

Były Zakład Stereo- i Spektrochemii  
Wydziału Chemii

KAJETAN AMANOWICZ, MARIAN JANCZEWSKI

*Studia nad elementami symetrii węglowodorów  
wielopierścieniowych. Wzajemna równocенność  
położeń 2 i 6 w cząsteczce antracenu*

---

Studies on symmetry elements of polynucleons hydrocarbons.  
Mutual equivalence of 2 and 6 positions in the anthracene molecule

W latach 1948–1952 prowadzone były w Zakładzie Chemii Organicznej Uniwersytetu Poznańskiego intensywne studia w zakresie równocенności par położeń 1 i 4, 2 i 6 oraz 2 i 7 w cząsteczce naftalenu [1,2,3]. Uzyskane wyniki prowadziły do wniosku, że cząsteczka naftalenu ma trzy wzajemnie prostopadłe płaszczyzny symetrii, a ich punkt przecięcia wyznacza centrum symetrii, położone w środku wiązania łączącego atomy węgla C<sub>9</sub> i C<sub>10</sub>. Układem homologicznym w stosunku do naftalenu jest antracen, którego budowę można byłoby sprawdzić wyżej wymienioną metodą badania równocенności odpowiednio dobranych par położeń. Z uwagi na stosunkowo łatwą dostępność pochodnych z podstawnikami w położeniach 2 i 6 rozpoczęliśmy od nich studia nad ich równocенnością. Naszym produktem wyjściowym był 2,6-dimerkaptoantracen (7), który uzyskaliśmy w toku redukcji chlorkiem cynawym antraceno-2,6-dwu-sulfochloru (5). Dwumerkaptan scharakteryzowany został w postaci pochodnej dwubenzylowej (8) oraz karboksymetylowej (10). Następnie potrzebny do dalszych badań kwas antryleno-2,6-bis- $\alpha$ -etylotioglikolowy (15) otrzymaliśmy kondensując w środowisku alkalicznym 2,6-dwumerkaptoantracen z racemicznym kwasem  $\alpha$ -bromomasłowym. Produkt syntezy w przypadku równocенności położeń 2 i 6 w cząsteczce antracenu winien składać się z formy *mezo* oraz racematu rozszczepialnego na enancjomery optyczne, w przypadku natomiast

nierównocенności położenia 2 i 6 winien tworzyć dwa racematy, rozszczepialne na enancjomery. Uzyskany przez nas kwas antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowy rozdzieliliśmy na dwie odmiany izomeryczne w toku krystalizacji jego soli bis-benzyloamoniowej (14). Izomer pierwszy tworzył żółte płatki o temperaturze topnienia ( $t_f$ ) 194–195 °C, izomer drugi przedstawiał również żółte płatki o  $t_f$  164–166 °C. Kwas o  $t_f$  194–195 °C usiłowaliśmy rozszczepić na enancjomery optyczne przez krystalizację jego soli z lewoskrętną (–) $\alpha$ -fenyloetyloaminą, cynchonidyną (17) i chininą (18). Nie uzyskaliśmy jednak pozytywnych wyników, co stanowi niezbity dowód, iż jest to forma *mezo*. Izomer o  $t_f$  164–166 °C rozszczepiliśmy natomiast na enancjomery optyczne w toku krystalizacji jego soli z prawo- i lewoskrętną  $\alpha$ -fenyloetyloaminą. Sól z lewoskrętną  $\alpha$ -fenyloetyloaminą wydzielala z racematu enancjomer prawoskrętny, sól natomiast z prawoskrętną  $\alpha$ -fenyloetyloaminą enancjomer lewoskrętny. Uwolnione od optycznie czynnych zasad enancjomeryczne kwasy antryleno-2,6-bisetylotioglikolowe po krystalizacji z acetonitrylu wykazywały stosunkowo wysoką czynność optyczną  $[\alpha]_D^{20} = -178,0^\circ$  i  $+179,0^\circ$  (metanol).

W podsumowaniu wyników wyżej opisanych badań należy stwierdzić, że położenia 2 i 6 w cząsteczce antracenu są stereochemicznie równocenne. Pozostaje to w związku z przewidywaniem faktu, że w układzie antracenyowym istnieje centrum symetrii położone w środku centralnego pierścienia benzenowego, i że cząsteczka zachowuje to centrum nawet po wprowadzeniu w wymienione położenia 2 i 6 dwóch identycznie zbudowanych podstawników.

#### CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Temperatur topnienia ( $t_f$ ) nie korygowano. Pomiary polarymetryczne wykonano spektropolarymetrem Perkin-Elmer 241 MC w rozpuszczalnikach podanych w tekście. Widma IR określono za pomocą spektrofotometru SP-200. Związki analizowano w postaci zawiesiny w oleju parafinowym (IR).

##### 1. Sól potasowa kwasu antrachinono-2,6-disulfonowego (1)

Do 800g 40% oleum wprowadzono w ciągu 0,5h 200g antrachinonu. Roztwór ogrzano do temperatury 140–145 °C i mieszano w tej temperaturze przez 1h. Następnie podwyższono temperaturę do 160–170 °C i kontynuowano mieszanie jeszcze 2–4 h. Po zakończeniu reakcji, co stwierdzono po rozpuszczalno-

ści próbki w wodzie destylowanej, mieszaninę ochłodzono do temperatury 100-120 °C, rozcieńczono ją 800g 65% kwasu siarkowego i pozostawiono do krystalizacji. Po 24h odsączono drobnokrystaliczny osad, który przemyto 400cm<sup>3</sup> 80% kwasu siarkowego. Wprowadzono do 350cm<sup>3</sup> 25% HCl i mieszano w temperaturze pokojowej przez 3h. nierozpuszczony osad odsączono, przemyto 200cm<sup>3</sup> 25% HCl i rozpuszczono w 750cm<sup>3</sup> gorącej wody. Roztwór przesączono i zadano 100cm<sup>3</sup> gorącego nasyconego roztworu KCl. Po 24h odsączono krystaliczny osad, który suszono w temperaturze 200°C. Żółte igły (145g). Związek rozpuszcza się w wodzie, nie rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych.

