

Institut Chemii UMCS
Zakład Chemii Organicznej
Kierownik: prof. dr Marian Janczewski

Marian JANCZEWSKI

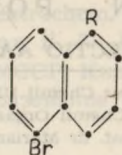
**Z badań nad syntezą i własnościami kwasów arylosulfinowych.
XII. O niektórych pochodnych kwasu 1,5-bromonaftalenosulfinowego**

Из исследований синтеза и свойств арилсульфиновых кислот. XII. О некоторых производных 1,5-промнафталинсульфиновой кислоты

Recherches sur la synthèse et les propriétés chimiques des acides arylsulfiniques.
XII. Acide 1,5-bromonaphtalène sulfonique et quelques-uns de ses dérivés

Jakkolwiek kwas ana bromonaftalenosulfinowy został już dość dawno opisany w literaturze naukowej [1], to jednak do chwili obecnej brak jest wyczerpujących doniesień z zakresu badań jego podstawowych własności chemicznych. Z uwagi na prowadzone w naszej pracowni obszerne studia nad wpływem izomerii położenia atomu halogenu w rdzeniu naftalenowym na własności optyczne pochodnych tego węglowodoru z sulfinyłowymi ośrodkami chiralności zainteresowano się chemią niektórych kwasów bromonaftalenosulfinowych (lit. [1—4]). Przedmiotem bieżącej publikacji są wyniki doświadczeń związanych z opracowaniem syntezy i określeniem podstawowych własności chemicznych kwasu ana bromonaftalenosulfinowego.

Materiałem wyjściowym w podjętych badaniach był chlorek kwasu 1,5-bromonaftalenosulfinowego (1), który otrzymano w drodze działania pięciochlorkiem fosforu na sól potasową kwasu 1,5-bromonaftalenosulfinowego, przyrządzonego metodą Sandmeyera z kwasu Laurenta. Kwas 1,5-bromonaftalenosulfinowy (2) uzyskany został z dobrą wydajnością przez redukcję sulfochloru (1) siarczynem sodowym w warunkach stosowanych z powodzeniem podczas syntezy kwasów naftalenodwusulfinowych [5] z odpowiednio zbudowanych chlorków kwasów dwusulfinowych.



- | | |
|--|---|
| 1: $R = \text{SO}_2\text{Cl}$ | 14: $R = \text{SH}$ |
| 2: $R = \text{SO}_2\text{H}$ | 15: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ |
| 3: $R = \text{SO} \cdot \text{OCH}_3$ | 16: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ |
| 4: $R = \text{S} \cdot \text{CH}_3$ | 17: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ |
| 5: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3$ | 18: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ |
| 6: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ | 19: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ |
| 7: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ | 20: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ |
| 8: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ | 21: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$ |
| 9: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ | 22: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ |
| 10: $R = \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ | 23: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ |
| 11: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ | 24: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2$ |
| 12: $R = \text{SO}_2\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ | 25: $R = \text{J}$ |
| 13: $R = \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ | 26: $R = \text{HgCl}$ |

Wolny kwas bromonaftalenosulfinowy (2) okazał się układem nietrwałym, ulegającym szybkim zmianom pod wpływem działania utleniającego atmosfery tlenku. Znacznie odporniejsze na procesy oksydacyjne były jego sole: sodowa i benzyloizotiomocznikowa, których przygotowanie i oczyszczenie nie sprawiało trudności. Analogiczne własności wykazywał również ester metylowy (3), powstający na drodze działania na wolny kwas dwuazometanem w środowisku eterowym.

Podobnie jak w przypadku kwasów naftalenodwusulfinowych [5] oraz bifenylosulfinowych [6] zwraca uwagę łatwość wchodzenia w reakcje 1,5-bromonaftalenosulfinianu sodowego (2) z halogenozwiązkami. W tego typu przemianach powstają zazwyczaj połączenia o charakterze sulfonów. Aby wykazać, że reakcje te zachodzą w sposób jednoznaczny, przygotowano sulfon metylowy (5) dwoma metodami, a mianowicie: na drodze utleniania metylosiarczku (4) 30% wodą utlenioną w lod. kwasie octowym oraz przez działanie jodku metylu na sól sodową sulfinokwasu (2). Produkty obu reakcji okazały się połączeniami identycznymi. Opisane w części doświadczalnej sulfony: metylowy (5), benzyloowy (6), p-nitrobenzyloowy (7), 2,4-dwunitrofenyloowy (8) oraz p-bromofenacyloowy (9) przedstawiają dobrze krystalizujące i trwałe układy, które mogą być przydatne do charakteryzowania oraz identyfikacji kwasu 1,5-bromonaftalenosulfinowego (2). Należy jednak odnotować, że kwas ana bromonaftalenosulfinowy (2) nie ulega przemianie Gabriela [13], w toku której winien tworzyć się bromonaftylokarboksymetylosulfon (11). Celem uzyskania niezbędnego materiału porównawczego sulfon ten (11) otrzymaliśmy w drodze utleniania kwasu 1,5-bromonaftyloitioglikolowego (10) metodą

poprzednio opisaną [1]. Widma oscylacyjne (podano je w części doświadczalnej) zsyntezowanych po raz pierwszy sulfonów najzupełniej potwierdzają ich budowę. Nie jest wykluczone, że niektóre połączenia z tej grupy związków będą przejawiały interesujące własności farmakologiczne.

W następnym etapie przeprowadzonych badań zainteresowano się reakcjami kwasu 1,5-bromonaftalenosulfonowego (2) z układami α , β -nienasyconymi. Wykonane doświadczenia wstępne wykazały, że kwas (2) wiąże się bez trudności z cyjankiem winylu, tworząc z dobrą wydajnością 1,5-(β -cyjanoetylosulfonylo)-bromonaftalen (12). Próby zmydlenia nitrylu do wolnego kwasu β -(1,5-bromonaftylosulfonylo)-propionowego (15) nie dały zadowalających wyników. Z mieszaniny poreakcyjnej nie można było wyodrębnić produktu przemiany w stanie analitycznie czystym. Przypuszczając, że tym produktem jest, być może, nietrwały sulfonylokwas (15), mieszaninę poreakcyjną poddawano działaniu dwuazometanu oraz jodku metylu. W pierwszym wypadku w toku reakcji tworzył się ester metylowy kwasu 1,5-bromonaftalenosulfonowego (3), w drugim natomiast 1,5-bromonaftylo-metylosulfon (5). Jednocześnie należy odnotować, iż podczas zmydlenia nitrylu (12) w środowisku kwaśnym nie dostrzeżono powstawania wolnego kwasu sulfonowego (2). Zaobserwowane fakty pozwalają przypuszczać, iż produktem reakcji zmydlenia nitrylu (12) jest zanieczyszczony sulfonylokwas (15), który reagując z dwuazometanem lub jodkiem metylu ulega rozkładowi do kwasu sulfonowego (2), tak jak ma to miejsce podczas działania alkaliów na kwasy β -sulfonyloalkanokarboksyłowe [7]. Podana hipoteza robocza wymaga jednak potwierdzenia jeszcze na innej drodze.

