicie znaczny wzrost rotacji molowych w stosunku do układu macierzystego i jego pochodnych. Należy jeszcze podkreślić iż analogiczne związki z atomem bromu w położeniu meta [11] wykazują również spadek wartości rotacji molowych w stosunku do układu niepodstawionego. Jednoznaczne uzasadnienie odnotowanych obserwacji będzie możliwe po zebraniu znacznie obszerniejszego materiału eksperymentalnego.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Temperatur topnienia nie korygowano. Pomiary polarymetryczne wykonano na spektropolarymtrze Perkin-Elmer 241-MC 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 oraz w roztworach podanych w tekście (UV,CD).

1. Kwas 2-(3'-metylobenzylotio)benzoesowy (1)

Do energicznie mieszanego i ogrzewanego do temperatury 60°C roztworu 3.65g (0.025 mola) kwasu 2-merkpto-benzoesowego [12] (temperatura topnienia 164-165°C, lit. [13]) w 30 cm³ 10% roztworu NaHCO₃ wkroplono 4.63g

(0.025 mola) bromku m-metylobenzylowego [14] rozpuszczonego w 40 cm³ 96% etanolu. Reagującą mieszaninę turbinowano mechanicznie przez 2 h utrzymując temperaturę w zakresie 60-70°C. Na koniec etanol oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (łaźnia wodna, 12 mm Hg). Pozostałość oziębiono do temperatury pokojowej, przesączono i zakwaszono (Kongo) 10%-owym kwasem solnym. Wydzielił się niezwłocznie drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono, przemyto wodą, suszono w temperaturze pokojowej (6g) i krystalizowano z metanolu (80 cm³). Bezbarwne blaszki (4.5 g) o temperaturze topnienia 174-175°C. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie i chloroformie, miernie w metanolu i 96% etanolu, trudno w kwasie octowym, cykloheksanie i benzenie.

Analiza:

Dla wzoru C₁₅H₁₄O₂S (258.3) - Obliczono: 69.7%C, 5.4%H;
otrzymano: 69.6%C, 5.4%H.

IR(cm⁻¹): 740, 1100, 1160 (δ C_{Ar}-H subst.1.2), 720, 790, 1060, 1140 (δ Ar-H subst.1.3), 1040 (δ C_{Ar}-H subst.1.2 i 1.3)), 1470, 1560, 1590 (ν C_{Ar}-C_{Ar}) 690 (ν C-S), 920 (δ OH), 1260, 1270, 1420 (δ OH i ν C-O), 1680 (ν C=O, ν COOH).

2. Racemiczny kwas 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowy (2)

22.58 g (0.01 mola) sproszkowanego kwasu 2-(3'-metylobenzylotio)benzoesowego (1) zawieszono w 30 cm³ lodowatego kwasu octowego. Zawiesinę ogrzano, mieszając, do temperatury 40°C i wkraplano do niej w wolnym tempie 1.2 cm³ (0.01 mola) 30% wody ultenionej. Reagującą zawiesinę mieszano następnie przez 2 h utrzymując w reaktorze temperaturę 40°C. Uzyskany roztwór oziębiono do temperatury pokojowej i wlano do 100 cm³ wody. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono, suszono w temperaturze pokojowej (2 g) i krystalizowano z mieszaniny benzenu (80 cm³) i metanolu (4 cm³). Bezb. słupki (1.5 g) o temperaturze topnienia 178-180°C z rozkł. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu, 96% etanolu i kwasie octowym, trudno w cykloheksanie i benzenie.

Analiza:

Dla wzoru C₁₅H₁₄O₃S (274.3) - Obliczono: 65.7%C, 5.2%H;
otrzymano: 65.9%C, 5.0%H.

IR(cm⁻¹): 760, 1120 (δ C_{Ar}-H subst.1.2), 800, 880, 1140 (δ C_{Ar}-H subst.1.3), 1080 (δ C_{Ar}-H subst.1.2 i 1.3)), 1470, 1590, 1610 (ν C_{Ar}-C_{Ar}), 690 (ν C-S), 1000 (ν SO), 960 (δ OH), 1260, 1300, 1420 (δ OH i ν C-O), 1685 (ν C=O, COOH).

