

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

Marian JANCZEWSKI, Stanisław DACKA

**Studia nad wpływem budowy cząsteczkowej na własności optyczne układów sulfotlenkowych. XLII. Kwasy  $\beta$ -(1,2,3,4-czterowodoru-6-naftylosulfinylo)-propionowe i niektóre ich pochodne \***

Влияние молекулярной структуры на оптические свойства сульфокислых систем.  
XLII  $\beta$ -(1,2,3,4-тетрагидро-6-нафтилсульфинил)-пропионовые кислоты  
и их производные

Étude de l'influence de la structure moléculaire sur les propriétés optiques des composés sulfoxydiques. XLII. Acides  $\beta$ -(1,2,3,4-tétrahydro-6-naphtylsulfinyl)-propioniques et quelques-uns de leurs dérivés

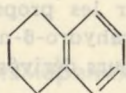
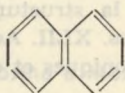
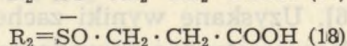
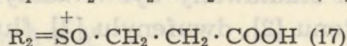
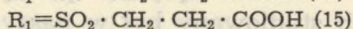
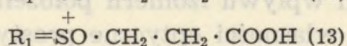
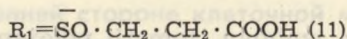
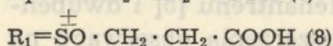
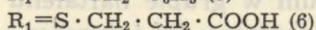
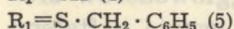
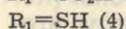
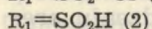
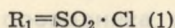
Problem wpływu izomerii położenia węzła chiralności w rdzeniu arenowym na własności optyczne prostych pochodnych węglowodorów aromatycznych studiowany był w naszym laboratorium w grupie naftalenu [1], acenaftenu [2], dwufenylu [3], fluorenu [4], fenantrenu [5] i dwubenzofuranu [6]. Uzyskane wyniki zachęcają do rozszerzenia obserwacji na układy hydroaromatyczne wywodzące się z niektórych podstawowych węglowodorów. Biorąc pod uwagę, że prawidłowości optyczne, wśród połączeń stanowiących niezbędny materiał porównawczy, zostały stosunkowo najlepiej poznane w grupie naftalenu oraz że syntezy potrzebnych do badań pochodnych tego węglowodoru są dość dobrze opracowane, studia nasze rozpoczęliśmy od prób określenia porządku optycznego w szeregu izomerycznych kwasów czterowodoronaftylosulfinylołuszczykowych oraz czterowodoronaftyloalkanokarboksylowych.

W poprzednim doniesieniu [7] opisane zostały optycznie czynne kwasy  $\beta$ -(1,2,3,4-czterowodoru-5-naftylosulfinylo)-propionowe oraz ich niektóre pochodne o charakterze estrowym. Połączenia te przejawiają w widzialnym obszarze widmowym normalną dyspersję rotacyjną oraz wykazują znacznie niższe wartości rotacji cząsteczkowych aniżeli układy nieuwodnione, tj. kwasy  $\beta$ -(1-naftylosulfinylo)-propionowe. Hydrogenacja nie-

\* Cz. XLI. Janczewski M., Dacka S.: Rocznik. Chem. 45, 375 (1971).

podstawionej części pierścienia naftalenowego oraz związane z nią zmniejszenie liczby swobodnych elektronów  $\pi$  w cyklicznym fragmencie cząsteczki prowadzą zatem do obniżenia wartości rotacyjnych układu macierzystego. Jednocześnie należy jednak zaznaczyć, że wymienione czterowodorokwasy charakteryzują się znacznie wyższą skręcalnością molową aniżeli pochodne naftalenu z sulfinyłowymi węzłami chiralności zlokalizowanymi w położeniu 2 o tej samej strukturze łańcucha bocznego, tj. kwasy  $\beta$ -(2-naftylosulfinylo)-propionowe (17 i 18). Na tle przedstawionych prawidłowości określenie cech optycznych związków o budowie izometrycznej, tj. kwasów  $\beta$ -(1,2,3,4-czterowodoro-6-naftylosulfinylo)-propionowych (11 i 13) wydawało się mieć szczególne znaczenie. Przedmiotem bieżącego komunikatu są wyniki badań związanych z syntezą oraz określeniem podstawowych własności fizycznych ostatnio wymienionych połączeń (11 i 13).

Substratem w podjętych doświadczeniach był chlorek kwasu 1,2,3,4-czterowodoro-6-naftalenosulfonowego (1) otrzymany na drodze bezpośredniego chlorosulfonowania tetralenu w chloroformie [8].


