

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

Marian JANCZEWSKI, Mieczysław PODGÓRSKI

**Z badań nad syntezą i własnościami kwasów arylosulfonowych.
X. O niektórych pochodnych kwasu 2-fenantrenosulfonowego**

Из исследований над синтезом и свойствами арилосульфоновых кислот. X.
О некоторых производных 2-фенантреносульфиновой кислоты

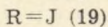
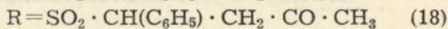
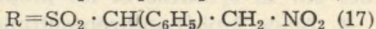
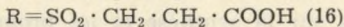
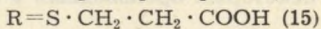
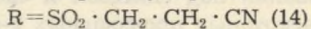
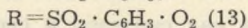
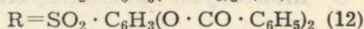
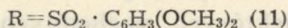
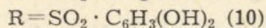
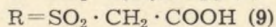
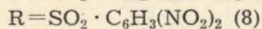
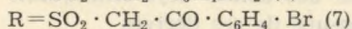
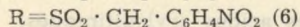
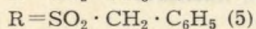
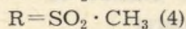
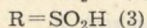
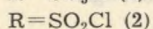
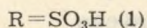
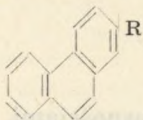
Recherches sur la synthèse et les propriétés chimiques des acides arylsulfoniques.
X. Acide 2-phénanthrènesulfonique et quelques-uns de ses dérivés

Jakkolwiek grupa pięciu izomerycznych kwasów fenantrenojednosulfonowych została już dość dawno poznana (wyjątek stanowi jedynie izomer 4), to jednak wywodzące się z niej połączenia niżej utlenione, tj. kwasy fenantrenosulfonowe stanowią po dzień dzisiejszy, z wyjątkiem jednego tylko przedstawiciela, a mianowicie kwasu 3, szereg zgoła niezbadany [1].

W związku z prowadzonymi w naszej pracowni w okresie ostatnich kilku lat [2a, b, c] obszernymi studiami w zakresie wpływu izomerii położenia ośrodka chiralności w rdzeniu arenowym na własności optyczne pochodnych fenantrenu z sulfinyłowymi węzłami asymetrii, zainteresowaliśmy się chemią izomerycznych kwasów fenantrenosulfonowych. Badane zagadnienia wymagały w pierwszym rzędzie opracowania metod syntezy enancjomerycznych kwasów fenantrylosulfoksyoctowych, co związane było z koniecznością systematycznego prześledzenia procesów redukcji kwasów fenantrenosulfonowych do połączeń o charakterze siarczków i merkaptanów. W niektórych procesach redukcyjnych produktami pośrednimi mogły być kwasy fenantrenosulfonowe. Z uwagi na tę okoliczność przebadanie podstawowych własności chemicznych ostatnio wymienionych związków oraz zdefiniowanie warunków ich otrzymywania wydawało się konieczne. Przedmiotem bieżącego doniesienia są wyniki

doświadczeń związanych z syntezą i określeniem podstawowych własności chemicznych kwasu 2-fenantrenosulfinowego (3).

Substancją wyjściową w podjętych badaniach był chlorek kwasu 2-fenantrenosulfonowego (2) otrzymany przez nas na drodze działania PCl_5 w zwykłych warunkach [2b] na fenantrenosulfonian potasu (1). Poszukiwany sulfinokwas 3 uzyskaliśmy z najlepszą wydajnością, redukując sulfochlorek (2) siarczynem sodowym w warunkach stosowanych przez jednego z nas podczas syntezy kwasów naftalenodwusulfinowych z odpowiednio zbudowanych chlorków kwasów dwusulfonowych [3].



Kwas 2-fenantrenosulfinowy (3), podobnie jak jego krewniaki w szeregu naftalenowym [3], acenaftenowym [4] oraz bifenylowym [5], okazał się układem nietrwałym i ulegającym szybkim zmianom pod działaniem atmosferyliów. Stosunkowo odporniejszą na procesy oksydacyjne była jego sól sodowa oraz benzyloizotiomocznikowa, której przygotowanie i oczyszczenie nie sprawiało trudności. Synteza estru metylowego kwasu 3, który zamierzaliśmy uzyskać na drodze działania na wolny kwas (3) dwuazometanem w środowisku eterowym, nie powiodła się.

Należy podkreślić, że 2-fenantrenosulfinian sodu (3) reaguje bez trudności z halogenkami alkilowymi, aryloalkilowymi, α -halogenoketonami oraz chloropochodnymi benzenu, w których halogen aktywowany jest obecnością w położeniach orto i para grup nitrowych. W tego typu przemianach powstają zazwyczaj połączenia o charakterze sulfonów. Uzyskane na tej drodze w naszych doświadczeniach sulfony: metylowy (4), benzyłowy (5), p-bromofenacyłowy (7), p-nitrobenzyłowy (6) oraz 2,4-dwunitrofenylowy (8) przedstawiają dobrze krystalizujące i trwałe układy, które mogą służyć do charakteryzowania i identyfikacji kwasu 2-fenantrenosulfinowego (3). Jeśli chodzi o zdolność wchodzenia w reakcję kwasu sulfinowego 3 z halogenopojączeniami organicznymi, to należy jeszcze odnotować, że poddaje się on dość łatwo przemianie Gabriela [6], w toku

której z zadowalającą wydajnością tworzy się dobrze krystalizujący 2-fenantrylokarboksymetylosulfon (9). Budowa sulfonu (9) nie budzi żadnych zastrzeżeń, ponieważ okazał się on połączeniem identycznym z kwasem 2-fenantrylosulfonylooctowym przygotowanym na drodze jednoznacznie przebiegającej syntezy, tj. na drodze utleniania perhydrolem w warunkach drastycznych kwasu 2-fenantrylotioglikolowego. Widma podczerwone (podajemy je w części doświadczalnej) zsyntezowanych przez nas po raz pierwszy sulfonów (4, 5, 8, 9) najzupełniej potwierdzają ich budowę. Nie jest wykluczone, że niektóre połączenia z tej grupy będą przejawiały interesujące własności farmakologiczne.

