

Institut Chemii UMCS  
Zakład Stereo- i Spektrochemii  
Kierownik: prof. dr hab. Marian Janczewski

Krystyna ZYGO, Marian JANCZEWSKI

Z badań nad syntezą i własnościami kwasów arylosulfinowych. XIV\*. O niektórych pochodnych kwasu 9-fenantrenosulfinowego

Recherches sur la synthèse et les propriétés chimiques des acides arylsulfiniques. XIV.  
Acide 9-phénanthrènesulfinique et quelques-uns des ses dérivés

Из исследований над синтезом и свойствами арилсульфиновых кислот. XIV. О некоторых производных 9-фенантренсульфиновой кислоты

Jakkolwiek grupa pięciu izomerycznych kwasów fenantreno-jednosulfonowych została już dość dawno poznana (wyjątek stanowi jedynie izomer 4), to jednak wywodzące się z niej połączenia niżej utlenione tj. kwasy fenantrenosulfinowe stanowią poza dwoma przedstawicielami, a mianowicie kwasami 2 [1] i 3 [2], szereg jeszcze niecałkowicie przebadany. W związku z prowadzonymi w naszej pracowni w okresie ostatnich kilku lat obszernymi studiami w zakresie wpływu izomerii położenia ośrodka chiralności w rdzeniu arenowym na własności optyczne pochodnych fenantrenu z sulfinowymi [4,5] i węglowymi [6,7]

centrami asymetrii zainteresowaliśmy się chemią kwasów fenantrenosulfinowych. W poprzednich komunikatach opisane zostały metody otrzymywania i zasadnicze własności chemiczne kwasów 2 - [1] i 3 - [3] fenantrenosulfinowych. Przedmiotem bieżącego doniesienia są wyniki doświadczeń związanych z opracowaniem toku syntezy oraz określeniem podstawowych przemian chemicznych trzeciego izomeru, a mianowicie kwasu 9-fenantrenosulfinowego.

Materiał wyjściowy w podjętych badaniach stanowił 9-bromofenantren [8] otrzymywany przez nas w drodze bezpośredniego halogenowania węglowodoru. Poszukiwany sulfinokwas 1 uzyskaliśmy z najlepszą wydajnością działając dwutlenkiem siarki na 9-bromomagnezofenantren otrzymywany w procesie Grignarda z halogenowęgłowodur. Kwas 9-fenantrenosulfinowy okazał się połączeniem nietrwałym, ulegającym szybkim zmianom pod działaniem atmosferyliów. Znacznie odporniejszymi na procesy oksydacyjne były jego sole sodowa i magnezowa oraz benzyloizotiomocznikowa, których przygotowanie i oczyszczenie nie sprawiało zasadniczych trudności. Analogiczne własności wykazuje również ester metylowy (2) powstający w drodze działania na wolny kwas dwuazometanem w środowisku eterowym.

Zwraca uwagę łatwość wchodzenia w reakcje kwasu 9-fenantrenosulfinowego z halogenkami alkilowymi, aryloalkilowymi,  $\alpha$ -halogenoketonami oraz chlorowcopochodnymi benzenu, w których halogen aktywowany jest obecnością w pierścieniu w położeniach orto i para grup nitrowych. W tego typu przemianach powstają z reguły połączenia o charakterze sulfonów. Uzyskane na tej drodze w naszych doświadczeniach sulfony: metylowy (3), benzy-

---

\* Część XIII. Janczewski M., Podgórski M., Ann.UMCS, Lublin, Sec. AA, 31/32, 285 1976/1977.

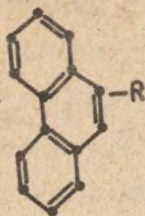
lowy (4), p-bromofenacylowy (6), p-nitrobenzylowy (5) oraz 2,4-dwunitrofenylowy (7) przedstawiają dobrze krystalizujące i trwałe układy, które mogą służyć do charakteryzowania i identyfikacji kwasu 9-fenantrenosulfinowego (1). Należy również odnotować, że badany sulfinokwas 1 poddaje się dość łatwo przemianie Gabriela [9], w toku której z zadowalającą wydajnością tworzy się 9-fenantrylokarboksymetylosulfon (8). Budowa sulfonu 8 nie budzi zastrzeżeń, ponieważ okazał się on połączeniem identycznym z kwasem 9-fenantrylosulfonylooctowym przygotowanym w drodze jednoznacznie przebiegającej syntezy tj. utleniania perhydrolem w warunkach drastycznych kwasu 9-fenantrylotioglikolowego. Widma podczerwone (podane je w części doświadczalnej zsyntezowanych przez nas po raz pierwszy sulfonów (3, 4 i 7)) najzupełniej potwierdzają ich budowę. Nie jest wykluczone, że niektóre połączenia z tej grupy będą przejawiały interesujące własności farmakologiczne.

W dalszym etapie naszych badań zainteresowaliśmy się reakcjami kwasu 9-fenantrenosulfinowego (1) z układami  $\alpha$ ,  $\beta$ -nienasyconymi. Przeprowadzone doświadczenia wstępne wykazały, że kwas 3 podobnie jak pokrewne mu układy w szeregu naftalenyowym [10], acenaftenowym [11] i bifenylowym [12] wiąże się niezmiernie łatwo z p-benzochinonem, tworząc 9-(2', 5'-dwydroksyfenylosulfonylo)-fenantren (9), wykazujący po oczyszczeniu wysoką temp. topn. 258-259°C. Działając w środowisku alkalicznym siarczanem dwumetylu na dwydroksyfenylosulfonylozwiązek 9 uzyskaliśmy jego dwumetylową pochodną 10. Również reakcja benzoilowania, w czasie której tworzy się dwubenzoksyfenylosulfonylofenantren 11, przebiegała w środowisku alkalicznym najzupełniej zadowalająco. Próby przeprowadzenia reakcji utle-

niania dwuhydroksyfenylosulfonylozwiązku 9 do chinonosulfonylowęgłowodoru 12 przyniosły pozytywne rezultaty. Proces zachodził z dobrą wydajnością przy zastosowaniu jako czynnika utleniającego tlenku srebra w suchym eterze dwumetylowym. Chinonosulfon 12 okazał się połączeniem dość trwałym, zabarwionym na kolor pomarańczowy, o wysokiej temp. topn.  $186-187^{\circ}\text{C}$ . Struktury drobinowe dwumetylowej pochodnej dwuhydroksyfenylosulfonylofenantrenu 10 oraz chinonosulfonu 12 potwierdzone zostały na drodze badania widm oscylacyjnych (pasma charakterystyczne podane zostały w części doświadczalnej).