3. Ester metylowy racemicznego kwasu 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego (3)

Do zawiesiny 2.7 g racemicznego kwasu 2 w 20 cm³ eteru dietylowego wkroplono, mieszając, eterowy roztwór (100 cm³) diazometanu przygotowany z 5

gramów N,N-nitrosometylomocznika [15]. Mieszaninę ogrzewano przez 2 h na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną (rurka z CaCl_2). Rozpuszczalnik oddestylowano. Pozostałość stanowił gęsty olej, który niebawem zakrzystalizował. Surowy ester (2.5 g, o temperaturze topnienia 90°C) krystalizowano z heptanu (60cm^3). Bezbarwny słupek (2 g) o temperaturze topnienia $93-94^\circ\text{C}$. Ester łatwo rozpuszcza się w benzenie, metanolu, 96% etanolu i acetonie, miernie w heksanie i heptanie.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ (288.3) - Obliczono: 66.6% C, 5.6% H;
otrzymano: 66.9% C, 5.4% H.

4. N-Metyloamid racemicznego kwasu 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego (4)

1.45 g estru **3** zawieszono w 20 cm^3 40% roztworu wodnego metyloaminy i wstrząsano przez 24 h w temperaturze pokojowej. Produkt przemiany odsączono, przemyto wodą, suszono w temperaturze pokojowej (0.9g, temperatura topnienia $179-180^\circ\text{C}$) i krystalizowano z benzenu (50 cm^3). Bezbarwny igły (0.1 g) o temperaturze topnienia $183-184^\circ\text{C}$. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu, 96% etanolu i acetonie, miernie w benzenie, trudno w cykloheksanie.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$ (287.4) - Obliczono: 66.9% C, 6.0% H, 4.9% N;
otrzymano: 67.1% C, 5.8% H, 4.9% N.

5. Ester p-bromofenacylowy racemicznego kwasu 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego (5)

1.37 g (0.005 mola) racemicznemu kwasu **2** i 1.38 g (0.005 mola) bromku p-bromofenacylowego przerobiono na ester. Reakcję prowadzono przez 1 h w 60 cm^3 wrzącego metanolu. Roztwór przesączono i pozostawiono w temperaturze pokojowej. Niebawem wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (2g, temperatura topnienia $117-118^\circ\text{C}$) i krystalizowano z 96% etanolu (25 cm^3). Bezbarwny igły (1.5g) o temperaturze topnienia $118-120^\circ\text{C}$. Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie i chloroformie, miernie w acetonie i 96% etanolu, trudno w cykloheksanie.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{BrO}_4\text{S}$ (471.4) - Obliczono: 58.6% C, 4.1% H;
otrzymano: 58.3% C, 4.2% H.

6. *Ester p-nitrobenzylowy racemicznego kwasu 2-(S'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego (6)*

1.37 g (0.005) mola racemicznego kwasu **2** i 1.1 g (0.005 mola) bromku p-nitrobenzylowego przerobiono na ester. Proces ekstrakcji prowadzono przez 1 h w 70 cm³ wrzącego 86% metanolu. Z przesączonego na gorąco i pozostawionego w temperaturze pokojowej roztworu poreakcyjnego niebawem wydzielił się drobno-kryształiczny ester. Związek odsączono (1.6g, temperatura topnienia 148-150°C) i krystalizowano z metanolu (50 cm³). Bezb. płytki (1 g) o temperaturze topnienia 152-153°C. Ester łatwo rozpuszcza się w chloroformie i acetonie, miernie w metanolu i 96% etanolu, trudno w cykloheksanie.

Analiza:

Dla wzoru C₂₂H₁₉NO₅S (409.4) - Obliczono: 64.5%C, 4.7%H, 3.4%N;
otrzymano: 64.7%C, 4.9%H, 3.3%N.

7. *Sól brucyny lewoskrętnego kwasu 2-(S'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego (7)*

11 g (0.4 mola) racemicznego kwasu **2** zmieszano z 15.8 g (0.4 mola) brucyny i rozpuszczono w 150 cm³ wrzącego acetonu. Gorący roztwór przesączono i pozostawiono w temperaturze pokojowej do krystalizacji. Po 24 h odsączono pierwszą frakcję soli. Bezb. igły (12.6 g) o temperaturze topnienia 155°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = -147.0^\circ$ (c=0.5, d=2, $\alpha = -1.47^\circ$) w 96% etanolu. Po trzykrotnie powtórzonej krystalizacji z acetonu frakcji pierwszej (I: 26.8 g, 150 cm³, 12.6 g, -147.0°, 155°C; II: 12.6, 450, 10.6, -160.0, 155-156; III: 10.6, 460, 8.9, -164.0, 155-156; IV: 8.9, 400, 7.0, -164.0, 155-156) otrzymano sól o nie zmieniających się już podczas prób dalszego oczyszczania właściwościach fizycznych. Bezb. igły (7.0 g) o temperaturze topnienia 155-156°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = -164.0^\circ$ (c=0.5, d=2, $\alpha = -1.64^\circ$) w 96% etanolu. Sól łatwo rozpuszcza się w chloroformie, metanolu i 96% etanolu, miernie w acetonie i octanie etylu, trudno w cykloheksanie i benzenie.