 $-R_1$ 

 $-R_2$ 


Opracowanie dogodnej metody syntezy rac. kwasu  $\beta$ -(1,2,3,4-czterowodoro-6-naftylosulfinylo)-propionowego (8) rozpoczęliśmy od prób redukcji chlorku kwasu sulfonowego (1) do merkaptowęgłowodoru (4). Przewodząc reakcję w łagodnych warunkach z użyciem obojętnego siarczynu sodu otrzymaliśmy z zadowalającą wydajnością nietrwały i łatwo rozkładający się na powietrzu kwas sulfinowy (2), którego dalsza redukcja do tiolu nie zapewniała jednak pozytywnych rezultatów. Proces redukcji nie zachodził również z dobrym wynikiem przy zastosowaniu chlorku cynowego w lod. kwasie octowym nasyconym gazowym chlorowodorem. Zadowalające rezultaty uzyskaliśmy redukując sulfochlorek (1) cynkiem i kwasem solnym [8], bez wyodrębniania jako produktu pośredniego sulfonokwasu (2). Otrzymany na tej drodze 1,2,3,4-czterowodoro-6-merkaptonaftalen (4) okazał się połączeniem nietrwałym i łatwo utleniającym się na powietrzu. Scharakteryzowaliśmy go za pomocą dobrze krystalizują-

cej pochodnej benzyłowej (5). Niezbędny do dalszych przemian kwas  $\beta$ -(1,2,3,4-czterowodoro-6-naftylomerkpto)-propionowy (6) przyrządziliśmy według wskazówek podanych przez Krollpfeifferra [9], tj. na drodze sprzęgania tiolowęgłowodoru (4) w środowisku alkalicznym z kwasem  $\beta$ -chloropropionowym. Tiokarboksykwas (6) tworzył dość dobrze krystalizujący ester p-bromofenacyłowy (7).

Rac. kwas  $\beta$ -(1,2,3,4-czterowodoro-6-naftylosulfinylo)-propionowy (8) otrzymaliśmy na drodze utleniania 30%  $H_2O_2$  w temp. pokojowej merkptokwasu (6) w lod. kwasie octowym. W temp. wrzenia rozpuszczalnika, przy użyciu nadmiaru czynnika utleniającego, tworzył się z dobrą wydajnością karboksyetylosulfonyloczterowodoronaftalen (15). Sulfinylokwas (8) scharakteryzowaliśmy za pomocą estru p-bromofenacyłowego (9). Próby uzyskania amidu kwasowego nie dały pozytywnych rezultatów. Podczas działania na oleisty ester metylowy sulfinylokarboksykwasu amoniakiem układ, podobnie jak w przypadku izomeru 5 [7], ulegał zupełnemu rozkładowi.

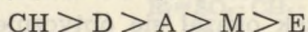
W dalszym toku badań usiłowaliśmy racemiczny sulfinylokwas (8) rozszepić na układy enancjomeryczne metodą tworzenia związków diastereoizomerycznych z optycznie czynnymi zasadami alkaloidowymi. Liczne doświadczenia wstępne wykazały, że najlepsze wyniki uzyskać można przy zastosowaniu cynchoniny i cynchonidyny. Przez działanie pierwszej zasady na racemat w mieszaninie chloroformu i czterochlorku węgla w stosunku równomolowym otrzymaliśmy sól, która we frakcjach czołowych eliminowała enancjomer lewoskrętny. Po czterokrotnie powtórzonym zabiegu oczyszczania związek okazał się optycznie jednorodny (t. t. 174—175° z rozkł.,  $(\alpha)_D^{20} = +71,59^\circ$  (etanol)).

Aby wyodrębnić drugi enancjomer zwiążaliśmy racemat z cynchonidyną w benzenie w stosunku 1 mol alkaloidu na 1 mol kwasu. W tych warunkach jako trudniej rozpuszczalna wydzielala się z roztworu najpierw sól enancjomeru prawoskrętnego. Czterokrotna krystalizacja związku prowadziła do układu o ustalonych własnościach fizycznych (t. t. 150—151°,  $(\alpha)_D^{20} = -40,90^\circ$  (etanol)). Wydzielone w zwykły sposób z soli alkaloidowych optycznie czynne kwasy  $\beta$ -(1,2,3,4-czterowodoro-6-naftylosulfinylo)-propionowe (11 i 13) po oczyszczeniu przez krystalizację z benzenu wykazywały względnie wysoką czynność optyczną  $(\alpha)_D^{20} = \pm 136,36^\circ$  (etanol). Na podstawie porównania niektórych własności fizycznych (t. t., rozpuszczalność) enancjomerów i kwasu racemicznego można było przypuszczać, że ostatnio wymieniony przynależy do typu prawdziwego racematu. Różnice występujące w widmach oscylacyjnych (spektrogramy podano w części doświadczalnej) poszczególnych indywiduów (widma antymerów są między sobą identyczne) przemawiają zdecydowanie za słusznością tej hipotezy.

Celem uzyskania obszerniejszego materiału porównawczego do badań optycznych przygotowaliśmy ester p-bromofenacylowy (14) prawoskrętnego kwasu (13). Sposób przyrządzania estru opracowany został najpierw przy użyciu stosunkowo łatwo dostępnego materiału racemicznego. Łagodne warunki, w jakich prowadzono reakcję, pozwalają przypuszczać, że w toku przeróbek optycznie czynny sulfinylokwas nie ulegał żadnym procesom racemizacyjnym. Synteza estrów: metylowego i p-nitrobenzyloвого jak również amidu nie powiodła się. Dwa pierwsze związki uzyskaliśmy w postaci oleistej. Próby doprowadzenia tych połączeń do stanu wymaganej czystości w pomiarach optycznych nie dały pozytywnych rezultatów. Podczas doświadczeń związanych z syntezą amidu kwasowego prawoskrętny sulfinylozwiązek (13), podobnie jak układ racemiczny, ulegał zupełnemu rozkładowi.

