

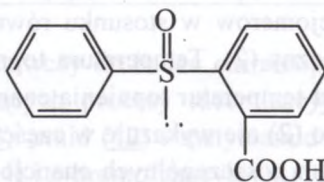
Były Zakład Stereo- i Spektrochemii
Wydziału Chemii

ZBIGNIEW KONARZEWSKI, WŁADYSŁAW MAJEWSKI,
MAGDALENA SMALERA, KRYSZYNA RACZKIEWICZ,
WIESŁAWA HOŁODY, MARIAN JANCZEWSKI

*Wpływ budowy cząsteczkowej na właściwości optyczne
układów sulfotlenkowych. Kwasy 2-fenylosulfinylo-
benzoesowe i ich niektóre pochodne*

Effect of Molecular Structure on Optical Properties of Sulfoxide Systems.
2-Phenylsulfinylbenzoic Acid and Some of Their Derivatives

Problem wpływu budowy cząsteczkowej na właściwości chiralooptyczne układów sulfotlenkowych studiowany był dotychczas w naszej pracowni na przykładzie kwasów arylosulfoksyalkanokarboksylowych i ich pochodnych z różnego rodzaju podstawnikami w rdzeniach aromatycznych [1–8]. Interesujące wyniki badań zachęciły nas do rozszerzenia studiów na układy dwuarylosulfinylowe z grupami karboksylowymi w jednym z dwóch rdzeni arenowych. Przystudiowanie właściwości chiralooptycznych w tej grupie mało jeszcze poznanych połączeń może się okazać szczególnie interesujące.



Ryc. 1. Niepodstawiony kwas 2-fenylosulfinylobenzoesowy

W niniejszym artykule przedstawiamy rezultaty badań związanych zarówno z opracowaniem syntezy enancjomerycznych kwasów 2-fenylosulfinylobenzo-
esowych oraz ich pochodnych o charakterze estrowym i amidowym, jak również z określeniem ich podstawowych właściwości chiralooptycznych.

Produktem wyjściowym w podjętych przez nas badaniach był opisany już w literaturze [9,10] racemiczny kwas 2-fenylosulfinylobenzoowy (2), który w naszej pracowni uzyskiwaliśmy w toku łagodnego utleniania kwasu 2-fenylomerkaptobenzoesowego (1) perhydrolem w środowisku kwasu octowego lodowatego. Merkaptokwas (1) zsyntezowaliśmy metodą Graebego i Schultessa [11] polegającą na działaniu na tiofenol w środowisku alkalicznym kwasem 2-bromobenzoesowym. Surowy produkt przemiany oczyszczany był poprzez destylację jego estru etylowego. Widmo IR potwierdzające budowę sulfinylokwasu podane zostało w części doświadczalnej.

Uzyskany przez nas racemiczny kwas (2) scharakteryzowany został za pomocą amidu (4) oraz estrów: metylowego (3), *p*-nitrobenzylowego (5) i *p*-bromofenacylowego (6).

Racemiczny kwas (2) rozszczepiliśmy na enancjomery optyczne metodą tworzenia i krystalizacji związków diastereomerycznych z optycznie czynnymi zasadami. Najlepsze rezultaty uzyskaliśmy posługując się strychniną i brucyną. Obojętna sól strychniny podczas krystalizacji z rozcieńczonego acetonu wydzielala we frakcjach czołowych enancjomer prawoskrętny. Wydzielony z ługów pokryształizacyjnych po pierwszej frakcji soli strychniny wolny kwas 2-fenylosulfinylobenzoowy okazał się silnie lewoskrętny ($[\alpha]_D^{20} = -143,0^\circ$). Związywaliśmy go z brucyną i krystalizowaliśmy uzyskaną sól z rozcieńczonego acetonu. Druga frakcja soli brucyny była już optycznie jednorodna.

Uwolnione od zasad alkaloidowych enancjomeryczne kwasy 2-fenylosulfinylobenzoowe (8 i 10) wykazywały wysoką czynność optyczną ($[\alpha]_D^{20} = \pm 185,0^\circ$ (96% etanol)). Należy nadmienić, iż uzyskane przez nas wyniki są zgodne z uzyskanymi [12,16] przez badaczy japońskich*.

Po zmieszaniu enancjomerów w stosunku równomolowym i krystalizacji uzyskaliśmy kwas racemiczny (2). Temperatura topnienia racematu jest znacznie niższa ($\Delta T = 19^\circ\text{C}$) od temperatur 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

* Badania w zakresie syntezy optycznie czynnych kwasów 2-(fenylosulfinylo)benzoowych zakończone zostały w naszej pracowni w roku 1974.

przedstawione właściwości fizyczne — jakie wykazują poszczególne indywidua — pozwalają przypuszczać, iż kwas nieczynny przedstawia układ mieszaniny racemicznej.

Optycznie czynne kwasy 2-fenylosulfinylobenzoowe (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-fenylosulfinylobenzoowych badane były przez nas przy zastosowaniu jako rozpuszczalnika mieszaniny dioksan : rozcieńczony (2,5:1) HCl (v/v 2:1).

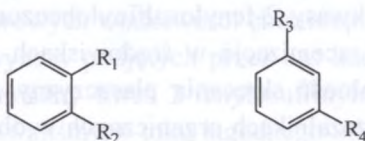
W tych warunkach racemizacja optycznie czynnych kwasów (8 i 10) zachodziła zgodnie z równaniem kinetycznym dla reakcji pierwszego rzędu $\left(K = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0}{\alpha} \right)$. Stałe racemizacji (K), entropie aktywacji (ΔS^\ddagger) oraz entalpie aktywacji (ΔH^\ddagger), określone w pięciu temperaturach przy uśrednieniu pomiarów kinetycznych metodą najmniejszych kwadratów, zestawiono w tabeli 1. Parametry aktywacji dla procesów racemizacyjnych obliczone zostały na podstawie równania Eyringa [13].

Tabela 1. Charakterystyka termodynamiczna procesu racemizacji optycznie czynnych kwasów 2-fenylosulfinylobenzoowych

Temperatura racemizacji, w [°C]	Stała racemizacji $K \cdot 10^5$, w [s ⁻¹],	Entropia aktywacji ΔS^\ddagger , [eu]	Entalpia aktywacji ΔH^\ddagger , w [kcal/mol]
17	7,9622	13,9957	26,5337
19	10,8275	13,9821	26,5297
21	14,8570	13,9685	26,5258
23	21,7234	13,9551	26,5218
25	28,1239	13,9417	26,5178

Jako materiał porównawczy do badań chiralooptycznych przygotowaliśmy w warunkach wykluczających procesy racemizacyjne następujące pochodne prawoskrętnego kwasu (8): amid (12) i metyloamid (13) oraz estry: metylowy (11), *p*-nitrobenzylowy (14) i *p*-bromofenacylowy (15). Wartości liczbowe skręcalności cząsteczkowych, wyznaczone w rejonie 435,8 nm < λ < 623,4 nm w metanolu (M), 96% etanolu (E), acetonie (A), chloroformie (Ch) i dioksanie

(D) prawoskrętnego kwasu (8) oraz jego pochodnych (11, 12, 13, 14 i 15) przedstawiono w tabeli 2.