5-bromo-1-(β -cyjanoetylosulfonylo)-naftalen (12) otrzymany został również w drodze działania w środowisku obojętnym 1,2-bromocyjanoetanu na sól sodową kwasu 1,5-bromonaftalenosulfonowego (2). Mieszanina obydwu otrzymanych na dwu różnych drogach cyjanoetylosulfonów (12) nie wykazywała podczas ogrzewania depresji temp. topn., co wskazywałoby niezbicie, iż kwas 1,5-bromonaftalenosulfonowy (2) wiąże się z atomem węgla β cząsteczki cyjanku winylu. Dowodzi to, że proces addycji przebiega zgodnie z mechanizmem reakcji przyłączania 1,4. Należy nadmienić jeszcze, że widmo podczerwone (podano je w części doświadczalnej) 5-bromo-1-(β -cyjanoetylosulfonylo)-naftalenu (12) potwierdza bez zastrzeżeń jego budowę cząsteczkową.

W toku dalszych badań stwierdzono, że kwas 1,5-bromonaftalenosulfonowy (2) przyłącza się bez trudności do ω -nitrostyrenu, fenyłowinylosulfonu, benzylidenoacetonu oraz formaldehydu. Otrzymane na tej drodze sulfony: 5-bromo-1-(1'-fenylo-2'-nitroetylosulfonylo)-naftalen (16), 5-bromo-1-(2'-fenylosulfonylo-etylosulfonylo)-naftalen (17), 5-bromo-1-(1'-fenylo-1'-acetylo-metylosulfonylo)-naftalen (18) oraz 5-bromo-1-(aceto-

ksymetylosulfonylo)-naftalen (19) przedstawiają dobrze krystalizujące układy o ostrych i stosunkowo wysokich temp. topn., które mogą być przydatne do charakteryzowania kwasu 1,5-bromonaftalenosulfinowego (2).

W następnym etapie studiów w zakresie reakcji kwasu 1,5-bromonaftaleno-sulfinowego (2) z układami nienasyconymi można było przekonać się, że wiąże się on, podobnie jak jego krewniaki w szeregu naftalenowym [8] i bifenylowym [6], dość łatwo z p-benzochinonem tworząc 5-bromo-1-(2',5'-dwydroksyfenylosulfonylo)-naftalen (20). Otrzymany na tej drodze hydrochinonosulfon ulegał bez trudności w środowisku alkalicznym działaniu siarczanu dwumetylu, przetwarzając się z zadowalającą wydajnością w pochodną dwumetylową (21), która okazała się połączeniem trwałym i charakteryzującym się wysoką temp. topn. Również reakcje benzylowania i acetylowania, w czasie których powstawały dwubenzoksy- i dwuacetyksy-fenylosulfonylobromonaftaleny (22 i 23) przebiegały z dość dobrą wydajnością. Doświadczenia związane z ustaleniem warunków prowadzenia reakcji utleniania dwuhydroksyfenylosulfonylobromonaftalenu (20) do chinonowęglowodoru (24) przyniosły również pozytywne rezultaty. Proces zachodził z najlepszą wydajnością przy zastosowaniu jako czynnika utleniającego świeżo strąconego tlenku srebra w suchym eterze dwuetylowym. Chinonosulfon (24) okazał się połączeniem trwałym, zabarwionym na kolor jasnożółty o dość wysokiej temp. topn. (212°C). Intermolekularnego chinhydronu, pomimo przeprowadzenia licznych prób syntezy, nie powiodło się uzyskać. Struktury cząsteczkowe dwuhydroksyfenylosulfonylobromonaftalenu (20), jego dwumetylowej pochodnej (21) oraz chinonosulfonu (24) potwierdzone zostały bez zastrzeżeń na drodze badania widm oscylacyjnych (pasma charakterystyczne podano w części doświadczalnej).

Nader interesującym zagadnieniem było na koniec zbadanie możliwości przeróbki kwasu 1,5-bromonaftalenosulfinowego (2) na bromojodonaftalen (25). Wyniki przeprowadzonych doświadczeń wstępnych były pozytywne. Sól sodowa sulfinokwasu (2) poddana działaniu chlorku rtęciowego w środowisku wodnym przetwarzzała się z wydzieleniem dwutlenku siarki w 1-chlorortęcio-5-bromonaftalen (26). Wyodrębnienie halogenortęciowęglowodoru (26) w stanie analitycznie czystym jednak nie powiodło się, prawdopodobnie na skutek ograniczonej rozpuszczalności związku w cieczach organicznych oraz trudności związanych z jego krystalizacją. Próby wykonania symetryzacji 1,5-chlorortęciobromonaftalenu (26) również nie przyniosły oczekiwanych rezultatów. Przeróbka surowego produktu przemiany Petersa na jodobromowęglowódór (25) zachodziła natomiast z wynikiem pozytywnym. Reakcję wykonano w środowisku etanolowym, stosując jako czynnik halogenujący roztwór Lugola. Wydaj-

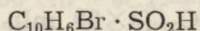
ność (ok. 45%) uzyskanego na tej drodze jodobromonaftalenu (25) wydaje się zadowalająca. Należy przy tym podkreślić, że dotychczas stosowana [10, 11] metoda syntezy 1,5-bromojodonaftalenu (25), polegająca na wymianie grupy aminowej w cząsteczce 1,5-bromonaftyloaminy na jod, jest uciążliwa pod względem preparatywnym i nie zapewnia lepszych wyników.

Dalsze badania w zakresie chemii kwasów bromonaftalenosulfonowych będą kontynuowane.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Temp. topn. nie korygowano. Widma absorpcyjne w podczerwieni określono za pomocą spektrofotometru UNICAM SP-200. Związki analizowano w postaci zawiesiny w oleju parafinowym.

1a. Kwas 1,5-bromonaftalenosulfonowy (2)



Związek syntezowano metodą poprzednio opisaną [1]. Z 10 g chlorku kwasu 1,5-bromonaftalenosulfonowego (1) t.t. 93—94° (lit. [1] t.t. 93—94°) otrzymano 7 g surowego produktu. Kwas sulfonowy po krystalizacji z 70% etanolu przedstawiał bezbarwne sztabki o t.t. 158—160° (lit. [1] t.t. 158—160°). Jego sól sodowa krystalizowała z wody (1 g subst. z 4 ml rozpl.) w postaci dobrze wykształconych igieł.

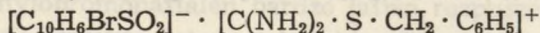
Analiza soli sodowej:

Dla wzoru $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{BrNaO}_2\text{S}$ (293,17) obliczono: 40,97% C, 2,06% H;

otrzymano: 40,72% C, 2,16% H.

IR: 735, 790, 950, 990, 1080 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1, 2, 3); 1520, 1580, 1610 cm^{-1} $\nu\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$; 1040 cm^{-1} $\nu\text{S}=\text{O}(\text{SO}_2\text{Na})$.

1b. Sól benzyloizotiomocznikowa kwasu 1,5-bromonaftalenosulfonowego



4 g soli sodowej kwasu 1,5-bromonaftalenosulfonowego (2) rozpuszczono w 35 ml wrzącego 96% etanolu i zadano gorącym alkoholowym roztworem (15 ml) chlorowodorku benzyloizotiomocznika (4 g). Reagującą mieszaninę ogrzewano 5 min. do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Pozostawiony w temp. pokojowej roztwór poreakcyjny wypełnił się niebawem drobnokrystalicznym osadem. Związek odsączono (4 g), przemyto wodą i krystalizowano z 96% etanolu (50 ml). Lśniące płytki o t.t. 191°.