### 2. Chlorek kwasu antrachinono-2,6-dwusulfonowego (2)

200g sproszkowanej soli dipotasowej kwasu antrachinono-2,6-disulfonowego zadano 300g PCl<sub>5</sub> i mieszano przez 0,5h w temperaturze pokojowej. Następnie dodano 50cm<sup>3</sup> POCl<sub>3</sub> i mieszaninę ogrzewano przez 2h na łaźni wodnej, po czym produkt reakcji wylano na pokruszony lód, intensywnie mieszając. Osad odsączono, utarto z 50cm<sup>3</sup> wody, ponownie odsączono i przemyto 500cm<sup>3</sup> wody. Surowy chlorek (70g) po rozpuszczeniu w temperaturze 80°C krystalizowano z chlorobenzenu (2,8dm<sup>3</sup>). Żółte płytki (120g) o *t<sub>f</sub>* 251-254 °C (lit. [4], *t<sub>f</sub>* 250°C). Związek miernie rozpuszcza się w dioksanie i chlorobenzenie, nie rozpuszcza się w metanolu, benzenie i octanie etylu.

### 3. Anilid kwasu antrachinono-2,6-disulfonowego (3)

4g chlorku kwasu antrachinono-2,6-disulfonowego zadano 50cm<sup>3</sup> aniliny i ogrzewano przez 2h na wrzącej łaźni wodnej. Mieszaninę po reakcyjną ochłodzono i wiano 0,5dm<sup>3</sup> 18% HCl. Wydzielony osad odsączono, przemyto 100cm<sup>3</sup> wody i suszono w temperaturze 80°C. Surowy anilid (4g) przekrystalizowano z dioksanu (400cm<sup>3</sup>). Żółte igły o *t<sub>f</sub>* 321-322 °C (lit. [4] *t<sub>f</sub>* 321°C). Związek trudno rozpuszcza się w dioksanie, nie rozpuszcza się w metanolu, benzenie i octanie etylu.

#### 4. Sól potasowa kwasu antraceno-2,6-disulfonowego (4)

60g soli potasowej kwasu antrachinono-2,6-disulfonowego rozpuszczono w  $1,5\text{dm}^3$  5% roztworu amoniaku i zadano 60g pyłu cynkowego oraz 0,1g  $\text{CuSO}_4$ . Mieszaninę ogrzewano do temperatury  $70\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$  przez 12h intensywnie mieszając, po czym pozostawiono w temperaturze pokojowej na 12h. Wydzielony krystaliczny żółty osad odsączono i rozpuszczono w  $1,5\text{ dm}^3$  6% kwasu octowego. Roztwór przesączono, zadano gorącym roztworem 180g  $\text{KCl}$  w  $200\text{cm}^3$  wody i pozostawiono na 24h w temperaturze pokojowej. Wydzieloną sól (25g) odsączono i przekrystalizowano z  $250\text{cm}^3$  wody. Lekkożółte płatki (23g). Sól łatwo rozpuszcza się w wodzie, nie rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych.

#### 5. Chlorek kwasu antracendisulfonowego (5)

50g soli dipotasowej kwasu antraceno-2,6-disulfonowego zadano 100g  $\text{PCl}_5$  i mieszaninę wstrząsano przez 0,5h w temperaturze pokojowej, po czym zadano  $70\text{cm}^3$   $\text{POCl}_3$  i ogrzewano przez 1h na wrzącej łaźni wodnej. Na koniec wylano produkt reakcji, intensywnie mieszając, na drobno pokruszony lód. Wydzielony sulfochlorek odsączono, utarto z  $50\text{cm}^3$  wody, ponownie odsączono i przemyto  $500\text{cm}^3$  wody. Surowy sulfochlorek po wysuszeniu w temperaturze  $80^\circ\text{C}$  (33g) krystalizowano z dioksanu ( $350\text{cm}^3$ ). Żółte igły (26g) o  $t_f$   $271\text{--}273\text{ }^\circ\text{C}$  (lit. [5]  $t_f$   $225\text{--}226\text{ }^\circ\text{C}$ ). Związek miernie rozpuszcza się w chloroformie i chlorku metylenu, nie rozpuszcza się w czterochlorku węgla.

Analiza:

Dla wzoru  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_4\text{Cl}$  (375,24) obliczono: 44,81% C, 2,15% H;

otrzymano: 44,95% C, 2,14% H.

#### 6. Anilid kwasu antraceno-2,6-disulfonowego (6)

2g drobno utartego chlorku kwasu antraceno-2,6-disulfonowego zadano  $40\text{cm}^3$  aniliny i ogrzewano przez 2h na łaźni wodnej. Następnie mieszaninę poreakcyjną oziębiono w łaźni lodowej i zadano małymi porcjami  $200\text{cm}^3$  18% kwasu solnego. Osad odsączono, przemyto  $50\text{cm}^3$  wody i suszono w temperaturze  $80^\circ\text{C}$ . Związek (2,3g) przekrystalizowano z tetrahydrofuranu ( $230\text{cm}^3$ ).

Żółte płytki (2g) o  $t_f$  313–315 °C. Związek rozpuszcza się w dioksanie, trudno w tetrahydrofuranie, nie rozpuszcza się w metanolu, chloroformie, benzenie i octanie etylu.

Analiza:

Dla wzoru  $C_{24}H_{30}S_2O_4N_2$  (488,58) obliczono: 5,74% N;

otrzymano: 5,69% N.