W toku dalszych studiów dotyczących reakcji kwasu 9-fenantrenosulfinowego (1) z układami  $\alpha$ ,  $\beta$ -nienasyconymi stwierdziliśmy, że wiąże się on bez trudności z cyjankiem winylu, tworząc  $\beta$ -cyjanoetylosulfonylofenantren (13). Produkt syntezy ogrzewany w mieszaninie kwasów octowego i rozc. siarkowego ulegał przemianie na kwas  $\beta$ -(9-fenantrylosulfonylo)-propionowy (15), który przyrządziliśmy również w drodze sprzęgania w środowisku alkalicznym 9-merkaptofenantrenu [7] z solą sodową kwasu  $\beta$ -chloropropionowego i utleniania 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  powstałego karboksyetylozwiązku 14. Mieszanina obydwu otrzymanych na dwu różnych drogach karboksyetylosulfonylofenantrenów nie wykazywała podczas ogrzewania depresji temp. topn., co wskazywałoby, że kwas 9-fenantrenosulfinowy (1) przyłącza się do węgla  $\beta$  cząsteczki cyjanku winylu. Dowodzi to, że proces addycji przebiega zgodnie z mechanizmem reakcji przyłączania 1,4. Widma podczerwone 9-cyjanoetylosulfonylofenantrenu (13) oraz kwasu 9-fenantrylosulfonylopropionowego (15) potwierdzające ich budowę cząsteczkową podane zostały w części eksperymentalnej.

Fig. 1.



- 1: R = SO<sub>2</sub>H  
2: R = SO · OCH<sub>3</sub>  
3: R = SO<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub>  
4: R = SO<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · Ph  
5: R = SO<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · NO<sub>2</sub>  
6: R = SO<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · CO · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · Br  
7: R = SO<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> NO<sub>2</sub> 2  
8: R = SO<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · COOH  
9: R = SO<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> OH 2  
10: R = SO<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> OCH<sub>3</sub> 2  
11: R = SO<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> O · CO · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 2  
12: R = SO<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> O 2  
13: R = SO<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · CN  
14: R = S · CH<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · COOH  
15: R = SO<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · COOH  
16: R = SO<sub>2</sub> · CH C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> CH<sub>2</sub> · NO<sub>2</sub>  
17: R = J

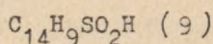
W dalszym toku badań przekonaliśmy się, że kwas 9-fenantrenosulfinowy (1) przyłącza się również bez trudności do  $\omega$ -nitrostyrenu. Otrzymany na tej drodze 9-(1'-fenylo-2'-nitroetylosulfonylo)-fenantren (16) przedstawiał dobrze krystalizujący układ, który może być przydatny do charakteryzowania kwasu 1.

Ostatnim problemem, jakim zainteresowaliśmy się, było zbadanie możliwości przeróbki kwasu 9-fenantrenosulfinowego (1) na jodofenantren (17). Wyniki przeprowadzonych doświadczeń wstępnych okazały się pozytywne. Sól sodowa kwasu 1 poddana działaniu  $HgCl_2$  przetwarzała się w chlortęciofenantren, którego wydzielenie w stanie analitycznie czystym na skutek trudnej rozpuszczalności w cieczach organicznych nie powiodło się. Przeróbka surowego produktu na jodowęglowodór 17 wypadła korzystnie. Reakcję wykonaliśmy w środowisku etanolowym, stosując jako czynnik halogenujący roztwór Lugola. Wydajność uzyskanego 9-jodofenantrenu jest zadowalająca. Dalsze badania w zakresie chemii kwasów fenantrenosulfinowych będą przez jedno z nas (M.J.) kontynuowane.

### C Z Ę Ś Ć · D O Ś W I A D C Z A L N A

Temperatur topnienia nie korygowano, Widma absorpcyjne w podczerwieni wykonano za pomocą spektrofotometru Unicam SP-200. Związki analizowano w postaci zawiesiny w oleju parafinowym.

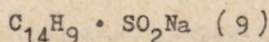
#### 1. Kwas 9-fenantrenosulfinowy (1)



46 g (0,18 mola) 9-bromofenantrenu [8], 6 g (0,25 mola) magnezu i 0,1 g jodu przerobiono na związek Grignarda [14].

Reakcję prowadzono 5 h w mieszaninie eteru (230 ccm) i benzenu (100 ccm). Zdekantowany znad resztek nieprzereagowanego magnezu roztwór benzenowo-eterowy bromku 9-fenantrylomagnezowego oziębiono do temp. 5°C i wysycano przez 2 h z osuszonym (płuczka z H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dwutlenkiem siarki. Wvdzieloną sól magnezową kwasu 1 odsączono, wrzucono do 1,5 dcm<sup>3</sup> wody, zadano stałym Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pH = 8) i ogrzewano 30 min. w temp. 70°C. MgCO<sub>3</sub> odsączono. Przesącz zakwaszono rozc. (1:1, v/v) kwasem solnym. Niezwłocznie wydzielił się kwas 9-fenantrenosulfinowy. Związek odsączono (22 g), suszono w eksykatorze próżniowym i krystalizowano z rozc. (1:1, v/v) etanolu. Temp. topn. 112-113°C. Kwas 1 jest nietrwały i łatwo rozkłada się na powietrzu. Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie, acetonie, metanolu i 96% etanolu.