- | | |
|---|---|
| 1. R ₁ = S-C ₆ H ₅ R ₂ = COOH
(±) | 17. R ₁ = S-C ₁₀ H ₇ R ₂ = CO-OCH ₃ |
| 2. R ₁ = SO-C ₆ H ₅ R ₂ = COOH
(±) | 18. R ₁ = SO-C ₁₀ H ₇ R ₂ = CO-NH ₂
(±) |
| 3. R ₁ = SO-C ₆ H ₅ R ₂ = CO-OCH ₃
(±) | 19. R ₁ = SO-C ₁₀ H ₇ R ₂ = COOH
(±) |
| 4. R ₁ = SO-C ₆ H ₅ R ₂ = CO-NH ₂
(±) | 20. R ₁ = SO-C ₁₀ H ₇ R ₂ = CO-NH ₂ |
| 5. R ₁ = SO-C ₆ H ₅ R ₂ = CO-OCH ₂ -C ₆ H ₄ -NO ₂ (p)
(±) | 21. R ₁ = SO ₂ -C ₁₀ H ₇ R ₂ = COOH |
| 6. R ₁ = SO-C ₆ H ₅ R ₂ = CO-OCH ₂ -CO-C ₆ H ₄ -Br(p)
(+) | 22. R ₁ = SO ₂ -C ₁₀ H ₇ R ₂ = CO-OCH ₂ |
| 7. R ₁ = SO-C ₆ H ₅ R ₂ = COOH-strych.
(+) | 23. R ₃ = S-C ₁₀ H ₇ R ₄ = COOH |
| 8. R ₁ = SO-C ₆ H ₅ R ₂ = COOH
(-) | 24. R ₃ = S-C ₁₀ H ₇ R ₄ = CO-OCH ₃ |
| 9. R ₁ = SO-C ₆ H ₅ R ₂ = COOH-bruc.
(-) | 25. R ₃ = S-C ₁₀ H ₇ R ₄ = CO-NH ₂ |
| 10. R ₁ = SO-C ₆ H ₅ R ₂ = COOH
(+) | 26. R ₃ = S-C ₁₀ H ₇ R ₄ = CO-NH-CH ₃
(±) |
| 11. R ₁ = SO-C ₆ H ₅ R ₂ = CO-OCH ₃
(+) | 27. R ₃ = SO-C ₁₀ H ₇ R ₄ = COOH |
| 12. R ₁ = SO-C ₆ H ₅ R ₂ = CO-NH ₂
(+) | 28. R ₃ = SO ₂ -C ₁₀ H ₇ R ₄ = COOH |
| 13. R ₁ = SO-C ₆ H ₅ R ₂ = CO-NH-CH ₃
(+) | 29. R ₃ = SO ₂ -C ₁₀ H ₇ R ₄ = CO-OCH ₃ |
| 14. R ₁ = SO-C ₆ H ₅ R ₂ = CO-OCH ₂ -C ₆ H ₄ -NO ₂ (p)
(+) | 30. R ₃ = SO ₂ -C ₁₀ H ₇ R ₄ = CO-NH ₂ |
| 15. R ₁ = SO-C ₆ H ₅ R ₂ = CO-OCH ₂ -CO-C ₆ H ₄ -Br(p) | 31. R ₃ = SO ₂ -C ₁₀ H ₇ R ₄ = CO-NH-NH ₂ |
| 16. R ₁ = S-C ₁₀ H ₇ R ₂ = COOH | |

Ryc. 2. Schemat otrzymanych połączeń 1–31

Tabela 2. Dyspersja rotacyjna lewoskrętnego kwasu 2-(fenylosulfinylo)-benzoesowego i jego niektórych pochodnych

Związek	Rozpuszczalnik	Rotacje cząsteczkowe $[M]_{\lambda}^{20}$									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Prawoskrętny kwas 2-(fenylosulfinylo)-benzoesowy	A	428,71	576,29	615,70	743,76	861,98	1143,73	1605,74	1674,70		
	Ch	325,09	497,48	531,96	625,55	728,99	975,26	1389,01	1453,05		
	D	458,08	527,04	551,66	664,95	783,17	1029,45	1467,82	1517,08		
	E	290,61	428,58	453,15	541,81	625,55	842,27	1201,84	1256,02		
	M	325,09	394,05	418,67	507,33	605,85	817,65	1152,59	1221,54		
Ester metylowy prawoskrętnego kwasu 2-(fenylosulfinylo)-benzoesowego	A	452,93	557,05	583,08	713,24	848,59	1124,52	1582,66	1645,13		
	Ch	406,08	421,69	504,99	588,29	702,83	947,51	1343,18	1400,45		
	D	463,34	525,82	567,47	682,00	801,74	1056,84	1478,54	1546,22		
	E	364,43	442,52	473,73	572,67	676,79	905,86	1280,70	1337,94		
	M	416,49	494,58	510,20	619,53	718,44	952,72	1343,18	1400,45		
Ester <i>p</i> -bromofenacylowy prawoskrętnego kwasu 2-(fenylosulfinylo)-benzoesowego	A	797,96	993,01	1037,34	1232,40	1436,32	1861,90	2562,33	2633,26		
	Ch	842,29	957,55	1001,88	1188,07	1356,53	1790,97	2402,74	2500,27		
	D	762,49	957,55	1001,88	1179,20	1356,53	1782,10	2429,34	2517,99		
	E	851,15	1001,88	1063,94	1267,87	1462,92	1915,10	2615,53	2713,05		
	M	647,23	780,22	833,42	1028,48	1196,94	1569,32	2207,68	2269,74		

Tab. 2. - cd.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ester <i>p</i> -nitrobenzylowy prawoskrętnego kwasu 2-(fenylosulfinylo)-benzo- esowego	A	587,36	694,15	732,29	877,22	1029,78	1380,67	1937,51	2021,42
	Ch	503,45	610,24	625,50	762,80	884,85	1189,97	1655,28	1708,67
	D	556,84	686,52	724,66	861,97	999,27	1334,90	1868,86	1945,14
	E	495,82	579,73	610,24	739,92	877,22	1182,34	1655,28	1716,30
	M	511,08	617,87	648,38	762,80	884,85	1212,85	1693,42	1762,07
Amid prawoskrętnego kwasu 2-(fenylosulfinylo)-benzo- esowego	A	392,47	456,25	475,87	569,09	662,30	858,53	1182,32	1236,29
	Ch	240,39	274,73	299,26	348,32	407,19	529,84	760,42	809,47
	D	323,79	367,94	397,38	470,97	549,46	721,17	1005,71	1044,96
	E	328,69	387,57	407,19	485,68	578,90	775,13	1079,30	1128,36
	M	367,94	431,72	451,34	539,65	627,96	814,38	1128,36	1177,42
N-metyloamid prawoskrę- tnego kwasu 2-(fenylosulfi- nylo)-benzoesowego	A	466,78	529,09	544,58	674,24	777,97	980,24	1275,87	1312,17
	Ch	248,95	274,88	306,00	352,68	414,92	544,58	736,48	746,85
	D	388,98	456,41	482,34	570,51	663,86	871,32	1141,02	1192,88
	E	456,41	513,76	539,39	648,31	762,41	1000,98	1374,41	1426,27
	M	482,33	544,78	565,32	700,17	809,09	1047,66	1415,90	1462,58

A - aceton; Ch - chloroform; D - dioksan; E - etanol; M - metanol

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: a) dla wolnego kwasu: $A > D > Ch > E > M$, b) dla amidu: $A > M > E > D > Ch$, c) dla metyloamidu: $M > A \geq E > D > Ch$, d) dla estru metylowego i *p*-nitrobenzylowego: $A > D > M > Ch > E$, e) dla estru *p*-bromofenacylowego: $E > A > Ch \geq D > M$.

Analiza danych liczbowych zestawionych w tabeli 2 wykazuje, że przebieg krzywych przedstawiających funkcje $\frac{1}{\alpha} \lambda^2$ w rejonie $435,8 < \lambda < 623,4$ nm dla wolnego kwasu (8) i jego pochodnych (11, 12, i 15) jest niemal prostoliniowy, co prowadzi do wniosku, że dyspersja rotacji optycznej badanych związków ma w widzialnej części widma charakter dyspersji normalnej.

Należy podkreślić, iż optycznie czynne kwasy 2-fenylosulfinylobenzoosowe w widzialnej części widma wykazują znacznie niższe wartości rotacji cząsteczkowych (145%), aniżeli układy homologiczne (tj. kwasy 2-(benzylosulfinylo)benzoosowe) [17]. Nie jest wykluczone, iż spowodowane to jest efektem hiperkonjugacyjnym [5]. Jednoznaczne uzasadnienie tej obserwacji wymaga jednak dalszych systematycznych badań.

