

ANNALES  
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA  
LUBLIN — POLONIA

VOL. XXXVII, 1

SECTIO AA

1983

Institut Chemii UMCS  
Pracownia Naukowo-Badawcza Stereo- i Spektrochemii  
Kierownik: Prof. dr Marian Janczewski

Marian JANCZEWSKI, Władysław MAJEWSKI,  
Stanisław RADKIEWICZ, Stanisław GRZEGÓRSKI

**Wpływ budowy cząsteczkowej na własności optyczne układów sulfotlenkowych. Synteza i własności chiralooptyczne niektórych pochodnych lewoskrętnego kwasu 2-(benzylosulfinylo)-benzoesowego**

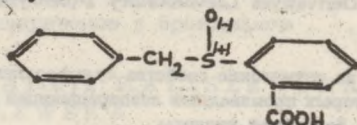
*Effect of Molecular Structure on Optical Properties of Sulfoxide Systems. Synthesis and Chiraloptical Properties of Some Derivatives Laevorotatory 2-(benzylsulfinyl)-benzoic acid*

*Влияние молекулярного строения на оптические свойства сульфокислых систем. Синтез и хиралооптические свойства некоторых производных левовращающей дибензилсульфинил-бензойной кислоты*

Problem wpływu izomerii położenia niektórych podstawników i grup funkcyjnych w pierścieniach arenowych na własności optyczne układów aromatyczno-tłuszczowych z heteroatomowymi centrami chiralności odseparowanymi od arenowych fragmentów cząsteczek za pomocą grup metylenowych studiowany był w naszej pracowni na przykładzie kwasów benzylosulfinylooctowych i ich pochodnych. Ustalony na podstawie zebranego materiału doświadczalnego porządek optyczny w grupie izomerycznych kwasów bromobenzylosulfinylooctowych [1, 2] oraz metylobenzylosulfinylooctowych [3] nasunął przypuszczenie, iż pojedyncze grupy metylenowe nie izolują w pełni układu sulfotlenkowego od oddziaływań efektów wzbudzanych przez podstawniki. Poczynione wstępnie obserwacje zachęciły nas do rozszerzenia badań na układy o strukturze kwasów benzylosulfinylobenzoesowych i ich homologów. W połączeniach tych węzeł chiralności wiąże się bezpośrednio z jednym z pierścieni arenowych, a odseparowany jest od drugiego grupą metylenową lub dłuższym łańcuchem alifatycznym. Ogólnie na podstawie odległościowego prawa Czugaiewa można byłoby przypuszczać, iż w miarę powiększania się odstępu pomiędzy

fragmentem aromatycznym, z którym związany jest podstawnik, a siedliskiem chiralności, efekty optyczne będą małe. Wpływ natomiast na te oddziaływania drugiego układu arenowego jest trudny do jednoznaczniego określenia. Przystudiowanie stosunków optycznych w tej grupie stosunkowo mało jeszcze poznanych połączeń może okazać się szczególnie interesującym.

Badania nasze rozpoczęliśmy od studium porównawczego podstawowych własności chiralooptycznych kwasów 2-(benzylosulfinylo)-benzoesowych oraz ich bromopochodnych z atomami halogenu w pierścieniu benzenowym grupy benzylovej, tj. izomerycznych kwasów 2-(bromobenzylosulfinylo)-benzoesowych. Jako układ odniesienia o charakterze wzorca konfiguracyjnego oraz wzorca porównawczego dla mierzonych wielkości rotacyjnych przyjęliśmy niepodstawiony kwas 2-(benzylosulfinylo)-benzoesowy, przypisując przy tym umownie antymerowi prawoskrętnemu konfigurację R(+) wyrażoną poniżej podanym wzorem przestrzennym.



Jako kryterium porównania konfiguracyjnego dla kwasów 2-(benzylosulfinylo)-benzoesowych i ich pochodnych z podstawnikami w pierścieniu benzenowym grupy benzylovej zamierzamy przyjąć prawo przesunięć Freudenberg'a oraz strukturę widm ORD i CD. Próby określenia bezwzględnych konfiguracji przestrzennych przyjętych wzorców konfiguracyjnych nie zostały jeszcze przez nas zakończone z wynikiem pozytywnym i nie budzącym zastrzeżeń.

Przedmiotem bieżącego doniesienia są wyniki badań związanych z opracowaniem syntezy pochodnych estrowych i amidowych rac. i lewoskrętnego kwasu 2-(benzylosulfinylo)-benzoesowego oraz określenia podstawowych własności chiralooptycznych enancjomeru lewoskrętnego i jego pochodnych.

Produktem wyjściowym w podjętych badaniach był opisany już wcześniej w literaturze naukowej racemiczny kwas 2-(benzylosulfinylo)-benzoesowy (1) [4, 8] uzyskany w drodze utlenienia kwasu 2-(benzylomerkapt)-benzoesowego. Ostatnio wymieniony merkaptokwas [5] otrzymano w reakcji sprzęgania kwasu 2-merkaptobenzoowego z bromkiem benzyłu. W naszej pracowni rac. kwas 1 przyrządziliśmy w sposób analogiczny [4] zmieniając jedynie warunki pro-

Tab. 1. Dane analityczne sulfotlenków: o-R<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-R<sub>2</sub>