Analiza:

Dla wzoru C₃₈H₄₂N₂O₇S (668.7) - Obliczono: 4.2%N;
otrzymano: 4.5%N.

8. *Lewoskrętny kwas 2-(S'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego (8)*

7 g sproszkowanej soli **7** zawieszono w 50 cm³ wody i zakwaszono (Kongo) 20 cm³ 3% kwasu solnego. Zawiesinę mieszano przez 2 h w temperaturze pokojowej. Wydzielony lewoskrętny kwas odsączono i rozpuszczono w 100 cm³ 3% roztworu NaOH. Roztwór ekstrahowano (3x30 cm³) chloroformem. Alkaliczną ciecz, po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem (łaźnia wodna o temperaturze

45°C, 12 mm Hg) rozpuszczonego w niej chloroformu, zakwaszono (Kongo) 3% kwasem solnym. Wydzielili się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono, przemyto wodą, suszono w temperaturze pokojowej (2.5 g, temperatura topnienia 182°C z rozkładem i $(\alpha_D^{20})=-440.0^\circ$) i krystalizowano z mieszaniny benzenu (200 cm³) i metanolu (5 cm³). Bezbarwne słupki (1.5 g) o temperaturze topnienia 182°C z rozkładem i $(\alpha_D^{20})=-440.0^\circ$ (c=0.5, d=2, $\alpha=-4.40^\circ$) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu i 96% etanolu, miernie w chloroformie, trudno w benzenie.

Analiza:

Dla wzoru C₁₅H₁₄O₃S (274.3) - Obliczono: 65.7%C, 5.2%H;
otrzymano: 65.9%C, 5.1%H.

IR(cm⁻¹): 750, 1170 (δ C_{Ar}-H subst.1.2), 730, 800, 890, 1110, 1140 (δ C_{Ar}-H subst.1.3), 1050 (δ C_{Ar}-H subst.1.2 i 1.3)), 1470, 1590, 1600 (ν C_{Ar}=_{Ar}), 690 (ν C-S), 1010 (ν SO), 920 (δ OH), 1260, 1300, 1390 (δ OH i ν C-O), 1690 (ν C=O, COOH).

9. Sól strychniny prawoskrętnego kwasu 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego (9)

Ługi benzenowo-metanolowe uzyskane po odsączeniu pierwszej frakcji soli brucyny lewoskrętnego kwasu 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego (p.7) zagęszczono pod zmniejszonym ciśnieniem (łaźnia wodna, 12 mm Hg) do suchości. Pozostałość stanowił gęsty olej, który niebawem zakryształizował (13 g, temperatura topnienia 80-88°C z rozkładem, $(\alpha)_D^{20}=-112.0^\circ$ w 96% etanolu). Uzyskaną sól brucyny przerobiono (jak w p.7.) na wolny kwas (5.5 g, temperatura topnienia 179-181°C z rozkładem $(\alpha)_D^{20}=+310.0^\circ$ w 96% etanolu. 4.5 g (0.15 mola) otrzymanego kwasu zmieszano z 5.1 g (0.15 mola) strychniny i rozpuszczono w 40 cm³ 48% etanolu. Gorący roztwór przesączono i pozostawiono w temperaturze pokojowej do krystalizacji. Po 24 h odsączono pierwszą frakcję soli. Bezbarwne igły (7 g) o temperaturze topnienia 200°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20}=+170^\circ$ (c=0.5 d=2, $\alpha=+1.70^\circ$) w 96% etanolu. Po jednokrotnie powtórzonej krystalizacji z 48% etanolu frakcji pierwszej (I: 9.6 g, 40 cm³, 7g, +170.0°, 200°C; II: 7, 50, 6, +170.0, 200; III: 6, 45, 4.5, +170, 200) otrzymano sól o nie zmieniających się już podczas prób dalszego oczyszczania właściwościach fizycznych. Bezbarwne igły (4.5 g) o temperaturze topnienia 200°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20}=+170^\circ$ (c=0.5 d=2, $\alpha=+1.70^\circ$) w 96% metanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie, acetonie, metanolu i 96% etanolu, miernie w benzenie, trudno w eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru C₃₆H₃₅N₂O₅S (608.7) - Obliczono: 4.6%N;
otrzymano: 4.7%N.