W dalszym stadium prowadzonych obecnie badań opracowane zostały metody syntezy i określone podstawowe właściwości fizykochemiczne dwu izomerycznych kwasów, a mianowicie kwasu 2-(2'-naftylosulfinylo)benzoosowego (19) oraz kwasu 3-(2'-naftylosulfinylo)benzoosowego (27), które stanowiąc będą materiał wyjściowy do obszerniejszych badań stereochemicznych.

Produkty wyjściowe (tj. izomeryczne kwasy 2- i 3-(2'-naftylomerkaptob)benzoosowe) uzyskane zostały z zadowalającą wydajnością w toku kondensacji w środowisku alkalicznym 2-merkaptonaftalenu z izomerycznymi kwasami 2- i 3-jodobenzoosowymi. Kwas 2-(2'-naftylomerkaptob)benzoosowy (16) scharakteryzowany został za pomocą estru metylowego (17). Izomer meta natomiast (23) w postaci estrów metylowego (24) oraz amidu (25) i N-metyloamidu (26).

Utleniając w łagodnych warunkach w środowisku lodowatego kwasu octowego przy zastosowaniu 30% nadtlenu wodoru — jako czynnika utleniającego poszczególne merkaptokwasy (16 i 23) — otrzymaliśmy ich racemiczne sulfinylowe pochodne (19 i 27). Racemiczny kwas 2-(2'-naftylosulfinylo)benzoosowy (19) scharakteryzowany został za pomocą amidu (20).

Działając na kwasy naftylomerkaptobenzoosowe (16 i 23) w warunkach drastycznych nadmiarem nadtlenu wodoru w roztworach w kwasie octowym

otrzymaliśmy ich sulfonylowe pochodne (21 i 28). Sulfonylokwy scharakteryzowane zostały za pomocą estrów metylowych (22 i 29).

Badania związane z rozszczepieniem układów racemicznych (19 i 27) na optycznie czynne związki oraz z określeniem ich podstawowych właściwości stereochemicznych będą kontynuowane.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Temperatur topnienia t_f nie korygowano. Pomiary polarymetryczne wykonano spektropolarymetrem perkin-elmer 241 MC w rozpuszczalnikach podanych w tekście. Widma IR i UV określono spektrofotometrami SP-200 i SP-700. Pomiary CD wykonano aparatem jasco model ORD/CD. Związki analizowano w postaci zawiesiny w oleju parafinowym oraz w roztworach podanych w tekście (UV, CD).

1. Kwas 2-(fenylmerkapt)-benzoesowy (1)

Kwas 2-fenylmerkaptobenzoesowy syntezowano metodą Graebego i Schultessa [11]. Ze 137 g kwasu antranilowego i 110 g tiofenu otrzymano 206 g związku. Celem oczyszczenia surowy produkt reakcji przerobiono na ester etylowy przy użyciu diazoetanu. 2-(Fenylmerkapt)-benzoesan etylowy destylowano zbierając frakcję wrzącą w zakresie temperatur 147–150°C/2 mm Hg. Destylat (102 g) miał postać jasnosłomkowego oleju. Uzyskany przez zmydlenie estru 15% KOH wolny kwas 2-fenylmerkaptobenzoesowy (82 g) suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z 96% etanolu. Bezbarwne płytki (78 g) o t_f 166°C, (lit. [11] t_f 166°C).

IR (cm⁻¹): 700, 740, 1120, 1170 ($\delta_{C_{Ar}-H}$, subst. 1), 1150, 1270 ($\delta_{C_{Ar}-H}$, subst. 1,2), 1000, 1020 ($\delta_{C_{Ar}-H}$, subst. 1 i 1,2), 1440, 1570, 1590 ($\nu_{C_{Ar}=C_{Ar}}$), 679 (ν_{C-S}), 920 (δ_{OH}), 1260, 1320, 1420 (δ_{OH} i ν_{C-O}), 1680 ($\nu_{C=O}$, COOH).

2. Racemiczny kwas 2-(fenylosulfinylo)-benzoesowy (2)

20,5 g sproszkowanego kwasu 2-(fenylmerkapt)-benzoesowego zawieszono w 120 cm³ lodowatego kwasu octowego. Do mechanicznie wstrząsanej zawiesiny wprowadzono w odstępach 24 h dwie porcje 30% H₂O₂; pierwszą w ilości 7 cm³, drugą w ilości 3 cm³. W miarę postępu reakcji merkaptokwas przechodził do roztworu, a produkt utleniania wydzieliał się w postaci drobnych

igieł. Po 72 h proces utleniania zakończono. Wydzielony sulfinylokwas odsączono, przemyto niewielką ilością lodowatego kwasu octowego i suszono w eksykatorze próżniowym wypełnionym stałym KOH. Racemiczny kwas (15 g) krystalizowano z rozcieńczonego (2:1) etanolu. Bezbarwne płytki (13 g) o temperaturze topnienia 165°C, (lit. t_f 163°C). Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu, 96% etanolu i chloroformie, miernie w eterze, lodowatym kwasie octowym i dioksanie, trudno w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{13}H_{10}O_3S$ (246,3) obliczono: 63,4%C; 4,1%H; 13,0%S;
otrzymano: 63,2%C; 4,3%H; 13,0%S.

IR (cm^{-1}): 690, 740, 1110, 1180 ($\delta C_{Ar}-H$, subst. 1), 760, 1070, 1140, 1250 ($\delta C_{Ar}-H$, subst. 1,2), 1070 ($\delta C_{Ar}-H$, subst. 1 i 1,2), 1450, 1470, 1590 ($\nu C_{Ar}=C_{Ar}$), 680 ($\nu C-S$), 1050 (νSO), 900 (δOH), 1260, 1300, 1380, 1420 (δOH i $\nu C-O$), 1690 ($\nu C=O$, COOH).

3. Ester metylowy racemicznego kwasu 2-(fenylosulfinylo)-benzoesowego (3)

2,46 g (0,01 mola) racemicznego kwasu (3) zawieszono w 10 cm^3 wody i zobojętniono wobec fenoloftaleiny 3% NaOH. Do uzyskanego roztworu dodano 2,25 g (0,015 mola) $AgNO_3$ rozpuszczonego w 30 cm^3 wody. Niezwłocznie wydzielił się bezpostaciowy osad. Sól odsączono, przemyto wodą (15 cm^3) i 96% etanolem (30 cm^3). Związek zawieszono w benzenie (50 cm^3), dodano 3,5 cm^3 jodku metylu i przez 4 h ogrzewano do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną (rurka z $CaCl_2$). Wydzielony AgI odsączono. Benzen oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg) na łaźni wodnej. Pozostałość stanowił bezbarwny olej, który niebawem zakrzepł. Ester (2,2 g) krystalizowano z metanolu. Bezbarwne płytki (1,8 g) o t_f 86°C. Ester łatwo rozpuszcza się w eterze, benzenie, metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{12}O_3S$ (260,3) obliczono: 64,6%C; 4,6%H;
otrzymano: 64,6%C; 4,9%H.

4. Amid racemicznego kwasu 2-(fenylosulfinylo)-benzoesowego (4)

1,23 g drobno utartego estru metylowego (3) wprowadzono do 30 cm^3 25% amoniaku. Zawiesinę najpierw wstrząsano mechanicznie przez 0,5 h w temperaturze pokojowej, a następnie ogrzewano przez 1 h na łaźni wodnej. Produkt reakcji (0,5 g) odsączono, przemyto wodą, suszono w temperaturze pokojowej

i krystalizowano z 96% etanolu (20 cm³). Bezbarwne blaszki (0,3 g) o t_f 200–204°C. Amid łatwo rozpuszcza się w acetonie i chloroformie, miernie w metanolu i 96% etanolu, nie rozpuszcza się w benzenie i w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru C₁₃H₁₁NO₂S (245,3) obliczono: 63,7%C; 4,5%H; 5,7%N;
otrzymano: 63,9%C; 4,8%H; 5,6%N.