Lp.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	anal. % znal. (obl.)				IR		
			C	H	N	CO	SO	SO <sub>2</sub>	
1	<sup>H</sup> SOBz	COOH	64,2 (64,5)	4,4 (4,6)		1690	1010		
2	<sup>H</sup> SOBz	CO·OCH <sub>3</sub>	65,8 (65,7)	5,3 (5,1)					
3	<sup>H</sup> SOBz	CO·NHCH <sub>3</sub>			5,0 (5,1)				
4	<sup>H</sup> SOBz	CO·OCH <sub>2</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br/p/	57,9 (57,7)	3,6 (3,6)					
5	<sup>H</sup> SOBz	CO·OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> /p/			3,8 (3,5)				
6	<sup>H</sup> SOBz	COOH	64,6 (64,5)	4,4 (4,6)		1690	1010		
7	<sup>H</sup> SOBz	COOH·Bruc.			4,3 (4,3)				
8	<sup>H</sup> SOBz	COOH	64,3 (64,5)	4,6 (4,6)					
9	<sup>H</sup> SOBz	CO·OCH <sub>3</sub>	65,4 (65,7)	5,3 (5,1)					
10	<sup>H</sup> SOBz	CO·NHCH <sub>3</sub>			4,9 (5,1)				
11	<sup>H</sup> SOBz	CO·OCH <sub>2</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br/p/	57,5 (57,7)	3,6 (3,6)					
12	<sup>H</sup> SOBz	CO·OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> /p/			3,5 (3,4)				
13	SO <sub>2</sub> Bz	COOH <sup>M</sup>			S - 11,4 (11,6)	1690	1050		
						1740	1290		

<sup>M</sup> związek wybucha przy spalaniu

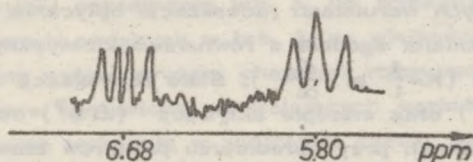
Bz = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub><sup>-</sup>

Bruc. = brucyna

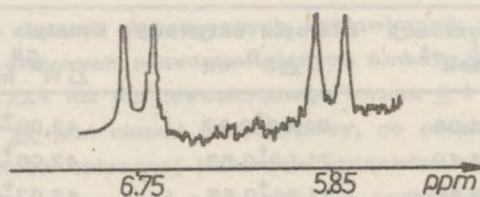
wadzenia reakcji utlenienia kwasu 2-(benzylomerkapto)-benzoesowego. Podczas działania nadmiarem czynnika utleniającego na merkaptokwas oraz prowadzenia procesu w podwyższonej temperaturze tworzył się z zadowalającą wydajnością sulfon 13. Widma IR potwierdzające budowę produktów utleniania podane zostały w tabelicy 1. Uzyskany rac.kwas 1 scharakteryzowany został za pomocą N-metyloamidu 3 oraz estrów: metylowego 2, p-bromofenacylowego 4, i p-nitrobenzylowego 5.

Lewoskrętny enancjomer 6 wydzieliliśmy z racemicznego kwasu 1 metodą podaną przez Stridsberga i Allenmarka [4]. Prawoskrętny antymer okazał się najłatwiej dostępnym przy zastosowaniu do jego separowania soli brucyny kwasu otrzymanego z ługów uzyskanych po wydzieleniu z racematu enancjomeru rotującego w lewo i jej krystalizacji z metanolu. Optycznie czysta sól brucyny enancjomeru prawoskrętnego wykazywała temperaturę topnienia 168°C z rozkładem i  $[\alpha]_D^{20} = -198,0^\circ$  (etanol). Wydzielony z tej soli enancjomer prawoskrętny 8 przejawiał identyczne własności, jak antymer lewoskrętny 6, różniąc się jedynie od niego kierunkiem skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego.

Czystość optyczna enancjomerycznych kwasów 2-(benzylsulfonilo)-benzoesowych 6 i 8 potwierdzona została w drodze badania widm  $^1\text{H-NMR}$  estrów metylowych kwasu racemicznego (rys. 1a) i enancjomeru lewoskrętnego (rys. 1b) przy zastosowaniu tris-(3-trifluoroacetylo-d-kamforato)-europu III ( $\text{Eu}(\text{tfa})_3$ ), jako chiralnego czynnika przesunięcia (a chiral shift reagent). Z przedstawionego fragmentu widma  $^1\text{H-NMR}$  estru metylowego rac.kwasu 6 (rys. 1a) widać, że chiralny kompleks europu powoduje diastereomeryczne zróżnicowanie sygnałów pochodzących od protonów grupy metylenowej. Przy stosunku kompleks chiralny: substancja (ester 2)-40 mg: 20mg-observed się przy  $\delta = 6,68$  ppm parę dubletów, a przy  $\delta = 5,80$  ppm drugą parę dubletów tworzących przez nakładanie się quasi-triplet. Jest znamiennym pojawienie się dość dużego zróżnicowania przesunięć chemicznych protonów grupy metylenowej, jako konsekwencja użycia chiralnego czynnika przesunięcia (a chiral shift reagent), które powiększa nierównocенność geminalnych protonów wynikającą z sąsiedztwa z chiralną grupą sulfotlenkową. W przypadku estru metylowego 9 enancjomeru lewoskrętnego (rys. 1b) obserwujemy w widmie wykonanym w analogicznych warunkach tylko dwa dublety przy tych samych wartościach  $\delta$ , co prowadzi do wniosku, że mamy tutaj wyłącznie jeden enancjomer.