## 7. 2,6-Dimerkaptoantracen (7)

### Metoda a

108g  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  zadano 250cm<sup>3</sup> 96% etanolu i mieszaninę wysycono suchym chlorowodorem. Do wysyconego roztworu wprowadzono 11,25g utartego chlorku kwasu antraceno-2,6-disulfonowego. Zawiesinę mieszano przez 4h w temperaturze pokojowej, po czym ogrzano ją do temperatury 60–70 °C i mieszano przez 1h. Mieszaninę poreakcyjną wprowadzono do 1dm<sup>3</sup> stężonego kwasu solnego i mieszano w temperaturze pokojowej przez 0,5h. Bezpostaciowy osad odsączono, przemyto najpierw stężonym kwasem solnym, a następnie wodą i na koniec zadano 1dm<sup>3</sup> 4% roztworu NaOH. Mieszaninę wstrząsano przez 0,5h, odsączono zanieczyszczenia, a klarowny przesącz zakwaszono 5% HCl do  $pH=2$ . Wydzielony, bezpostaciowy osad odsączono, przemyto 50cm<sup>3</sup> wody i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze pokojowej nad stałym KOH. Surowy tiol (5,5g) przekryształizowano z chlorobenzenu (850cm<sup>3</sup>). Żółte sześciokątne płytki (3g) o  $t_f$  311–312 °C.

### Metoda b

440g  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  wprowadzono do 1,6dm<sup>3</sup> kwasu octowego i wysycono mieszaninę chlorowodorem. Do uzyskanego roztworu dodano 23g 2,6-antrachinonodisulfochlorku i zawiesinę mieszano przez 2h w temperaturze pokojowej, następnie dodano jeszcze 23g disulfochlorku i kontynuowano mieszanie przez 5h. Mieszaninę ogrzano do 95–100 °C i kontynuowano mieszanie przez 8h. Po ochłodzeniu mieszaninę wprowadzono do 3dm<sup>3</sup> stężonego kwasu solnego i mieszano przez 0,5h w temperaturze pokojowej. Produkt reakcji odsączono, przemyto najpierw 200cm<sup>3</sup> stężonego kwasu solnego, a następnie 300cm<sup>3</sup> wody. Związek wprowadzono do 500cm<sup>3</sup> 5% roztworu wodorotlenku sodowego, zadano 80g pyłu cynkowego i 0,5g  $CuSO_4$ , po czym ogrzewano na łaźni wodnej

intensywnie mieszając przez 2h. Osad odsączono, gorący przesącz zakwaszono do  $pH=2$  5% kwasem solnym. Po 12h odsączono wydzielony bezpostaciowy osad. Związek przemyto wodą i wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem nad stałym KOH w temperaturze pokojowej. Surowy tiol (22g) krystalizowano z chlorobenzenu ( $3,8dm^3$ ). Żółte płytki (14 g) o  $t_f$  311–312 °C. Związek miernie rozpuszcza się w ksylenie i chloroformie, nie rozpuszcza się w metanolu i benzenie.

Analiza:

Dla wzoru  $C_{14}H_{10}S_2$  (242,35) obliczono: 69,38% C, 4,16% H;  
otrzymano: 69,28% C, 4,03% H.

#### 8. 2,6-Bis-(benzyltio)antracen (8)

1g 2,6-dimerkaptoantracenu rozpuszczono w  $250cm^3$  1% roztworu NaOH, roztwór przesączono, rozcieńczono  $100cm^3$  metanolu i zadano roztworem  $1,9cm^3$  chlorku benzylu w  $100cm^3$  metanolu. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia przez 1h, po czym ochłodzono i odsączono wydzielony osad. Związek suszono w temperaturze 70°C (2,4g) i krystalizowano z chloroformu ( $400cm^3$ ). Żółte płytki (1,4 g) o  $t_f$  224–225 °C. Związek miernie rozpuszcza się w tetrahydrofuranie i benzenie, nie rozpuszcza się w acetonie i metanolu.

Analiza:

Dla wzoru  $C_{28}H_{22}S_2$  (422,59) obliczono: 79,58% C, 5,25% H;  
otrzymano: 79,34% C, 5,09% H.

#### 9. Kwas antryleno-2,6-bis-tioglikolowy (9)

2,5g 2,6-dimerkaptoantracenu rozpuszczono w  $0,5dm^3$  4% roztworu wodorotlenku sodowego. Roztwór przesączono i wprowadzono do roztworu 2,9g kwasu chlorooctowego w  $50cm^3$  wody, zubożonego  $NaHCO_3$ . Mieszaninę ogrzewano przez 0,5h na łaźni wodnej, po czym pozostawiono na 24h w temperaturze pokojowej. Wydzielony osad odsączono i rozpuszczono w  $1dm^3$  gorącej wody. Roztwór przesączono i zakwaszono 5% kwasem solnym do  $pH=2$ . Po 12 h odsączono wydzielony, bezpostaciowy osad, który suszono następnie w temperaturze 70°C. Surowy kwas (3,5g) przekrystalizowano z dioksanu ( $100cm^3$ ). Żółte płytki (2,5g) o  $t_f$  257–259 °C. Związek miernie rozpuszcza się

w tetrahydrofuranie i dioksanie, nie rozpuszcza się w acetonie, metanolu i chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru  $C_{18}H_{14}S_2O_4$  (358, 42); obliczono: 60,31% C, 3,94% H;

otrzymano: 60,34% C, 4,21% H.

#### 10. Ester metylowy kwasu antryleno-2,6-bis-tioglikolowego (1.0)

1g kwasu antryleno-2,6-bis-tioglikolowego zmieszano z 30cm<sup>3</sup> eteru etylowego i dodawano porcjami eterowy roztwór dwuazometanu do zaprzestania wydzielania się pęcherzyków gazu. Następnie zawiesinę ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 0,5h, po czym eter oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy ester (1g) krystalizowano z benzenu (38cm<sup>3</sup>). Żółte płytki (0,8g) o  $t_f$  168–169 °C. Związek łatwo rozpuszcza się w tetrahydrofuranie i chloroformie, miernie w benzenie.

Analiza:

Dla wzoru  $C_{20}H_{18}O_4S_2$  (386,47) obliczono: 62,13% C, 4,69% H;

otrzymano: 61,86% C, 4,61% H.