Oznaczenia rotacji cząsteczkowych prawoskrętnego kwasu (13) oraz jego estru p-bromofenacylowego (14) wykonaliśmy na aparaturze opisanej poprzednio [1] w metanolu (M), etanolu (E), acetonie (A), dioksanie (D) i chloroformie (Ch) dla  $\lambda = 6234, 5893, 5791, 5461, 4358 \text{ \AA}$ . Uzyskane wyniki zestawiono w tab. 1.

Porównanie zebranych wartości liczbowych wskazuje, że na wielkość rotacji cząsteczkowych poszczególnych połączeń znaczny wpływ wywiera charakter rozpuszczalnika. Szeregi rozpuszczalnikowe zestawione wg zasady zmniejszających się wartości numerycznych skręcalności moliowych są identyczne dla obydwu badanych połączeń (kwasu (13) oraz estru (14)) i wykazują następującą sekwencję:



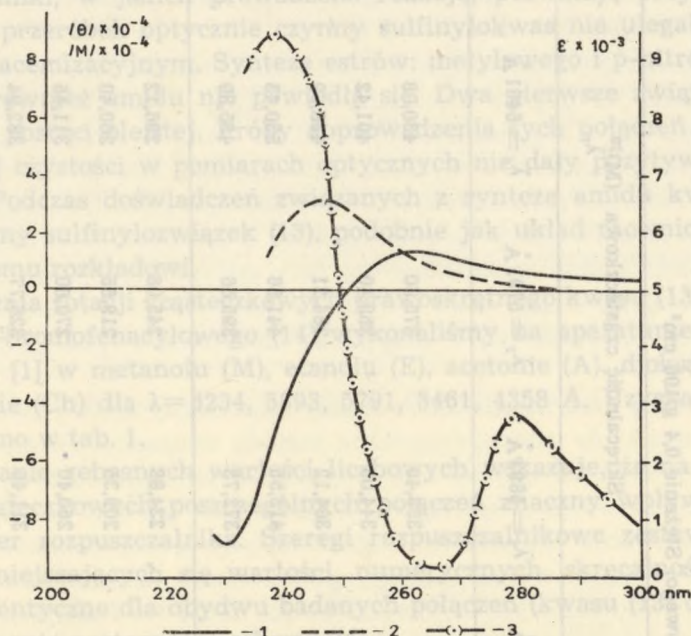
Należy podkreślić, że ta sama sekwencja w szeregach rozpuszczalnikowych występuje w przypadku estrów p-bromofenacylowych układów nieuwodornionych, tj. kwasów  $\beta$ -(1- i 2-naftylosulfinylo)-propionowych oraz izomerycznego kwasu  $\beta$ -(1,2,3,4-czterowodoro-5-naftylosulfinylo)-propionowego. Regularności te sugerowały, iż przypuszczenia w przedmiocie analogii pomiędzy konfiguracjami przestrzennymi czterech wymienionych układów nie są bezpodstawne. Na podkreślenie zasługuje również fakt, iż zależności rotacji cząsteczkowych badanych obecnie układów od długości fal świetlnych w widzialnej części widma można opisać w przybliżeniu jednotermowym równaniem Drudego, co wskazywałoby, że dyspersja rotacyjna tych połączeń ma charakter dyspersji normalnej.

Aby można było porównać pod względem własności optycznych kwasy  $\beta$ -(1,2,3,4-czterowodoro-6-naftylosulfinylo)-propionowe (11 i 13) z układami nieuwodornionymi, tj. z kwasami  $\beta$ -(2-naftylosulfinylo)-propionowymi (17 i 18), należało określić stosunki konfiguracyjne pomiędzy poszczególnymi parami enancjomerów. Trudności związane z syntezą nawet prostych pochodnych poszczególnych  $\beta$ -sulfoksykwasów wykluczały za-

Tab. 1 Dyspersja rotacyjna prawoskrętnego kwasu  $\beta$ -(1,2,3,4-czterowodoro-6-naftylosulfinylo)-propionowego i jego estru p-bromofenacylowego. Stężenie 0,4 g/100 cm<sup>3</sup>

| Związek                                                                 | Rozpuszczalnik | Skręcalność cząsteczkowa (M) <sup>20</sup><br>$\lambda_n$ |                              |                              |                              |                              |
|-------------------------------------------------------------------------|----------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|                                                                         |                | $\lambda_1 = 6234 \text{ Å}$                              | $\lambda_2 = 5893 \text{ Å}$ | $\lambda_3 = 5791 \text{ Å}$ | $\lambda_4 = 5461 \text{ Å}$ | $\lambda_5 = 4358 \text{ Å}$ |
| Kwas $\beta$ -(1,2,3,4-czterowodoro-6-naftylosulfinylo)-propionowy (13) | Metanol        | 312,52                                                    | 358,40                       | 375,60                       | 430,08                       | 840,11                       |
|                                                                         | Etanol         | 306,80                                                    | 344,06                       | 358,40                       | 401,42                       | 716,82                       |
|                                                                         | Aceton         | 321,13                                                    | 364,12                       | 384,21                       | 438,69                       | 860,17                       |
|                                                                         | Chloroform     | 358,40                                                    | 415,55                       | 441,56                       | 530,43                       | 1103,97                      |
|                                                                         | Dioksan        | 329,73                                                    | 372,73                       | 395,66                       | 455,89                       | 888,86                       |
| Ester p-bromofenacylowy (14)                                            | Metanol        | 204,23                                                    | 234,88                       | 245,08                       | 296,12                       | 571,90                       |
|                                                                         | Etanol         | 193,78                                                    | 209,35                       | 219,55                       | 260,40                       | 520,80                       |
|                                                                         | Aceton         | 224,68                                                    | 260,40                       | 270,60                       | 311,45                       | 612,74                       |
|                                                                         | Chloroform     | 270,60                                                    | 311,45                       | 326,77                       | 382,94                       | 725,08                       |
|                                                                         | Dioksan        | 250,20                                                    | 291,05                       | 301,25                       | 352,29                       | 684,24                       |