Rys. 1a. Widmo  $^1\text{HNMR}$  protonów grup metylenowych mieszaniny estru metylowego rac. kwasu 2-(benzylsulfinylo)-benzoesowego i tris-(3-trifluoroacetylo)-d-kamforato)-europu III (40 mg czyn. przes. - 20 mg ester)



Rys. 1b. Widmo  $^1\text{HNMR}$  protonów grupy metylenowej mieszaniny estru metylowego lewoskrętnego kwasu 2-(benzylsulfinylo)-benzoesowego i tris-(3-trifluoroacetylo)-d-kamforato) - europu III (40 mg czyn. przes. - 20 mg ester)

Po zmieszaniu antymerów 6 i 8 w stosunku równomolowym i krystalizacji uzyskano kwas racemiczny 1. Temperatura topnienia racematu 1 jest nieznacznie niższa ( $\Delta t = 1^\circ\text{C}$ ) od temperatury topnienia antypodów 6 i 8. Widmo oscylacyjne kwasu racemicznego 1 nie wykazuje w części odcisku palca niemal żadnych różnic w stosunku do identycznych między sobą widm poszczególnych enancjomerów (6 i 8). Przedstawione podobieństwa fizyczne pozwalają przypuszczać, że kwas nieczynny 1 przedstawia układ racemicznego roztworu stałego.

Optycznie czynne kwasy 2-(benzylsulfinylo)-benzoesowe 6 i 8, tracą szybko zdolność skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego w roztworach w rozpuszczalnikach organicznych w obecności stężonego HCl. W naszym laboratorium procesy racemizacyjne badane były przy zastosowaniu, jako rozpuszczalnika, mieszaniny dioksanu  $[2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2):1(\text{rozc. HCl}) - v/v]$  i rozc.  $[2,5 (\text{stęż. HCl}):1(\text{H}_2\text{O}) - v/v]$

kwasu solnego. W tych warunkach racemizacja optycznie czynnych kwasów 6 i 8 zachodziła zgodnie z równaniem kinetycznym dla reakcji pierwszego rzędu ( $K = \frac{1}{t} \ln \frac{d_0}{d}$ ). Stałe racemizacji ( $K$ ), entalpie aktywacji ( $\Delta H^{\ddagger}$ ) oraz entropie aktywacji ( $\Delta S^{\ddagger}$ ) obliczone w pięciu rozpuszczalnikach przy uśrednieniu pomiarów kinetycznych metodą najmniejszych kwadratów zestawiono w tab. 2. Parametry aktywacji dla procesów racemizacyjnych wyznaczone zostały metodami kinetyki klasycznej na podstawie równania Eyringa [9].

Tab. 2. Charakterystyka termodynamiczna procesu racemizacji optycznie czynnych kwasów 2-(benzylosulfinylo)-benzoesowych

Temperatura racemizacji	Stałe racemizacji $K \times 10^5 \text{ sek}^{-1}$	Entropie aktywacji $\Delta S^{\ddagger} \text{ eu}$	Entalpie aktywacji $\Delta H^{\ddagger} \text{ kcal/mol}$
17	$62,02 \pm 1,36$	$71,89 \pm 0,87$	$42,08 \pm 0,12$
19	$90,99 \pm 1,19$	$71,89 \pm 0,52$	$42,08 \pm 0,07$
21	$178,23 \pm 2,48$	$71,86 \pm 0,55$	$42,07 \pm 0,08$
23	$315,25 \pm 3,88$	$71,85 \pm 0,49$	$42,07 \pm 0,07$
25	$399,07 \pm 4,55$	$71,83 \pm 0,45$	$42,07 \pm 0,07$

Energia aktywacji oraz czynnik przedwykładniczy ( $A = K_{\text{max}}$ ) wyznaczone zostały z empirycznego równania Arrheniusa ( $K = A \cdot e^{-E_a/RT}$ )  $E_a = 42,66 \text{ kcal/mol}$ ,  $A = 8649 \times 10^{25} \text{ sek}^{-1}$ . Dodatkowo wartości entropii aktywacji nasuwają przypuszczenie, iż w stanie przejściowym nie tworzą się połączenia o charakterze addycyjnym, lub związku pośrednie proponowane uprzednio dla sulfotienków alkiloarylowych przez badaczy niemieckich [6, 7, 10] i amerykańskich [10, 12].

W celu przygotowania dostatecznie obszernego materiału porównawczego do badań chiralooptycznych przygotowaliśmy następujące pochodne lewoskrętnego kwasu 6: N-metyloamid 10 oraz estry: metylowy 9, p-bromofenacetylowy 11, i p-nitrobenzylowy 12. Syntezy tych połączeń opracowane zostały najpierw na materiale optycznie biernym. Należy przypuszczać, że łagodne warunki w jakich prowadzono przemiany nie spowodowały procesów racemizacyjnych na asymetrycznym atomie siarki. Skręcalności cząsteczkowe lewoskrętnego kwasu 6 i jego pochodnych 9, 10, 11, 12 oznaczyliśmy w rejonie  $340 \leq \lambda \leq 623,4 \text{ nm}$  stosując jako rozpuszczalniki: metanol (M), 96 % etanol (E), aceton (A), dioksan (D) i chloroform (Ch).