1a. Sól sodowa kwasu 9-fenantrenosulfinowego

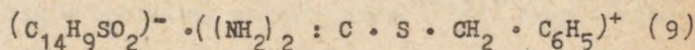


5 g kwasu 1 zawieszono w 5 ccm wody, zobojętniono 0,8 g NaOH rozpuszczonego w 20 ccm wody i ogrzewano do wrzenia do rozpuszczenia się związku. Z przesączonego na gorąco roztworu po oziębieniu wydzielił się drobnokrystaliczny osad soli sodowej. Bezb. blaszki (3 g). Sól łatwo rozpuszcza się w wodzie, trudno w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru: C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NaS (264,28) - Obliczono: 63,62% C, 3,43% H;  
otrzymano: 63,20% C, 3,39% H.

1b. Sól benzyloizotiomocznikowa kwasu 9-fenantrenosulfinowego.



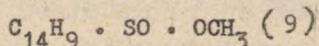
Do roztworu 2,5 g soli sodowej kwasu 1 w 70 ccm wody dodano

1,8 g chlorowodoru S-benzyloizotiomocznika rozpuszczonego w 15 ccm wody i wstrząsano mechanicznie w temp. pokojowej 1 h. Wydzielony związek (3,5 g) odsączono, przemyto wodą, suszono w temp. pokojowej i krystalizowano z rozc. (2:1, v/v) etanolu (130 ccm). Bezb. igły (2,5 g) o t.t. 179-179,5°C. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu i 96% etanolu, miernie w benzenie i chloroformie, bardzo trudno w wodzie:

Analiza:

Dla wzoru:  $C_{22}H_{20}N_2O_2S_2$  (408,52) - Obliczono: 6,86% N;  
otrzymano: 6,64% N.

2. Ester metylowy kwasu 9-fenantrenosulfonowego (2)



Do zawiesiny 2 g kwasu 1 w 30 ccm eteru wkroplono mieszając w temp. 0°C 50 ccm eterowego roztworu dwuazometanu przyrządzonego z 5 g nitrozometylomocznika [13]. Zawiesinę trzymano w temp. pokojowej 1 h, po czym ogrzewano do wrzenia 30 min. pod chłodnicą zwrotną (rurka z  $CaCl_2$ ). Rozpuszczalnik oddestylowano pod zm. ciśn. (12 mm Hg, łożnia wodna). Pozostałość (2,1 g) krystalizowano z metanolu 60 ccm. Bezb. igły (1,6 g) o t.t. 134-135°C. Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie i acetonie, miernie w eterze naftowym i eterze.

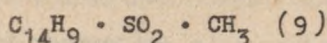
Analiza

Dla wzoru:  $C_{15}H_{12}O_2S$  (256,31) - Obliczono: 70,29% C, 4,72% H;  
otrzymano: 70,12% C, 4,93% H.

IR ( $cm^{-1}$ ): 755, 960, 1040, 1120, 1170  $\delta$   $C_{Ar}-H$  (subst. 1,2);  
905  $\delta$   $C_{Ar}-H$  (subst. 1,2,3,4,5); 1450, 1490, 1610  $\nu$   $C_{Ar} = C_{Ar}$ ;  
710  $\nu$  C-S; 1110  $\nu$  S=O.



## 3. 9-Metylosulfonylofenantren (3).



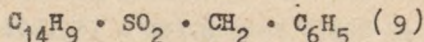
Do roztworu 3 g soli sodowej kwasu 1 w 30 ccm 48% etanolu wprowadzono 3,5 g  $CH_3J$  rozpuszczonego w 5 ccm 96% etanolu i ogrzewano (temp. łaźni 60-70°C) 1 h pod chłodnicą zwrotną. Z roztworu poreakcyjnego pozostawionego w temp. pokojowej wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (2,5 g) i krystalizowano z metanolu (50 ccm). Igły (1,8 g) o t.t. 116-117°C. Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie, eterze, chloroformie i lod. kwasie octowym, miernie w eterze naftowym i 96% etanolu.

## Analiza

Dla wzoru:  $C_{15}H_{12}O_2S$  (256,31) - Obliczono: 70,29% C, 4,72% H;  
otrzymano: 70,09% C, 4,66% H.

IR ( $cm^{-1}$ ): 750, 975, 1030, 1130, 1180  $\delta$   $C_{Ar}-H$  (subst. 1,2);  
910  $\delta$   $C_{Ar}-H$  (subst. 1,2,3,4,5); 1445, 1490, 1580, 1610  $\nu C_{Ar} = C_{Ar}$ ;  
715  $\nu C-S$ ; 1120  $\nu sSO_2$ ; 1300  $\nu asSO_2$ .

## 4. 9-Benzylosulfonylofenantren (4).



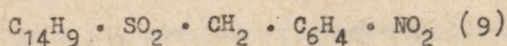
Do gorącego roztworu 2 g soli sodowej kwasu 1 w 40 ccm wody dodano 2,2 ccm chlorku benzylu w 10 ccm 96% etanolu i ogrzewano (łaźnia wodna) 1 h pod chłodnicą zwrotną. Niebawem wydzielił się produkt reakcji. Związek (1,4 g) odsączono, przemyto rozc. (1:2, v/v) etanolem i wodą, po czym krystalizowano z metanolu (60 ccm). Igły (1 g) o t.t. 143,5-145°C. Sulfon łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie i lod. kwasie octowym, miernie w metanolu i eterze naftowym.

## Analiza

Dla wzoru:  $C_{21}H_{16}O_2S$  (332,40) - Obliczono: 75,87% C, 4,85% H;

otrzymano: 75,67% C, 4,59% H.