W następnym etapie przeprowadzanych przez nas badań zainteresowaliśmy się reakcjami kwasu 2-fenantrenosufinowego (3) z układami nienasyconymi. W toku wykonywania doświadczeń wstępnych przekonaliśmy się, że kwas sulfinowy 3, podobnie jak pokrewne mu układy w szeregu naftalenowym [7], acenaftenowym [4] i bifenylowym [5] wiąże się niezmiernie łatwo z p-benzochinonem, tworząc z względnie dobrą wydajnością 2-(2',5'-dwuhydroksyfenylosulfonylo)-fenantren (10), wykazujący po oczyszczeniu wysoką temp. topn. (230—231°). Działając w środowisku alkalicznym (w łagodnych warunkach) siarczanem dwumetylu na dwuhydroksyfenylosulfonylowęgłowodór 10 uzyskaliśmy jego dwumetylową pochodną 11, która okazała się połączeniem trwałym, dobrze krystalizującym i charakteryzującym się stosunkowo wysoką temp. topn. (175—178°). Również reakcja benzoilowania, w czasie której tworzył się dwubenzoksyfenylosulfonylofenantren (12) przebiegała w środowisku alkalicznym najzupełniej zadowalająco. Doświadczenia związane z ustaleniem warunków prowadzenia reakcji utleniania dwuhydroksyfenylosulfonu 10 do chinonosulfonylowęgłowodoru 13 przyniosły pozytywne rezultaty. Proces zachodził z najlepszą wydajnością przy zastosowaniu jako czynnika utleniającego świeżo strąconego tlenku srebra w suchym eterze dwumetylowym. Chinonosulfon 13 okazał się połączeniem nietrwałym, zabarwionym na kolor pomarańczowy i dość wysoko topiącym się (198—199°). Intermolekularnego chinhydronu, pomimo przeprowadzenia licznych prób syntezy, nie udało się nam uzyskać. Struktury wewnątrzdrobinowe dwuhydroksyfenylosulfonylofenantrenu 10, jego dwumetylowej pochodnej 11 oraz chinonosulfonu 13 potwierdzone zostały bez zastrzeżeń na drodze badania widm oscylacyjnych (pasma charakterystyczne podane zostały w części doświadczalnej).

W toku dalszych studiów w zakresie reakcji kwasu 2-fenantrenosufinowego (3) z układami α,β -nienasyconymi stwierdziliśmy, że wiąże się on bez trudności w rozc. etanolu z cyjankiem winylu, tworząc z dość dobrą wydajnością β -cyjanoetylosulfonylofenantren (14). Produkt syntezy (14) ogrzewany w mieszaninie kwasów octowego i rozc. siarkowego prze-

kształcał się w kwas β -(2-fenantrylosulfonylo)-propionowy (16). Ten ostatni (16) przyrządziliśmy również na drodze sprzęgania w środowisku alkalicznym 2-merkaptofenantrenu z solą sodową kwasu β -chloropropionowego i utlenienia 30% H_2O_2 powstałego karboksyetylosiarczku (15) do pochodnej sulfonylowej (16). Mieszanina obydwu otrzymanych na dwu różnych drogach karboksyetylosulfonylofenantrenów nie wykazywała podczas ogrzewania depresji temp. topn., co wskazywałoby niezbicie, że kwas 2-fenantrenosulfinowy (3) przyłącza się do atomu węgla β cząsteczki cyjanku winylu. Dowodzi to, że proces addycji przebiega zgodnie z mechanizmem reakcji przyłączenia 1,4. Widma podczerwone cyjanoetylosulfonylofenantrenu (14) oraz kwasów 2-fenantrylomerkaptopropionowego 15 i 2-fenantrylosulfonylopropionowego (16), potwierdzające ich budowę cząsteczkową, podane zostały w części eksperymentalnej.

W następnej serii doświadczeń przekonaliśmy się, że kwas 2-fenantrenosulfinowy (3) przyłącza się również bez trudności do ω -nitrostyrenu oraz benzylidenoacetonu. Otrzymane na tej drodze sulfony: 2-(1'-fenylo-2'-nitroetylosulfonylo)-fenantren (17) oraz 2-(1'-fenylo-1'-acetylo-2'-nitroetylosulfonylo)-fenantren (18) przedstawiają dobrze krystalizujące układy o ostrych i stosunkowo wysokich temp. topn., które mogą być przydatne do charakteryzowania kwasu sulfinowego 3.

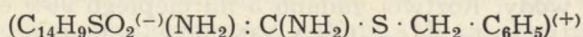
Ostatnim problemem, jakim zainteresowaliśmy się, było zbadanie możliwości przeróbki kwasu 2-fenantrenosulfinowego (3) na jodowęglowodór (19). Wyniki przeprowadzonych doświadczeń wstępnych okazały się pozytywne. Sól sodowa sulfinokwasu 3 poddana w środowisku wodnym działaniu chlorku rtęciowego przetwarzała się bez trudności, z wydzielaniem dwutlenku siarki, w chlorortęciofenantren. Wyodrębnienie jednak halogenortęciowęglowodoru w stanie analitycznie czystym nie powiodło się, prawdopodobnie na skutek ograniczonej rozpuszczalności związku w cieczach organicznych oraz trudności związanych z jego krystalizacją. Próby przeprowadzenia symetryzacji chlorortęciofenantrenu nie przyniosły również oczekiwanych rezultatów. Przeróbka surowego produktu przemiany Petersa na jodowęglowodór (19) wypadła pomyślnie. Reakcję wykonaliśmy w środowisku etanolowym, stosując jako czynnik halogenujący roztwór Lugola. Wydajność (40%) uzyskanego na tej drodze 2-jodofenantrenu (19) wydaje się najzupełniej zadowalająca. Należy podkreślić, że dotychczas stosowana metoda syntezy 2-jodofenantrenu, polegająca na przeróbce metodą B a c h m a n n a [8] jeszcze stale bardzo trudno dostępnej 2-fenantryloaminy [9] nie zapewnia dobrych wydajności.

Dalsze badania w zakresie chemii kwasów fenantrenosulfinowych będą kontynuowane.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA *

1a. Sól sodowa kwasu 2-fenantrenosulfinowego (3)
 $C_{14}H_9 \cdot SO_2Na$ (2)

Do łagodnie ogrzewanego do wrzenia roztworu 67 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ w 150 ml wody zalkalizowanej 1 g NaOH wprowadzono małymi porcjami, energicznie mieszając 10 g drobno sproszkowanego chlorku kwasu 2-fenantrenosulfonowego (2) (t.t. chlorku 156° , lit. [10, 2b] t.t. 156°). Ciecz po niemal zupełnym przejściu do roztworu sulfochlorku utrzymać jeszcze w stanie wrzenia przez 10 min., przesączono i wiano do 300 ml ogrzanego do temp. 90° , nasyconego roztworu soli kuchennej. Z roztworu pozostawionego w temp. pokojowej wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad soli sodowej kwasu 2-fenantrenosulfinowego. Związek odsączono i przemyto rozc. roztworem soli kuchennej. Drobne blaszki. Wyd. 7 g. Fenantrenosulfinian sodowy łatwo rozpuszcza się w wodzie, trudno w metanolu i etanolu. Wolny kwas 2-fenantrenosulfinowy (3) wydzielony przez zakwaszenie (na kongo) rozc. kwasem solnym roztworu wodnego soli sodowej, okazał się połączeniem nietrwałym, topiącym się z rozkładem w szerokim zakresie temp. $100-135^\circ$.