#### 11. Ester *p*-bromofenacylowy kwasu antryleno-2,6-bis-tioglikolowego (11)

3g sproszkowanego kwasu antryleno-2,6-bis-tioglikolowego zawieszono w 30cm<sup>3</sup> wody i zobojętniono wobec fenoloftaleiny 2% NaOH. Roztwór zakwaszono kilkoma kroplami 35% HCl i zadano 4,6g bromku *p*-bromofenacylowego rozpuszczonego w 50cm<sup>3</sup> 96% etanolu. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia przez 1,5h pod chłodnicą zwrotną, po czym ochłodzono i odsączono wydzielony krystaliczny osad. Ester (2g) przekrystalizowano z lodowatego kwasu octowego (120cm<sup>3</sup>). Żółte pryzmy o  $t_f$  191–192 °C. Związek miernie rozpuszcza się w acetonitrylu, nie rozpuszcza się w metanolu, chloroformie i benzenie.

Analiza:

Dla wzoru  $C_{34}H_{24}O_6S_2Br_2$  (752,48) obliczono: 54,27% C, 3,21% H;

otrzymano: 54,03% C, 2,13% H.

### 12. Kwas antryleno-2,6-bis-sulfonylooctowy (12)

1g sproszkowanego kwasu antryleno-2,6-bis-tioglikolowego wprowadzono do 50cm<sup>3</sup> lodowatego kwasu octowego, zadano 2cm<sup>3</sup> 30% wody utlenionej i zawiesinę ogrzewano przez 0,5h na łaźni wodnej, po czym dodano 2cm<sup>3</sup> perhydrolu i ogrzewano jeszcze przez 0,5h. Po ochłodzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej odsączono osad. Surowy kwas rozpuszczono w 20cm<sup>3</sup> gorącego 2% roztworu wodorotlenku sodowego, roztwór przesączono i pozostawiono w temperaturze pokojowej do krystalizacji. Po 24h odsączono krystaliczny osad. Surową sól (0,7g) przekrystalizowano z 96% etanolu (11cm<sup>3</sup>). Uzyskano 0,4g soli, którą rozpuszczono w 100cm<sup>3</sup> wody. Roztwór przesączono i zakwaszono do  $pH = 2$ . Po 24h odsączono wydzielony kwas, który suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 60°C. Otrzymano 0,25g kwasu o  $t_f$  354–356 °C. Związek trudno rozpuszcza się w dioksanie i tetrahydrofuranie, nie rozpuszcza się w acetonie, benzenie, chloroformie i octanie etylu.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (422,42) obliczono: 51,18% C, 3,34% H;

otrzymano: 50,48% C, 3,57% H.

### 13. Kwas antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowy (13)

24g 2,6-antracenoditiolu rozpuszczono w 2dm<sup>3</sup> 2% roztworu wodorotlenku sodowego, roztwór oziębiono do temperatury 0–3 °C i wprowadzono do roztworu 40g racemicznego kwasu  $\alpha$ -bromomasłowego w 200cm<sup>3</sup> wody zobojętnionego uprzednio stałym NaHCO<sub>3</sub>. Mieszaninę ogrzewano przez 2h na wrzącej łaźni wodnej, po czym ochłodzono, przesączono i zakwaszono 5% kwasem solnym do  $pH = 2$ . Wydzielony żółty osad odsączono i suszono w temperaturze 60°C. Otrzymano 38g kwasu o  $t_f$  167–172 °C. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu i tetrahydrofuranie, nie rozpuszcza się w heksanie.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (414,43) obliczono: 63,74% C, 5,35% H;

otrzymano: 63,59% C, 5,35% H.



#### 14. Sól bis-benzyloamoniowa kwasu mezo antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowego (14)

43g kwasu antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowego rozpuszczono w 60cm<sup>3</sup> wrzącego kwasu octowego, odsączono drobne zanieczyszczenia i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej. Po 24h odsączono krystaliczny osad, który suszono następnie w temperaturze 80°C. Uzyskany kwas o  $t_f$  175–182 °C (32g) rozpuszczono w 830cm<sup>3</sup> wrzącego metanolu i zadano 18cm<sup>3</sup> benzyloaminy. Po 24h odsączono wydzieloną sól amoniową (32g), którą następnie zawieszono w 1,5 dm<sup>3</sup> metanolu i intensywnie mieszając ogrzewano do wrzenia przez 2h, po czym odsączono na gorąco nierozpuszczony osad. Uzyskaną sól (6,5g) przekrystalizowano z glikolu etylenowego (20cm<sup>3</sup>). Żółte pryzmy (4g) o  $t_f$  218–220 °C. Związek rozpuszcza się w glikolu etylenowym, nie rozpuszcza się w chloroformie, acetonie i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (628,83) obliczono: 4,46% N;  
otrzymano: 4,37% N.

#### 15. Kwas mezo antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowy (15)

13g soli bis-benzyloamoniowej kwasu mezo antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowego zadano 0,5dm<sup>3</sup> 2% roztworu wodorotlenku sodowego i mieszano w temperaturze pokojowej do jej rozpuszczenia. Roztwór przesączono, rozcieńczono 1dm<sup>3</sup> wody i zakwaszono 5% kwasem solnym do  $pH = 2$ . Wydzielony bezpostaciowy osad odsączono, suszono w temperaturze 40°C (9,3g) i czterokrotnie krystalizowano z kwasu octowego (1g substancji z 2cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika). Żółte płatki (4g) o  $t_f$  194–195 °C. Kwas łatwo rozpuszcza się w metanolu, acetonie i tetrahydrofuranie, nie rozpuszcza się w heksanie.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (414,49) obliczono: 63,74% C, 5,35% H, 15,47% S;  
otrzymano: 63,50% C, 4,15% H, 15,37% S.

IR (cm<sup>-1</sup>): 700, 750, 790, 830, 860, 910, 945, 960, 1060, 1150, 1190, 1220, 1300, 1350, 1380, 1430, 1470, 1620, 1690, 2950.