IR ( $cm^{-1}$ ): 720, 1065, 1140  $\delta$   $C_{Ar}-H$  (subst. 1); 1195  $\delta$   $C_{Ar}-H$  (subst. 1, 2); 870  $\delta$   $C_{Ar}-H$  (subst. 1, 2, 3, 4, 5); 745, 755, 1040  $\delta$   $C_{Ar}-H$  (subst. 1 i 1, 2); 1460, 1585, 1600  $\nu$   $C_{Ar}=C_{Ar}$ ; 690  $\nu$  C-S; 1120  $\nu$   $sSO_2$ , 1310  $\nu$   $asSO_2$ .

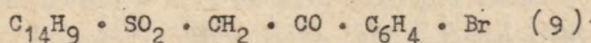
5. 9- (4'-Nitrobenzylosulfonylo)-fenantren (5).

3 g soli sodowej kwasu 1 rozpuszczono w 40 ccm wrzącego 96% etanolu, dodano 2,6 g bromku p-nitrobenzylowego w 50 ccm 96% etanolu i ogrzewano 2 h (kąźnia wodna) pod chłodnicą zwrotną. Niebawem wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek (2 g) odsączono, przemyto niewielką ilością 96% etanolu i krystalizowano z mieszaniny (1:1, v/v) benzenu i metanolu (80 ccm). Jasnożółte igły (1,2 g) o t.t. 188-189°C. Sulfon łatwo rozpuszcza się w metanolu, 96% etanolu i lod. kwasie octowym, miernie w benzenie, trudno w chloroformie, bardzo trudno w eterze naftowym i octanie etylu.

## Analiza

Dla wzoru:  $C_{21}H_{15}NO_4S$  (377,40) - Obliczono: 3,71% N;

otrzymano: 3,58% N.

6. 9- (4'-Bromofenacylosulfonylo)-fenantren (6).

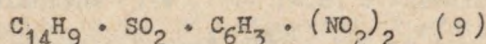
3 g soli sodowej kwasu 1 rozpuszczono w 60 ccm 96% etanolu, dodano 3,9 g bromku p-bromofenacylu rozpuszczonego w 30 ccm 96% etanolu i ogrzewano 1 h (kąźnia wodna) pod chłodnicą zwrotną. Produkt przemiany odsączono (3,5 g) z ochłodzonego

roztworu poreakcyjnego, przemyto małą ilością 96% etanolu i krystalizowano z benzenu (40 ccm). Bezbr. igły (2,7 g) o t.t. 166-167°C. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie i lod. kwasie octowym, miernie w metanolu, trudno w eterze etylowym i eterze naftowym.

#### Analiza

Dla wzoru:  $C_{22}H_{15}BrO_3S$  (439,31) - Obliczono: 60,14% C, 3,44% H;  
otrzymano: 59,95% C, 3,18% H.

#### 7. 9- (2', 4'-Dwunitrofenylosulfonylo)-fenantren (7).



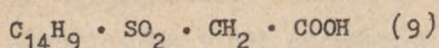
3 g soli sodowej kwasu 1 rozpuszczono w 30 ccm 48% etanolu, dodano 2,5 g 2,4-dwunitrochlorobenzenu rozpuszczonego w 15 ccm wrzącego 96% etanolu i ogrzewano 1 h (kąźnia wodna) pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę poreakcyjną pozostawiono w temp. pokojowej. Produkt reakcji odsączono (3,5 g), przemyto małą ilością 96% etanolu i krystalizowano z benzenu (220 ccm). Żółte igły (2,3 g) o t.t. 203-204°C. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu, trudno w eterze naftowym i etylowym.

#### Analiza

Dla wzoru:  $C_{20}H_{12}N_2O_6S$  (408,37) - Obliczono: 6,86% N;  
otrzymano: 7,08% N.

IR ( $cm^{-1}$ ): 750  $\delta$   $C_{Ar}-H$  (subst. 1, 2); 830, 1140  $\delta$   $C_{Ar}-H$  (subst. 1, 2, 4); 970, 1045, 1100, 1180, 1240  $\delta$   $C_{Ar}-H$  (subst. 1, 2 i 1, 2, 4); 860, 910  $\delta$   $C_{Ar}-H$  (subst. 1, 2, 4 i 1, 2, 3, 4, 5); 1460, 1590, 1600  $\nu$   $C_{Ar}=C_{Ar}$ ; 710  $\nu$  C-S; 1130  $\nu$   $sSO_2$ ; 1300  $\nu$   $asSO_2$ ; 850  $\nu$  C-N; 1360  $\nu$   $sNO_2$ ; 1550  $\nu$   $asNO_2$ .

## 8. Kwas 9-fenantrylosulfonylooctowy (8).

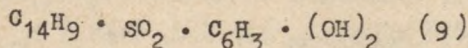


3 g soli sodowej kwasu 1 rozpuszczono w 60 ccm wody i zadano zubożonym stałym  $Na_2CO_3$  roztworem 1,6 g kwasu chlorooctowego w 20 ccm wody. Ciecz zagęszczono na łaźni wodnej do niewielkiej objętości. Wydzielony krystaliczny osad rozpuszczono w 80 ccm wody. Roztwór przesączono i zakwaszono (kongo) kwasem solnym. Wydzielił się krystaliczny osad. Związek (1,5 g) odsączono i krystalizowano z rozc. (1:1, v/v) metanolu (40 ccm). Bezb. sztabki (1 g) o t.t. 197-198°C. Kwas 8 łatwo rozpuszcza się w octanie etylu, metanolu i lod. kwasie octowym, miernie w benzenie, trudno w cykloheksanie i eterze naftowym. Mieszanina otrzymanego sulfonu 8 z karboksymetylofenantrylosulfonem, uzyskanym na drodze utleniania perhydrolem kwasu 9-fenantrylotioglikolowego nie wykazywała podczas ogrzewania depresji temp. topn.