10. *Prawoskrętny kwas 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowy (10)*

4.5g soli strychniny **9** zawieszono w 30 cm³ wody i przerobiono na wolny kwas jak w p.8. Uzyskany związek (1.7 g, temperatura topnienia 182°C z rozkładem, $(\alpha)_D^{20} = +440.0^\circ$, 96% etanol) suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z mieszniny benzenu (120 cm³) i metanolu (3 cm³). Bezb. słupki (1.1) g, temperatura topnienia 182°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = +440.0^\circ$ ($c=0.5$, $d=2$, $\alpha = +4.40^\circ$) w 96% etanolu. Prawoskrętny enancjomer łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu i 96% etanolu, miernie w chloroformie, trudno w benzenie.

Analiza:

Dla wzoru C₁₅H₁₄O₃S (274.3) - Obliczono: 65.7%C, 5.1%H;
otrzymano: 65.9%C, 4.9%H.

11. *Ester metylowy lewoskrętnego kwasu 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego (11)*

2.7 g lewoskrętnego kwasu **8** przerobiono na ester metylowy jak w p. 3. Produkt przemiany (2.5 g, temperatura topnienia 97-98°C, $(\alpha)_D^{20} = -375.0^\circ$, 96% etanol) krystalizowano z heptanu (70 cm³). Bezb. płytki (2g) o temperaturze topnienia 98-99°C, $(\alpha)_D^{20} = -380.0^\circ$, ($c=0.5$, $d=2$, $\alpha = -3.80^\circ$) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie, acetonie, metanolu i 96% etanolu, miernie w heptanie, trudno w eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru C₁₆H₁₆O₃S (288.3) - Obliczono: 66.6%C, 5.6%H;
otrzymano: 66.9%C, 5.8%H.

12. *N-Metyloamid lewoskrętnego kwasu 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego (12)*

1.45 g lewoskrętnego estru metylowego **11** przerobiono na metyloamid jak w p.4. Produkt przemiany (1 g temperatura topnienia 167-168°C, $(\alpha)_D^{20} = -315.0^\circ$, 96% etanol) krystalizowano z mieszaniny benzenu (50 cm³) i cykloheksanu (50 cm³). Bezb. igły (0.6g) o temperaturze topnienia 168-169°C, $(\alpha)_D^{20} = -317.0^\circ$, ($c=0.5$, $d=2$, $\alpha = -3.17^\circ$) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie, benzenie, metanolu i 96% etanolu, trudno w heptanie i cykloheksanie.

Analiza:

Dla wzoru C₁₆H₁₇NO₂S (287.4) - Obliczono: 66.9%C, 6.0%H, 4.9%N;
otrzymano: 67.1%C, 6.2%H, 4.8%N.

13. *Ester p-bromofenacylowy lewoskrętnego kwasu
2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego (13)*

1.37 g (0.005 mola) lewoskrętnego kwasu **8** i 1.38 g (0.005 mola) bromku p-bromofenacylowego przerobiono na ester. Reakcję prowadzono przez 1 h w 60 cm³ wrzącego 83% metanolu. Wydzielony z roztworu poreakcyjnego produkt przemiany odsączono, suszono w temperaturze pokojowej (1.8 g, temperatura topnienia 127-130°C, $(\alpha)_D^{20} = -270.0^\circ$, 96% etanol) i krystalizowano z metanolu (80 cm³). Bezp. płytki (1.1g) o temperaturze topnienia 128-130°C, i $(\alpha)_D^{20} = -274.0^\circ$, ($c=0.25$, $d=2$, $\alpha=-1.37^\circ$) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, miernie w metanolu i 96% etanolu, trudno w benzynie.

Analiza:

Dla wzoru C₂₃H₁₉BrO₄S (471.4) - Obliczono: 58.6%C, 4.1%H;
otrzymano: 58.8%C, 4.3%H.