1b. Sól benzyloizotiomocznikowa kwasu
2-fenantrenosulfinowego

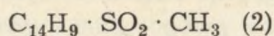
5 g soli sodowej kwasu 2-fenantrenosulfinowego (3) zawieszono w 150 ml wody, dodano 3,6 g chlorowodorku S-benzyloizotiomocznika rozpuszczonego w 30 ml wody i wstrząsano mechanicznie w temp. pokojowej 1 godz. W miarę postępu reakcji sól sodowa kwasu sulfinowego przechodziła do roztworu, z którego wytrącał się drobnokrystaliczny osad soli benzyloizotiomocznikowej. Związek odsączono (6 g), przemyto wodą i po wysuszeniu w temp. pokojowej krystalizowano z 96% etanolu (20 ml). Bezbarwne blaszki o t.t. $174-175^\circ$. Wyd. 4 g. Sól łatwo rozpuszcza się w metanolu i etanolu, bardzo trudno w eterze i w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{22}H_{20}N_2O_2S_2$ (408,52) obliczono: 6,86% N;
otrzymano: 6,72% N.

* Temp. topnienia nie korygowano. Widma IR określono za pomocą spektrofotometru UR 10. Związki analizowano w postaci zawiesiny w oleju parafinowym.

2. 2-Metylosulfonylofenantren (4)



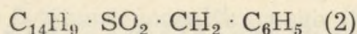
Ciepły roztwór 5 g soli sodowej kwasu 2-fenantrenosulfinowego (3) w 50 ml 48% etanolu zadano 6 g jodku metylu rozcieńczonego 10 ml 96% alkoholu etylowego i ogrzewano na łaźni wodnej (temp. łaźni 60—70°) pod chłodnicą zwrotną 1 godz. Z cieczy poreakcyjnej pozostawionej w temp. pokojowej niebawem wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Po kilku godzinach związek odsączono (3 g) i krystalizowano najpierw z 96% etanolu (100 ml), a następnie z 50% acetonu (1 g subst. z 40 ml rozpl.). Dobrze wykształcone igły o t.t. 156—157°. Wyd. 1,2 g. Metylosulfon łatwo rozpuszcza się w acetonie i chloroformie, miernie w metanolu, 96% etanolu i benzenie, bardzo trudno w eterach dwuetylowym i naftowym.

Analiza:

Dla wzoru: $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (256,31) obliczono: 70,29% C, 4,72% H;
otrzymano: 70,30% C, 4,67% H.

IR: 760 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$; (subst. 1,2); 828, 880 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1,2,4 i 1,2,3,4); 1110, 1210 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1,2 i 1,2,4); 648 cm^{-1} $\nu\text{C}-\text{S}$; 1150 cm^{-1} νSO_2 ; 1295 cm^{-1} νasSO_2 ; 1430, 1600 cm^{-1} $\nu\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$.

3. 2-Benzylsulfonylofenantren (5)



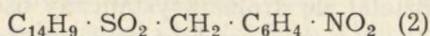
1 g soli sodowej kwasu 2-fenantrenosulfinowego (3) rozpuszczono w 15 ml gorącej wody. Roztwór zadano 5 ml ciepłego 96% etanolu, dodano 1,1 ml chlorku benzylu w 5 ml 96% alkoholu etylowego i ogrzewano na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną przez 30 min. Na koniec wprowadzono jeszcze 0,7 ml chlorku benzylu rozcieńczonego 5 ml 96% etanolu i kontynuowano ogrzewanie 1 godz. Z roztworu poreakcyjnego pozostawionego w temp. pokojowej wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono po kilku godz. i przemyto najpierw rozc. (1:2) etanolem, a następnie wodą. Produkt reakcji (0,5 g) krystalizowano w 96% etanolu (70 ml). Grube soczewki o t.t. 204—205°. Wyd. 0,3 g. Benzylsulfonylofenantren łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie i acetonie, trudno w metanolu i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru: $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ (332,40) obliczono: 75,87% C, 4,85% H;
otrzymano: 75,96% C, 4,81% H.

IR: 698, 730, 1090 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1); 745 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1,2); 829, 878 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1,2,4 i 1,2,3,4); 1008, 1035, 1110, 1208 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1,2 i 1,2,4); 3040 cm^{-1} $\nu\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$; 630 cm^{-1} $\nu\text{C}-\text{S}$; 1150 cm^{-1} νSO_2 ; 1303 cm^{-1} νasSO_2 ; 1430, 1500, 1600 cm^{-1} $\nu\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$.

4. 2-(4'-Nitrobenzylosulfonylo)-fenantren (6)

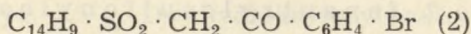


3 g soli sodowej kwasu 2-fenantrenosulfinowego (3) rozpuszczono w 50 ml wrzącego 96% etanolu. Ciecz zadano 2,6 g bromku p-nitrobenzylowego rozcieńczonego 55 ml gorącego 96% alkoholu etylowego i ogrzewano do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Roztwór poreakcyjny pozostawiony w temp. pokojowej wypełnił się niebawem drobnokrystalicznym osadem. Związek (3 g) odsączono, przemyto niewielką ilością 96% etanolu i krystalizowano z acetonu (200 ml). Jasnożółte blaszki o t.t. 257—258°. Wyd. 1,5 g. Sulfon łatwo rozpuszcza się w chloroformie i dioksanie, trudno w benzenie, acetonie, metanolu, 96% etanolu i lod. kwasie octowym, bardzo trudno w eterach dwuetylowym i naftowym.

Analiza:

Dla wzoru: $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}$ (377,40) obliczono: 3,71% N;
otrzymano: 4,00% N.

5. 2-(4'-Bromofenacylosulfonylo)-fenantren (7)

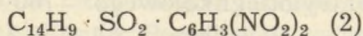


3 g soli sodowej kwasu 2-fenantrenosulfinowego (3) rozpuszczono w 75 ml wrzącego 96% etanolu. Ciecz zadano 3,9 g bromku p-bromofenacylu rozcieńczonego 30 ml gorącego alkoholu etylowego i ogrzewano 1 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. W miarę postępu reakcji wydzieliał się drobnokrystaliczny osad sulfonu. Mieszaninę poreakcyjną oziębiono i odsączono produkt przemiany. Związek (4 g) przemyto niewielką ilością etanolu i krystalizowano z acetonu (350 ml). Długie, bezbarwne igły o t.t. 208—209°. Wyd. 2,5 g. Bromosulfon łatwo rozpuszcza się w benzenie, dioksanie i chloroformie, miernie w lod. kwasie octowym, trudno w acetonie, metanolu i etanolu, bardzo trudno w eterze dwuetylowym i naftowym.