stosowanie metod klasycznych. Jedną z nielicznych dróg, która mogłaby prowadzić do celu było badanie krzywych rotacyjnych oraz dichroizmu kołowego w nadfioletowej części widma. Okazało się, że prawoskrętne anitymetry (13 i 17) obydwu szeregów kwasów (ryc. 1 i 2) wykazują do-



Ryc. 1. Prawoskrętny kwas  $\beta$ -(2-naftylosulfinylo)-propionowy (17); 1 — dyspersja optycznej rotacji (ORD), 2 — dichroizm kołowy (CD), 3 — widmo w nadfiolecie (UV)

ORD:  $p_k (M)_{261 \text{ nm}}^{20} = 13091,64^\circ$  ( $c=0,0055 \text{ g/100 ml}$ ,  $d=0,1 \text{ cm}$ ,  $\alpha=0,029^\circ$ ) w metanolu

$p_z (M)_{250 \text{ nm}}^{20} = 0,00^\circ$  ( $c=0,0055 \text{ g/100 ml}$ ,  $d=0,1 \text{ cm}$ ,  $\alpha=0,00^\circ$ ) w metanolu

krt  $(M)_{231 \text{ nm}}^{20} = -9028,72^\circ$  ( $c=0,00055 \text{ g/100 ml}$ ,  $d=0,1 \text{ cm}$ ,  $\alpha=-0,02^\circ$ ) w metanolu

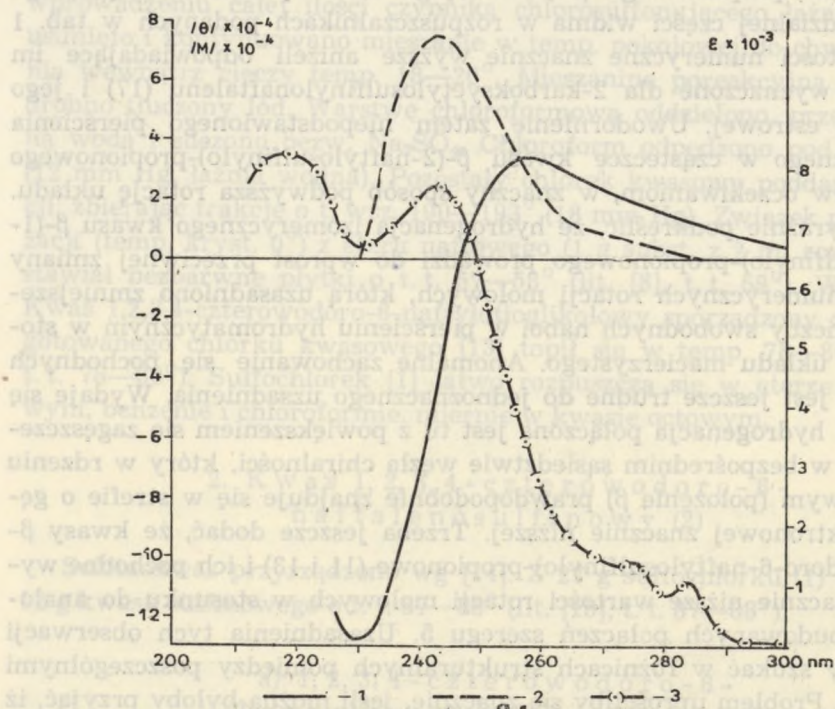
Ampl. =  $103378,88^\circ$

CD:  $(\Theta)_{247 \text{ nm}} = 31286,68$  ( $c=0,0002215 \text{ mol/l}$ ,  $d=1 \text{ cm}$ ,  $\Delta A=0,0021$ ) w metanolu

UV:  $\lambda_{\text{max}}(\text{SO}) = 238 \text{ nm}$   $\epsilon_{\lambda_{\text{max}}} = 9486,15$  ( $c=0,0000708 \text{ mol/l}$ ,  $d=1 \text{ cm}$ ,  $A=0,67162$ ) w metanolu

datnie efekty Cottona oraz krzywe dichroiczne z wyraźnymi dodatnimi maksimami. Prawidłowości te są prawdopodobnie wywołane obecnością w cząsteczkach inherentnie asymetrycznego chromoforu w postaci grupy sulfotlenkowej. Dość znaczne amplitudy cząsteczkowe rotacji optycznych w bliskim nadfiolecie oraz występowanie w widmach elektro- nowych optycznie czynnych pasm charakterystycznych dla układu sulfo- tlenkowego (kwas (13) —  $\lambda_{\text{emax.}} 242 \text{ nm}$ , kwas (17)  $\lambda_{\text{emax.}} 238 \text{ nm}$ ) wydają się potwierdzać to przypuszczenie. Należy jeszcze dodać, że punkty charak-

terystyczne dla chromoforu sulfotlenkowego na krzywych ORD ( $\lambda_{zo}$ ), CD ( $\lambda_{\theta\max.}$ ) oraz UV ( $\lambda_{\epsilon\max.}$ ) wykazują w każdym szeregu kwasów stosunkowo nieznaczny rozrzut na osi długości fal świetlnych. Przytoczone fakty eksperymentalne dowodziłyby, że prawoskrętnym enancjomerom (13 i 17) należy przypisać identyczne konfiguracje przestrzenne. Uwzględniając następnie oparte na obszernym materiale doświadczalnym obserwacje