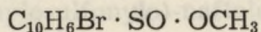
Sól rozpuszcza się łatwo w metanolu, 96% etanolu i lod. kwasie octowym, trudno w acetonie, nie rozpuszcza się w benzenie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{18}H_{17}BrN_2O_2S_2$ (437,38) obliczono: 6,40% N;
otrzymano: 6,27% N.

2. Ester metylowy

kwasu 1,5-bromonaftalenosulfonowego (3)



2 g drobno utartego kwasu 1,5-bromonaftalenosulfonowego (2) wrzucano do 50 ml eteru dwuetylowego. Do ziębionej wodą z lodem i energicznie mieszanej zawiesiny wkraplało eterowy roztwór dwuazometanu, przygotowany z 5 g nitrozometylomocznika [12] do chwili uzyskania trwałego zabarwienia cieczy. Reagującą mieszaninę pozostawiono w temp. pokojowej 1 godz., następnie ogrzewano do wrzenia 30 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną zamkniętą rurką z $CaCl_2$. Roztwór eterowy przemyto najpierw 5% Na_2CO_3 (3×30 ml), następnie wodą (2×50 ml) i na koniec suszono bezw. $MgSO_4$. Rozpuszczalnik oddestylowano pod zmn. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna). Pozostałość stanowił bezbarwny olej, który niebawem zakrzepł. Związek (2 g) krystalizowano z metanolu (10 ml). Dobrze wykształcone igły o t.t. $66-68^\circ$. Wyd. 1,2 g.

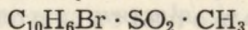
Ester łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie, acetonie, metanolu, 96% etanolu i lod. kwasie octowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{11}H_9BrO_2S$ (285,16) obliczono: 46,32% C, 3,18% H;
otrzymano: 46,15% C, 3,24 H%.

IR: 680, 780, 980, 1045, 1080, 1165 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1, 2, 3); 1460, 1500, 1580, 1590 cm^{-1} $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$; 1122 cm^{-1} $\nu S=O(SO \cdot OCH_3)$; 2800 cm^{-1} $\nu C-H(O \cdot CH_3)$.

3. 1-Metylosulfonylo-5-bromonaftalen (5)



a) Ciepły roztwór 3 g soli sodowej kwasu 1,5-bromonaftalenosulfonowego (2) w 25 ml 48% etanolu zadano 3 ml jodku metylu rozcieńczonego 8 ml 96% etanolu i ogrzewano 1 godz. na łaźni wodnej (temp. łaźni $60-70^\circ$) pod chłodnicą zwrotną. Z cieczy poreakcyjnej pozostawionej w temp. pokojowej niebawem wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono po 5 godz. (2 g), przemyto wodą i krystalizowano z 96% etanolu (50 ml). Bezbarwne, dobrze wykształcone blaszki o t.t. $142-143^\circ$. Wyd. 1,2 g.

b) 2,5 g 1-metylomerkapto-5-bromonaftalenu (4, t.t. 76—78°, lit. [1] t.t. 76—78°) rozpuszczono w 60 ml lod. kwasu octowego. Roztwór zadano 6 ml 30% H_2O_2 i ogrzewano 20 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Reagującą mieszaninę ostudzono do temp. pokojowej, dodano jeszcze 6 ml 30% H_2O_2 i ogrzewano ponownie w tych samych warunkach 10 min. Gorący roztwór poreakcyjny wiano do 250 ml wody. Niebawem wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (2,6 g), przemyto wodą i krystalizowano z 96% etanolu. Bezbarwne, dobrze wykształcone blaszki o t.t. 142—143°. Wyd. niemal ilościowa. Mieszanina sulfonów otrzymanych na dwu różnych drogach (a i b) nie wykazywała podczas ogrzewania deprecji temp. topn.

Metylosulfon rozpuszcza się łatwo w benzenie, chloroformie, acetonie i lod. kwasie octowym, miernie w 96% etanolu.

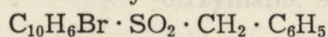
Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{BrO}_2\text{S}$ (285,16) obliczono: 46,33% C, 3,18% H;

otrzymano: 46,50% C, 3,04% H.

IR: 700, 770, 970, 1050, 1160 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1, 2, 3), 1420, 1500, 1595, 1615 cm^{-1} $\nu\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$, 1125 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$, 1320 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$.

4. 1-Benzylsulfonylo-5-bromonaftalen (6)



4 g soli sodowej kwasu 1,5-bromonaftalenosulfonowego (2) rozpuszczono w 6 ml gorącej wody. Roztwór zadano 10 ml ciepłego 96% etanolu, dodano 4 ml chlorku benzylu w 30 ml alkoholu etylowego i ogrzewano 30 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Następnie wprowadzono jeszcze 2 ml chlorku benzylu rozcieńczonego 5 ml 96% etanolu i kontynuowano ogrzewanie 1 godz. Z roztworu poreakcyjnego pozostawionego w temp. pokojowej wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (3 g) i przemyto najpierw 50% etanolem, a następnie wodą. Produkt reakcji (3 g) krystalizowano z metanolu (200 ml). Bezbarwne blaszki o t.t. 124,5°. Wyd. 1,8 g.

Benzylsulfonylobromonaftalen bardzo łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie i acetonie, łatwo w lod. kwasie octowym, trudno w metanolu i 96% etanolu.

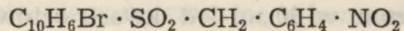
Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{BrO}_2\text{S}$ (361,26) obliczono: 56,52% C, 3,63% H;

otrzymano: 56,30% C, 3,54% H.

IR: 690, 705, 780, 990, 1030, 1070, 1155 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1 i 1, 2, 3); 1460, 1500, 1590, 1600 cm^{-1} $\nu\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$, 1130 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$, 1310 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$.

5. 1-(4'-Nitrobenzylosulfonylo)-5-bromonaftalen (7)



2,07 g soli sodowej kwasu 1,5-bromonaftalenosulfinowego (2) rozpuszczono w 60 ml 96% etanolu. Ciecz zadano 1,5 g bromku p-nitrobenzylowego rozpuszczonego w 15 ml alkoholu i ogrzewano 2 godz. do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z cieczy poreakcyjnej pozostawionej w temp. pokojowej wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (2,5 g), przemyto najpierw 96% etanolem, następnie wodą i krystalizowano z metanolu (1 g subst. z 80 ml rozpl.). Bezbarwne igły o t.t. 159—160°. Wyd. 1,8 g.

Nitrosulfon łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie i acetonie, miernie w metanolu, 96% etanolu i lod. kwasie octowym.

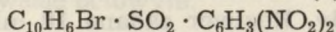
Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{BrNO}_4\text{S}$ (406,26) obliczono: 3,45% N;

otrzymano: 3,48% N.