5. *Ester p-nitrobenzylowy racemicznego kwasu 2-(fenylosulfinylo)-benzoowego (5)*

1 g racemicznego kwasu (3) zawieszono w 10 cm³ ogrzanej do 60°C wody i zubożniono (lakmus) 5% roztworem KOH. Do roztworu soli potasowej dodano 0,9 g bromku p-nitrobenzylowego rozpuszczonego w 40 cm³ 96% etanolu. Przez 1 h mieszaninę ogrzewano do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z pozostawionego w temperaturze pokojowej roztworu poreakcyjnego wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (1,2 g, t_f 144°C), przemyto rozcieńczonym etanolem i krystalizowano z 96% etanolu (45 cm³). Bezbarwne igły (0,8 g) o t_f 147°C. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie, miernie w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru: C₂₀H₁₅NO₅S (381,4) obliczono: 63,0%C; 3,9%H; 3,7%N;
otrzymano: 63,3%C; 3,7%H; 3,8%N.

6. *Ester p-bromofenacylowy racemicznego kwasu 2-(fenylosulfinylo)-benzoowego (6)*

1 g racemicznego kwasu (3) zawieszono w 10 cm³ ogrzanej do 60°C wody i zubożniono (lakmus) 5% roztworem KOH. Do roztworu soli potasowej dodano 1 g bromku p-bromofenacylowego rozpuszczonego w 35 cm³ metanolu. Mieszaninę przez 3 h ogrzewano do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Roztwór przesączono i pozostawiono w temperaturze pokojowej. Niebawem wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (1,4 g), przemyto rozcieńczonym etanolem i krystalizowano z 96% etanolu (50 cm³). Bezbarwne płytki (1,1 g) o t_f 138–139°C. Ester łatwo rozpuszcza się w dioksanie, acetonie i chloroformie, miernie w metanolu i 96% etanolu, trudno w eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru C₂₁H₁₅BrO₄S (443,3) obliczono: 56,9%C; 3,4%H;
otrzymano: 56,6%C; 3,4%H.

7. Sól strychniny prawoskrętnego-kwasu 2-(fenylosulfinylo)-benzoesowego (7)

6 g (0,02 mola) racemicznego kwasu (3) zmieszano z 8,15 g (0,02 mola) strychniny i rozpuszczono w 70 cm³ wrzącego rozcieńczonego (3:4 v/v aceton/woda) acetonu. Gorący roztwór przesączono i pozostawiono w temperaturze pokojowej do krystalizacji. Po 24 h odsączono pierwszą frakcję soli. Dobrze wykształcone pryzmy (12 g) o t_f 105–108°C z rozkładem i $[\alpha]_D^{20} = +7,5^\circ$ w 96% etanolu. Po dwukrotnie powtórzonej krystalizacji z rozcieńczonego acetonu frakcji pierwszej (I: 14,15 g, 70 cm³, 12 g, +7,5°, 105–108°C; II: 12 g, 70 cm³, 9 g, +20,0°, 108–111°C; III: 9 g, 65 cm³, 6,3 g, +67,0°, 118–121°C) otrzymano sól o nie zmieniających się już podczas prób dalszego oczyszczania właściwościach fizycznych. Bezbarwne pryzmy (6,3 g) o t_f 118–121°C z rozkładem i $[\alpha]_D^{20} = +67,0^\circ$ ($c = 0,5$; $d = 2$; $\alpha = +0,67^\circ$) z 96% etanolu. Sól łatwo rozpuszcza się w dioksanie, miernie w metanolu, 96% etanolu i chloroformie, trudno w eterze naftowym i czterochlorku węgla.

Analiza:

Dla wzoru C₃₄H₃₂N₂O₅S (580,7)

obliczono: 4,8%N;

otrzymano: 4,6%N.

8. Prawoskrętny kwas 2-(fenylosulfinylo)-benzoesowy (8)

9,0 g sproszkowanej soli strychniny prawoskrętnego enancjomeru wprowadzono porcjami, energicznie mieszając, do 300 cm³ rozcieńczonego (1:1) kwasu solnego. Zawiesinę mieszano przez 1 h w temperaturze pokojowej. Wydzielony prawoskrętny kwas odsączono, zawieszono w 100 cm³ wody i zalkalizowano wobec fenoloftaleiny 1 n KOH. Roztwór ekstrahowano (3 x 30 cm³) chloroformem. Alkaliczną ciecz po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem (łóżnia wodna o temperaturze 45°C, 10 mm Hg) rozpuszczonego w niej chloroformu zakwaszono (kongo) 5% kwasem solnym. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono, przemyto wodą, suszono w temperaturze pokojowej (3,9 g, 183°C) i krystalizowano z 45% etanolu. Pryzmy (3,3 g) o temperaturze topnienia 184°C i $[\alpha]_D^{20} = +185,0^\circ$ ($c = 0,5$; $d = 2$; $\alpha = +1,85^\circ$) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu, 96% etanolu i chloroformie, miernie w acetonie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{13}H_{10}O_3S$ (246,3)

obliczono: 63,4%C; 4,1%H;

otrzymano: 63,7%C; 4,3%H.

9. *Sól brucyny lewoskrętnego kwasu 2-(fenylosulfinylo)-benzoesowego (9)*

Ługi acetonowo-wodne uzyskane po odsączeniu pierwszej frakcji soli strychniny prawoskrętnego kwasu 2-(fenylosulfinylo)-benzoesowego zagęszczono pod zmniejszonym ciśnieniem (łaźnia wodna, 12 mm Hg) do suchości. Suchą pozostałość wrzucano do 70 cm³ wody, rozmieszano i zakwaszono (kongo) 5% kwasem solnym. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono, zawieszono w 200 cm³ wody i zalkalizowano (fenoloftaleina) 5% roztworem KOH. Alkaliczną ciecz ekstrahowano (3 x 20 cm³) chloroformem. Roztwór wodny — po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem resztek chloroformu — zakwaszono (kongo) 5% kwasem solnym. Wydzielił się niewzłocznie drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (6,5 g) i przekrystalizowano z 50% etanolu. Bezbarwne płytki o t_f 170–171°C i $[\alpha]_D^{20} = -163,0^\circ$ ($c = 0,5$; $d = 2$; $\alpha = -1,63^\circ$) w 96% etanolu. 5 g (0,02 mola) uzyskanego kwasu zmieszano z 8,34 g (0,02 mola) brucyny i rozpuszczono w 60 cm³ wrzącego rozcieńczonego (1:1 v/v aceton/woda) acetonu. Gorący roztwór pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej. Po 24 h odsączono pierwszą frakcję soli brucyny. Płytki (11,5 g) o t_f 112–113°C i $[\alpha]_D^{20} = -93,0^\circ$ ($c = 0,5$; $d = 2$; $\alpha = -0,93^\circ$) w 96% etanolu. Po jednokrotnej krystalizacji tej soli z rozcieńczonego acetonu otrzymano sól o nie zmieniających się już podczas prób dalszego oczyszczania właściwościach fizycznych. Dobrze wykształcone płytki o t_f 113–114°C i $[\alpha]_D^{20} = -96,5^\circ$ ($c = 0,5$; $d = 2$; $\alpha = -0,965^\circ$) w 96% etanolu. Sól łatwo rozpuszcza się w chloroformie, acetonie i 96% etanolu, miernie w benzenie i czterochlorku węgla.

Analiza:

Dla wzoru $C_{36}H_{36}N_2O_7S$ (640,7)

obliczono: 4,4%N;

otrzymano: 4,2%N.