Analiza:

Dla wzoru: $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{BrO}_3\text{S}$ (439,31) obliczono: 60,14% C, 3,44% H;
otrzymano: 60,28% C, 3,49% H.

6. 2-(2',4'-Dwunitrofenylosulfonylo)-fenantren (8)



5 g soli sodowej kwasu 2-fenantrenosulfinowego (3) rozpuszczono w 40 ml wrzącego 48% etanolu. Ciecz zadano 4 g 2,4-dwunitrochlorobenzenu rozpuszczonego w 30 ml gorącego 96% alkoholu etylowego i ogrzewa-

no 1 godz. do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. W miarę postępu reakcji wydzieliał się drobnokrystaliczny osad sulfonu. Ciecz po reakcyjną oziębiono i odsączono produkt syntezy. Związek (5 g) po przemyciu niewielką ilością 96% etanolu krystalizowano z mieszaniny pirydyny (40 ml) i 96% etanolu (60 ml). Ciemnożółte, drobne igiełki o t.t. 223—224°. Wyd. 3 g. Sulfon łatwo rozpuszcza się w acetonie i pirydynie, miernie w chloroformie i benzenie, trudno w metanolu i 96% etanolu, niezmiernie trudno w eterze dwuetylowym i naftowym.

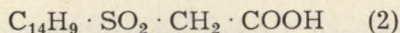
Analiza:

Dla wzoru: $C_{20}H_{12}N_2O_6S$ (408,37) obliczono: 6,86% N;

otrzymano: 6,62% N.

IR: 755 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2); 815, 880 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2,4 i 1,2,3,4); 1009, 1055, 1110 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2 i 1,2,4); 1164 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2,4); 632 cm^{-1} $\nu C-S$; 1164 cm^{-1} νSO_2 ; 1310 cm^{-1} νSO_2 ; 3050 cm^{-1} $\nu C_{Ar}-H$; 840 cm^{-1} $\nu C-N$; 1330 cm^{-1} νNO_2 ; 1560 cm^{-1} νNO_2 ; 1600 cm^{-1} $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$.

7. Kwas 2-fenantrylosulfonylooctowy (9)



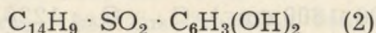
5 g soli sodowej kwasu 2-fenantrenosulfinowego (3) rozpuszczono w 50 ml wody i zadano zubożnionym stechiometryczną ilością stałego Na_2CO_3 roztworem 2,6 g kwasu chlorooctowego w 30 ml wody. Mieszaninę zagęszczono na łaźni wodnej do niewielkiej objętości. Zakrzepłą po oziębieniu na masę drobnokrystaliczną pozostałość rozpuszczono w 100 ml gorącej wody. Roztwór przesączono i zakwaszono (kongo) stęż. kwasem solnym. Niezwłocznie wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (3 g) i krystalizowano z 50% etanolu (50 ml) z dodatkiem węgla kostnego. Bezbarwne blaszki o t.t. 195—196° z rozkł. Wyd. 1,7 g. Sulfonylokwas łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu, 96% etanolu i kwasie octowym, miernie w chloroformie i eterze dwuetylowym, trudno w eterze naftowym i benzenie.

Mieszanina związku z karboksymetylofenantrylosulfonem otrzymanym na drodze utleniania perhydrolem kwasu 2-fenantrylotioglikolowego [2] nie wykazywała podczas ogrzewania depresji temp. topn.

IR kwasu 2-fenantrylotioglikolowego: 760 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2); 820, 869 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2,4 i 1,2,3,4); 1002, 1040, 1112, 1205 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2 i 1,2,4); 1160 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2,4); 1460, 1520, 1595 cm^{-1} $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$; 652 cm^{-1} $\nu C-S$; 920 cm^{-1} $\delta OH(COOH)$; 1260, 1320, 1440 cm^{-1} δOH i $\nu C-O(COOH)$; 1712 cm^{-1} $\nu C=O(COOH)$.

IR kwasu 2-fenantrylosulfonylooctowego: 750 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1,2) $818, 890\text{ cm}^{-1}$ $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1,2,4 i 1,2,3,4); $1010, 1065, 1110, 1200\text{ cm}^{-1}$ $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1,2 i 1,2,4); 1160 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1,2,4); 627 cm^{-1} $\nu\text{C}-\text{S}$; 1160 cm^{-1} νSO_2 ; 1327 cm^{-1} νasSO_2 ; $1495, 1600\text{ cm}^{-1}$ $\nu\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$; 910 cm^{-1} $\delta\text{OH}(\text{COOH})$; $1250, 1280, 1417\text{ cm}^{-1}$ δOH i $\nu\text{C}-\text{O}(\text{COOH})$; 1720 cm^{-1} $\nu\text{C}=\text{O}(\text{COOH})$.

8. 2-(2',5' - Dwuhydroksyfenylosulfonylo)-
-fenantren (10)



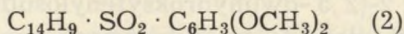
10 g kwasu 2-fenantrenosulfinowego (3) rozpuszczono w 100 ml wrzącego 96% etanolu. Do ostudzonej do temp. pokojowej cieczy wprowadzono porcjami, energicznie mieszając 4,6 g świeżo oczyszczonego p-benzochinonu. Po rozpuszczeniu się całej ilości chinonu, ciemnoczerwona ciecz ogrzewano 5 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z zagęszczonego pod zmniejsz. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna) do małej objętości roztworu wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (5 g) i krystalizowano z 96% etanolu (30 ml). Bezbarwne blaszki o t.t. $230-231^\circ$. Wyd. 3,5 g. Dwuhydroksyfenylosulfonylofenantren łatwo rozpuszcza się w dioksanie, chloroformie, acetonie, metanolu i 96% etanolu, trudno w benzenie i lod. kwasie octowym, niezmiennie trudno w eterze dwuetylowym i naftowym.

Analiza:

Dla wzoru: $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ (350,38) obliczono: 68,55% C, 4,02% H;
otrzymano: 68,52% C, 3,88% H.