IR: 690, 790, 830, 990, 1015, 1055, 1100, 1150, 1210 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1, 4 i 1, 2, 3); 1460, 1500, 1560, 1600 cm^{-1} $\nu\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$; 1120 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$; 1310 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$; 740, 865 cm^{-1} $\nu\text{C}-\text{N}$; 1350 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$; 1520 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$.

6. 1-(2',4'-Dwunitrofenylosulfonylo)-5-bromonaftalen (8)



5 g soli sodowej kwasu 1,5-bromonaftalenosulfinowego (2) rozpuszczono w 6 ml gorącej wody. Ciecz zadano 10 ml 96% etanolu, podgrzano niemal do wrzenia i dodano 5 g 2,4-dwunitrochlorobenzenu rozpuszczonego w 30 ml alkoholu. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia 1,5 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. W miarę postępu reakcji z roztworu wydzielał się drobnokrystaliczny osad. Mieszaninę pozostawiono 12 godz. w temp. pokojowej. Produkt reakcji odsączono i przemyto najpierw 96% etanolem, a następnie wodą. Związek (7 g) krystalizowano z benzenu (70 ml). Dobrze wykształcone, jasnożółte igły o t.t. 195—197°. Wyd. 5 g.

Sulfon dość łatwo rozpuszcza się w benzenie, acetonie i lod. kwasie octowym, miernie w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

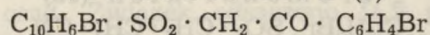
Dla wzoru $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}_6\text{S}$ (437,23) obliczono: 6,41% N;

otrzymano: 6,46% N.

IR: 710, 790, 830, 905, 990, 1050, 1100, 1160, 1220 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1, 2, 4 i 1, 2, 3); 1460, 1505, 1590, 1610 cm^{-1} $\nu\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$; 1140 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$;

1310 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$; 770, 860 cm^{-1} $\nu\text{C—N}$; 1350 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$; 1540 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$.

7. 1-(4'-Bromofenacylosulfonylo)-5-bromonaftalen (9)



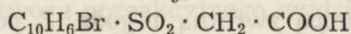
2,44 g soli sodowej kwasu 1,5-bromonaftalenosulfinowego (2) rozpuszczono w 50 ml wrzącego 96% etanolu. Ciecz zadano 2 g bromku p-bromofenacylowego rozpuszczonego w 20 ml gorącego alkoholu i ogrzewano 1 godz. do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Roztwór po reakcyjny pozostawiony w temp. pokojowej wypełnił się niebawem drobnokrystalicznym osadem. Produkt reakcji odsączono i przemyto najpierw 96% etanolem, a następnie wodą. Związek (2 g) krystalizowano z metanolu (100 ml). Bezbarwne igły o t.t. 176—178°. Wyd. 1,3 g.

Bromosulfon łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie i acetonie, dość dobrze w metanolu i 96% etanolu, trudno w kwasie mrówkowym i lod. kwasie octowym.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_3\text{S}$ (468,17) obliczono: 46,17% C, 2,58% H;
otrzymano: 46,14% C, 2,54% H.

8. Kwas 1,5-bromonaftylosulfonylooctowy (11)



2 g kwasu 1,5-bromonaftyliotoglikolowego [1] (10) przerobiono według metody poprzednio opisanej [1] na sulfonylową pochodną. Surowy produkt reakcji krystalizowano z 50% kwasu octowego (1 g subst. z 5 ml rozpuszczalnika). Związek przedstawiał bezbarwne igły o t.t. 182—183° z rozkł. (lit. [1] t.t. 172—173° z rozkł.).

Bromosulfon łatwo rozpuszcza się w chloroformie, acetonie, metanolu, 96% etanolu i lod. kwasie octowym.

Analiza:

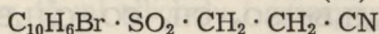
Dla wzoru $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrO}_4\text{S}$ (329,17) obliczono: 43,78% C, 2,76% H;
otrzymano: 43,50% C, 2,91% H.

a) IR (kwasu 1,5-bromonaftyliotoglikolowego): 720, 770, 1000, 1065, 1158 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}\text{—H}$ (subst. 1, 2, 3); 1455, 1520, 1570, 1620 cm^{-1} $\nu\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$; 905 cm^{-1} $\delta\text{OH}(\text{COOH})$; 1220, 1315, 1405 cm^{-1} δOH i $\nu\text{C—O}(\text{COOH})$; 1740 cm^{-1} $\nu\text{C}=\text{O}(\text{COOH})$; 3050 cm^{-1} $\nu\text{OH}(\text{COOH})$.

b) IR (kwasu 1,5-bromonaftylosulfonylooctowego): 740, 785, 995, 1050, 1060, 1160 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}\text{—H}$ (subst. 1, 2, 3); 1505, 1565, 1595 cm^{-1} $\nu\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$; 1130 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$; 1310 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$; 910 cm^{-1} $\delta\text{OH}(\text{COOH})$; 1220,

1280, 1410 cm^{-1} δOH i $\nu\text{C}=\text{O}(\text{COOH})$; 1750 cm^{-1} $\nu\text{C}=\text{O}(\text{COOH})$; 2900 cm^{-1} $\nu\text{OH}(\text{COOH})$.

9. 1-(2'-Cyjanoetylosulfonylo)-5-bromonaftalen (12)



a) 6 g kwasu 1,5-bromonaftalenosulfinowego (2) rozpuszczono w 50 ml 60% metanolu. Gorącą cieczą zadano 6 g cyjanku winylu rozcieńczonego 5 ml metanolu i ogrzewano 3 godz. do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z przesączonego i pozostawionego w temp. pokojowej roztworu wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek (4 g) odsączono i krystalizowano z metanolu (80 ml). Bezbarwne igły o t.t. 127°. Wyd. 3,2 g.

Cyjanoetylosulfon bardzo łatwo rozpuszcza się w chloroformie, łatwo w benzenie, acetonie, metanolu i 96% etanolu, miernie w lod. kwasie octowym.

Analiza:

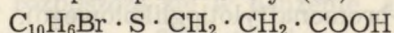
Dla wzoru $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{BrNO}_2\text{S}$ (324,20) obliczono: 4,32% N;

otrzymano: 4,57% N.

b) 5,9 g sproszkowanej soli sodowej kwasu 1,5-bromonaftalenosulfinowego rozpuszczono w 25 ml 48% etanolu. Gorącą cieczą zadano 4,4 g 1,2-bromocyjanoetanu [9] rozcieńczonego 8 ml 96% etanolu i ogrzewano na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną 1 godz. Z pozostawionego w temp. pokojowej roztworu poreakcyjnego wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (6 g), przemyto najpierw wodą, a następnie 96% etanolem i krystalizowano z metanolu (30 ml). Bezbarwne igły o t.t. 127°. Mieszanina cyjanoetylosulfonów otrzymanych według a) i b) nie wykazywała podczas ogrzewania depresji temp. topn.

IR: 730, 790, 980, 1018, 1055, 1160 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1, 2, 3); 1435, 1500, 1560, 1590 cm^{-1} $\nu\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$; 1120 cm^{-1} $\nu_{\text{S}}\text{SO}_2$; 1319 cm^{-1} $\nu_{\text{AS}}\text{SO}_2$; 2250 cm^{-1} $\nu\text{C}\equiv\text{N}$.