10. *Lewoskrętny kwas 2-(fenylosulfinylo)-benzoesowy (10)*

2,5 g sproszkowanej soli brucyny lewoskrętnego kwasu wprowadzono do 50 cm³ rozcieńczonego (1:1) kwasu solnego. Zawiesinę mieszano przez 20 min w temperaturze pokojowej. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek

odsączono, zawieszono w 50 cm³ wody i zalkalizowano wobec fenoloftaleiny 1 n KOH. Roztwór ekstrahowano chloroformem (2 x 20 cm³). Alkaliczną ciecz po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łaźnia wodna) rozpuszczonego w niej chloroformu zakwaszono (kongo) rozcieńczonym (1:1) kwasem solnym. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono, przemyto wodą i krystalizowano z 30 cm³ 50% etanolu. Dobrze wykształcone przyzmy (0,5 g) o t_f 184°C i $[\alpha]_D^{20} = -185,0^\circ$ ($c = 0,5$; $d = 2$; $\alpha = -1,85^\circ$) w 96% etanolu. Kwas łatwo rozpuszcza się w metanolu, 96% etanolu i dioksanie, miernie w acetonie, trudno w czterochlorku węgla.

Analiza:

Dla wzoru C₁₃H₁₀O₃S (246,3)

obliczono: 63,4%C; 4,1%H;

otrzymano: 63,1%C; 4,0%H.

IR (cm⁻¹): 700, 770, 1080, 1150 ($\delta_{C_{Ar}-H}$, subst. 1), 760, 1120, 1260 ($\delta_{C_{Ar}-H}$, subst. 1,2), 1070 ($\delta_{C_{Ar}-H}$, subst. 1 i 1,2), 1420, 1480, 1580, 1600 ($\nu_{C_{Ar}=C_{Ar}}$), 690 (ν_{C-S}), 1060 (ν_{SO}), 900 (δ_{OH}), 1270, 1310, 1390 (δ_{OH} i ν_{C-O}), 1710 ($\nu_{C=O}$, COOH).

11. Ester metylowy prawoskrętnego kwasu 2-(fenylosulfinylo)-benzoesowego (11)

2 g (0,04 mola) prawoskrętnego kwasu (9) zawieszono w 8,1 cm³ wody i zobojętniono (fenoloftaleina) 3% NaOH. Do uzyskanego roztworu dodano 1,83 g (0,01 mola) AgNO₃ rozpuszczonego w 24,4 cm³ wody. Niezwłocznie wydzielił się bezpostaciowy osad. Sól srebrową odsączono, przemyto wodą i 96% etanolem. Związek zawieszono w benzenie (40,7 cm³), dodano 2,9 cm³ jodku metylu i przez 4 h ogrzewano do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Wydzielony AgI odsączono. Rozpuszczalnik oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (łaźnia wodna, 12 mm Hg). Surowy ester przekrystalizowano z rozcieńczonego (1:1) metanolu. Bezbarwne płytki (1,6 g) o temperaturze topnienia 75–76°C i $[\alpha]_D^{20} = +195,0^\circ$ ($c = 0,2$; $d = 0,5$; $\alpha = +0,195^\circ$) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w dioksanie, metanolu i 96% etanolu, trudno w eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru C₁₄H₁₂O₃S (260,3)

obliczono: 64,6%C; 4,6%H;

otrzymano: 64,7%C; 4,8%H.

12. Amid prawoskrętnego kwasu 2-(fenylosulfinylo)-benzoesowego (12)

1,23 g estru metylowego prawoskrętnego kwasu 2-(fenylosulfinylo)-benzoesowego zawieszono w 30 cm³ 25% roztworu amoniaku. Zawiesinę wstrząsano mechanicznie przez 0,5 h w temperaturze pokojowej, po czym przez 1 h ogrzewano na łaźni wodnej. Produkt reakcji odsączono, przemyto wodą i po wysuszeniu krystalizowano z 96% etanolu. Bezbarwne blaszki (0,25 g) o t_f 204°C i $[\alpha]_D^{20} = +174,0^\circ$ ($c = 0,2$; $d = 0,5$; $\alpha = +0,174^\circ$) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie i acetonie, miernie w 96% etanolu i metanolu, nie rozpuszcza się w benzenie.

Analiza:

Dla wzoru C₁₃H₁₁NO₂S (245,3) obliczono: 63,5%C; 4,5%H; 5,7%N;
otrzymano: 63,4%C; 4,4%H; 5,5%N.

13. *N*-metyloamid prawoskrętnego kwasu 2-(fenylosulfinylo)-benzoesowego (13)

0,26 g estru metylowego prawoskrętnego kwasu 2-(fenylosulfinylo)-benzoesowego zawieszono w 5 cm³ 25% roztworu wodnego metyloaminy. Zawiesinę wstrząsano najpierw przez 1 h w temperaturze pokojowej, a następnie przez 1 h ogrzewano na łaźni wodnej. Mieszaninę poreakcyjną oziębiono. Produkt reakcji odsączono i przekrystalizowano z 48% etanolu. Bezbarwne igły (0,19 g) o t_f 152–153°C i $[\alpha]_D^{20} = +230,0^\circ$ ($c = 0,2$; $d = 0,5$; $\alpha = +0,23^\circ$) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w 96% etanolu i metanolu, trudno w chloroformie i acetonie.

Analiza:

Dla wzoru C₁₄H₁₃NO₂S (259,3) obliczono: 64,8%C; 5,0%H; 5,4%N;
otrzymano: 64,6%C; 5,2%H; 5,3%N.

14. Ester *p*-nitrobenzylowy prawoskrętnego kwasu 2-(fenylosulfinylo)-benzoesowego (14)

1 g prawoskrętnego kwasu 2-(fenylosulfinylo)-benzoesowego zawieszono w 60 cm³ wody ogrzanej do 60°C i zobojętniono (lakmus) 5% roztworem KOH. Do roztworu soli potasowej wprowadzono 0,9 g bromku *p*-nitrobenzylowego rozpuszczonego w 60 cm³ gorącego 96% etanolu. Mieszaninę przez 1 h ogrzewano do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Wydzielony z roztworu poreakcyjnego ester odsączono (1 g), przemyto rozcieńczonym etanolem

i krystalizowano z 96% etanolu (60 cm³). Drobne blaszki (0,85 g) o t_f 167°C i $[\alpha]_D^{20} = +162,0^\circ$ ($c = 0,2$; $d = 0,5$; $\alpha = +0,162^\circ$) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie, miernie w benzenie, metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru C₂₀H₁₅NO₅S (245,3)

obliczono: 63,0%C, 4,0%H, 3,8%N;

otrzymano: 62,9%C, 4,2%H, 3,8%N.

15. Ester *p*-bromofenacylowy prawoskrętnego kwasu 2-(fenylosulfinylo)-benzooesowego (15)

1 g prawoskrętnego kwasu 2-(fenylosulfinylo)-benzooesowego zawieszono w 20 cm³ ogrzanej do 60°C wody i zobojętniono (lakmus) 5% roztworem KOH. Do roztworu soli potasowej wprowadzono 1 g bromku *p*-bromofenacylowego rozpuszczonego w 96% etanolu (40 cm³) i tę mieszaninę przez 1 h ogrzewano do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z przesączonego na gorąco roztworu poreakcyjnego wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (1,3 g), przemyto rozcieńczonym etanolem i krystalizowano z 96% etanolu (50 cm³). Bezbarwne płytki (0,85 g) o t_f 160–162°C i $[\alpha]_D^{20} = +203,0^\circ$ ($c = 0,2$; $d = 0,5$; $\alpha = +0,203^\circ$) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w dioksanie, acetonie i chloroformie, miernie w metanolu i 96% etanolu, trudno w eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru C₂₁H₁₅BrO₄S (443,3)

obliczono: 56,9%C, 3,4%H;

otrzymano: 56,7%C, 3,4%H.