Ryc. 2. Prawoskrętny kwas  $\beta$ -(1, 2, 3, 4-czterowodoro-6-naftylosulfinylo)-propionowy (13); oznaczenia patrz ryc. 1

ORD:  $pk (M)^{20}_{258\text{ nm}} = 34315,52^\circ$  ( $c=0,005\text{ g/100 ml}$ ,  $d=0,1\text{ dcm}$ ,  $\alpha=0,068^\circ$ ) w metanolu

$pz_0 (M)^{20}_{247\text{ nm}} = 0,00^\circ$  ( $c=0,005\text{ g/100 ml}$ ,  $d=0,1\text{ dcm}$ ,  $\alpha=0,00^\circ$ ) w metanolu

krt  $(M)^{20}_{231\text{ nm}} = -128683,20^\circ$  ( $c=0,005\text{ g/100 ml}$ ,  $d=0,1\text{ dcm}$ ,  $\alpha=-0,255^\circ$ ) w metanolu

Ampl. = 162998,72°

CD:  $(\Theta)_{243\text{ nm}} = 74924,32$  ( $c=0,0001982\text{ mol/l}$ ,  $d=1\text{ cm}$ ,  $\Delta A=0,0045$ ) w metanolu

UV:  $\lambda_{\max(SO)} = 242\text{ nm}$   $\epsilon_{\lambda_{\max}} = 7669,02$  ( $c=0,0001982\text{ mol/l}$ ,  $d=1\text{ cm}$ ,  $A=1,52$ ) w metanolu

Mislowa [10, 11] i współprac. w przedmiocie oznaczania bezwzględnych konfiguracji przestrzennych związków z sulfotlenkowymi węzłami chiralności na podstawie przebiegu krzywych Cottona oraz krzywych CD

można byłoby zgodnie z wprowadzoną przez Cahna, Ingolda i Preloga [12] konwencją przyjąć, że obydwie enancjomery prawoskrętne (13 i 17) posiadają bezwzględną konfigurację R(+). Wnioski te z uwagi na różnice strukturalne występujące w obu szeregach kwasów należałoby jednak poddać kontroli przy zastosowaniu innej metody przyporządkowania sterycznego.

Rotacje cząsteczkowe wolnego kwasu  $\beta$ -(1,2,3,4-czterowodoro-6-naftylosulfinylo)-propionowego (13) oraz jego estru p-bromofenacylowego (14) w widzialnej części widma w rozpuszczalnikach podanych w tab. 1 mają wartości numeryczne znacznie wyższe aniżeli odpowiadające im wielkości wyznaczone dla 2-karboksyetylosulfinylnaftalenu (17) i jego pochodnej estrowej. Uwodornienie zatem niepodstawionego pierścienia aromatycznego w cząsteczce kwasu  $\beta$ -(2-naftylosulfinylo)-propionowego (17), wbrew oczekiwaniom, w znaczny sposób podwyższa rotację układu. Należy wyraźnie podkreślić, że hydrogenacja izomerycznego kwasu  $\beta$ -(1-naftylosulfinylo)-propionowego prowadzi do wprost przeciwnej zmiany wartości numerycznych rotacji molowych, którą uzasadniono zmniejszeniem się liczby swobodnych naboji w pierścieniu hydromatycznym w stosunku do układu macierzystego. Anomalne zachowanie się pochodnych szeregu 2 jest jeszcze trudne do jednoznacznego uzasadnienia. Wydaje się jednak, iż hydrogenacja połączona jest tu z powiększeniem się zagęszczenia naboji w bezpośrednim sąsiedztwie węzła chiralności, który w rdzeniu naftalenowym (położenie  $\beta$ ) prawdopodobnie znajduje się w strefie o gęstości elektronowej znacznie niższej. Trzeba jeszcze dodać, że kwasy  $\beta$ -(czterowodoro-6-naftylosulfinylo)-propionowe (11 i 13) i ich pochodne wykazują znacznie niższe wartości rotacji molowych w stosunku do analogicznie zbudowanych połączeń szeregu 5. Uzasadnienia tych obserwacji należałoby szukać w różnicach strukturalnych pomiędzy poszczególnymi układami. Problem uprościłby się znacznie, jeśli można byłoby przyjąć, iż w grupie pochodnych tetralenu oddziaływanie pierścienia alicyklicznego na własności optyczne sulfinylowego centrum asymetrii dałoby się sprowadzić do działania efektów indukcyjnego i hiperkonjugacyjnego wzbudzanych przez podstawniki alkilowe zlokalizowane względem siebie w położeniach orto. Hipoteza ta wymaga jednak sprawdzenia na stosunkowo prostych układach aromatycznych z grupami alkilowymi.

#### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Temp. topn. nie korygowano. Widma IR wykonano za pomocą spektrofotometru Unicam SP-200. Związki analizowano w postaci zawiesiny w oleju parafinowym. Widma UV, ORD i CD wykonano na aparacie JASCO model ORD/CD w metanolu.

### 1. Chlorek kwasu 1, 2, 3, 4-czterowodoro-6-naftalenosulfonowego (1)

W kolbie zaopatrzonej w miesządko, termometr, wkraplacz i rurkę do odprowadzania gazów, zamkniętą nasadką wypełnioną  $\text{CaCl}_2$ , umieszczono roztwór 120 g tetralenu w 600 ml chloroformu. Ciecz oziębiono do temp.  $0^\circ$ , umieszczając kolbę w łaźni z lodem i w tej temp. wkroplono powoli, mieszając 600 ml świeżo oczyszczonego kwasu chlorosulfonowego. Po wprowadzeniu całej ilości czynnika chlorosulfonującego łaźnię z lodem usunięto i kontynuowano mieszanie w temp. pokojowej do chwili uzyskania wewnątrz cieczy temp.  $18-20^\circ$ . Mieszaninę poreakcyjną wylano na drobno tłuczony lód. Warstwę chloroformową oddzielono, przeemyto zimną wodą i suszono bezw.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Chloroform odpędzono pod zm. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna). Pozostały chlorek kwasowy poddano destylacji, zbierając frakcję o t. wrz.  $190-193^\circ$  (18 mm Hg). Związek po krystalizacji (temp. kryst.  $0^\circ$ ) z eteru naftowego (1 g subst. z 2 ml rozpl.) przedstawiał bezbarwne płytki o t. t.  $57-58^\circ$  (lit. [8], t. t.  $58^\circ$ ). Wyd. 120 g. Kwas 1,2,3,4-czterowodoro-6-naftylotioliglikolowy sporządzony z tak przygotowanego chlorku kwasowego [13] topił się w temp.  $78-80^\circ$  (lit. [8], t. t.  $78-80^\circ$ ). Sulfochlorek [1] łatwo rozpuszcza się w eterze dwuetylowym, benzenie i chloroformie, miernie w kwasie octowym.

### 2. Kwas 1, 2, 3, 4-czterowodoro-6-naftalenosulfinowy (2)

Sulfinokwas przyrządzono wg [14]. Z 27 g sulfochlorku (1) otrzymano 12 g kwasu sulfinowego o t. t.  $87-88^\circ$  (lit. [15], t. t.  $87-88^\circ$ ).

#### a) 1, 2, 3, 4-czterowodoro-6-benzylosulfonylnaftalen (3)

2 g kwasu (2) zawieszono w 10 ml wody i zobojętniono do pH 7,0 3% NaOH. Ciecz zadano 2 ml chlorku benzylu w 20 ml 96% etanolu i ogrzewano 30 min. do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Dodano jeszcze 2 ml chlorku benzylu w 20 ml 96% etanolu i kontynuowano ogrzewanie 1 godz. Z przesączonego i pozostawionego w temp. pokojowej roztworu wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono i krystalizowano z metanolu (1 g subst. z 25 ml. rozpl.). Słupki o t. t.  $140-142^\circ$ . Wyd. 1,5 g. Sulfon łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie i acetonie, miernie w metanolu i 96% etanolu.

#### Analiza:

Dla wzoru  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$  (286,38) obliczono: 71,29% C, 6,33% H;  
otrzymano: 71,06% C, 6,20% H.

## 3. 1, 2, 3, 4-czterowodoro-6-merkaptonaftalen (4)

Reakcję redukcji sulfochlorku (1) prowadzono wg Schroetera [8]. Ze 150 g związku (1) otrzymano 82 g merkaptowęglowodoru (4) o t. wrz. 144—145° (15 mm Hg), lit. [8]; t. wrz. 146—148° (14 mm Hg).

a) 1, 2, 3, 4-czterowodoro-6-  
-benzylomerkaptonaftalen (5)

6 g 1,2,3,4-czterowodoro-6-merkaptonaftalenu rozpuszczono w 50 ml 96% etanolu i zobojętniono do pH 7,8 10% roztworem wodnym KOH. Ciecz zadano 15 ml chlorku benzylu w 100 ml 96% etanolu i ogrzewano 1 godz. do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z przesączonego i pozostawionego w temp. pokojowej roztworu poreakcyjnego wydzielił się gęsty olej, który niebawem zakrzepł. Związek odsączono i krystalizowano z metanolu (1 g subst. z 15 ml rozpl.). Wielościennie bryłki o t. t. 50—51°. Wyd. 5 g. Benzylomerkaptozwiązek łatwo rozpuszcza się w benzenie, czterochlorku węgla i acetonie, miernie w metanolu i 96% etanolu.

## Analiza:

Dla wzoru  $C_{17}H_{18}S$  (254,38) obliczono: 80,26% C, 7,13% H;  
otrzymano: 80,37% C, 6,88% H.