Uzyskane wyniki przedstawia tab. 3. Jak wykazuje porównanie wartości numerycznych podanych w tab. 3, na wielkości rotacji cząsteczkowych znaczny wpływ wywiera charakter rozpuszczalnika. Szeregi rozpuszczalnikowe zestawione wg malejących wartości liczbowych rotacji cząsteczkowych wykazują w widzialnej części widma następujące sekwencje (wartości bezwzględne): a) dla wolnego kwasu 6:  $A > D > M > E > Ch$ ; b) N-metyloamidu 10:  $A > M > E > D > Ch$ ; c) dla estru metylowego 9:  $A > D > M > E > Ch$ ; d) dla estru p-bromofenacylowego 11:  $A > Ch > D > M > E$  i e) dla estru p-nitrobenzylowego 12:  $A > D > E > M$ . Obniżki wartości numerycznych rotacji cząsteczkowych przy zmianie rozpuszczalników w kolejności podanej w poszczególnych szeregach są niskie.

Analiza danych numerycznych zestawionych w tab. 3 wykazuje, że przebieg krzywych przedstawiających funkcje  $\frac{1}{\lambda} (\lambda)$  w rejonie  $440 \leq \lambda \leq 623,4$  nm dla lewookrętnego kwasu 6 i jego pochodnych 9, 10, 11, i 12 jest niemal prostoliniowy, co prowadzi do wniosku, że dyspersja rotacji optycznej badanych związków ma w widzialnej części widma charakter dyspersji normalnej. Na podkreślenie zasługuje fakt, że w rejonie  $440 \leq \lambda \leq 623,4$  nm rotacje cząsteczkowe lewookrętnego kwasu (wartości bezwzględne) 6 są znacznie mniejsze we wszystkich stosowanych do pomiarów rozpuszczalnikach, od skręcalności molowych jego estru p-nitrobenzylowego 12 i p-bromofenacylowego 11.

Celem dokładnego określenia analizowanych własności optycznych kwasów 2-(benzylosulfinylo)-benzoesowych, wyznaczyliśmy na podstawie zebranego w tab. 3 materiału cyfrowego ( $340 \leq \lambda \leq 623,4$  nm) funkcje  $[M] (\lambda)$  rotującego w prawo enancjomeru 8. Funkcje te mają charakter czterocłonowych równań<sup>28</sup>, które poniżej podajemy:

a) w metanolu:

$$[M]_{\lambda}^{P0} = \frac{7,0600846 \times 10^8}{\lambda^2 - (295,0)^2} - \frac{2,0031789 \times 10^9}{\lambda^2 - (250,0)^2} + \frac{1,9452168 \times 10^9}{\lambda^2 - (223,0)^2} + \frac{3,3995833 \times 10^8}{\lambda^2}$$

b) w etanolu:

$$[M]_{\lambda}^{P0} = \frac{7,2913202 \times 10^8}{\lambda^2 - (295,0)^2} - \frac{1,9604259 \times 10^9}{\lambda^2 - (250,0)^2} + \frac{1,8342073 \times 10^9}{\lambda^2 - (223,0)^2} + \frac{2,9702552 \times 10^8}{\lambda^2}$$

<sup>28</sup>Równania wyznaczone zostały metodą najmniejszych kwadratów z zastosowaniem algorytmu gradientów sprzężonych dla znalezienia funkcji wielu zmiennych (maszyna matematyczna ODRA-1013).

Tab. 3. Dyspersja rotacyjna prawoskrętnego kwasu 2-(ben-

Związek	Rozpuszczalnik	Rotacje	
		$\lambda=589,3$	$\lambda=579,1$
Prawoskrętny kwas 2-(benzylosulfinylo)- -benzoesowy	A	1343,2 (1341,7)	1410,8 (1409)
	Ch	1108,9 (1113,6)	1171,4 (1175,5)
	D	1311,9 (1300,9)	1374,4 (1374,4)
	E	1223,4 (1226,7)	1285,9 (1287,3)
	M	1239,0 (1237,2)	1296,3 (1208,11)
	Ester metylowy prawo- skrętnego kwasu 2-(benzylosulfinylo)- benzoesowego	A	1344,2
Ch		1119,3	1179,6
D		1278,4	1355,2
E		1163,2	1223,5
M		1245,5	1305,8
Metyloamid prawoskręt- nego kwasu 2-(benzy- losulfinylo)-benzoesowego	A	1076,4	1154,4
	Ch	717,6	775,4
	D	960,6	1006,9
	E	1035,9	1088,0
	M	1053,2	1105,3
Ester p-bromofenacylowy prawoskrętnego kwasu 2-(benzylosulfinylo)- benzoesowego	A	1491,2	1555,3
	Ch	1445,5	1527,8
	D	1390,6	1482,1
	E	1335,7	1400,0
	M	1400,0	1482,1
Ester p-nitrobenzylowy prawoskrętnego kwasu 2-(benzylosulfinylo)- benzoesowego	A	1415,6	1471,0
	Ch	1217,9	1297,0
	D	1360,2	1439,3
	E	1273,3	1344,4
	M	1273,3	1312,8

Rozpuszczalnik: A - aceton,  
Ch - chloroform,  
D - dioksan,  
E - 94 % etanol,  
M - metanol,