16. Kwas 2-(2'-naftylomerkpto)-benzooesowy (16)

Do roztworu 8 cm³ pirydyny w 80 cm³ chinoliny wprowadzono 4 g NaOH, 14,6 g 2-merkptonaftalenu i 1 g pyłu miedziowego. Mieszaninę ogrzewano na łaźni stopowej pod chłodnicą zwrotną do chwili rozpuszczenia się β-tionaftolu. Roztwór ochłodzono do 20°C i wprowadzono 29 g sproszkowanej soli potasowej kwasu *o*-jodobenzooesowego. Mieszaninę ogrzewano na łaźni o temperaturze 200–210°C do chwili uzyskania jednorodnego roztworu, który następnie wylano na lód i zakwaszono (kongo) 36% kwasem solnym. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad, który po 12 h odsączono i rozpuszczono w 200 cm³ wody zalkalizowanej 3 g NaOH. Uzyskany roztwór przesączono i zakwaszono (kongo) 36% kwasem solnym. Wydzielił się niezwłocznie drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono i krystalizowano trzykrotnie z 96% etanolu (1 g subst. z 12 cm³ roz-

puszczalnika). Bezbarwne blaszki o t_f 200–201°C (lit. [15] t_f 200–201°C). Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, dioksanie i benzenie, miernie w metanolu i 96% etanolu, nie rozpuszcza się w chloroformie i czterochlorku węgla.

17. Ester metylowy kwasu 2-(2'-naftylomerkapto)-benzoesowego (17)

Do 25 cm³ 40% roztworu wodnego KOH wprowadzono 150 cm³ eteru dietylowego. Mieszaninę oziębiono do 0°C, wprowadzono 10 g N-nitrozometylomocznika. Uzyskany eterowy roztwór diazometanu oddzielono i suszono stałym KOH. 5 g sproszkowanego kwasu 2-(2'-naftylomerkapto)-benzoesowego zawieszono w 25 cm³ eteru dietylowego. Do zawiesiny wprowadzono małymi porcjami, energicznie mieszając, przygotowany roztwór diazometanu. Początkowo reakcja estryfikacji przebiegała bardzo energicznie. Przez 1 h mieszaninę ogrzewano na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną (rurka z CaCl₂). Pozostałość po oddestylowaniu eteru (2,5 g) krystalizowano z metanolu. Płytki o t_f 73°C. Ester łatwo rozpuszcza się w acetonie, benzenie i czterochlorku węgla, miernie w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru C₁₈H₁₄O₂S (294,4)

obliczono: 73,4%C, 4,8%H;

otrzymano: 73,4%C, 4,5%H.

18. Amid kwasu 2-(2'-naftylomerkapto)-benzoesowego (18)

5 g sproszkowanego kwasu 2-(2'-naftylomerkapto)-benzoesowego wprowadzono do 8 cm³ chlorku tionylu i przez 2 h ogrzewano na łaźni wodnej. Nadmiar chlorku tionylu oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg). Suchą pozostałość (4 g) przekrystalizowano z czterochlorku węgla (40 cm³). Bezbarwne igły o t_f 114°C, łatwo rozpuszczalne w dioksanie i acetonie, miernie w czterochlorku węgla i benzenie. 2 g chlorku wprowadzono do 50 cm³ 25% roztworu amoniaku i wstrząsano mechanicznie przez 12 h. Produkt reakcji (0,5 g) odsączono, przemyto wodą (3 x 20 cm³) i dwukrotnie krystalizowano z metanolu (20 cm³). Bezbarwne igły (1 g) o t_f 174°C. Amid łatwo rozpuszcza się w acetonie i dioksanie, miernie w metanolu i toluenie, nie rozpuszcza się w czterochlorku węgla.

Analiza:

Dla wzoru C₁₇H₁₃NO₂S (295,3)

obliczono: 4,7%N;

otrzymano: 4,7%N.

19. *Racemiczny kwas 2-(2'-naftylomerkapt)-benzoesowy (19)*

5 g sproszkowanego kwasu 2-(2'-naftylomerkapt)-benzoesowego zawieszono w 150 cm³ lodowatego kwasu octowego zakwaszonego 1,5 cm³ stężonego H₂SO₄. Mieszaninę oziębiono do 0°C, dodano 1 cm³ 30% H₂O₂ i wstrząsano mechanicznie przez 12 h. Następnie dodano 0,8 cm³ 30% H₂O₂ i wstrząsano przez dalsze 48 h. Produkt reakcji odsączono, przemyto wodą (30 cm³) i suszono w temperaturze pokojowej. Sulfinylokwas przekrystalizowano trzykrotnie z 96% etanolu (3 x 250 cm³). Bezbarwne sztabki (4 g) o *t*_f 250°C. Związek miernie rozpuszcza się w metanolu i 96% etanolu, nie rozpuszcza się w acetonie, benzenie i czterochlorku węgla.

Analiza:

Dla wzoru C₁₇H₁₂O₃S (294,4)

obliczono: 68,9%C, 4,1%H;

otrzymano: 68,9%C, 4,2%H.

20. *Amid racemicznego kwasu 2-(2'-naftylosulfinylo)-benzoesowego (20)*

5 g drobno utartego kwasu (19) wprowadzono do 8 cm³ chlorku tionylu i mieszaninę przez 2 h ogrzewano na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną (rurka z CaCl₂). Chlorek tionylu oddestylowano na łaźni wodnej pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mmHg). Produkt reakcji przekrystalizowano z czterochlorku węgla (40 cm³). Bezbarwne igły (3,7 g) o *t*_f 156°C. 2 g chlorku kwasowego wprowadzono do 40 cm³ 25% amoniaku (amoniak wprowadzano małymi porcjami) i mieszaninę wstrząsano mechanicznie przez 12 h. Amid kwasowy odsączono, przemyto zimną wodą (10 cm³), suszono w temperaturze pokojowej i dwukrotnie krystalizowano z metanolu (1 g subst. z 10 cm³ rozpuszczalnika). Bezbarwne, drobne igły (1,8 g) *t*_f 186–187°C. Amid łatwo rozpuszcza się w acetonie, miernie w benzenie, chloroformie, metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru C₁₇H₁₃NO₃S (311,3)

obliczono: 4,5%N;

otrzymano: 4,2%N.

21. *Kwas 2-(2'-naftylosulfonylo)-benzoesowy (21)*

5 g kwasu 2-(2'-naftylomerkapt)-benzoesowego (16) zawieszono w 50 cm³ lodowatego kwasu octowego, dodano 4 cm³ 30% H₂O₂ i przez 20 h ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Roztwór poreakcyjny zatężono w eksykatorze próżniowym do niewielkiej objętości. Wydzielony sulfon (4,6 g) odsączono

i krystalizowano z metanolu ($2 \times 30 \text{ cm}^3$). Bezbarwne sztabki (2 g) o t_f 194°C. Sulfon miernie rozpuszcza się w acetonie, trudno w 96% etanolu, metanolu i chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$ (312,3) obliczono: 65,3%C, 3,9%H;

otrzymano: 65,3%C, 3,6%H.

IR (cm^{-1}): 760, 970 ($\delta_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$, subst. 1,2), 800, 890, 1130 ($\delta_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$, subst. 1,2,4), 1030, 1050, 1090, 1220 ($\delta_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$, subst. 1,2 i 1,2,4), 1460, 1580, 1590 ($\nu_{\text{C}_{\text{ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}}$), 680 ($\nu_{\text{C}-\text{S}}$), 1160 ($\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$), 1320 ($\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$), 930 (δ_{OH}), 1230, 1270, 1380 (δ_{OH} i $\nu_{\text{C}-\text{O}}$), 1730 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$).

22. Ester metylowy kwasu 2-(2'-naftylosulfonylo)-benzoesowego (22)

25 cm^3 40% KOH wprowadzono do 150 cm^3 eteru etylowego. Mieszaninę oziębiono do temperatury 0°C i, energicznie mieszając, wprowadzono 10 g N-nitrozo-N-metylomocznika.