IR: 757 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1,2); $829, 882\text{ cm}^{-1}$ $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1,2,4 i 1,2,3,4); $1010, 1058, 1110\text{ cm}^{-1}$ $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1,2 i 1,2,4); 634 cm^{-1} $\nu\text{C}-\text{S}$; 1147 cm^{-1} νSO_2 ; 1295 cm^{-1} νasSO_2 ; $1430, 1515, 1567, 1608\text{ cm}^{-1}$ $\nu\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$; $1229, 1368\text{ cm}^{-1}$ δOH i $\nu\text{C}-\text{O}$; 3330 cm^{-1} νOH .

9. 2-(2',5' - Dwumetoksy-fenylosulfonylo)-
-fenantren (11)



1,5 g 2-(2',5'-dwhydroksyfenylosulfonylo)-fenantrenu (10) rozpuszczono w temp. pokojowej w rozc. (6 g NaOH, 60 ml wody) ługu sodowym. Zabarwioną na żółto ciecz zadano siarczanem dwumetylu (13,5 g) i wstrząsano mechanicznie 40 min. Początkowo reakcja metylowania przebiegała egzotermicznie. W miarę jej postępu wydzielał się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (1 g), przemyto wodą i krystalizowano z acetonu (20 ml). Sztabki o t.t. $175-178^\circ$. Wyd. 0,6 g. Dwumetoksyfe-

nylosulfonylofenantren łatwo rozpuszcza się w dioksanie i chloroformie, miernie w benzenie i acetonie, zupełnie nie rozpuszcza się w eterze dwuetylowym oraz eterze naftowym.

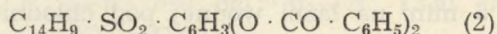
Analiza:

Dla wzoru: $C_{22}H_{18}O_4S$ (378,43) obliczono: 69,82% C, 4,79% H;

otrzymano: 69,52% C, 4,72% H.

IR: 762 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2); $825, 885\text{ cm}^{-1}$ $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2,4 i 1,2,3,4); $1008, 1055, 1115, 1198\text{ cm}^{-1}$ $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2 i 1,2,4); 1155 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2,4); 640 cm^{-1} $\nu C-S$; 1155 cm^{-1} νSO_2 ; 1314 cm^{-1} νsSO_2 ; $1450, 1503, 1590, 1600\text{ cm}^{-1}$ $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$; 1228 cm^{-1} $\nu C-O$; 2870 cm^{-1} $\nu C-H$ (OCH_3).

10. 2-(2',5'-Dwubenzoksy-fenylosulfonylo)-fenantren (12)



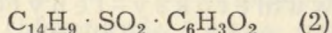
3 g 2-(2',5'-dwyhydroksyfenylosulfonylo)-fenantrenu (10) rozpuszczono w temp. pokojowej w 50 ml 5% roztworu NaOH. Zabarwioną na kolor ciemnożółty ciecz zadano po kropli, energicznie mieszając 3,6 g chlorku benzoilu. W miarę postępu reakcji roztwór odbarwiał się i jednocześnie wypełniał się drobnokrystalicznym osadem. Związek odsączono (2,5 g), przemyto 96% etanolem i krystalizowano z acetonu (60 ml). Bezbarwne blaszki o t.t. $223-224^\circ$. Wyd. 1 g. Sulfon łatwo rozpuszcza się w chloroformie, miernie w acetonie i benzenie, trudno w metanolu i 96% etanolu, niezmiernie trudno w eterze dwuetylowym i eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{34}H_{22}O_6S$ (558,58) obliczono: 73,10% C, 3,97% H;

otrzymano: 73,25% C, 3,96% H.

11. 2-(Benzochinonosulfonylo)-fenantren (13)



Do roztworu 3,5 g 2-(2',5'-dwyhydroksyfenylosulfonylo)-fenantrenu (10) w 130 ml eteru dwuetylowego (destylowanego znad sodu) wprowadzono 3,2 g świeżo otrzymanego i przemytego najpierw etanolem, a następnie suchym eterem Ag_2O oraz 14 g bezw. $MgSO_4$. Reagującą mieszaninę wstrząsano mechanicznie 7 godz. w temp. pokojowej. Wydzielony osad sulfonylochinonu odsączono wraz z połączeniami nieorganicznymi. Mieszaninę ekstrahowano (2×50 ml) wrzącym, dokładnie osuszonym chloroformem. Po zupełnym odpędzeniu pod zm. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna) rozpuszczalnika pozostał drobnokrystaliczny osad. Związek (1,7 g) kry-

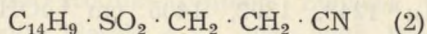
stalizowano z mieszaniny chloroformu (30 ml) i eteru dwuetylowego (30 ml). Pomarańczowożółte igły o t.t. 198—199°. Wyd. 1,2 g. Chinon łatwo rozpuszcza się w chloroformie i acetonie, trudno w benzenie, metanolu i 96% etanolu, bardzo trudno w eterze dwuetylowym.

Analiza

Dla wzoru: $C_{20}H_{12}O_4S$ (348,36) obliczono: 68,95% C, 3,47% H;
otrzymano: 68,69% C, 3,70% H.

IR: 755 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2); 828, 880 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2,4 i 1,2,3,4); 1003, 1040, 1100, 1200 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2 i 1,2,4); 625 cm^{-1} $\nu C-S$; 1160 cm^{-1} νSO_2 ; 1328 cm^{-1} $\nu asSO_2$; 1465, 1600 cm^{-1} $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$; 1680 cm^{-1} $\nu C=O$.

12. 2-(2'-Cyjano-etylosulfonylo)-fenantren (14)



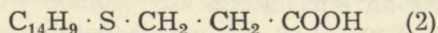
Do ogrzanego do temp. 60° roztworu 3 g kwasu 2-fenantrenosulfino-owego (3) w 60 ml 50% etanolu, wkroplono w ciągu 10 min., energicznie mieszając, 1,6 ml cyjanku winylu, rozcieńczonego 6 ml ciepłego alkoholu etylowego. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia 4 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną, a następnie pozostawiono 5 godz. w temp. pokojowej. Wydzielony osad sulfonu (1,2 g) odsączono i krystalizowano z acetonu (20 ml). Długie igły o t.t. 192—193°. Wyd. 0,9 g. Związek łatwo rozpuszcza się w dioksanie, chloroformie i lod. kwasie octowym, miernie w benzenie i acetonie, trudno w metanolu i 96% etanolu, niezmiernie trudno w eterze dwuetylowym i naftowym.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{17}H_{13}NO_2S$ (295,34) obliczono: 69,13% C, 4,44% H;
otrzymano: 69,42% C, 4,47% H.

IR: 763 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2); 820, 880 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2,4 i 1,2,3,4); 1008, 1040, 1112, 1202 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2 i 1,2,4); 1180 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2,4); 652 cm^{-1} $\nu C-S$; 1145 cm^{-1} νSO_2 ; 1305 cm^{-1} $\nu asSO_2$; 1430, 1500, 1605 cm^{-1} $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$; 2250 cm^{-1} $\nu C \equiv N$.