10. Kwas β -(5-bromo-1-naftylomerkapt)-propionowy (13)



7,96 g otrzymanego metodą poprzednio opisaną [1] 5-bromo-1-merkapt-naftalenu (14) i 3 g siarczynu sodu rozpuszczono w 130 ml 35% NaOH. Do oziębionej do temp. 0° i energicznie mieszanej cieczy wprowadzono zubożniony stałym NaHCO_3 roztwór 5 g kwasu β -chloropropionowego w 15 ml wody. Reagującą mieszaninę ogrzewano następnie 2 godz. na

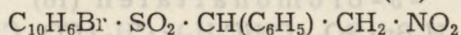
wrzącej łaźni wodnej. W miarę postępu reakcji ciecz wypełniała się drobnokrystalicznym osadem soli sodowej merkaptokwasu. Mieszaninę poreakcyjną oziębiono wodą z lodem i odsączono wydzielony osad. Sól merkaptokwasu rozpuszczono w 400 ml gorącej wody i po przesączeniu zakwaszono (na kongo) 10% kwasem solnym. Niezwłocznie wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (4,5 g) i krystalizowano z 96% etanolu (50 ml). Lekko kremowe igiełki o t.t. 116—117°. Wyd. 3,9 g.

Merkaptokwas dość łatwo rozpuszcza się w chloroformie, benzenie, acetonie, metanolu, 96% etanolu, kwasie mrówkowym i lod. kwasie octowym, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{13}H_{11}BrO_2S$ (311,20) obliczono: 50,17% C, 3,56% H;
otrzymano: 49,98% C, 3,55% H.

11. 1-(1'-Fenylo-2'-nitroetylosulfonylo)- -5-bromonaftalen (16)



Do gorącego roztworu 2,5 g kwasu 1,5-bromonaftalenosulfinowego (2) w 25 ml 96% etanolu wprowadzono energicznie mieszając 2,5 g ω -nitrostyrenu rozpuszczonego w 10 ml alkoholu. Reagującą ciecz ogrzewano 10 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z pozostawionego w temp. pokojowej roztworu poreakcyjnego wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (3 g) i krystalizowano z 96% etanolu (30 ml). Bezbarwne igły o t.t. 140°. Wyd. 2,7 g.

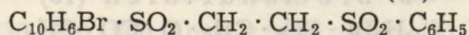
Nitrosulfon łatwo rozpuszcza się w benzenie, acetonie, metanolu, 96% etanolu i lod. kwasie octowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{18}H_{14}BrNO_4S$ (420,28) obliczono: 3,33% N;
otrzymano: 3,56% N.

IR: 690, 740, 790, 990, 1055, 1080, 1155 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1 i 1, 2, 3); 1425, 1500, 1563, 1600 cm^{-1} $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$; 1130 cm^{-1} $\nu_s SO_2$; 1320 cm^{-1} $\nu_{as} SO_2$; 830 cm^{-1} $\nu C-N$; 1360 cm^{-1} $\nu_s NO_2$; 1563 cm^{-1} $\nu_{as} NO_2$.

12. 1-(2'-Fenylosulfonylo-etylosulfonylo)- -5-bromonaftalen (17)



Do ogrzanego roztworu 3,1 g kwasu 1-bromonaftalenosulfinowego (2) w 25 ml metanolu wprowadzono 2 g fenyłowinylosulfonu rozpuszczonego

w 10 ml alkoholu metylowego i ogrzewano 3 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Roztwór poreakcyjny zagęszczono pod zmn. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna) do niewielkiej objętości (ok. 5 ml) i pozostawiono w temp. pokojowej. Niebawem wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (2,7 g) i krystalizowano z lod. kwasu octowego (30 ml). Bezbarwne blaszki o t.t. 188—190°. Wyd. 2,1 g.

Bromosulfon bardzo łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie, acetonie i lod. kwasie octowym, trudno w metanolu i 96% etanolu.

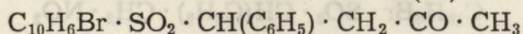
Analiza:

Dla wzoru $C_{18}H_{15}BrO_4S_2$ (439,35) obliczono: 49,20% C, 3,44% H;

otrzymano: 49,21% C, 3,42% H.

IR: 680, 715, 740, 780, 990, 1080, 1110, 1180 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$; (subst. 1 i 1, 2, 3); 1460, 1500, 1580, 1590 cm^{-1} $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$; 1140 cm^{-1} $\nu_s SO_2$; 1310 cm^{-1} $\nu_{as} SO_2$.

13. 1-(1'-Fenylo-1'-acetylo-metylosulfonylo)- -5-bromonaftalen (18)



4 g kwasu 1,5-bromonaftalenosulfonowego (2) rozpuszczono w 20 ml gorącego 96% etanolu. Do mechanicznie mieszanej cieczy dodano roztwór 4 g benzylidenoacetonu w 5 ml alkoholu metylowego i ogrzewano 2 godz. do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Ciecz poreakcyjną zagęszczano pod zmn. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna) do niewielkiej objętości. Wydzielił się niemal bezbarwny olej, który niebawem zakrzepł. Związek odsączono i krystalizowano z 96% etanolu (30 ml). Jasnożółte igły o t.t. 133°. Wyd. 1,8 g.

Fenyloacetylometylosulfon łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie, acetonie, metanolu, 96% etanolu i lod. kwasie octowym.

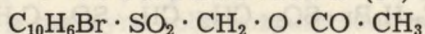
Analiza:

Dla wzoru $C_{20}H_{17}BrO_3S$ (417,32) obliczono: 57,56% C, 4,11% H;

otrzymano: 57,42% C, 3,89% H.

IR: 690, 718, 738, 780, 990, 1045, 1080, 1150 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1 i 1, 2, 3); 1440, 1500, 1560, 1590 cm^{-1} $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$; 1145 cm^{-1} $\nu_s SO_2$; 1330 cm^{-1} $\nu_{as} SO_2$; 1700 cm^{-1} $\nu C=O$.

14. 1-(Acetoksymetylosulfonylo)- -5-bromonaftalen (19)



5 g drobno sproszkowanego kwasu 1,5-bromonaftalenosulfonowego (2) wrzucono do 7 ml ogrzanego do temp. 60° 40% roztworu formaldehydu.

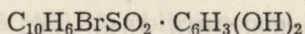
Reagującą mieszaninę ogrzewano 10 min. na łaźni olejowej (temp. łaźni 90°). Z roztworu pozostawionego w temp. pokojowej wydzielił się niebieskim bezpostaciowy osad. Związek (5 g) odsączono, przemyto małą ilością wody i suszono na powietrzu. Temp. topn. surowego produktu $135\text{--}136^{\circ}$. Surowy hydroksymetylosulfon zawieszono w 5 ml bezwodnika octowego i ogrzewano ostrożnie do momentu rozpuszczenia się związku. Roztwór po reakcyjny pozostawiony w temp. pokojowej wypełnił się drobnokrystalicznym osadem (blaszki). Związek odsączono (3 g) i krystalizowano z 96% etanolu (25 ml). Bezbarwne igły o t.t. $102\text{--}104^{\circ}$. Wyd. 2 g.