## zylosulfinylo)-benzoesowego i jego niektórych pochodnych

c z ą s t e c z k o w e $[M]_{\lambda}^{20}$				
$\lambda=546,1$	$\lambda=520,0$	$\lambda=480,0$	$\lambda=440,0$	$\lambda=435,8$
1681,6 (1670,2)	1952,3 (1938,5)	2530,1 (2519,2)	3493,3 (3481,2)	3623,4 (3620,0)
1442,1 (1416,6)	1681,6 (1665,5)	2223,0 (2204,9)	3097,6 (3093,2)	3222,6 (3220,8)
1645,1 (1634,1)	1915,8 (1905,1)	2483,3 (2487,7)	3441,2 (3443,8)	3576,6 (3581,6)
1530,6 (1521,0)	1775,3 (1760,0)	2285,5 (2272,4)	3108,0 (3102,6)	3233,0 (3220,3)
1541,0 (1532,9)	1780,5 (1772,5)	2290,7 (2289,5)	3113,2 (3109,3)	3233,0 (3225,8)
1684,0	1953,2	2501,9	3467,5	3599,2
1393,6	1662,4	2178,2	3050,5	3390,7
1607,6	1870,9	2430,6	3357,8	3489,5
1364,9	1700,8	2189,1	2990,2	3094,4
1558,2	1794,1	2304,4	3121,9	3226,1
1365,7	1585,6	2042,8	2806,6	2910,8
966,4	1122,7	1446,7	2065,9	2146,9
1203,7	1400,4	1828,7	2523,1	2627,0
1296,3	1498,8	1927,0	2615,7	2714,1
1319,4	1516,2	1944,4	2633,0	2731,4
1875,5	2177,4	2817,7	3869,8	4043,7
1820,6	2131,6	2753,7	3824,1	3943,0
1793,1	2055,9	2726,3	3796,6	3961,3
1683,3	1948,6	2515,8	3449,0	3586,2
1765,7	2049,3	2634,8	3604,5	3750,9
1771,5	2064,1	2665,1	3685,3	3835,6
1510,5	1858,5	2427,9	3392,7	3535,1
1724,0	2016,6	2641,4	3677,4	3827,7
1621,2	1882,2	2435,8	3345,3	3463,9
1613,3	1874,3	2427,9	3321,5	3440,2

c) w acetonie:

$$[M]_{\lambda}^{20} = \frac{1,4340485 \times 10^9}{\lambda^2 - (295,0)^2} - \frac{5,3978097 \times 10^9}{\lambda^2 - (250,0)^2} + \frac{5,0705645 \times 10^9}{\lambda^2 - (223,0)^2} + \frac{7,8315544 \times 10^8}{\lambda^2}$$

d) w dioksanie:

$$[M]_{\lambda}^{20} = \frac{2,2130890 \times 10^9}{\lambda^2 - (295,0)^2} - \frac{1,1287775 \times 10^{10}}{\lambda^2 - (250,0)^2} + \frac{1,1493415 \times 10^{10}}{\lambda^2 - (223,0)^2} + \frac{2,1505440 \times 10^9}{\lambda^2}$$

e) w chloroformie:

$$[M]_{\lambda}^{20} = \frac{1,7159425 \times 10^9}{\lambda^2 - (295,0)^2} - \frac{8,6315521 \times 10^9}{\lambda^2 - (250,0)^2} + \frac{8,9925438 \times 10^9}{\lambda^2 - (223,0)^2} + \frac{1,8725599 \times 10^9}{\lambda^2}$$

W tab. 3 podano w nawiasach wartości rotacji molowych obliczone na podstawie powyżej zestawionych równań. Zgodność wartości obliczonych z wyznaczonymi eksperymentalnie jest dość dobra. Funkcje  $[M](\lambda)$  opisujące w prostokątnym układzie współrzędnych ( $\lambda$  zmienna niezależna) własności optyczne prawoskrętnego kwasu 2-(benzylsulfinylo)-benzoesowego zmieniają znak i mają po dwa maksima oraz po jednym minimum wewnątrz przedziału  $0 < \lambda < \lambda_3$  ( $\lambda_3 = 295$  nm). Asymptotami dla nich jest oś  $\lambda$  oraz proste prostopadłe do niej w punktach  $\lambda = 0$ ,  $\lambda = \lambda_1$ ,  $\lambda = \lambda_2$ ,  $\lambda = \lambda_3$ .

W poszukiwaniu kryteriów oceny słuszności podanych równań przeprowadzone badania uzupełniliśmy określeniem w acetonitrylu w rejonie  $200 < \lambda < 300$  nm dichroizmu kołowego (CD) oraz widma elektronowego (UV) enancjomeru rotującego w lewo 6. Na krzywej dichroizmu kołowego (CD) widoczne są przy  $\lambda = 223$  i 295 nm dwa mocne maksima ujemne  $(\theta)_{223} = -74874,6$ ;  $(\theta)_{295} = -47683,3$ , a przy  $\lambda = 250$  nm mocne maksimum dodatnie  $(\theta)_{250} = +26009,0$ . Widmo elektronowe w badanym rejonie przejawia dwa bardzo mocne pasma absorpcyjne zlokalizowane przy  $\lambda = 216$  i 229 nm  $(\xi)_{216} = 22236,2$ ;  $(\xi)_{229} = 22236,2$  oraz jedno znacznie słabsze pasmo przy  $\lambda = 297$  nm  $(\xi)_{297} = 3404,0$ . Niesymetryczny obrys pasma  $\lambda = 229$  nm od strony fal długich nasuwa przypuszczenie, że powstało ono z nałożenia się dwu pasm zlokalizowanych w tym rejonie w bliskiej od siebie odległości. Nie jest wykluczone, że drugą komponentą byłoby "brakujące" pasmo o  $\lambda = 250$  nm. Jest znamienym, że długości fal punktów cha-

rakterystycznych na krzywej dichroizmu kołowego ( $\lambda_{\theta \max}$ ) oraz stałe dyspersyjne w czteroczłonowych równaniach wyznaczających funkcje  $[M](\lambda)$  mają niemal dokładnie te same wartości oraz, że znaki stałych rotacyjnych pokrywają się ze znakami maksimów dichroicznych. Analiza wyników wykonanych pomiarów optycznych prowadzi do wniosku, iż lewoskrętny kwas o-benzylosulfinylobenzoowy przejawia w badanym zakresie widmowym dwa ujemne oraz jeden dodatni efekt Cottona położone w rejonach  $\lambda = 223$  i  $293$  nm oraz  $\lambda = 250$  nm.