## Analiza

Dla wzoru:  $C_{16}H_{12}O_4S$  (300,32) - Obliczono: 63,96% C, 4,03% H;  
otrzymano: 63,70% C, 4,01% H.

## 9. 9- (2', 5'-Dwuhydroksyfenylosulfonylo)-fenantren (9).



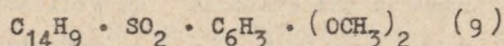
Do ostudzonego do temp. pokojowej roztworu 8 g kwasu 1 w 60 ccm 96% etanolu wprowadzono porcjami mieszając 4,6 g oczyszczonego p-benzochinonu. Po rozpuszczeniu się całej ilości chinonu ciemnoczerwoną ciecz ogrzewano 10 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z zagęszczonego pod zmniejsz. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna) do małej objętości roztworu wydzielił się drobnokrystaliczny produkt reakcji. Związek odsączono (4 g)

i krystalizowano z rozc. (1:1, v/v) metanolu (320 ccm). Bezb. igły (2,8 g) o t.t. 258-259°C. Hydrochinon łatwo rozpuszcza się w metanolu i lod. kwasie octowym, miernie w benzenie i chloroformie, trudno w eterze naftowym.

#### Analiza

Dla wzoru:  $C_{20}H_{14}O_4S$  (350,38) - Obliczono: 68,55% C, 4,02% H;  
otrzymano: 68,48% C, 4,29% H.

10. 9- (2', 5'-Dwumetoksyfenylosulfonylo)-fenantren (10).



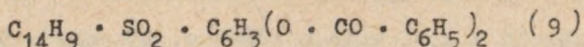
Do roztworu 1g 9- (2', 5'-dwuhydroksyfenylosulfonylo)-fenantrenu w rozc. ługu sodowym (4 g NaOH, 60 ccm wody) dodano 9 g siarczanu dwumetylu i wstrząsano mechanicznie w temp. pokojowej 1 h. W miarę postępu reakcji metylowania wydzielał się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (0,8 g), przemyto wodą, suszono i krystalizowano z benzenu (120 ccm). Igły (0,5 g) o t.t. 256-257°C. Dwumetoksyfenylosulfonylofenantren łatwo rozpuszcza się w chloroformie, miernie w metanolu, 96% etanolu i lod. kwasie octowym, bardzo trudno w eterze naftowym.

#### Analiza

Dla wzoru:  $C_{22}H_{18}O_4S$  (378,43) - Obliczono: 69,82% C, 4,79% H;  
otrzymano: 70,08% C, 4,50% H.

IR ( $cm^{-1}$ ): 750  $\delta$   $C_{Ar}-H$  (subst. 1, 2); 810, 1150  $\delta$   $C_{Ar}-H$  (subst. 1, 2, 4); 1020, 1050, 1100, 1180, 1240  $\delta$   $C_{Ar}-H$  (subst. 1, 2 i 1, 2, 4); 890, 910  $\delta$   $C_{Ar}-H$  (subst. 1, 2, 4 i 1, 2, 3, 4, 5); 1460, 1500, 1570, 1610  $\nu$   $C_{Ar}=C_{Ar}$ ; 710  $\nu$  C-S; 1130  $\nu$   $sSO_2$ , 1310  $\nu$   $asSO_2$ , 1270  $\nu$  C-O.

11. 9- (2', 5'-Dwubenzoksyfenylosulfonylo)-fenantren (11):

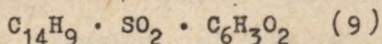


1 g 9-(2', 5'-dwyhydroksyfenylosulfonylo)- fenantrenu rozpuszczono w temp. pokojowej w 15 ccm 5% roztworu NaOH. Zabarwioną na żółty kolor ciecz, energicznie mieszając, zadano po kropli 1,2 g chlorku benzoylu. W miarę postępu reakcji wydzielał się gęsty olej, który niebawem zakrzepł. Związek odsączono (0,8 g), przemyto 96% etanolem i krystalizowano z benzenu (40 ccm). Bezb. igły (0,5 g) o t.t. 233-234°C. Sulfon łatwo rozpuszcza się w chloroformie, miernie w lod. kwasie octowym, trudno w metanolu i eterze naftowym.

Analiza

Dla wzoru:  $C_{34}H_{22}O_6S$  (558,58). - Obliczono: 73,10% C, 3,97% H;  
otrzymano: 72,91% C, 4,04% H.

12. 9-(Benzochinonosulfonylo)-fenantren (12).



Do roztworu 3,5 g 9- (2', 5'-dwyhydroksyfenylosulfonylo) -fenantrenu w 80 ccm eteru (dest. znad sodu) wprowadzono 3,2 g świeżo otrzymanego i przemytego, najpierw bezw. etanolem, a następnie suchym eterem  $Ag_2O$  oraz 14 g bezw.  $MgSO_4$ . Reagującą mieszaninę wstrząsano mechanicznie 5 h w temp. pokojowej. Wydzielony osad sulfonylochinonu odsączono wraz z połączeniami nieorganicznymi. Mieszaninę ekstrahowano (3 x 40 ccm) wrzącym, dokładnie osuszonym chloroformem. Rozpuszczalnik oddestylowano pod zm. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna). Pozostałość (1,8 g) krystalizowano z mieszaniny (1:3, v/v) chloroformu i eteru naftowego. Pomarańczowe pryzmy (1,3 g) o t.t. 186-187°C. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie i acetonie, miernie

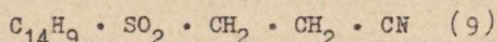
w benzenie, metanolu i 96% etanolu, bardzo trudno w eterze naftowym.