Acetoksymetylosulfon bardzo łatwo rozpuszcza się w chloroformie, benzenie, acetonie, metanolu, 96% etanolu i lod. kwasie octowym, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{13}H_{11}BrO_4S$ (343,20) obliczono: 45,49% C, 3,23% H;
otrzymano: 45,30% C, 3,15% H.

15. 1-(2', 5'-Dwuhydroksyfenylosulfonylo)- -5-bromonaftalen (20)



10 g kwasu 1,5-bromonaftalenosulfonowego (2) rozpuszczono w 200 ml gorącego 96% etanolu. Do ostudzonej do temp. 20° cieczy wprowadzono porcjami, energicznie mieszając, 8 g świeżo oczyszczonego p-benzochinonu. Po rozpuszczeniu się całej ilości chinonu ciemnobrunatną ciecz ogrzewano do łagodnego wrzenia 3—5 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Roztwór po reakcyjny przesączono i wiano do 400 ml gorącej wody. W miarę ostygnięcia ciecz wypełniała się drobnokrystalicznym osadem. Produkt reakcji odsączono (5 g), przemyto niewielką ilością 96% etanolu i krystalizowano z alkoholu etylowego (150 ml). Bezbarwne igły o t.t. $221,5^{\circ}$. Wyd. 4 g.

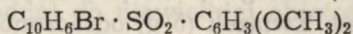
Sulfon łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu, 96% etanolu i lod. kwasie octowym, trudno w chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{16}H_{11}BrO_4S$ (379,23) obliczono: 50,67% C, 2,92% H;
otrzymano: 50,54% C, 3,05% H.

IR: 690, 778, 830, 880, 990, 1050, 1115, 1150, 1170, 1220 cm^{-1} $\delta C_{Ar}\text{—}H$ (subst. 1, 2, 3 i 1, 2, 4); 1510, 1590, 1618 cm^{-1} $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$; 1130 cm^{-1} $\nu_s SO_2$; 1350 cm^{-1} $\nu_{as} SO_2$; 1200, 1370 cm^{-1} δOH i $\nu C\text{—}O(=C\text{—}OH)$; 3350 cm^{-1} $\nu OH(=C\text{—}OH)$.

16. 1-(2',5'-Dwumetoksyfenylosulfonylo)-
-5-bromonaftalen (21)



3,5 g 1-(2',5'-dwyhydroksyfenylosulfonylo)-5-bromonaftalenu (20) rozpuszczono w temp. pokojowej w 25 ml 5% NaOH. Ciemnowiśniową ciecz zadano 5 ml siarczanu dwumetylu i wstrząsano mechanicznie 45 min. Reakcja metylowania początkowo przebiegała z wyraźnym efektem cieplnym. W miarę jej postępu ciecz odbarwiała się i wypadał bezpostaciowy osad. Produkt przemiany odsączono i przemywano na sączku wodą do chwili, kiedy przesącz nie wykazywał odczynu alkalicznego (fenoloftaleina). Surowy związek (3 g) krystalizowano z lod. kwasu octowego (60 ml). Bezbarwne blaszki o t.t. 155,5°. Wyd. 1,8 g.

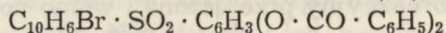
Dwumetoksyfenylosulfonylobromonaftalen łatwo rozpuszcza się w benzenie, acetonie, metanolu, 96% etanolu i lod. kwasie octowym, miernie w kwasie mrówkowym.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BrO}_4\text{S}$ (407,28) obliczono: 53,08% C, 3,71% H;
otrzymano: 52,89% C, 3,76% H.

IR: 695, 800, 830, 880, 990, 1015, 1045, 1055, 1150, 1195 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1, 2, 3 i 1, 2, 4); 1440, 1500, 1575, 1590, cm^{-1} $\nu\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$; 1130 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$; 1325 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$; 1275 cm^{-1} $\nu\text{C}-\text{O}(=\text{C}-\text{O})$; 2850 cm^{-1} $\nu\text{C}-\text{H}(\text{OCH}_3)$.

17. 1-(2',5'-Dwubenzoksy-fenylosulfonylo)-
-5-bromonaftalen (22)



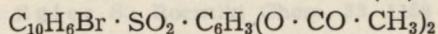
3 g 1-(2',5'-dwyhydroksy-fenylosulfonylo)-5-bromonaftalenu (20) rozpuszczono w temp. pokojowej w 30 ml 5% NaOH. Ciemnowiśniową ciecz zadano po kropli, energicznie mieszając, 4 ml chlorku benzoilu. W miarę postępu reakcji roztwór odbarwiał się i jednocześnie wypadał drobnokryształiczny osad. Mieszaninę trzymano w temp. pokojowej 1,5 godz., a na koniec produkt reakcji odsączono (5 g), utarto w moździerzu i przemyto najpierw wodą, a następnie niewielką ilością 96% etanolu. Surowy związek krystalizowano z lod. kwasu octowego (1 g subst. z 15 ml rozpl.). Bezbarwne igły o t.t. 200—201°. Wyd. 3,9 g.

Dwubenzoksyfenylosulfonylobromonaftalen łatwo rozpuszcza się w chloroformie, acetonie, lod. kwasie octowym, miernie w kwasie mrówkowym, niemal nie rozpuszcza się w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{30}H_{19}BrO_6S$ (587,43) obliczono: 61,33% C, 3,26% H;
otrzymano: 61,20% C, 3,00% H.

18. 1-(2',5'-Dwuacetoksy-fenylosulfonylo)-
-5-bromonaftalen (23)



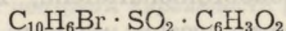
3 g drobno utartego 1-(2',5'-dwyhydroksyfenylosulfonylo)-5-bromonaftalenu (20) zawieszono w 4 ml bezwodnika octowego i zadano (0,03 ml) stęż. H_2SO_4 . Związek niezwłocznie przeszedł do roztworu. Ciecz celem zakończenia reakcji podgrzano niemal do wrzenia i pozostawiono w temp. pokojowej. Niebawem wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (3 g), przemyto niewielką ilością lod. kwasu octowego i krystalizowano z lod. kwasu octowego (60 ml). Bezbarwne igły o t.t. 168—170°. Wyd. 2,2 g.

Dwuacetoksyfenylosulfonylbromonaftalen rozpuszcza się łatwo w acetonie, metanolu, 96% etanolu i lod. kwasie octowym, miernie w benzenie i czterochlorku węgla, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{20}H_{15}BrO_6S$ (463,30) obliczono: 51,84% C, 3,26% H;
otrzymano: 51,75% C, 3,16% H.