Problem budowy przestrzennej enancjomerycznych kwasów o-(benzylosulfinylo)-benzoowych nie został, jak zaznaczono na wstępie, przez nas do chwili obecnej w sposób jednoznaczny rozwiązany. Z uwagi na ten stan rzeczy porównywanie własności optycznych tych połączeń z własnościami układów poprzednio przez nas badanych nie jest w pełni uzasadnione. Posługując się wyłącznie wartościami bezwzględnych rotacji cząsteczkowych w obszarze widmowym o normalnej dyspersji skręcalności optycznej można byłoby odnotować, że kwasy o-(benzylosulfinylo)-benzoowe wykazują znacznie wyższe wartości rotacji molowych, aniżeli kwasy fenylosulfinylooctowe [13] (względne %  $\Delta R_{cz} \approx 220$  %) oraz benzylosulfinylooctowe [11] (względne %  $\Delta R_{cz} \approx 900$  %). Zaobserwowane przyrosty rotacji molowych są z uwagi na zbyt szczupły materiał porównawczy trudne w chwili obecnej do jednoznacznego uzasadnienia.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Temperatury topnienia nie korygowano. Pomiary polarymetryczne wykonano na spektropolarymetrze Perkin-Elmer 241-MC w rozpuszczalnikach podanych w tekście. Widma IR i UV określono za pomocą spektrofotometrów SP-200 i SP-700. Widma CD wykonano na dichrografie Roussel Jouan III. Związki analizowano w postaci zawiesiny w oleju parafinowym (IR) oraz w roztworach podanych w tekście.

### 1. Rac. kwas 2-(benzylosulfinylo)-benzoowy 1

50 g sproszkowanego kwasu 2-(benzylomerkapto)-benzoowego sporządzonego wg [5] (t.t. 186-188°C, lit. t. t. [4, 5] 189°C,

183-185°C) wrzucono do 150 ml lod. kwasu octowego. Mieszaninę oziębiono do temp. 0°C, dodano kilka kropli stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wprowadzono 6,5 ccm 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i wstrząsano mechanicznie w temp. pokojowej 12 h. Następnie dodano w odstępach 12 h dwie porcje po 6 ml 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i wstrząsano mechanicznie 24 h. Produkt reakcji odsączono. Przesącz zadano 200 ml wody. Wydzielony drobnokrystaliczny osad odsączono, połączono z pierwszą frakcją i krystalizowano z 96 % etanolu (1 g subst. z 10 ml rozpuszczalnika). Bezbarwne igły 135 g o t.t. 164-166°C z rozkładu (lit. [8] t.t. 164-168°C).

#### 2. Ester metylowy rac. kwasu 2-(benzylosulfinylo)-benzoesowego (2)

Do ziębionej z zewnątrz wodą zawiesiny 2,5 g sproszkowanego kwasu 1 w eterze (30 ml) wkraplano, mieszając, eterowy roztwór dwuazometanu przygotowany z 10 g N,N-nitrozometylomocznika do chwili uzyskania trwałego zabarwienia cieczy. Mieszaninę ogrzewano na łaźni wodnej 1 h, pod chłodnicą zwrotną (rurka z CaCl<sub>2</sub>) do zaniku żółtej barwy cieczy. Rozpuszczalnik oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg). Związek krystalizowano z metanolu (1 g subst. z 15 ml rozpuszczalnika). Bezbarwne igły (2g) o t.t. 86-89°C.

#### 3. Metyloamid rac. kwasu 2-(benzylosulfinylo)-benzoesowego (3)

1,2 g sproszkowanego estru 2 wrzucono do 10 ml wody, zadano 0,25 ml 35 % roztworu metyloaminy i wstrząsano mechanicznie w temp. pok. 3 h. Produkt przemiany odsączono, przemyto wodą i suszono na powietrzu. Związek krystalizowano z 96 % etanolu (1 g subst. z 5 ccm rozpl.). Bezbarwne igły (0,7 g) o t.t. 141°C.

#### 4. Ester p-bromofenacylowy rac. kwasu 2-(benzylosulfinylo)-benzoesowego (4)

1,3 g kwasu 1 i 1,4 g bromku p-bromofenacylowego przerobiono na ester. Reakcję prowadzono 2 h w 60 ml 80 % etanolu. Produkt przemiany odsączono i krystalizowano z 60 ml 96 % etanolu. Bezbarwne igły (1,4 g) o t.t. 167-168°C.

5. Ester p-nitrobenzylowy rac.kwasu 2-(benzylosulfinylo)-  
-benzoosowego (5)

1,3 g rac.kwasu 1 i 1,1 g bromku p-nitrobenzylowego przerebiono na ester. Proces estryfikacji prowadzono (2 h) w 30 ml 63 % etanolu. Produkt przemiany odsączono, przemyto wodą, suszono na powietrzu i krystalizowano (1,8 g) z 96 % etanolu (60 ml). Bezbarwne igły (1,5 g) o t.t. 163-164°C.