#### Analiza

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

IR ( $cm^{-1}$ ): 750, 1000, 1050, 1095, 1180  $\delta C_{Ar}-H$  (subst. 1, 2);  
920  $\delta C_{Ar}-H$  (subst. 1, 2, 3, 4, 5); 1450, 1500, 1570, 1600  
 $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$ ; 720  $\nu C-S$ ; 1135  $\nu sSO_2$ ; 1320  $\nu asSO_2$ ; 1665  $\nu C=O$ .

13. 9- (2'-Cyjanoetylosulfonyl)- fenantren (13).



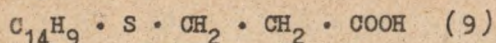
Do ogrzanego do temp. 60°C roztworu 3 g kwasu 1 w 50 ccm 48% etanolu wkroplono, energicznie mieszając 1,6 ccm cyjanku winylu rozpuszczonego w 5 ccm 96% etanolu. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia 4 h na łożni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z pozostawionego w temp. pokojowej roztworu niebawem wydzielili się produkt przemiany. Związek odsączono (2,5 g) i krystalizowano z metanolu (250 ccm). Długie igły (1,8 g) o t.t. 152-153°C. Sulfon łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie i lod. kwasie octowym, miernie w 96% etanolu, trudno w eterze naftowym.

#### Analiza

Dla wzoru:  $C_{17}H_{13}NO_2S$  (295,34) - Obliczono: 4,74% N;  
otrzymano: 4,58% N.

IR ( $cm^{-1}$ ): 750, 970, 1030, 1130, 1180  $\delta C_{Ar}-H$  (subst. 1, 2);  
920  $\delta C_{Ar}-H$  (subst. 1, 2, 3, 4, 5); 1450, 1490, 1580, 1600  
 $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$ ; 710  $\nu C-S$ ; 1120  $\nu sSO_2$ ; 1300  $\nu asSO_2$ ; 2220  $\nu C=N$ .

14. Kwas  $\beta$ -(9-fenantrylomerkapto)-propionowy (14).



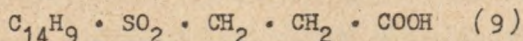
Do oziębionego do temp. 10°C roztworu wodnego 6 g 9-merkaptofenantrenu [14] w 180 ccm 20% NaOH wprowadzono zobojętniony stałym NaHCO<sub>3</sub> roztwór 5 g kwasu  $\beta$ -chloropropionowego w 20 ccm wody i ogrzewano 1 h na wrzącej łaźni wodnej.

Roztwór przesączono i po oziębieniu do temp. 30°C zakwaszono (kongo) 20% HCl. Wydzielony produkt reakcji odsączono (4,5 g) i krystalizowano z mieszaniny (2:1, v/v) benzenu i metanolu (200 ccm). Bezb. blaszki (2,5 g) o t.t. 203-204°C. Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie i chloroformie, miernie w metanolu, 96% etanolu i lod. kwasie octowym, trudno w eterze naftowym.

Analiza

Dla wzoru: C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S (282,34) - Obliczono: 72,31% C, 4,99% H;  
otrzymano: 72,49% C, 4,79% H.

15. Kwas  $\beta$ -(9-fenantrylosulfonylo)-propionowy (15).



a) Do gorącego roztworu 1,5 g kwasu 14 w 100 ccm lod. kwasu octowego dodano 2,2 ccm 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i ogrzewano 30 min. do łagodnego wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Z roztworu poreakcyjnego pozostawionego w temp. pokojowej wydzielił się drobnokrystaliczny produkt utleniania. Związek odsączono (1,2 g) i krystalizowano z benzenu (60 ccm). Bezb. igły (0,7 g) o t.t. 171,5-172,5°C. Sulfon łatwo rozpuszcza się w dioksanie, chloroformie, 96% etanolu i lod. kwasie octowym, trudno w eterze etylowym i eterze naftowym.



b) 2,5 g sulfonu 13 wrzucono do mieszaniny 9 ccm lod. kwasu octowego, 9 ccm  $H_2SO_4$  i 12 ccm wody i ogrzewano 1 h na łaźni (temp. łaźni  $125^{\circ}C$ ) pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę poreakcyjną zadano 50 ccm wody. Wydzielony produkt przemiany odsączono (1,8 g) i krystalizowano z benzenu (90 ccm). Bezb. igły (1 g) o t.t.  $171,5-172,5^{\circ}C$ .

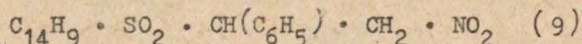
Mieszanina związków 16 a i 16 b nie wykazywała podczas ogrzewania depresji temp. topn.

#### Analiza

Dla wzoru:  $C_{17}H_{14}O_4S$  (314,34) - Obliczono: 64,95% C, 4,49% H;  
otrzymano: 64,75% C, 4,35% H.

IR ( $cm^{-1}$ ): 760, 960, 1035, 1180  $\delta$   $C_{Ar}-H$  (subst. 1, 2); 910  $\delta$   $C_{Ar}-H$  (subst. 1, 2, 3, 4, 5); 1450, 1520, 1580, 1610  $\vee$   $C_{Ar}=C_{Ar}$ ; 720  $\vee$  C-S; 1120  $\vee$   $sSO_2$ ; 1300  $\vee$   $asSO_2$ ; 940  $\delta$  OH; 1270, 1320, 1380  $\delta$  OH i  $\vee$  C-O; 1705  $\vee$  C=O (COOH).

16. 9-(1'-fenylo-2-nitro-etylosulfonylo)- fenantren (16).