19. 1-(2',5'-Benzochinonosulfonylo)-
-5-bromonaftalen (24)



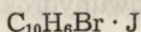
Do zawiesiny 3 g 1-(2',5'-dwyhydroksyfenylosulfonylo)-5-bromonaftalenu (20) w 80 ml eteru dwuetylowego (destylowanego znad sodu) wprowadzono 3 g (świeżo otrzymanego i przemytego najpierw absolutnym etanolem, a następnie suchym eterem) tlenku srebra oraz 10 g bezw. siarczanu sodu. Reagującą mieszaninę wstrząsano mechanicznie 7 godz. w temp. pokojowej. Wydzielony osad sulfonylochinonu wraz z połączeniami nieorganicznymi odsączono i ekstrahowano (2×70 ml) gorącym, suchym chloroformem. Przesączony roztwór chloroformowy zagęszczono pod zmn. ciśn. (12 mm Hg, temp. łaźni 30°), do objętości 20 ml, zadano 20 ml suchego eteru i pozostawiono w temp. pokojowej. Wydzielił się drobnokrystaliczny, pomarańczowo-żółty osad. Związek odsączono (3 g) i krystalizowano z mieszaniny chloroformu (40 ml) i eteru dwuetylowego (40 ml). Jasnożółte igły o t.t. 212°. Wyd. 1,5 g. Sulfon bardzo łatwo rozpuszcza się w acetonie, łatwo w chloroformie, benzenie, metanolu i 96% etanolu, nie rozpuszcza się w eterze dwuetylowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{16}H_9BrO_4S$ (377,21) obliczono: 50,94% C, 2,40% H;
otrzymano: 50,79% C, 2,46% H.

IR: 730, 783, 980, 1000, 1090, 1155 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1, 2, 3); 1500, 1590, 1620, cm^{-1} $\nu C_{Ar}-C_{Ar}$; 1130 cm^{-1} $\nu_s SO_2$; 1325 cm^{-1} $\nu_{as} SO_2$; 1665 cm^{-1} $\nu C=O$.

20. 1,5-Jodobromonaftalen (25)



Do energicznie mieszanego roztworu 5 g $HgCl_2$ i 0,1 g $NaHCO_3$ w 100 ml wody wprowadzono porcjami 6 g soli sodowej kwasu 1,5-bromonaftalenosulfonowego (2) rozpuszczonej w 40 ml wrzącej wody. Niezwłocznie wydzielił się bezbarwny, serowaty osad. Mieszaninę ogrzewano na siatce do wrzenia ok. 2 godz., tj. do chwili zaprzestania wydzielania się dwutlenku siarki. Bezbarwny osad 1-bromo-5-chlorortęcionaftalenu (26) odsączono, przemyto najpierw gorącą wodą, następnie gorącym alkoholem etylowym i na koniec wrzucono do 140 ml 96% etanolu. Do ogrzanej na łaźni wodnej do wrzenia i energicznie mieszanej zawiesiny wkraplano powoli roztwór jodu w jodku potasu (przygotowanym z 5,2 KJ i 8 g J_2 rozpuszczonych w 8 ml wody) do momentu zupełnego rozpuszczenia się bromo-chlorortęcio-węglowodoru. Roztwór poreakcyjny zabarwił się na kolor jasnożółty. Z pozostawionej w temp. pokojowej cieczy wydzielił się drobnokrystaliczny osad jodobromonaftalenu, zanieczyszczony jodkiem rtęciowym. Związek zebrano na sączku, utarto w moździerzu i przemywano najpierw stęż. roztworem wodnym KJ (do zaniku czerwonego zabarwienia), a następnie kilkakrotnie wodą. Surowy produkt reakcji (3 g) kryształizowano z 96% etanolu (40 ml). Bezbarwne igły o t.t. 120° (lit. [10, 11] t.t. 118,5—120°; 118°).

Jodobromonaftalen rozpuszcza się łatwo w acetonie, metanolu, 96% etanolu i lod. kwasie octowym, miernie w czterochlorku węgla.

Analiza:

Dla wzoru $C_{10}H_6BrJ$ (332,98) obliczono: 36,07% C, 1,82% H;
otrzymano: 35,89% C, 1,82% H.

IR: 685, 785, 975, 1045, 1130 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1, 2, 3); 1490, 1585 cm^{-1} $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$.

Pani L. Woźniak oraz J. Pędziszowi wyrażam podziękowanie za łaskawą pomoc techniczną w wykonaniu niektórych doświadczeń, a Panu A. Hoffmanowi — za wykonanie oznaczeń analitycznych.

PIŚMIENNICTWO

1. Janczewski M., Bilczuk L., Bartnik T., Szczeklik H.: *Roczniki Chem.* **38**, 399 (1964).
2. Janczewski M.: *Roczniki Chem.* **33**, 857 (1959); **35**, 585 (1961); **35**, 601 (1961); **39**, 391 (1965).
3. Janczewski M., Maziarczyk H.: *Roczniki Chem.* **42**, 657 (1968).
4. Janczewski M., Egier S.: *Roczniki Chem.* **35**, 1159 (1961); **37**, 647 (1963); **41**, 945 (1967).
5. Janczewski M.: *Roczniki Chem.* **27**, 74 (1953).
6. Janczewski M., Rusek A.: *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA*, **21**, 49 (1966).
7. Achmatowicz O., Michalski J.: *Roczniki Chem.* **30**, 243 (1956).
8. Janczewski M., Prajer L.: *Roczniki Chem.* **28**, 152 (1954); **29**, 343 (1955).
9. Mouren Ch., Brown R.: *Bull. Soc. Chim. France* **27**, 901 (1920); *Chem. Zentr.* **1**, 442 (1921).
10. Klemm L., Spragne I., Mak E.: *J. Org. Chem.* **22**, 161 (1957); *C.A.*, **51**, 14649 (1957).
11. Lock G.: *Monatsh.*, **81**, 850 (1950).
12. Vogel A.: *A Text-Book of Practical Organic Chem.* London 1946, 844.
13. Gabriel S.: *Ber.* **14**, 833 (1881).

РЕЗЮМЕ

Хотя ана-бромнафталинсульфиновая кислота уже давно описана в научной литературе [1], но до настоящего времени нет исчерпывающих сведений о ее основных химических свойствах. В связи с тем, что наша лаборатория проводит широкие исследования хирооптических свойств галогеновых нафталиновых производных с сульфониловыми центрами хиральности [1—4], мы были вынуждены заняться изучением химии изомерных бром-1-нафталинсульфиновых кислот.

Предметом настоящей работы являются результаты исследований, связанных с синтезом и определением основных химических свойства 1,5-бромнафталинсульфиновой кислоты (2).

Изучаемая нами система была получена путем редукции хлорида 1,5-бромнафталинсульфоновой кислоты (1, темп. 93—94°) нейтральным сульфитом натрия в условиях, описанных раньше [5]. Для более близкого охарактеризования бромсульфинокислоты (2) была приготовлена ее соль с бензилизотиомочевинной (темп. 191°) и метиловый эфир (3, темп. 66—68°).

Действуя в водно-спиртовой среде на натриевую соль 1,5-бромнафталинсульфиновой кислоты (2) галогеносоединениями, мы получили следующие, еще не описанные в научной литературе, сульфоны: метиловый (5, темп. 142—143°), бензиловый (6, темп. 124,5°), 4 нитробензиловый (7, темп. 159—160°), 2,4-динитрофениловый (8, темп. 195—197°) и р-бромфенациловый (9, темп. 176—178°). Установлено, что в случае изучаемой нами кислоты превращение Габриэля происходит с отрицательным результатом.