16. Sól (-)  $\alpha$ -fenyloetyloaminowa kwasu mezo antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowego (16)

1g kwasu mezo antryleno-2,6-bisetylotioglikolowego zadano 0,647g lewoskrętniej  $\alpha$ -fenyloetyloaminy i mieszaninę rozpuszczono w 25cm<sup>3</sup> wrzącego metanolu. Roztwór przesączono i pozostawiono do krystalizacji. Po 24h odsączono wydzielony osad. Otrzymano 0,95g soli o  $t_f$  193–194 °C i  $[\alpha]_D^{20} = +3,0^\circ$  ( $c=0,2$ ,  $d=0,5$ ) w metanolu. Po dalszej dwukrotnej krystalizacji soli z metanolu jej właściwości nie uległy zmianie. Sól łatwo rozpuszcza się w metanolu i 96% etanolu, nie rozpuszcza się w heksanie i acetonitrylu.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (656,87) obliczono: 4,26% N;

otrzymano: 4,37% N.

17. Sól cynchonidyny kwasu mezo antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowego (17)

1,24g kwasu mezo antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowego zmieszano z 1,46g cynchonidyny i rozpuszczono w 7cm<sup>3</sup> wrzącego tetrahydrofuranu. Gorący roztwór przesączono i zadano 7cm<sup>3</sup> ciepłego benzenu. Po 24h odsączono wydzieloną sól i wysuszono ją w temperaturze 60°C. Otrzymano 2,5g soli o  $t_f$  130–131 °C i  $[\alpha]_D^{20} = -78,0^\circ$  ( $c=0,2$ ,  $d=0,5$ ) w metanolu. Po dwukrotnej krystalizacji z mieszaniny tetrahydrofuranu i benzenu (1:2) (1g substancji z 10cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika) właściwości soli nie uległy zmianie. Sól rozpuszcza się w chloroformie i tetrahydrofuranie, nie rozpuszcza się w acetonie i benzenie.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>40</sub>H<sub>46</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (1003,36) obliczono: 5,59% N;

otrzymano: 5,71% N.

18. Sól chininy kwasu mezo antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowego (18)

1,24g kwasu mezo antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowego zmieszano z 1,94g chininy i rozpuszczono w 100cm<sup>3</sup> wrzącego metanolu. Gorący roztwór przesączono i pozostawiono w temperaturze pokojowej do krystalizacji. Po 24h odsączono wydzieloną sól i wysuszono w temperaturze 60°C. Otrzymano 2,9 g soli

o  $t_f$  196–197 °C i  $[\alpha]_D^{20} = -98,0^\circ$  ( $c=0,2$ ,  $d=0,5$ ) w metanolu. Po dwukrotnej krystalizacji z dioksanu (1g substancji z 25cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika) właściwości soli nie uległy zmianie. Sól dobrze rozpuszcza się w metanolu i cykloheksanie, miernie w dioksanie, nie rozpuszcza się w acetonie i benzenie.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>42</sub>H<sub>40</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (1063,35) obliczono: 5,27% N;  
otrzymano: 5,49% N.

#### 19. Ester *p*-bromofenacylowy kwasu mezo antryleno-2,6-bis-etylo-tioglikolowego (19)

1g kwasu mezo antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowego zawieszono w 20cm<sup>3</sup> wody i zobojętniono (fenoloftaleina) 2% roztworem NaOH, po czym dodano kilka kropli rozcieńczonego HCl, aby roztwór uzyskał odczyn słabo kwaśny (lakmus). Otrzymaną mieszaninę zadano 1,34g bromku *p*-bromofenacylowego rozpuszczonego w 30cm<sup>3</sup> 96% etanolu i ogrzewano na łaźni wodnej przez 1h. Produkt reakcji odsączono, przemyto 10cm<sup>3</sup> etanolu i wodą. Ester po wysuszeniu krystalizowano z chloroformu (1g substancji z 74cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika). Żółte płytki (1g) o  $t_f$  195–198 °C. Ester rozpuszcza się w dioksanie, tetrahydrofuranie, chloroformie i benzenie, nie rozpuszcza się w metanolu, acetonie i heksanie.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>38</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (808,59) obliczono: 56,44% C, 3,99% H;  
otrzymano: 56,31% C, 4,12% H.

#### 20. Sól bis-benzyloamoniowa racemicznego kwasu antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowego (20)

43g kwasu antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowego (mieszanina stereomerów) rozpuszczono w 60cm<sup>3</sup> wrzącego kwasu octowego. Roztwór przesączono i pozostawiono w temperaturze pokojowej do krystalizacji. Po 24h odsączono krystaliczny osad, a przesącz odparowano do suchości pod zmniejszonym ciśnieniem na łaźni wodnej w temperaturze 50°C. Oleistą pozostałość (10,5g) rozpuszczono w 170cm<sup>3</sup> wrzącego metanolu, przesączono i klarowny roztwór zadano 6cm<sup>3</sup> benzyloaminy. Wydzielony osad odsączono po 24h. Przesącz odparowano do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem na łaźni wodnej w temperaturze

50°C. Suchą pozostałość (10g) przekrystalizowano z 350cm<sup>3</sup> alkoholu metylowego. Żółte pryzmy (8g) o  $t_f$  204–205 °C. Związek rozpuszcza się w metanolu, glikolu etylenowym, nie rozpuszcza się w acetonie i heksanie.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (628,83)

obliczono: 68,76% C, 6,41% H, 4,46% N;

otrzymano: 68,71% C, 6,40% H, 4,16% N.

### 21. *Racemiczny kwas antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowy (21)*

6g soli benzyloamoniowej racemicznego kwasu antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowego wprowadzono do 200cm<sup>3</sup> 2% roztworu wodorotlenku sodowego i mieszano w temperaturze pokojowej do całkowitego rozpuszczenia soli. Roztwór przesączono i rozcieńczono 1dm<sup>3</sup> wody, po czym wkraplano 5% kwas solny do uzyskania odczynu kwaśnego (lakmus). Wydzielony osad odsączono i suszono w temperaturze 40°C. Otrzymany kwas (3,7g) krystalizowano z kwasu octowego (5cm<sup>3</sup>). Żółte płatki (2,5g) o  $t_f$  164–166 °C. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu, acetonie i tetrahydrofuranie, miernie w acetonitrylu.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (414,49)

obliczono: 63,74% C, 5,35% H, 15,47% S;

otrzymano: 63,50% C, 5,28% H, 15,68% S.