14. *Ester p-nitrobenzynowy lewoskrętnego kwasu
2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego (14)*

1.37 g (0.005 mola) lewoskrętnego kwasu **8** i 1.1 g (0.005 mola) bromku p-nitrobenzynowego przerobiono na ester. Reakcję prowadzono przez 1 h w 50 cm³ wrzącego 80% metanolu. Wydzielony z roztworu poreakcyjnego produkt przemiany odsączono, suszono w temperaturze pokojowej (1.5 g, temperatura topnienia 122-124°C, $(\alpha)_D^{20} = -304.0^\circ$, 96% etanol) i krystalizowano z 50% metanolu (30 cm³). Bezp. igły (1.0g) o temperaturze topnienia 123-124°C, i $(\alpha)_D^{20} = -304.0^\circ$, ($c=0.25$, $d=2$, $\alpha=-1.52^\circ$) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu i 96% etanolu, trudno w cykloheksanie i benzynie.

Analiza:

Dla wzoru C₂₂H₁₉NO₅S (409.4) - Obliczono: 64.5%C, 4.9%H, 3.4%N;
otrzymano: 64.7%C, 4.9%H, 3.4%N.

15. *Kwas 2-(3'-metylobenzylsulfonylo)benzoesowy (15)*

1.28 g kwasu 2-(3'-metylobenzylotio)benzoesowego (**1**) zawieszono w 30 cm³ lodowego kwasu octowego, dodano 10 cm³ 30% H₂O₂ i ogrzewano przez 1 h na łaźni wodnej. Roztwór poreakcyjny wiano do 100 cm³ wody. Wydzielili się drobno-kryształiczny osad. Związek odsączono, suszono w temperaturze pokojowej (0.9 g, temperatura topnienia 181-182°C), i krystalizowano z mieszaniny benzenu (40 cm³) i metanolu (1 cm³). Bezp. igły (0.5g) o temperaturze topnienia 182-183°C. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu i 96% etanolu, miernie w benzynie, trudno w cykloheksanie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{15}H_{14}O_4S$ (296.3) - Obliczono: 62.1%C, 4.9%H;
otrzymano: 62.4%C, 4.7%H.

IR(cm^{-1}): 740, 1110 ($\delta C_{Ar}-H$ subst.1.2), 700, 800, 890 ($\delta C_{Ar}-H$ subst.1.3), 1050 ($\delta C_{Ar}-H$ subst.1.2 i 1.3)), 1470, 1590, 1600 ($\nu C_{Ar}=C_{Ar}$), 680 ($\nu C-S$), 1140 ($\nu_s SO_2$), 1310 ($\nu_{as} SO_2$), 960, (δOH), 1220, 1290 (δOH i $\nu C-O$), 1730 ($\nu C=O$, COOH).

16. *Racemiczny 3-(3'-metylofenylo)-4-tiaizochroman-1-on (16)*

1.37 g racemicznego kwasu **2** wrzucono do 25 cm^3 bezwodnika kwasu octowego i ogrzewano na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną (rurka z $CaCl_2$) przez 2 h. Roztwór poreakcyjny oziębiono do temperatury pokojowej i wprowadzono do 100 cm^3 wody. Niebawem wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono i rozpuszczono w benzenie (60 cm^3). Roztwór benzenowy przemyto najpierw 10% roztworem $NaHCO_3$ (2x25 cm^3), a następnie wodą (2x25 cm^3) i suszono bezwodnym $MgSO_4$. Rozpuszczalnik oddestylowano. Stałą pozostałość (1 g., temperatura topnienia 91-93°C) krystalizowano z 96% etanolu (20 cm^3). Bezp. igły (0.7 g) o temperaturze topnienia 93-94°C. Związek łatwo rozpuszcza się w eterze dietylowym, chloroformie i benzenie, miernie w metanolu i 96% etanolu, trudno w cykloheksanie i eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{15}H_{12}O_2S$ (256.3) - Obliczono: 70.3%C, 4.7%H;
otrzymano: 70.5%C, 4.5%H.

IR(cm^{-1}): 740, 1000, 1110 ($\delta C_{Ar}-H$ subst.1.2), 760, 860, 1050, 1150 ($\delta C_{Ar}-H$ subst.1.3), 1030 ($\delta C_{Ar}-H$ subst.1.2 i 1.3)), 1460, 1590, ($\nu C_{Ar}=C_{Ar}$), 680 ($\nu C-S$), 1230, 1290 ($\nu C-O$, δ lakton), 1720 ($\nu C=O$, δ lakton).