Roztwór diazometanu oddzielono i suszono nad stałym KOH. 7 g sproszkowanego kwasu 2-(2'-naftylosulfonylo)benzoesowego zawieszono w 30 cm^3 eteru. Do zawiesiny wprowadzono, energicznie mieszając, eterowy roztwór diazometanu do chwili uzyskania słomkowego zabarwienia. Reagującą mieszaninę ogrzewano następnie przez 1 h na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną (rurka z CaCl_2). Eter oddestylowano na łaźni wodnej. Uzyskany ester (4,5 g) przekrystalizowano z metanolu (50 cm^3). Bezbarwne igły (3,9 g) o t_f 94°C. Związek łatwo rozpuszcza się w dioksanie, acetonie, benzenie i chloroformie, miernie w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ (326,4)

obliczono: 66,2%C, 4,3%H;

otrzymano: 66,1%C, 4,7%H.

23. Kwas 3-(2'-naftylomerkpto)-benzoesowy (23)

Do 100 cm^3 pirydyny wprowadzono 14,6 g 2-tionaftolu, 4 g NaOH i 1 g pyłu miedziowego. Mieszaninę ogrzewano na łaźni stopowej do chwili rozpuszczenia się merkptonaftalenu, po czym oziębiono do temperatury pokojowej, wprowadzono 29 g sproszkowanej soli potasowej kwasu 3-jodobenzoesowego i ponownie ogrzewano do chwili uzyskania jednorodnego roztworu. Mieszaninę poreaekyjną wlało do 500 cm^3 wody (ogrzejanej do temperatury 60°C). Uzyskany

roztwór przesączono i zakwaszono (kongo) 36% HCl. Niezwłocznie wydzielił się drobnokrystaliczny osad kwasu 3-(2'-naftylomerkapt)-benzoesowego. Związek odsączono i rozpuszczono w 500 cm³ wody ogrzanej do 60°C i zalkalizowanej 5 g NaOH. Gorący roztwór przesączono i zakwaszono (kongo) 36% HCl. Niebawem wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono i krystalizowano trzykrotnie z 96% etanolu (1 g subst. z 10 cm³ rozpuszczalnika). Bezbarwne blaszki (10 g) o *t_f* 182–183°C, (lit. [14] *t_f* 182–183°C). Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, chloroformie, benzenie i dioksanie, miernie w czterochlorku węgla.

Analiza:

Dla wzoru C₁₇H₁₂O₂S (280,3)

obliczono: 72,8%C, 4,3%H;

otrzymano: 72,9%C, 4,2%H.

IR (cm⁻¹): 750 (δC_{Ar}-H, subst. 1,2), 720, 820, 1140 (δC_{Ar}-H, subst. 1,3), 830 (δC_{Ar}-H, subst. 1,2,4), 840, 1190 (δC_{Ar}-H, subst. 1,3 i 1,2,4), 1080 (δC_{Ar}-H, subst. 1,2, 1,3 i 1,2,4), 1460, 1580, 1590 (νC_{Ar}=C_{Ar}), 680 (νC-S), 920 (δOH), 1280, 1300, 1380, 1440 (δOH i νC-O), 1680 (νC=O, COOH).

24. Ester metylowy kwasu 3-(2'-naftylomerkapt)-benzoesowego (24)

Do 8 cm³ chlorku tionylu wprowadzono 5 g sproszkowanego kwasu 3-(2'-naftylomerkapt)-benzoesowego. Mieszynę przez 2 h ogrzewano do wrzenia na łaźni wodnej, po czym oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem chlorek tionylu. Uzyskany chlorek kwasowy (4,5 g) przekrystalizowano dwukrotnie z czterochlorku węgla (1 g subst. z 9 cm³ rozpuszczalnika). 2 g tak oczyszczonego chlorku kwasowego (*t_f* 102–103°C) wprowadzono do 70 cm³ bezwodnego metanolu. Mieszynę przez 2 h ogrzewano do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Roztwór poreakcyjny przesączono i pozostawiono w temperaturze pokojowej. Niebawem wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (1,8 g) i przekrystalizowano dwukrotnie z metanolu (1 g subst. z 30 cm³ rozpuszczalnika). Bezbarwne igły (1,3 g) o *t_f* 117–119°C. Ester łatwo rozpuszcza się w acetonie i chloroformie, miernie w benzenie i czterochlorku węgla.

Analiza:

Dla wzoru C₁₈H₁₄O₂S (294,4)

obliczono: 73,4%C, 4,8%H;

otrzymano: 73,8%C, 4,9%H.

25. *Amid kwasu 3-(2'-naftylomerkapto)-benzoesowego (25)*

2 g drobno utartego chlorku kwasu 3-(2'-naftylomerkapto)-benzoesowego (przygotowanego metodą podaną w p. 24) wprowadzono do 50 cm³ 25% roztworu wodnego amoniaku. Mieszaninę wstrząsano mechanicznie przez 24 h w temperaturze pokojowej. Produkt reakcji odsączono, przemyto wodą na sączku i krystalizowano dwukrotnie (1 g subst. z 25 cm³ rozpuszczalnika) z 96% etanolu. Bezbarwne blaszki (1,1 g) o t_f 173–174°C. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, dioksanie i chloroformie, miernie w benzenie i czterochlorku węgla.

Analiza:

Dla wzoru C₁₇H₁₃NO₂S (295,3) obliczono: 5,0%N;
otrzymano: 5,0%N.

26. *Metyloamid kwasu 3-(2'-naftylomerkapto)-benzoesowego (26)*

6 g drobno utartego chlorku kwasu 3-(2'-naftylomerkapto)-benzoesowego (zsyntezowanego metodą podaną w p. 24) wprowadzono małymi porcjami do 140 cm³ 25% roztworu wodnego metyloaminy. Reagującą mieszaninę ogrzewano na łaźni wodnej przez 2 h. Produkt przemiany odsączono, przemyto wodą i krystalizowano z metanolu (1 g subst. z 10 cm³ rozpuszczalnika). Dobrze wykształcone bezbarwne blaszki (5,5 g) o t_f 95–98°C. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, chloroformie, benzenie i toluenie, trudno w czterochlorku węgla.

Analiza:

Dla wzoru: C₁₈H₁₅NOS (293,4) obliczono: 4,8%N;
otrzymano: 4,7%N.

27. *Racemiczny kwas 3-(2'-naftylsulfinylo)-benzoesowy (27)*

5 g sproszkowanego kwasu 3-(2'-naftylomerkapto)-benzoesowego zawieszono w 150 cm³ lodowatego kwasu octowego. Do zawiesiny wprowadzono 1,5 cm³ stężonego kwasu siarkowego i 1 cm³ 30% wody utlenionej. Reagującą mieszaninę wstrząsano mechanicznie przez 12 h. Następnie wprowadzono 0,8 cm³ 30% wody utlenionej i wstrząsano jeszcze przez 48 h. W miarę postępu reakcji merkaptokwas przechodził do roztworu, z którego wydzieliał się produkt utleniania. Związek odsączono, przemyto niewielką ilością wody, suszono w temperaturze pokojowej (4,2 g) i trzykrotnie krystalizowano z 96% etanolu (1 g subst. z 60 cm³ rozpuszczalnika). Bezbarwne blaszki (3,5 g) o t_f 229–231°C.

Związek trudno rozpuszcza się w acetonie i dioksanie, nie rozpuszcza się w chloroformie, czterochlorku węgla i benzenie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{17}H_{12}O_3S$ (276,3)

obliczono: 68,9%C, 4,1%H;

otrzymano: 68,5%C, 4,1%H.

IR (cm^{-1}): 740 ($\delta_{C_{Ar}-H}$, subst. 1,2), 710, 820, 1140 ($\delta_{C_{Ar}-H}$, subst. 1,3), 840 ($\delta_{C_{Ar}-H}$, subst. 1,2,4), 1240 ($\delta_{C_{Ar}-H}$, subst. 1,2 i 1,2,4), 860, 1130 ($\delta_{C_{Ar}-H}$, subst. 1,3 i 1,2,4), 1000 ($\delta_{C_{Ar}-H}$, subst. 1,2, 1,3 i 1,2,4), 1460, 1510, 1580, 1590 ($\nu_{C_{Ar}=C_{Ar}}$), 680 (ν_{C-S}), 900 (δ_{OH}), 1280, 1380, 1440 (δ_{OH} i ν_{C-O}), 1700 ($\nu_{C=O}$, COOH).