13. Kwas β -(2-fenantrylomerkapto)-propionowy (15)



18 g starannie oczyszczonego 2-merkaptofenantrenu o t.t. 112—113° (lit. [2] t.t. 112—113°) rozpuszczono w 500 ml 20% wodorotlenku sodu. Do oziębionej do temp. 10° i energicznie mieszanej cieczy wprowadzono zobojętniony stałym $NaHCO_3$ roztwór 15 g kwasu β -chloropropionowego w 50 ml wody. Reagującą mieszaninę ogrzewano następnie 1 godz. na wrzą-

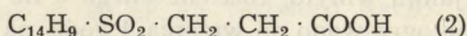
cej łaźni wodnej. Gorący roztwór przesączono i po ostudzeniu do temp. pokojowej zakwaszono (na kongo) 20% HCl. Niezwłocznie wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (12 g) i krystalizowano z benzeny (150 ml). Bezbarwne blaszki o t.t. 156—157°. Wyd. 9 g. Merkaptokwas łatwo rozpuszcza się w chloroformie, acetonie, metanolu, 96% etanolu i lod. kwasie octowym, miernie w benzenie, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{17}H_{14}O_2S$ (282,34) obliczono: 72,31% C, 4,99% H;
otrzymano: 72,03% C, 4,80% H.

IR: 748 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2); 820, 885 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2,4 i 1,2,3,4); 1002, 1040, 1112, 1208 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2 i 1,2,4); 1165 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2,4); 652 cm^{-1} $\nu C-S$; 1460, 1590, 1610 cm^{-1} $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$; 925 cm^{-1} $\delta OH(COOH)$; 1248, 1302, 1405 cm^{-1} δOH i $\nu C-O(COOH)$; 1698 cm^{-1} $\nu C=O(COOH)$.

14. Kwas β -(2-fenantrylosulfonylo)-propinowy (16)



a) Do gorącego roztworu 1 g kwasu β -(2-fenantrylomerkapto)-propinowego (15) w 20 ml lod. kwasu octowego wprowadzono 1,5 ml 30% H_2O_2 i ogrzewano 15 min. do łagodnego wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Ciecz w miarę postępu reakcji przybierała zabarwienie ciemnobrazowe. Z roztworu poreakcyjnego pozostawionego w temp. pokojowej wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (0,7 g) i krystalizowano z 96% etanolu (15 ml). Bezbarwne sztabki o t.t. 203—204°. Wyd. 0,5 g. Sulfon łatwo rozpuszcza się w chloroformie i acetonie, miernie w metanolu, 96% etanolu i lod. kwasie octowym, nie rozpuszcza się w wodzie.

b) 5 g 2-(2'-cyanoetylosulfonylo)-fenantrenu (14) zawieszono w mieszaninie 18 ml lod. kwasu octowego, 18 ml 96% H_2SO_4 oraz 23 ml wody i ogrzewano 1 godz. na łaźni olejowej (temp. łaźni 125°) pod chłodnicą zwrotną. Ciecz poreakcyjną wlało do 50 ml wody. Wydzielony sulfonylkwas odsączono (4 g) i krystalizowano z 96% etanolu (85 ml). Bezbarwne sztabki o t.t. 203—204°. Wyd. 2,5 g. Mieszanina sulfonylokwasów otrzymanych metodami 14a i 14b nie wykazywała podczas ogrzewania depresji temp. topn.

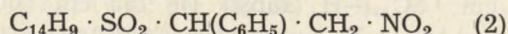
Analiza:

Dla wzoru: $C_{17}H_{14}O_4S$ (314,34) obliczono: 64,95% C, 4,49% H;
otrzymano: 64,68% C, 4,20% H.

IR: 755 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2); 812, 870 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2,4 i 1,2,3,4); 1005, 1052, 1109, 1200 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2 i 1,2,4); 1130 cm^{-1}

$\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2,4); $644\text{ cm}^{-1} \nu C-S$; $1160\text{ cm}^{-1} \nu SO_2$; $1312\text{ cm}^{-1} \nu SO_2$; $1495, 1570, 1600\text{ cm}^{-1} \nu C_{Ar}=C_{Ar}$; $910\text{ cm}^{-1} \delta OH(COOH)$; $1249, 1300, 1412\text{ cm}^{-1} \delta OH$ i $\nu C-O(COOH)$; $1700\text{ cm}^{-1} \nu C=O(COOH)$.

15. 2-(1'-fenylo-2'-nitro-etylosulfonylo)-
-fenantren (17)



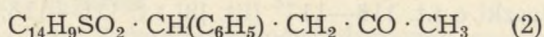
Do ogrzanego roztworu 7 g kwasu 2-fenantrenosulfonowego (3) w 100 ml 96% etanolu wkroplono w ciągu kilku minut, energicznie mieszając, 4,7 g ω -nitrostyrenu rozpuszczonego w 40 ml 96% etanolu. Reagującą ciecz wraz z wydzielającym się osadem ogrzewano 30 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę poreakcyjną oziębiono do temp. pokojowej i odsączono produkt syntezy. Związek 1,3 g krystalizowano z benzenu (40 ml). Żółte blaszki o t.t. $205-206^\circ$. Wyd. 1 g. Sulfon łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie, dioksanie i acetonie, miernie w lod. kwasie octowym, trudno w metanolu i 96% etanolu, niezmiernie trudno w eterze dwuetylowym i naftowym.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{22}H_{17}NO_4S$ (391,43) obliczono: 3,58% N;
otrzymano: 3,51% N.

IR: $705, 1090\text{ cm}^{-1} \delta C_{Ar}-H$ (subst. 1); $765\text{ cm}^{-1} \delta C_{Ar}-H$ (subst. 1 i 1,2); $830, 870\text{ cm}^{-1} \delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2,4 i 1,2,3,4); $1010, 1030, 1110, 1210\text{ cm}^{-1} \delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2 i 1,2,4); $1145\text{ cm}^{-1} \delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2,4); $643\text{ cm}^{-1} \nu C-S$; $1145\text{ cm}^{-1} \nu SO_2$; $1320\text{ cm}^{-1} \nu SO_2$; $1430, 1510, 1582, 1615\text{ cm}^{-1} \nu C_{Ar}=C_{Ar}$; $845\text{ cm}^{-1} \nu C-N$; $1320\text{ cm}^{-1} \nu NO_2$; $1572\text{ cm}^{-1} \nu NO_2$.