17. *Lewoskrętny 3-(3'-metylofenylo)-4-tiaizochroman-1-on (17)*

1.37 g sproszkowanego lewoskrętnego kwasu **8** wprowadzono do mieszaniny 30 cm^3 benzenu i 8 cm^3 bezwodnika kwasu octowego. Zawiesinę ogrzewano przez 2h na wrzącej łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną (rurka z $CaCl_2$). Roztwór poreakcyjny oziębiono, zadano 40 cm^3 benzenu i wiano do 50 cm^3 wody. Warstwę benzenową oddzielono, przemyto najpierw 10% roztworem Na_2CO_3 (4x25 cm^3) a następnie wodą (2x30 cm^3) i suszono bezwodnym $MgSO_4$. Rozpuszczalnik oddestylowano. Suchą pozostałość (0.9 g., temperatura topnienia 93-95°C ($\alpha_D^{20} = -19.0^\circ$, w 96% etanolu.) krystalizowano z 96% etanolu (30 cm^3). Bezp. igły (0.5 g) o temperaturze topnienia 94-95°C i ($\alpha_D^{20} = -15.0^\circ$, ($c=0.5$, $d=2$, $\alpha = -0.15^\circ$) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie i acetonie, miernie w meta-

nolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{15}H_{12}O_2S$ (256.3) - Obliczono: 70.3%C, 4.7%H;
otrzymano: 70.5%C, 4.6%H.

IR(cm^{-1}): 740, 1000, 1110 ($\delta C_{Ar}-H$ subst.1.2), 760, 870, 1050, 1150 ($\delta C_{Ar}-H$ subst.1.3), 1030 ($\delta C_{Ar}-H$ subst.1.2 i 1.3)), 1460, 1570, 1590, ($\nu C_{Ar}=C_{Ar}$), 680 ($\nu C-S$), 1230, 1290 ($\nu C-O$, δ lakton), 1720 ($\nu C=O$, δ lakton)

L I T E R A T U R A

- [1] Jabłońska T., Kurys K., Janczewski M., *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sec. AA*. w druku.
- [2] Glastone S., Laidler I., Eyring A., *The Theory of Rate Processes*, New York 1941.
- [3] Fries K., Vogt W., *Ann.*, **381**, 337(1911).
- [4] Fromm E., *Ann.* **396**, 75 (1913).
- [5] Issleib K., Tischach M., *Z. anorg. Chem.*, **305**, 198 (1960).
- [6] Mislow K., Simmons T., Melillo T., Ternay J. jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1452 (1964).
- [7] Rayner D., Gordon A., Mislow K., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4854 (1968).
- [8] Janczewski M., Jurczak J., Majewski W., *Polish J. Chem.*, **57**, 1205 (1983).
- [9] Kozioł A., Majewski W., Janczewski M., *Acta Cryst.*, **C** **41**, 144 (1985).
- [10] Janczewski M., Majewski W., Radkiewicz S., Grzegórski S., *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sec. AA*, **37**, 1 (1983).
- [11] Janczewski M., Majewski W., Jurczak J., *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sec. AA*, **38**, 67 (1983).
- [12] Fierz-David H., Blangey L., *Grundlegende Operationen der Farbenchemie*, Wien, 323 (1952).
- [13] Allen C., Mac Kay D., *Org. Syntheses, Coll. vol.*, **2**, 580 (1968).
- [14] Shirley D., *Preparation of Organic Intermediates*, J. Wiley, New York, 108 (1951).
- [15] Vogel A., *A Text-book of Practical Organic Chemistry*, London, 844, (1946).

S U M M A R Y

The synthesis and principal properties of 2-(3'-methylbenzylsulphonyl and sulphonyl)benzoic acids are described. Racemic sulphoxide was resolved by fractional crystallization of its brucine and strychnine diastereometric salts. The absolute configurations of the enantiomers were elucidated. Optical rotatory dispersion of the laevorotatory enantiomer its esters and methylamide in the region $435.8 \leq \lambda \leq 623.4$ 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'-methylbenzylsulphonyl)-benzoic acid were determined by the classical kinetic methods. A stereo-selective rearrangement of laevorotatory 2-(3'-methylbenzylsulphonyl)benzoic acid to laevorotatory 3-(3'-methylphenyl)iso-4-thiachroman-1-one is described.

Złożone w Redakcji 4 X 1989