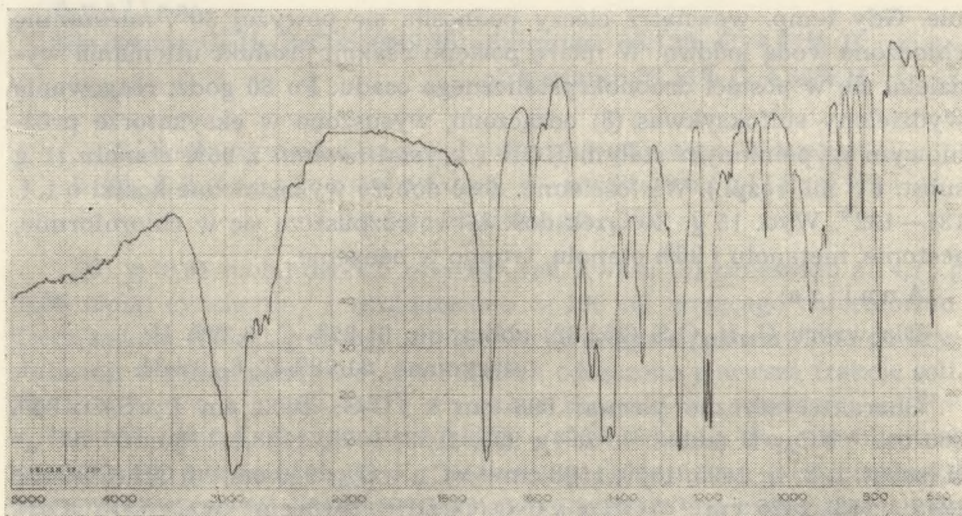
4. Kwas  $\beta$ -(1, 2, 3, 4-czterowodoro-6-  
-naftylomerkapto)-propionowy (6)

33 g merkaptowęglowodoru (4) i 22,4 g kwasu  $\beta$ -chloropropionowego przerobiono w warunkach podanych przez Krollpfeifferra [9] na związek (6). Z odbarwionego węglem kostnym i zakwaszonego (kongo) 15% kwasem solnym roztworu poreakcyjnego wydzielił się gęsty, niemal bezbarwny olej, który niebawem zakrzepł. Związek odsączono i krystalizowano z kwasu mrówkowego (1 g subst. z 3 ml rozpl.). Dobrze wykształcone wielościennie kostki o t. t. 75—76° (w temp. 70° subst. mięknie, lit. [9], t. t. 76°). Wyd. 40 g. Merkaptokwas łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu, 96% etanolu i kwasie mrówkowym, trudno w eterze dwuetylowym.

## Analiza:

Dla wzoru  $C_{13}H_{16}O_2S$  (236,32) obliczono: 66,06% C, 6,82% H;  
otrzymano: 66,20% C, 6,59% H.

Charakterystyka pasma: 660  $cm^{-1}$   $\nu$  C-S; 825, 880  $cm^{-1}$   $\delta$   $C_{Ar}$ -H (subst. 1, 2, 4); 990, 1052, 1090, 1135, 1185  $cm^{-1}$   $\delta$   $C_{Ar}$ -H (subst. 1, 2, 4); 1495, 1600  $cm^{-1}$   $\nu$   $C_{Ar}=C_{Ar}$ ; 945  $cm^{-1}$   $\delta$  OH (COOH); 1258, 1285, 1415  $cm^{-1}$   $\delta$  OH i  $\nu$  (C-O (COOH)); 1710  $cm^{-1}$   $\nu$  C=O (COOH).



Ryc. 3. Widmo w podczerwieni kwasu  $\beta$ -(1,2,3,4-czterowodoro-6-naftylomerkapto)-propionowego (6)

5. Ester p-bromofenacylowy kwasu  $\beta$ -(1, 2, 3, 4 -  
-czterowodoro-6-naftylomerkapto)-  
-propionowego (7)

3 g kwasu (6) zawieszono w 15 ml wody i zobojętniono 3% roztworem NaOH do pH 7,4. Ciecz zadano 3,5 g bromku p-bromofenacylowego rozpuszczonego w 60 ml metanolu i ogrzewano 1 godz. do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z przesączonego i pozostawionego w temp. pokojowej roztworu wydzielił się niemal bezbarwny olej, który niebawem zakrzepł. Związek odsączono (3,5 g) i krystalizowano z 96% etanolu (70 ml). Płytki o t. t. 77—78°. Wyd. 2 g. Ester łatwo rozpuszcza się w benzenie, acetonie, metanolu i 96% etanolu, miernie w eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru  $C_{21}H_{21}BrO_3S$  (433,36) obliczono: 58,20% C, 4,88% H;  
otrzymano: 58,35% C, 4,97% H.

6. Rac. kwas  $\beta$ -(1, 2, 3, 4-czterowodoro-6 -  
-naftylosulfinylo)-propionowy (8)

18 g merkaptokwasu (6) rozpuszczono w temp. pokojowej w 80 ml lod. kwasu octowego. Do wstrząsanego mechanicznie roztworu wprowadzono w odstępach 24 godz. 3 porcje 30%  $H_2O_2$ : pierwszą 5,6 ml, drugą 3,2 ml i trzecią 2 ml. Początkowo reakcja utleniania przebiegała egzotermicz-