16. 2-(1'-fenylo-1'-acetonylo-metylosulfonylo)-
-fenantren (18)



5 g kwasu 2-fenantrenosulfonowego (3), wydzielonego przez zakwaszenie kwasem solnym (na kongo) roztworu wodnego soli sodowej, rozpuszczono w 120 ml 96% etanolu. Do energicznie mieszanej cieczy wkroplono roztwór 4,5 g benzylidenoacetonu w 20 ml 96% etanolu i ogrzewano 2 godz. do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z roztworu poreakcyjnego pozostawionego w temp. pokojowej wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (4 g) i krystalizowano najpierw z 96% etanolu (140 ml), a następnie z benzenu (2,7 g subst. z 25 ml rozpl.). Dobrze wykształcone igły o t.t. $158-159^\circ$ z rozkł. Wyd.

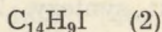
1,7 g. Sulfon łatwo rozpuszcza się w dioksanie i chloroformie, miernie w benzenie, acetonie i lod. kwasie octowym, trudno w metanolu i etanolu, niezmiernie trudno w eterze dwuetylowym.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{24}H_{20}O_3S$ (388,46) obliczono: 74,19% C, 5,18% H;
otrzymano: 74,10% C, 4,88% H.

IR: 710, 1090 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1); 755 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1 i 1,2); 820, 880 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2,4 i 1,2,3,4); 1010, 1045, 1110, 1215 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2 i 1,2,4); 1170 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2,4); 635 cm^{-1} $\nu C-S$; 1145 cm^{-1} νSO_2 ; 1310 cm^{-1} $\nu asSO_2$; 1430, 1500, 1605 cm^{-1} $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$; 1715 cm^{-1} $\nu C=O$.

17. 2-Jodofenantren (19)



10 g soli sodowej kwasu 2-fenantrenosulfinowego (3) rozpuszczono w 250 ml wrzącej wody. Ciecz powoli wlało do energicznie mieszanego, wrzącego roztworu 11 g chlorku rtęciowego i 0,1 g wodorowęglanu sodowego w 265 ml wody. Niezwłocznie wydzielił się bezpostaciowy osad. Zawiesinę, nie przerywając mieszania, ogrzewano do wrzenia do chwili zaprzestania wydzielania się SO_2 , tj. około 2 godz. Bezbarwny, serowaty osad 2-chlorortęciofenantrenu (15 g) odsączono, przemyto starannie najpierw wodą, a następnie alkoholem etylowym i na koniec wrzucono do 120 ml 96% etanolu. Energicznie mieszaną zawiesinę ogrzewano do wrzenia, wkraplając do niej w wolnym tempie roztwór Lugola (przygotowany z 9,8 g KJ i 14,1 g J_2 w 14 ml wody) do momentu trwałego zabarwienia się cieczy na kolor lekko żółty. Z oziębionej do temp. 15° cieczy poreakcyjnej wydzielił się drobnokrystaliczny osad jodofenantrenu. Związek odsączono na zimno i celem usunięcia HgJ_2 przemywano najpierw stężonym roztworem wodnym KJ (do zaniku czerwonego zabarwienia), a następnie kilkakrotnie wodą. Jodofenantren (6 g) krystalizowano z 96% etanolu. Blaszki o t.t. 116—117° (lit. [8] t.t. 116—116,5°). Wyd. 4,5 g. Jodozwiązek łatwo rozpuszcza się w benzenie, eterze dwuetylowym, chloroformie i acetonie, miernie w lod. kwasie octowym, trudno w metanolu i etanolu.

PIŚMIENNICTWO

1. Courtot Ch., Kozertchouk N.: *Compt. rend.* **218**, 973 (1944), C. A., **40**, 3425 (1946).
2. Janczewski M., Podgórski M.: *Roczniki Chem.*: a) **40**, 145 (1966); b) *ibid.* **43**, 633 (1969); c) *ibid.* **43**, 1474 (1969).

3. Janczewski M.: *Roczniki Chem.* **27**, 74 (1953).
4. Janczewski M.: *Podkościelny W.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA*, **20**, 47 (1965); *ibid.* **23**, 229 (1968).
5. Janczewski M., Rusek A.: *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA* **21**, 50 (1966).
6. Gabriel S.: *Ber.* **14**, 833 (1851).
7. Janczewski M., Prajer L.: *Roczniki Chem.* **29**, 343 (1955).
8. Bachmann W., Boatner Ch.: *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 2194 (1936).
9. Schmidt J., Heinle E.: *Ber.* **44**, 1488 (1911).
10. Sandqvist A.: *Ann.* **379**, 79 (1911).

РЕЗЮМЕ

Продолжая исследования по химии арилосульфоновых кислот [3, 4, 5, 7], авторы заинтересовались соединениями из группы фенантрена. Предметом данной работы являются результаты опытов связанных с синтезом и определением основных химических свойств 2-фенантреносульфиновой кислоты (3).

Исследованную систему (3) получили путём редукции хлорида 2-фенантреносульфиновой кислоты (2) (тем. пл. 156°) сульфитом натрия в вышепредставленных условиях [3]. Для точной характеристики сульфинокислоты 3 приготовлено её соль с бензилоизотиомочевой (пластинка из этанола т. пл. $174-175^{\circ}$). Действуя в водяно-алкогольной среде на натриевую соль 2-фенантреносульфиновой кислоты алкильными галогенидами и хлорадинитробензолом — получили следующие ещё не представлены в научной литературе сульфоны: метильный (4) (иглы с разб. ацетона т. пл. $156-157^{\circ}$), бензильный (5) (линзы с 96%-ным этанола т. пл. $204-205^{\circ}$), р-нитробензильный (6) (пластинки с ацетоном т. пл. $257-258^{\circ}$) р-бромфенацильный (7) (иглы с ацетона т. пл. $208-209^{\circ}$) а также 2,4-динитрофенильный (8) (иглы из пиридина и 96%-ного этанола т. пл. $223-224^{\circ}$). Представлено, что реакция Габреля в случае исследованной кислоты 3 протекает с положительным результатом.

Определено, что 2-фенантреносульфиновая кислота (3) подобным образом как и ее родня в нафталиновом [7], аценафтенном [4], бифенильном [5] рядах легко вступает в реакцию с р-бензохиноном, составляя диогидроксифенилосульфонилофенантрен (10) (пластинки из 96%-ного этанола т. пл. $230-231^{\circ}$). Диогидроксифенилосульфонилосоединение (10) поддано реакции метилирования и бензиолирования преобразовывалось без трудностей в диметильную производную (11) (пруг из ацетона т. пл. $175-178^{\circ}$) или в дибензиловую (12) (пластинки из ацетона т. пл. $223-224^{\circ}$). Гидрохиноносульфон (10) окисляющийся окисью серебра в сухом диэтиловом эфире образовал цветной р-бен-

зохиноносультфонилофенантрен (13) (оранжево-жёлтые иглы с хлороформа и эфира т. пл. 198—199°).