28. Kwas 3-(2'-naftylosulfonylo)-benzoesowy (28)

5 g kwasu 3-(2'-naftylomerkapto)-benzoesowego wprowadzono do 270 cm^3 lodowatego kwasu octowego, dodano 2 cm^3 30% H_2O_2 i wstrząsano mechanicznie przez 12 h w temperaturze pokojowej. Następnie wprowadzono 1,8 cm^3 30% H_2O_2 i reagującą mieszaninę wstrząsano mechanicznie przez 48 h. W miarę postępu reakcji merkaptokwas przechodził do roztworu, z którego wydzieliał się produkt utleniania. Sulfon odsączono, przemyto wodą (50 cm^3), suszono na powietrzu i krystalizowano trzykrotnie z 96% etanolu (1 g subst. z 10 cm^3 96% etanolu). Bezbarwne słupki (4,1 g) o t_f 221–223°C. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, chloroformie i dioksanie, miernie w benzenie i czterochlorku węgla.

Analiza:

Dla wzoru $C_{17}H_{12}O_4S$ (312,3)

obliczono: 65,4%C, 3,9%H;

otrzymano: 65,4%C, 4,1%H.

IR (cm^{-1}): 760 ($\delta_{C_{Ar}-H}$, subst. 1,2), 740, 810, 1120 ($\delta_{C_{Ar}-H}$, subst. 1,3), 830 ($\delta_{C_{Ar}-H}$, subst. 1,2,4), 1240 ($\delta_{C_{Ar}-H}$, subst. 1,2 i 1,2,4), 860, 1140 ($\delta_{C_{Ar}-H}$, subst. 1,3 i 1,2,4), 1080 ($\delta_{C_{Ar}-H}$, subst. 1,2, 1,3 i 1,2,4), 1450, 1510, 1570, 1600 ($\nu_{C_{Ar}=C_{Ar}}$), 680 ν_{C-S}), 920 (δ_{OH}), 1270, 1380, 1420 (δ_{OH} i ν_{C-O}), 1700 ($\nu_{C=O}$, COOH).

29. Ester metylowy kwasu 3-(2'-naftylosulfonylo)-benzoesowego (29)

Do 10 cm^3 chlorku tionylu wprowadzono 6 g sproszkowanego kwasu 3-(2'-naftylosulfonylo)-benzoesowego. Mieszaninę przez 2 h ogrzewano na łaźni wodnej, po czym oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg)

nadmiar chlorku tionylu. Pozostałość (5,5 g) przekrystalizowano dwukrotnie z benzenu (1 g subst. z 18 cm³ rozpuszczalnika). Bezbarwne igły (5,0 g) o *t*_f 115–117°C. 2 g oczyszczonego przez krystalizację chlorku sulfonylokwasu wprowadzono do 60 cm³ metanolu i przez 2 h ogrzewano na łaźni wodnej. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono po 12 h i przekrystalizowano dwukrotnie z metanolu (1 g subst. z 20 cm³ rozpuszczalnika). Bezbarwne igły (1,5 g) o *t*_f 114°C. Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie, dioksanie, chloroformie i acetonie, nie rozpuszcza się w czterochlorku węgla.

Analiza:

Dla wzoru C₁₈H₁₄O₄S (326,4) obliczono: 66,2%C, 4,3%H;
otrzymano: 66,4%C, 4,3%H.

30. Amid kwasu 3-(2'-naftylosulfonylo)-benzoesowego (30)

2 g sproszkowanego chlorku kwasu 3-(2'-naftylosulfonylo)-benzoesowego (29) wprowadzono do 30 cm³ 25%-owego amoniaku. Mieszaninę przez 2 h ogrzewano na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną (rurka z CaCl₂). Roztwór przesączono i pozostawiono w temperaturze pokojowej do krystalizacji. Związek odsączono i krystalizowano dwukrotnie z 96% etanolu (45 cm³). Bezbarwne igły (1,5 g) o *t*_f 203–205°C. Amid dość dobrze rozpuszcza się w acetonie, miernie w metanolu i 96% etanolu, nie rozpuszcza się w benzenie, chloroformie i czterochlorku węgla.

Analiza:

Dla wzoru C₁₇H₁₃NO₃S (311,4) obliczono: 4,7%N;
otrzymano: 4,5%N.

31. Metyloamid kwasu 3-(2'-naftylosulfonylo)-benzoesowego (31)

6,6 g sproszkowanego chlorku kwasu 3-(2'-naftylosulfonylo)-benzoesowego (29) wprowadzono do 140 cm³ 25% roztworu wodnego metyloaminy. Mieszaninę przez 2 h ogrzewano na łaźni wodnej. Produkt reakcji odsączono, przemyto wodą, suszono w temperaturze pokojowej i trzykrotnie przekrystalizowano z 96% etanolu (1 g subst. z 15 cm³ rozpuszczalnika). Bezbarwne sztabki (6,2 g) o *t*_f 191–193°C. Związek dość dobrze rozpuszcza się w acetonie, chloroformie i benzenie, dość trudno w czterochlorku węgla i toluenie.

Analiza:

Dla wzoru C₁₈H₁₅NO₃S (325,4) obliczono: 4,6%N;
otrzymano: 4,9%N.

LITERATURA

- [1] Janczewski M., *Rocz. Chem.*, 35, 585, 601 (1961).
[2] Janczewski M., Egier S., *Rocz. Chem.*, 37, 647 (1963).
[3] Janczewski M., Podgórski M., *Rocz. Chem.*, 37, 635 (1963).
[4] Janczewski M., *Rocz. Chem.*, 39, 391 (1965).
[5] Janczewski M., Dziurzyńska B., *Rocz. Chem.*, 48, 409 (1974).
[6] Janczewski M., Sadowska S., *Rocz. Chem.*, 49, 715 (1975).
[7] Janczewski M., Maziarczyk H., *Rocz. Chem.*, 51, 891 (1977).
[8] Janczewski M., Jabłońska-Pikus T., Kurys K., Smalera M., *Polish J.Chem.*, 63, 125 (1989).
[9] Weedow W., Doughty H., *J.Am.Chem.Soc.*, 33, 386 (1905).
[10] Mayer F., *Ber.*, 42, 3046 (1909).
[11] Graebe C., Schultess O., *Ann.*, 263, 4 (1891).
[12] Numata T., Oae S., *Tetrahedron*, 32, 2699 (1976).
[13] Glasstone S., Laidler I., Eyring A., *The Theory of Rate Processes*, New York, 1941.
[14] Leuckard R., *J.Prakt.Chem.*, (2), 41, 179 (1890).
[15] Goldberg J., *Ber.*, 37, 4526 (1904).
[16] Okabayashi I., *Chem.Pharm.Bull. (Tokyo)*, 35, 2545 (1987); *Index Chemicus*, 108, 411797 (1988).
[17] Janczewski M., Majewski W., Radkiewicz S., Grzegórski S., *Ann. UMCS, Sec. AA*, 37, 1 (1983).

SUMMARY

The synthesis and principal properties of 2-phenylsulfinyl- and sulfonyl-benzoic acids are described. Racemic sulfoxide was resolved by fractional crystallization of its brucine and strychnine diastereomeric salts. The arbitrary configurations are ascribed to enantiomeric 2-phenylsulfinylbenzoic acids. Optical rotatory dispersion of the dextrorotatory enantiomer, its amide and esters in the region $435.8 \leq \lambda \leq 623.4$ nm was determined. Racemization constants (K) and activation parameters (E_a , ΔS^\ddagger , ΔH^\ddagger) of racemization of dextrorotatory 2-phenylsulfinylbenzoic acid were determined by the classical kinetic methods. The present paper also presents the syntheses and principal physico-chemical properties of 2- and 3-(2'-naphthylsulfinyl- and sulfonyl)-benzoic acids and their derivatives.