6. Lewoskrętny kwas 2-(benzylosulfinylo)-benzoosowy (6)

Związek otrzymano w drodze krystalizacji frakcyjnej diastereomerycznych soli brucyny wg [4]. Wydzielony z soli brucyny o t.t. 116°C i  $[\alpha]_D^{20} = -230^\circ$  (c=0,1, d=0,5,  $\alpha = -0,115^\circ$ ), w 96 % etanolu, wolny kwas lewoskrętny przedstawiał po krystalizacji z 96 % etanolu bezbarwne igły o t.t. 165-166°C z rozkładu i  $[\alpha]_D^{20} = -460,0^\circ$  (c=0,1, d=0,5,  $\alpha = -0,230^\circ$ ) w 96 % etanolu. (Lit. [4] t.t. 165-166°C z rozkładu i  $[\alpha]_D^{20} = -449,0^\circ$  w 96 % etanolu).

7. Sól brucyny prawoskrętnego kwasu 2-(benzylosulfinylo)-  
-benzoosowego (7)

Ługi acetonowo-octanoetylowe uzyskane po oddzieleniu pierwszej frakcji soli brucyny kwasu lewoskrętnego [(4)] (do krystalizacji użyto 8,5 g kwasu 1 i 14,1 g dwuwodnej brucyny) zagęszczano do suchości. Pozostał gęsty olej. Związek zawieszono w 10 ml wody i zakwaszono 50 ml 5 % HCl. Wydzielony kwas 2-(benzylosulfinylo)-benzoosowy odsączono, przemyto wodą, suszono na powietrzu i krystalizowano z 96 % etanolu. Bezbarwne igły (2,5 g) o t.t. 159-164°C i  $[\alpha]_D^{20} = +330,0^\circ$  (c=0,1, d=0,5,  $\alpha = +0,165^\circ$ ) w 96 % etanolu. 7 g tego kwasu zmieszano z 13 g dwuwodnej brucyny i rozpuszczono w 170 ccm metanolu. Po 12 h odsączono pierwszą frakcję soli. Sól po trzykrotnej krystalizacji frakcji pierwszej nie zmieniała już swych własności fizycznych podczas dalszego oczyszczania. Bezbarwne igły (4,5 g) o t.t. 168°C z rozkładu i  $[\alpha]_D^{20} = +198,0^\circ$  (c=0,1, d=0,5,  $\alpha = +0,099^\circ$ ) w 96 % etanolu.

8. Prawoskrętny kwas 2-(benzylosulfinylo)-benzoosowy (8)

10 g sproszkowanej soli 7 zawieszono w 10 ml wody, rozmieszano i zakwaszono do pH=6,5 5 % kwasem solnym. Wydzielił się

niezwłocznie drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono i rozpuszczono w 50 ml 5 % NaOH. Roztwór przesączono i ekstrahowano chloroformem (3x50 ml). Alkaliczną ciecz po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łożnia wodna) rozpuszczonego w niej chloroformu zakwaszono (kongo) 3 % HCl. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono, przemyto wodą i krystalizowano z 96 % etanolu (1 g subst. z 10 ml rozpuszczalnika). Bezbarwne igły (3,5 g) o t.t. 165°C z rozkładem i  $[\alpha]_D^{20} = +460,0^\circ$  (c=0,1, d=0,5,  $\alpha = +0,230,0^\circ$ ) w 96 % etanolu.

9. Ester metylowy lewoskrętnego kwasu 2-(benzylosulfinylo)-benzoowego (9)

2,5 g kwasu 6 przerobiono na ester metylowy w warunkach podanych w pkt. 2. Związek krystalizowano z metanolu (1 g subst. z 10 ml rozpuszczalnika). Bezbarwne igły (2,1 g) o t.t. 134°C i  $[\alpha]_D^{20} = -424,0^\circ$  (c=0,1, d=0,5,  $\alpha = -0,212^\circ$ ) w 96 % etanolu (lit. [8] t.t. 143-144°C,  $[\alpha]_D^{20} = -423,0^\circ$  w 96 % etanolu).

10. Metyloamid lewoskrętnego kwasu 2-(benzylosulfinylo)-benzoowego (10)

1,2 g estru 9 przerobiono na metyloamid w warunkach podanych w pkt. 3. Związek krystalizowano z 96 % etanolu (1 g subst. z 8 ml rozpuszczalnika). Bezbarwne blaszki (0,6 g) o t.t. 101°C i  $[\alpha]_D^{20} = -358,0^\circ$  (c=0,1, d=0,5,  $\alpha = -0,179^\circ$ ) w 96 % etanolu.

11. Ester p-bromofenacylowy lewoskrętnego kwasu 2-(benzylosulfinylo)-benzoowego (11)

1,3 g kwasu 6 i 1,4 g bromku p-bromofenacylowego przerobiono na ester. Proces estryfikacji prowadzono 2 h w 50 ml 96 % etanolu. Związek (1,2 g) krystalizowano z 96 % etanolu (10 ml). Bezbarwne płytki (1,05 g) o t.t. 150°C i  $[\alpha]_D^{20} = -292,0^\circ$  (c=0,1, d=0,5,  $\alpha = -0,146^\circ$ ) w 96 % etanolu.