В связи с проведенными исследованиями в пределах реакции между арилсульфиновыми кислотами и ненасыщенными системами $\alpha\beta$ установлено, что 2-фенантреносульфиновая кислота (3) вступает в реакцию без трудностей с цианистым винилом, ω -нитростиреном и бензилиденоацетоном, образуя с хорошей производительностью 2-(2'-циано-этилосульфонило)-фенантрен (14) (иглы из ацетона т. пл. 192—193°), 2-(1'-фенило-2'-нитроэтилосульфонило)-фенантрен (17) (желтые пластинки из бензена т. пл. 205—206°) и 2-(1'-фенило-1'-ацетонило-метило-сульфонило)-фенантрен (18) (иглы из бензена т. пл. 158—159° из разлож.).

2-(2'-циано-этилосульфонило)-фенантрен (14) подогретый в смеси разбавленной уксусной и серной кислот преобразовывался с хорошей производительностью в β -(2-фенантрилосульфонило)-пропионовую кислоту (16) (прутики из 98%-ного этанола т. пл. 203—204°), которую получено также путем окисления β -(2-фенантриломеркапто)-пропионовой кислоты (15) пердгидролом в хол. уксусной кислоте. Меркаптокислота (15) (пластинки из бензена) (т. пл. 156—157°) связывала в щелочной среде 2-тиолофенантрен с β -хлоропотионовой кислотой.

Следует отметить, что 2-фенантреносульфиновую кислоту (3) можно было с хорошей производительностью переработать, используя в качестве среднего продукта хлорортутиофенантрен, на ещё труднодоступный другими способами, 2-йодофенантрен [8] (19) (пластинки из 96% этанола т. пл. 116—117°).

Не исключено, что некоторые из новосинтезированных сульфонов могут проявлять интересные фармакологические свойства.

Проведено дополнительные синтетические исследования, определяя спектры колебания следующих соединений: 8, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 13 и 14—18. Инфракрасные спектры поглощения очень хорошо обосновывают молекулярные структуры отдельных систем, которые им были приписаны, опираясь на результаты проведенных основных химических перемен.

R É S U M É

En continuant les recherches précédentes concernant la chimie des acides arylsulfiniques [3, 4, 5, 7], nous nous sommes intéressés à ce type de composés en groupe de phénanthrène.

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 2-phénanthrène-sulfinique (3).

L'acide sulfinique en question a été synthétisé par la réduction du chlorure d'acide 2-phénanthrène-sulfinique (2) (F 156°) avec Na_2SO_3 dans les conditions précédemment données dans une des publications d'un des auteurs [3]. Pour mieux caractériser le produit de la synthèse on a préparé son sel avec la benzyle-iso-thio-urée, cristallisant de l'éthanol 96% sous la forme des lamelles (F 174—175°). Par l'action, en milieu d'éthanol dilué, des halogénoalcane et du chlorodinitrobenzène sur le sel sodique de l'acide 2-phénanthrène-sulfinique on a obtenu les sulfones suivants, non décrits jusqu'à présent dans la littérature: a) méthylque (4) (aiguilles de l'acétone dil., F 156—157°), b) benzylique (5) (aiguilles de l'éthanol 96%, F 204—205°), c) p-nitrobenzylique (6) (lamelles de l'acétone, F 257—258°), d) p-bromophénacylique (7) (aiguilles de l'acétone, F 208—209°) et e) 2,4-dinitrophénacylique (8) (aiguilles du mélange de pyridine et d'éthanol 96%, F 223—224°). On a démontré que la réaction de Gabriel [6] en cas d'acide actuellement examiné (3) se passe avec un résultat positif.

On a constaté que l'acide 2-phénanthrène-sulfinique (3), pareillement que les composés qui lui correspondent en groupes de naphthalène, d'acénaphène et de diphenyle [5], se met assez facilement en réaction avec la p-benzoquinone, formant le dihydroxyphényl-sulfonyl-phénanthrène (10) (lamelles de l'éthanol 96%, F 230—231°). Le dihydroxyphénylsulfonylcomposé, méthylé et benzoilé, se transformait sans difficultés en dérivé diméthylque (11) (prismes de l'acétone, F 175—178°) ou benzoilque (12) (lamelles de l'acétone, F 223—224°). Le hydroquinonesulfone (10), oxydé à l'usage de Ag_2O dans l'éther diéthylique sec, formait le p-benzoquinone-sulfonyl-phénanthrène coloré (13) (aiguilles jaunes du chloroforme, F 198—199°).

Faisant suite aux recherches précédentes [4, 5, 7] du domaine des réactions entre les acides arylsulfiniques et les composés α,β -non saturés, on pouvait constater que l'acide 2-phénanthrènesulfinique (3) se lie sans difficultés avec le cyanure de vinyl, le ω -nitrostyrène et le benzylidèneacétone formant, avec bon rendement: 2-(2'-cyano-éthylsulfonyl)-phénanthrène (14) (aiguilles de l'acétone, F 192—193°), 2-(1'-phényl-2'-nitro-éthylsulfonyl)-phénanthrène (17) (lamelles jaunes du benzène, F 205—206°) et 2-(1'-phényl-1'-acétonylméthylsulfonyl)-phénanthrène (18) (aiguilles du benzène, F 158—159° avec déc.).

Le 2-(2'-cyano-éthylsulfonyl)-phénanthrène (14) chauffé dans le mélange des acides acétiques dilué et sulfurique, se transformait avec bon rendement en acide β -(2-phénanthrylsulfonyl)-propionique (16) (prismes de l'éthanol, F 203—204°) qui pouvait être obtenue aussi par l'oxydation

de l'acide β -(2-phénanthrylmercapto)-propionique (15) à l'usage du perhydrol en milieu de l'acide acétique glacial. Le mercaptoacide (15) (lamelles du benzène, F 156—157°) a été synthétisé par condensation du 2-thiolo-phénanthrène en milieu alcalin avec l'acide β -chloropropionique.

Il faut souligner que l'acide 2-phénantrènesulfonique (3) pouvait être transformé, à base du chloromercurephénanthrène comme produit intermédiaire, avec bon rendement, en 2-iodophénanthrène (19) (lamelles de l'éthanol 96%, F 116—117°) qui est encore jusqu'à présent [8] difficile à obtenir par un autre cours de synthèse.

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 des composés suivants: 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 et 14—18. Les spectres infrarouges confirment assez bien les structures moléculaires des composés particuliers, leurs données à base des transformations chimiques principales.