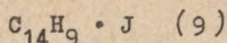


3,5 g kwasu 1 rozpuszczono w 35 ccm wrzącego 96% etanolu. Do roztworu wkroplono 2,4 g  $\omega$ -nitrostvrenu rozpuszczonego w 20 ccm 96% etanolu i mieszaninę ogrzewano 1 h na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Roztwór poreakcyjny pozostawiono w temp. pokojowej. Wydzielony produkt reakcji odsączono (2,5 g) i krystalizowano z benzenu (20 ccm). Bezb. igły (1 g) o t.t.  $208-209^{\circ}C$ . Sulfon łatwo rozpuszcza się w benzenie i chloroformie, miernie w lod. kwasie octowym i metanolu.

#### Analiza

Dla wzoru:  $C_{22}H_{17}NO_4S$  (391,43) - Obliczono: 3,58% N;  
otrzymano: 3,67% N.

## 17. 9-Jodofenantren (17).



5 g soli sodowej kwasu 1 rozpuszczono w 130 ccm wrzącej wody. Roztwór mieszając wlało do roztworu 6 g  $HgCl_2$  i 0,05 g  $NaHCO_3$  w 130 ccm wody. Niezwłocznie wydzielił się bezpostaciowy osad. Zawiesinę ogrzewano do wrzenia do chwili zaprzestania wydzielania się  $SO_2$  (około 2 h). Bezb. bezpostaciowy osad 9-chlorortęciofenantrenu odsączono (6 g), przemyto wodą i na koniec 96% etanolu. Związek wrzucono do 70 ccm 96% etanolu. Do ogrzewanej do wrzenia zawiesiny wdroplono roztwór Lugola (przygotowany z 3,9 g  $KJ$  i 5,6 g  $J_2$  w 6 ccm wody) do momentu uzyskania trwałego zabarwienia cieczy na kolor jasnożółty. Niebawem wydzielił się krystaliczny osad jodofenantrenu. Związek odsączono i przemyto stęż. roztworem wodnym  $KJ$  do zaniku czerwonego zabarwienia a następnie wodą. Halogenozwiązek (3,5 g) krystalizowano z metanolu (110 ccm). Długie igły (3 g) o t.t.  $86-87^\circ C$  ( $[15]$  t.t.  $87^\circ C$ ). Związek łatwo rozpuszcza się w eterze naftowym, benzenie, chloroformie i octanie etylu, miernie w 96% etanolu.

## P I Ś M I E N N I C T W O

1. Janczewski M., Podgórski M.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sec., AA, 29/30, 3 (1974/75).
2. Courtot Ch., Kozertchouk N.: Compt. rend., 218, 913 (1944); C.A., 40, 3425 (1946).
3. Janczewski M., Podgórski M.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sec., AA, 31/32, 285 (1976/1977).
4. Janczewski M., Podgórski M.: Roczniki Chem. 43, 683 (1969).

5. Janczewski M., Podgórski M.: Roczniki Chem., 43, 1979 (1969).
6. Janczewski M., Zygo K.: Polish J. Chem., 52, 2501 (1978).
7. Janczewski M., Zygo K.: Polish J. Chem., w druku.
8. Dornfeld C., Callen I., Coleman G.: Org. Syntheses, 28, 19 (1948).
9. Gabriel S., Ber., 14, 833 (1851).
10. Janczewski M., Prajer L.: Roczniki Chem., 29, 343 (1955).
11. Janczewski M., Podkościelny W.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sec. AA, 20, 47 (1965); *ibid.* 23, 229 (1968).
12. Janczewski M., Rusek A.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sec. AA, 21, 50 (1966).
13. Vogel A.: Preparatyka organiczna, Warszawa 1964, str. 985.
14. Janczewski M., Zygo K.: praca w przygotowaniu do druku.
15. Salkind J., Lubinskaja F.: Ber., 61, 269 (1928).

## RESUME

En continuant les recherches précédentes concernant la chimie des acides phénanthrènesulfoniques [1,3] nous nous sommes intéressés maintenant - comme suite à nos études stéréochimiques [4,5,6,7] à l'acide 9-phénanthrènesulfonique.

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 9-phénanthrènesulfonique.

L'acide sulfonique en question (1, aiguilles, F. 112-113°C) a été synthétisé avec bon rendement en faisant agir du SO<sub>2</sub> sec avec 9-bromomagnésiumphénanthrène en milieu d'éther diéthylique.

Pour mieux caractériser le produit de la synthèse (1) on a préparé son sel avec la benzyle-iso-thiouree (aiguilles, F. 179-179,5°C).

Par l'action en milieu d'éthanol dilué des halogénoalcanes et du chlorodinitrobenzène sur le sel sodique de l'acide 9-phénanthrènesulfinique on a obtenu les sulfones suivant, non décrits jusqu'à présent dans la littérature: a) méthylique (2, aiguilles, F. 116-117°C) b) benzylrique (4, aiguilles, F. 143,5-145°C), c) p-nitrobenzylrique (5, aiguilles, F. 188-189°C), d) p-bromophénacylique (6, aiguilles, F. 166-167°C), et e) 2,4-dinitrophénylique (7, aiguilles jaunes, F. 203-204°C).

On a démontré que la réaction de Gabriel en cas d'acide actuellement examinée se passe avec un résultat positif.

On a constaté puis que l'acide 9-phénanthrènesulfinique (1) se met assez facilement en réaction avec la p-benzoquinone formant le dihydroxyphényl-sulfonyl-phénanthrène (2, aiguilles, F. 258-259°C). Le dihydroxyphényl-sulfonyl-composé (9) méthylé et benzoilé, se transformait sans difficultés en dérivé diméthylrique (10, aiguilles, F. 256-257°C) ou dibenzoilique (11, aiguilles, F. 233-234°C). Le hydroquinonesulfone (9) oxydé a l'usage de Ag<sub>2</sub>O dans l'éther diéthylique sec, formait la p-benzoquinono-sulfonyl-phénanthrène colorée (12, prismes de couleur d'orange, F. 186-187°C).