IR (cm<sup>-1</sup>): 730, 750, 780, 830, 860, 900, 925, 940, 1060, 1080, 1150, 1180, 1220, 1270, 1300, 1340, 1380, 1400, 1460, 1580, 1610, 1680, 2950.

### 22. *Ester p-bromofenacylowy racemicznego kwasu antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowego (22)*

0,5g racemicznego kwasu antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowego wprowadzono do 10cm<sup>3</sup> wody i zobojętniono (fenoloftaleina) 2% roztworem NaOH. Następnie dodano kilka kropli 1% kwasu solnego, aby roztwór uzyskał odczyn lekko kwaśny i 0,75g bromku *p*-bromofenacylowego rozpuszczonego w 30cm<sup>3</sup> 96% etanolu. Mieszankę ogrzewano przez 1h do wrzenia i na koniec pozosta- wiono w temperaturze pokojowej. Wydzielony osad (0,9g) odsączono, wysuszono w temperaturze 50°C i krystalizowano z czterochlorku węgla (100cm<sup>3</sup>).

Żółte pryzmy o  $t_f$  140–142 °C. Związek rozpuszcza się w benzenie, tetrahydrofuranie i chloroformie, nie rozpuszcza się w metanolu.

Analiza:

Dla wzoru  $C_{38}H_{32}O_6S_2Br_2$  (808,59) obliczono: 56,44% C, 3,99% H;

otrzymano: 56,26% C, 3,83% H.

23. *Sól bis[(+) $\alpha$ -fenyloetyloamonowa] lewoskrętnego kwasu antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowego (23)*

3,27g racemicznego kwasu antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowego zmieszano z 2,12g prawoskrętnej  $\alpha$ -fenyloetyloaminy i rozpuszczono w 40cm<sup>3</sup> wrzącego metanolu. Gorący roztwór przesączono, zadano 80cm<sup>3</sup> ciepłego acetonitrylu i pozostawiono w temperaturze pokojowej do krystalizacji. Po upływie 24h odśączono 3,3g soli o  $t_f$  183°C i  $[\alpha]_D^{20} = -21,0^\circ$  (metanol,  $c=0,2$ ,  $d=0,5$ ). Po dwukrotnej krystalizacji z mieszaniny metanolu i acetonitrylu (1:2), następnie dwukrotnej z metanolu i na koniec z 96% etanolu otrzymano sól lewoskrętnego enancjomeru o niezmiennych się w toku dalszych krystalizacji właściwościach. Żółte pałeczki (0,25g) o  $t_f$  195–196 °C i  $[\alpha]_D^{20} = -114,0^\circ$  (metanol,  $c=0,2$ ,  $d=0,5$ ). Sól rozpuszcza się w metanolu i 96% etanolu, nie rozpuszcza się w heksanie i acetonitrylu.

Analiza:

Dla wzoru  $C_{38}H_{44}O_4S_2N_2$  (636,87) obliczono: 4,26% N;

otrzymano: 4,09% N.

Tab. 1. Krystalizacja soli bis-(+) $\alpha$ -fenyloetyloamonowej lewoskrętnego kwasu antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowego

Nr krystalizacji	Ilość rozpuszczalników, [cm <sup>3</sup> ]	Ilość otrzymanej soli, [g]	$[\alpha]_D^{20}$ [°]	$t_f$ soli, [°C]
1	40 metanol 80 acetonitryl	3,3	-21,0	183
2	35 metanol 70 acetonitryl	2,4	-32,0	184–186
3	30 metanol	1,0	-79,0	192
4	19 metanol	0,6	-104,0	142–143
5	30 96% etanol	0,4	-114,0	145–146
6	20 96% etanol	0,25	-114,0	145–146

#### 24. Lewoskrętny kwas antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowy (24)

0,25g soli bis-(+) $\alpha$ -fenyloetyloamoniowej lewoskrętnego kwasu antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowego wprowadzono do 40cm<sup>3</sup> 0,5% roztworu wodorotlenku sodowego i mieszano przez 1h w temperaturze pokojowej. Wydzieloną aminę ekstrahowano eterem etylowym (3x20cm<sup>3</sup>). Z wodnego roztworu oddestylowano resztki eteru pod zmniejszonym ciśnieniem, po czym roztwór przesączono i zakwaszono 1% kwasem solnym do  $pH = 3$ . Po 12h odsączono wydzielony kwas, przemyto go wodą i wysuszono CaCl<sub>2</sub> pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy kwas (0,45g) przekrystalizowano z acetonitrylu (12cm<sup>3</sup>). Żółte igły (0,15g) o  $t_f$  165–168 °C i  $[\alpha]_D^{20} = -178,0^\circ$  (metanol,  $c=0,2$ ,  $d=0,5$ ). Kwas dobrze rozpuszcza się w metanolu, tetrahydrofuranie i acetonitrylu, nie rozpuszcza się w heksanie.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (414,55) obliczono: 63,74% C, 5,35% H;

otrzymano: 63,49% C, 5,58% H.

IR (cm<sup>-1</sup>): 680, 790, 830, 860, 900, 970, 1030, 1060, 1075, 1100, 1150, 1210, 1240, 1280, 1290, 1340, 1380, 1420, 1460, 1520, 1640, 1690, 2600, 2900.