В связи с проводимыми ранее исследованиями в области реакций, происходящих между арилсульфиновыми кислотами и α,β -ненасыщенными системами, установлено, что 1,5-бромнафтилсульфиновая кислота (2) легко соединя-

ется с цианистым винилом, ω -нитростиролом, винилфенилсульфоном и бензилденацетоном, образуя с хорошим выходом 1-(2'-цианэтилсульфонил)-5-нафталин (12), темп. 127°, 1-(1'-фенил-2'-нитроэтилсульфонил)-5-бромнафталин (16, темп. 140°), 1-(2'-фенилсульфонил-этилсульфонил)-5-бромнафталин (17, темп. 188—190°) и 1-(1'-фенил-1'-ацетонил-метилсульфонил)-5-бромнафталин (18, темп. 133°). Действуя на натриевую соль 1,5-бромнафталинсульфиновой кислоты (2) 1,2-бромцианэтаном, мы получили сульфен, обладающий такими же физическими свойствами, как и 1,5-бромцианэтилсульфонилнафталин (12), полученный путем присоединения свободной сульфиновой кислоты (2) к цианистому винилу. Это свидетельствует о том, что реакция аддиции происходит по механизму присоединения 1,4.

Дальнейшими исследованиями было установлено, что 1,5-бромнафталинсульфиновая кислота (2), также как и родственные ей кислоты нафталинового и бифенилового ряда [6], довольно легко вступает в реакции с *p*-бензохиноном, образуя 1-(2',5'-дигидроксифенил)-5-бромнафталин (20, темп. 221,5°). Дигидроксифенилсульфониловое соединение (20), подвергнутое реакции метилирования, ацетилирования и бензилирования, легко переходит в следующие производные: а) диметиловое (21, темп. 155,5°), диацетиловое (23, темп. 168—170°) и дибензоиловое (22, темп. 200—201°). Гидрохиноссульфон (20), окисленный окисью серебра в сухом диэтиловом эфире, образовывал *p*-бензохиноссульфонилбромнафталин (24, темп. 212°).

Следует подчеркнуть, что 1,5-бромнафталинсульфиновую кислоту (2) можно с довольно хорошим выходом превратить при помощи 5-бром-1-хлорртутьнафталина (26) в 1,5-бромиднафталин (25, темп. 120°), который до сих пор трудно получить другим путем.

Возможно, что некоторые из новосинтезированных сульфенов могут проявлять интересные фармакологические свойства.

В дополнение к исследованиям были определены осцилляционные спектры некоторых соединений. Эти спектры довольно хорошо обосновывают молекулярные структуры отдельных систем, которые им приписываются на основании проведенных основных химических превращений.

Исследования в области химии бромнафталинсульфиновых кислот будут продолжаться.

RÉSUMÉ

Quoique l'acide ana-bromonaphtalènesulfonique soit depuis longtemps décrit dans la littérature scientifique [1] pourtant il manque jusqu'à présent des rapports de littérature qui concernent ses propriétés chimiques principales. Par suite de recherches de propriétés chirooptiques de simples dérivés halogénés de naphthalène construits dissymétriquement nous nous sommes intéressés à chimie des acides bromonaphtalène-1-sulfoniques isomériques.

L'objet de cette publication ce sont les résultats des expériences liées avec l'élaboration de la synthèse et la définition des propriétés chimiques fondamentales de l'acide 1,5-bromonaphtalènesulfonique (2).

L'acide sulfonique en question (2) a été synthétisé par la réduction du chlorure (1, F. 93—94°) d'acide 1,5-bromonaphtalène sulfonique avec Na_2SO_3 dans les conditions précédemment données dans une autre publication [5]. Pour mieux caractériser le produit de la synthèse (2) on a préparé son sel avec la benzyl-iso-thiourée

(F. 191°) et son éther méthylique (3, F. 66—68°). Par action, en milieu d'éthanol dilué, des halogénocomposés sur le sel sodique de l'acide 1,5-bromonaphtalènesulfonique on a obtenu les sulfones suivants non décrits jusqu'à présent dans la littérature scientifique: a) méthylique (5, F. 142—143°), benzylique (6, F. 124,5°), p-nitrobenzylique (7, F. 159—160°), 2,4-dinitrophénylique (8, F. 195—197°) et p-bromophénacylique (9, F. 176—178°). On a démontré que la réaction de Gabriel en cas d'acide actuellement examiné ne se passe pas avec un résultat positif.

Faisant suite aux recherches précédentes du domaine des réactions entre les acides arylsulfoniques et les composés α,β -nonsaturés, on pouvait constater que l'acide 1,5-bromonaphtalènesulfonique (2) se lie sans difficultés avec le cyanure de vinyl, le ω -nitrostyrène, la vinylphényl sulfone et la benzylidèneacétone formant, avec bon rendement: 1-(2'-cyanoéthylsulfonyl)-5-bromonaphtalène (12, F. 127°), 1-(1'-phényl-2'-nitro-éthylsulfonyl)-5-bromonaphtalène (16, F. 140°), 1-(2'-phényl-sulfonyl-éthylsulfonyl)-5-bromonaphtalène (17, F. 188—190°) et 1-(1'-phényl-1'-acétonylméthylsulfonyl)-5-bromonaphtalène (18, F. 133°). En faisant agir le sel sodique d'acide 1,5-bromonaphtalènesulfonique (2) avec 1,2-bromocycloéthane on pouvait obtenir le sulfone qui démontrait les mêmes propriétés physiques (F. 127°) que le 1,5-bromo-cyanoéthylsulfonylnaphtalène (12) qui a été préparé par l'action de l'acide libre (2) sur le cyanure de vinyl. Cette observation semble prouver que la réaction se passe en accord avec le mécanisme d'addition 1,4.

On a constaté que l'acide 1,5-bromonaphtalènesulfonique (2) pareillement que les composés qui lui correspondent en groupe de naphtalène [8] et de biphenyl [6] se met assez facilement en réaction avec la p-benzoquinone formant le 1-(2',5'-dihydroxyphényl-sulphonyl)-5-bromo-naphtalène (20, F. 221,5°). Le dihydroxyphényl-sulfonylcomposé méthylé, acétylé et benzoilé se transformait sans difficultés en dérivé: a) diméthylque (21, F. 155,5°), b) diacétylique (23, F. 168—170°) et c) dibenzoïque (22, 200—201°). Le hydroquinonosulfone (20) oxidé à l'usage de Ag_2O dans éther diéthylique sec, formait le p-benzoquinonosulfonylbromonaphtalène coloré (24, F. 212°).

Il faut souligner que l'acide 1,5-bromonaphtalènesulfonique (2) pouvait être transformé, à base du chloromercurebromonaphtalène (26) comme produit intermédiaire, avec assez bon rendement, en 1,5-bromoiodonaphtalène (25, F. 120°) qui est jusqu'à présent difficile à obtenir par un autre cours de synthèse [10, 11].

Il n'est pas exclu que quelques-uns des sulfones nouvellement synthétisés puissent présenter des propriétés pharmacologiques intéressantes.

Pour rendre plus complètes les recherches synthétiques on a défini l'absorption infrarouge de quelques composés. Les spectres confirment assez bien les structures moléculaires des composés particuliers leur données à base des transformations chimiques principales.

Les recherches concernant la synthèse et les propriétés chimiques des acides bromonaphtalènesulfoniques seront continuées.