Faisant suite aux recherches précédentes du domaine des réactions entre les acides arylsulfiniques et les composés  $\alpha$ ,  $\beta$ -non saturés, on pouvait constater que l'acide phénanthrènesulfinique (1) se lie sans difficultés avec le cyanure de vinyl et le  $\omega$ -nitrostyrene formant, avec bon rendement: 9-(2'-cyano-éthyl-sulfonyl)-phénanthrène (13, aiguilles, F.

152-153°C), ou 9-(1'-phényl-2'-nitro-éthylsulfonyl)-phénanthrène (16, aiguilles, F. 208-209°C).

Le 9-(2'-cyano-éthylsulfonyl)-phénanthrène (13) chauffé dans le mélange des acides acétique dilué et sulfurique, se transformait avec bon rendement en acide  $\beta$ -(9-phénanthrylsulfonyl)-propionique (15, aiguilles, F. 171-172°C) qui pouvait être obtenu aussi par l'oxydation de l'acide  $\beta$ -(9-phénanthrylmercapto)-propionique (14, lamelles, F. 203-204°C) à l'usage du perhydrol en milieu de l'acide acétique glacial. Le mercapto-acide (14) a été synthétisé par condensation du 9-thiolo-phénanthrène en milieu alcalin avec l'acide  $\beta$ -chloropropionique.

Il faut souligner que l'acide 9-phénanthrènesulfonique (1) pouvait être transformé à base du chloromercurephénanthrène comme produit intermédiaire, avec bon rendement en 9-jodophénanthrène (17, aiguilles, F. 86-87°C).

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

Pour rendre plus complètes les recherches synthétiques on a défini l'absorption infrarouge des composés suivants: 2, 3, 7, 10, 12, 13 et 15. Les spectres infrarouges confirment assez bien les structures moléculaires des composés particuliers, leurs données à base des transformations chimiques principales.

### РЕЗЮМЕ

Продолжая ранее проводимые исследования в области химии фенантрэнсульфиновых кислот, <sup>1,3/</sup>мы заинтересовались в настоящее время в связывании с реализованными в нашей лаборатории стереохимическими

научными исследованиями, <sup>4,5,6,7/</sup> кислотой 9-фенантрэнсульфиновой.

Предметом текущего сообщения являются результаты экспериментов, связанных с разработкой синтеза и определением основных химических свойств этого изомера.

9-фенантрэнсульфиновую кислоту /I, иглы при т.т. 112-113°C/ с большой продуктивностью получено в результате действия двуокиси серы на 9-броммагнийфенантрэн, полученный в процессе Григнарда с 9-бромфенантрэном. С целью ближайшего охарактеризования сульфинокислоты I приготовлена ее соль с бензилизотиомочевинной /иглы при т.т. 179-179,5°C/.

Действуя в водно-спиртовой среде на натриевую соль 9-фенантрэнсульфиновой кислоты галоидными алкилами и хлординитробензолом получены следующие, не описанные еще в научной литературе, сульфоны: метиловый /3, иглы при т.т. 116-117°C/, бензиловый /4, иглы при т.т. 143,5-145°C/, p-нитробензиловый /5, светложелтые иглы при т.т. 188-189°C/, p-бромфенациловый /6, иглы при т.т. 166-167°C и 2,4-динитрофениловый /7, желтые иглы при т.т. 203-204°C/.

В ходе дальнейших экспериментов показано, что реакция Габриэля в случае исследованной 9-фенантрэнсульфиновой кислоты происходит с положительным результатом.

Затем констатировано, что 9-фенантрэнсульфиновая кислота /I/ достаточно легко соединяется с p-бензохиноном, образуя дигидроксифенилсульфонилфенантрэн /9, иглы при т.т. 258-259°C/. Дигидроксифенилсульфонилсоединение /9/, подвергнутое реакции метилирования и бензоилирования, легко превращается в производное диметилное /10, иглы при т.т. 256-257°C/ и дибензоиловое /11, иглы при т.т. 233-234°C/.

Гидрохиноносильон /9/, окисляемый окисью серебра в сухом диэтиловом эфире, образовывал интенсивно окрашенный p-бензохиноносильонилфенантрэн /12, апельсиновые призмы при т.т. 186-187°C/.

Осылаясь на исследования, ранее проведенные в области реакций между арилсульфиновыми кислотами и системами альфа, бета-ненасыщенными, констатируется, что кислота 9-фенантрисульфиновая /1/ легко соединяется с цианидом винила и омега-нитростиролом, образуя с достаточно большой продуктивностью следующие соединения: 9-/2-циан-этилсульфонил/-фенантрен /13, иглы при т.т. 152-153°C/, а также 9-/1-бензил-2-нитроэтилсульфонил/-фенантрен /16, иглы при т.т. 208-209°C/.

9-/2-циан-этилсульфонил/-фенантрен /13/, согреваемый в смеси разбавленных уксусной и серной кислот преобразовывался в кислоту бета-/9-фенантрисульфонил/-пропионовую /15, иглы при т.т. 171,5-172,5°C/, которую получено также по пути окисления пергидролью в уксусной кислоте кислоты  $\beta$ -/9-фенантримеркапто/-пропионовой /14, пластинки при т.т. 203-204°C/. Меркаптокислота /14/ приготовлена соединением в щелочной среде 9-тиолофенантрена с  $\beta$ -хлорпропионовой кислотой.

Следует подчеркнуть, что 9-фенантрисульфиновую кислоту /1/ можно было с достаточно большой продуктивностью переделать, используя в качестве посредника хлормеркурифенантрен на 9-иодифенантрен /17, иглы при т.т. 86-87°C/.

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

В дополнении к проведенным синтетическим исследованиям определены колебательные спектры следующих соединений: 2, 3, 4, 7, 10, 12, 13 и 15. Инфракрасные спектры абсорбционные достаточно хорошо обосновывают молекулярные структуры отдельных систем приписанием, опирающемся на результаты проведенных основных химических превращений.