#### 25. Sól bis-[-( $\alpha$ -fenyloetyloamoniowa)] prawoskrętnego kwasu antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowego (25)

1,635g racemicznego kwasu antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowego zmieszano z 1,058g lewoskrętnego  $\alpha$ -fenyloetyloaminy i rozpuszczono w 23cm<sup>3</sup> wrzącego metanolu. Gorący roztwór przesączono i zadano 50cm<sup>3</sup> gorącego acetonitrylu. Roztwór pozostawiono w temperaturze pokojowej do krystalizacji. Otrzymano 2,2g soli o  $t_f$  174–175 °C i  $[\alpha]_D^{20} = +8,0^\circ$  (metanol,  $c=0,2$ ,  $d=0,5$ ). Po ponownej krystalizacji z metanolu i acetonitrylu, a następnie trzykrotnej z metanolu i na koniec z 96% etanolu otrzymano sól prawoskrętnego enancjomeru o właściwościach nie zmieniających się w toku dalszych krystalizacji. Żółte pałeczki (0,2g) o  $t_f$  196°C i  $[\alpha]_D^{20} = +116,0^\circ$  (metanol,  $c=0,2$ ,  $d=0,5$ ). Sól rozpuszcza się w metanolu, 96% etanolu, nie rozpuszcza się w heksanie i acetonitrylu.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (636,87) obliczono: 4,26% N;

otrzymano: 3,98% N.

Tab. 2. Krystalizacja soli bis(-) $\alpha$ -fenyloetyloamonowej prawoskrętnego kwasu antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowego

Nr krystalizacji	Ilość rozpuszczalników, [cm <sup>3</sup> ]	Ilość otrzymanej soli, [g]	$[\alpha]_D^{20}$ [°]	$t_f$ soli, [°C]
1	23 metanol 50 acetonitryl	2,2	+8,0	174–175
2	22 metanol 45 acetonitryl	1,5	+42,0	183–187
3	19 metanol	0,75	+85,0	190–193
4	15 metanol	0,5	+101,0	192–194
5	9 metanol	0,4	+111,0	194–195
6	20 96% etanol	0,3	+116,0	196
7	17 96% etanol	0,2	+116,0	196

26. *Prawoskrętny kwas antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowy (26)*

0,8g soli bis(-) $\alpha$ -fenyloetyloamonowej prawoskrętnego kwasu antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowego wprowadzono do 40cm<sup>3</sup> 0,5% roztworu wodorotlenku sodowego i mieszano przez 1h w temperaturze pokojowej. Wydzieloną aminę wyekstrahowano eterem (3x20cm<sup>3</sup>). Z alkalicznego roztworu oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem eter, po czym roztwór zakwaszono 1% kwasem solnym do  $pH = 3$ . Po 12h odsączono wydzielony kwas, który przemyto wodą i suszono w temperaturze pokojowej. Surowy kwas (0,5g) przekrystalizowano z acetonitrylu (12cm<sup>3</sup>). Żółte igły o  $t_f$  166–168 °C i  $[\alpha]_D^{20} = +179,0^\circ$  (metanol,  $c=0,2$ ,  $d=0,5$ ). Wydajność 0,25g. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu i tetrahydrofuranie, nie rozpuszcza się w heksanie.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (414,53) obliczono: 63,74% C, 5,35% H;  
otrzymano: 63,53% C, 5,14% H.

### 27. Ester *p*-bromofenacylowy prawoskrętnego kwasu antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowego (27)

0,3g prawoskrętnego kwasu antryleno-2,6-bis-etylotioglikolowego wprowadzono do 10cm<sup>3</sup> wody i zalkalizowano wobec fenoloftaleiny 2% roztworem NaOH, po czym dodano kilka kropli 0,5% kwasu solnego, aby otrzymać na koniec odczyn lekko kwaśny (lakmus). Roztwór zadano 0,45g bromku *p*-bromofenacylowego rozpuszczonego w 30cm<sup>3</sup> 96% etanolu i ogrzewano do wrzenia przez 1h. Po ostygnięciu odsączono osad, który suszono w temperaturze 50°C i krystalizowano z acetonitrylu (1g substancji z 21cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika). Żółte pryzmy o *t*<sub>f</sub> 208–209 °C i  $[\alpha]_D^{20} = +163,0^\circ$  w chloroformie (*c*=0,2, *d*=0,5). Ester rozpuszcza się w acetonie i chloroformie, nie rozpuszcza się w metanolu.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>38</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (808,59) obliczono: 56,44% C, 3,99% H;

otrzymano: 56,51% C, 4,27% H.

#### PODZIĘKOWANIE

Analizy elementarne wykonane zostały przez mgra Antoniego Hoffmana i mgra Janusza Strycharczuka.

#### LITERATURA

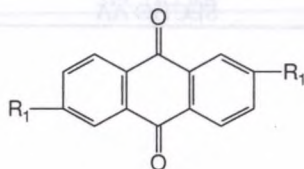
- [1] Janczewski M., Suszko J., *Rocz. Chem.*, 26, 362 (1952).
- [2] Janczewski M., Suszko J., *Rocz. Chem.*, 26, 380 (1952).
- [3] Janczewski M., Suszko J., *Rocz. Chem.*, 26, 394 (1952).
- [4] Fiezz David H. E., Anderson W., *Helv. Chim. Acta*, 10, 223 (1927).
- [5] Kolesnik J., Gurjanowa E., Kozłow W., *Zh. Fiz. Khim.*, 41 (8), 1946 (1967).

#### SUMMARY

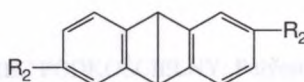
The synthesis and principal chemical properties of meso and racemic anthrylene-2,6-bis- $\alpha$ -ethylthioglycolic acids have been described. Racemic acid was resolved by fractional crystallization of its diastereomeric salts with optically active  $\alpha$ -phenylethyl amines. On the basis of the obtained results of stereochemical research it has been indicated that the anthracene molecule has one centre of symmetry situated in half of the line joining carbon atoms C<sub>9</sub> and C<sub>10</sub>. The centre is maintained even after the introduction of two-functional groups into 2 and 6 positions of the anthracene molecule.