12. Ester p-nitrobenzylowy lewoskrętnego kwasu 2-(benzylosulfinylo)-benzoowego (12)

1,3 g kwasu 6 i 1,1 g bromku p-nitrobenzylowego przerobiono na ester w warunkach podanych w pkt. 5. Proces estryfikacji prowa-

dzono 2 h w 40 ml 72 % etanolu. Związek (1,19 g) krystalizowano z 96 % etanolu (16 ml). Bezbarwne igły (1,05 g) o t.t. 169°C i  $[\alpha]_D^{20} = -322,0^\circ$  (c=0,1, d=0,5,  $d = -0,161^\circ$ ) w 96 % etanolu.

### 13. Kwas 2-(benzylsulfonylo)-benzoesowy (13)

10 g kwasu 1 zawieszono w 50 ml lod. kwasu octowego, dodano 10 ml 30 %  $H_2O_2$  i ogrzewano do łagodnego wrzenia (10 h) pod chłodnicą zwrotną. Z roztworu pozostawionego w temperaturze pokojowej wydzielił się drobnokrystaliczny sulfon. Związek odsączono (6 g) i krystalizowano z 96 % etanolu (50 ml). Bezbarwne blaszki (4 g) o t.t. 93-94°C z rozkładu.

### PIŚMIENNICTWO

1. Janczewski M., Janowski W., Lewkowska I., Kowalik H., Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio AA, 33, 157 (1978).
2. Janczewski M., Książkowski J., Rak-Najda T., Polish J. Chem., 55, 535 (1981).
3. Janczewski M., Janowski W., Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio AA, 33, 119(1978); 33, 139 (1978).
4. Stridsberg B., Allenmark S., Acta Chem. Scand., (B), 28, 591 (1974).
5. Apitzsch A., Ber., 46, 3102(1913).
6. Fries K., Vogt W., Ann., 381, 337(1911).
7. Fromm E., Ann., 396, 75(1913).
8. Stridsberg B., Allenmark S., Acta Chem. Scand., (B), 30, 219 (1976).
9. Glasstone S., Laidler T., Eyring H., Theory of Rate Processes, New York, 1941.
10. Issleib K., Szsach M., Z. anorg. Chem., 305, 198 (1960).

11. Mislow K., Simmons T., Melillo E., Ternaj L., Jr., J. Am. Chem. Soc., 86, 1452 (1964).
12. Rayner D., Gordon A., Mislow K., J. Am. Chem. Soc., 90, 4854 (1968).
13. Janczewski M., Rak-Najda T., Pikus-Jabłońska T., Polish. J. Chem. 56, 1297. (1982).

#### SUMMARY

The synthesis and principal properties of 2-(benzylsulfinyl)- and 2-(benzylsulfonyl)-benzoic acids is described. Dextrorotatory 2-(benzylsulfinyl)-benzoic acid was obtained by fractional crystallization of racemic acid brucine salt using methanol as solvent. The arbitrary configurations are ascribed to enantiomeric 2-(benzylsulfinyl)-benzoic acids. The synthesis and principal properties of derivatives of amide and ester character of laevorotatory 2-(benzylsulfinyl)-benzoic acid is described. Optical rotatory dispersion of the laevorotatory acid its methyl amide and methyl, p-bromophenacyl and p-nitrobenzyl esters were determined in the region  $340 < \lambda < 623,4$  nm of the spectrum.

Four term equations describing the optical rotation in the visible and ultraviolet part of the spectrum of dextrorotatory enantiomer were determined. UV and CD spectra in the region  $200 < \lambda < 300$  nm of laevorotatory enantiomer were measured and their extrema were compared with the numerical values of dispersion constants occurring in four term equations representing the functions  $[M](\lambda)$ . The racemization constants ( $K$ ) and the activation parameters ( $E_a$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ) or racemization of enantiomeric 2-(benzylsulfinyl)-benzoic acids were determined by classical kinetic methods.



## РЕЗЮМЕ

Описали синтез и основные свойства 2-бензилсульфинил-бензойной и 2-бензилсульфонил-бензойной кислот. Из рацемической сульфениловой кислоты выделили путем фракционной кристаллизации ее соли с бруцином из метанола правовращающий антимер. Энантиомерическим 2-бензилсульфинил-бензойным кислотам приписали условные пространственные конфигурации. Провели синтез производных эфирного и амидного характера левовращающей 2-бензилсульфинил-бензойной кислоты. Определили в пределах  $340 < \lambda < 623,4$  дисперсию оптической ротации левовращающего антимера, его метиламида, а также метилового, *p*-бромфенацильного и *p*-нитробензильного эфиров. Установили 4-членные уравнения, описывающие оптическую ротацию правовращающего энантиомера в видимой и ультрафиолетовой частях спектра. Определили спектры *UV* и *CD* в пределах  $200 < \lambda < 300 \text{ nm}$  левовращающего антипода и сравнили их экстремальные величины с дисперсионными постоянными, выступающими в уравнениях, описывающих функции  $[M](\lambda)$ . Определили постоянные рацемизации ( $k$ ) и параметры активации ( $E_a$ ,  $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$ ) для процесса рацемизации энантиомерических 2-бензилсульфинил-бензойных кислот, опираясь на метод классической кинетики.

**Panu Doc. dr hab. Januszowi Jurczakowi (Instytut Chemii Organicznej PAN) autorzy składają podziękowania za wykonanie oznaczeń optycznej czystości enancjomerycznych kwasów 2-(benzylsulfinylo)-benzoesowych.**

\* Part XXVII: B. Januszowski, B. Nizyba, *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska*, 1962, in press.

\*\* Preliminary Communication Januszowski B., Pawłowicz K., *Recueil Chem.*, 35, 969 (1979).