Wykaz związków 1–27



1.  $R_1 = \text{SO}_3\text{H}$
2.  $R_1 = \text{SO}_3\text{Cl}$
3.  $R_1 = \text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$



4.  $R_2 = \text{SO}_3\text{K}$
5.  $R_2 = \text{SO}_2\text{Cl}$
6.  $R_2 = \text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$
7.  $R_2 = \text{SH}$
8.  $R_2 = \text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$
9.  $R_2 = \text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$
10.  $R_2 = \text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}\cdot\text{CH}_3$
11.  $R_2 = \text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$
12.  $R_2 = \text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$
13.  $R_2 = \text{S}\cdot\text{CH}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$
14.  $R_2 = \text{S}\cdot\text{CH}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{COOH}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$
15.  $R_2 = \text{S}\cdot\text{CH}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$
16.  $R_2 = \text{S}\cdot\text{CH}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{COOH}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{CH}\cdot(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_3$
17.  $R_2 = \text{S}\cdot\text{CH}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{COOH}\cdot\text{cynch.}$
18.  $R_2 = \text{S}\cdot\text{CH}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{COOH}\cdot\text{chin.}$
19.  $R_2 = \text{S}\cdot\text{CH}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{COO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$
20.  $R_2 = \text{S}\cdot\text{CH}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{COOH}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$
21.  $R_2 = \text{S}\cdot\text{CH}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$
22.  $R_2 = \text{S}\cdot\text{CH}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{COO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$
23.  $R_2 = \text{S}\cdot\text{CH}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{COOH}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{CH}\cdot(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_3$
- (-)
24.  $R_2 = \text{S}\cdot\text{CH}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$
- (+)
- (-)
25.  $R_2 = \text{S}\cdot\text{CH}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{COOH}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{CH}\cdot(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_3$
- (+)
26.  $R_2 = \text{S}\cdot\text{CH}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$
- (+)
27.  $R_2 = \text{S}\cdot\text{CH}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{COO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$

ZBIGNIEW KOCZOROWSKI: Ogniwa voltaiczne

Voltaic cells

ZYGMUNT KOWALSKI: Controlled-growth mercury drop electrode

Kropłowa elektroda rtęciowa o kontrolowanym wypływie rtęci

ANDRZEJ L. DAWIDOWICZ, TERESA RAUCKYTE, MAGDALENA FIJAŁKOWSKA:

Metody analizy antytrombiny III (naturalnego antykoagulantu krwi)

oraz sposoby otrzymywania koncentratów zawierających antytrombinę III

The methods of antithrombin III analysis (the natural blood anticoagulant)

and the preparation of the concentrates containing antithrombin III

EWA PAWŁOWSKA, MARIAN JANCZEWSKI: Wpływ budowy cząsteczkowej na właściwości optyczne układów sulfotlenkowych. LXVIII. Kwasy 3,5-dibromofenylosulfinylooctowe i ich niektóre pochodne

Effects of molecular structure on optical properties of sulfoxide systems. LXVIII. 3,5-dibromophenylsulfinylacetic acids and some of their derivatives

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

Wpływ budowy cząsteczkowej na właściwości optyczne układów sulfotlenkowych.

Kwasy 2-fenylosulfinylobenzoesowe i ich niektóre pochodne

Effect of molecular structure on optical properties of sulfoxide systems.

2-phenylsulfinylbenzoic acids and some of their derivatives.

WANDA KOWALEWSKA, WAWRZYNIEC PODKOŚCIELNY: Synthesis, structure and properties of 5-chloro- and 5-bromo-N-(4-acenaphtyl)- $\alpha$ -mercaptoacetamides and their acidic derivatives

Synteza, struktura i właściwości 5-chloro- i 5-bromo-N-(4-acenaftylo)- $\alpha$ -merkaptaoacetamidów i ich pochodnych kwasowych

---

ANNALES  
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA  
LUBLIN—POLONIA

VOL. XLVIII/XLIX

SECTIO AA

1993/1994

---

ANNA KULTYS, WAWRZYNIEC PODKOŚCIELNY: Polyesters containing sulfur. III.

The kinetics of melt polycondensation diphenylmethane-4,4'-di(methylthioacetic acid) with aliphatic diols

Poliestry zawierające siarkę. III. Kinetyka polikondensacji w stopie kwasu 4-4'-difenylometanodi(metylotiooctowego) z diolami alifatycznymi

STANISŁAW DACKA: Electrophilic substitution reactions of benzo[b]naphtho[1,2-d]thiophene

Reakcje substytucji elektrofilowej benzo[b]nafto[1,2-d]tiofenu

ZBIGNIEW RYKOWSKI, OLAF GUBRYNOWICZ: Reactions of (+)dihydroxycarveol tosylate with KCN in aprotic solvents (-)(1S,2R,4S) 1-methyl-4-isopropenylcyclohexane-2-carbonitrile

Reakcja (+) tosylanu dihydrokarweolu z KCN w rozpuszczalnikach aprotycznych. (-)(1S,2R,4S) 1-metylo-4-izopropenylocykloheksylo-2-karbonitryl

PRZEMYSŁAW SANECKI: Zmienność elektrochemicznego współczynnika przejścia ładunku i elektroredukcja serii związków organicznych

The variation of electrochemical transfer coefficient and electroreduction of the series of organic acids and their derivatives

BOŻENA MODZELEWSKA: Reakcja *p*-fenylo-bis-N<sup>3</sup>-2-pikolinamidrazonu z kwasami organicznymi i ich pochodnymi

The reactions of *p*-phenyleno-bis-N<sup>3</sup>-2-picolinamidrazone with organic acids and their derivatives

BOŻENA MODZELEWSKA: Reakcja N<sup>3</sup>-fenylo-2-pikolinamidrazonu z kwasami organicznymi, ich pochodnymi oraz chlorkiem tionylu

The reactions of N<sup>3</sup>-phenyl-2-picolinamidrazone with organic acids, their derivatives and thionyl chloride





CZASOPISMA

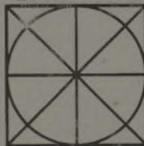
Biblioteka Główna Uniwersytetu  
Marii Curie - Skłodowskiej w Lublinie

93

50/51

1995/96

UMCS



WYDAWNICTWO

---

WYDAWNICTWO  
UNIWERSYTETU MARIII CURIE-SKŁODOWSKIEJ  
Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 5, 20-031 Lublin  
POLSKA

---