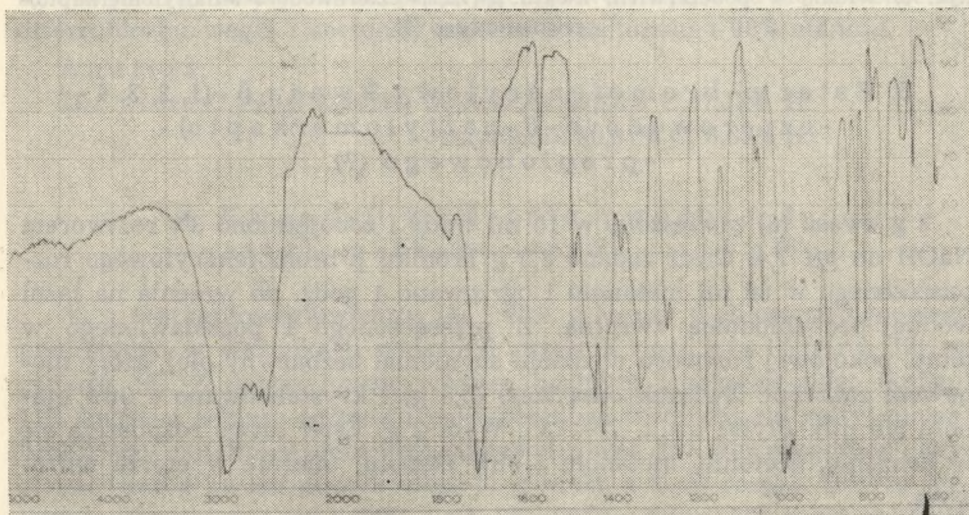
nie. Gdy temp. wewnątrz cieczy podnosiła się powyżej  $30^{\circ}$ , mieszaninę chłodzono wodą lodową. W miarę postępu reakcji produkt utleniania wydzielal się w postaci drobnokrystalicznego osadu. Po 60 godz. reagowania wydzielony sulfoksykwas (8) odsączono, wysuszono w eksykatorze próżniowym wypełnionym stałym KOH i krystalizowano z 96% etanolu (1 g subst. z 3 ml rozpl.). Wielościenne, dość dobrze wykształcone kostki o t. t.  $131\text{--}132^{\circ}$ . Wyd. 15 g. Związek dość łatwo rozpuszcza się w chloroformie, acetonie, metanolu i 96% etanolu, trudno w benzenie.

#### Analiza:

Dla wzoru  $C_{13}H_{16}O_3S$  (252,32) obliczono: 61,87% C, 6,39% H;

otrzymano: 61,78% C, 6,13% H.

Charakterystyczne pasma:  $698\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  C-S;  $1003\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  S-O;  $830$ ,  $880\text{ cm}^{-1}$   $\delta$  C<sub>Ar</sub>-H (subst. 1, 2, 4);  $990$ ,  $1053$ ,  $1078$ ,  $1138$ ,  $1178\text{ cm}^{-1}$   $\delta$  C<sub>Ar</sub>-H (subst. 1, 2, 4);  $1495$ ,  $1570$ ,  $1598\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  C<sub>Ar</sub>=C<sub>Ar</sub>;  $940\text{ cm}^{-1}$   $\delta$  OH (COOH);  $1245$ ,  $1278$ ,  $1425\text{ cm}^{-1}$   $\delta$  OH i  $\nu$  C-O (COOH);  $1718\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  C=O (COOH).



Ryc. 4. Widmo w podczerwieni rac. kwasu  $\beta$ -(1,2,3,4-czterowodoro-6-naftylosulfinylo)-propionowego (8)

#### 7. Ester p-bromofenacylowy rac. kwasu $\beta$ -(1, 2, 3, 4-czterowodoro-6-naftylosulfinylo)-propionowego (9)

2 g rac. kwasu (8) przerobiono na ester p-bromofenacylowy jak w pkt 5. Surowy związek odsączono (2,3 g) i krystalizowano z metanolu (15 ml). Słupki o t. t.  $90\text{--}91^{\circ}$ . Wyd. 1,7 g. Ester łatwo rozpuszcza się w benzenie, metanolu i 96% etanolu, trudno w eterze naftowym.

## Analiza:

Dla wzoru  $C_{21}H_{21}BrO_4S$  (449,36) obliczono: 56,12% C, 4,71% H;

otrzymano: 56,11% C, 4,84% H.

8. Sól cynchoniny lewoskrętnego kwasu  
 $\beta$ -(1, 2, 3, 4-czterowodoro-6-naftylosulfinylo)-  
 -propionowego (10)

12,61 g (0,05 mola) drobno utartego rac. kwasu (8) zmieszano z 14,71 g (0,05 mola) cynchoniny i rozpuszczono w 100 ml wrzącego chloroformu. Ciecz zadano 400 ml gorącego czterochlorku węgla i pozostawiono do krystalizacji w temp. pokojowej. Po 6 dniach odsączono pierwszą frakcję soli. Płytki (12 g) o t.t.  $169-171^\circ$  z rozkł. i skręcalności właściwej  $(\alpha)_D^{20} = +90,90^\circ$  ( $c=0,4$ ,  $d=2,2$ ,  $\alpha=+0,80^\circ$ ) w 96% etanolu. Po czterokrotnej krystalizacji pierwszej frakcji z mieszaniny chloroformu i czterochlorku węgla otrzymano sól lewoskrętnego enancjomeru o nie zmieniających się już podczas dalszego oczyszczania własnościach optycznych i t. t. Dobrze wykształcone płytki (5 g) o t.t.  $174-175^\circ$  z rozkł. i  $(\alpha)_D^{20} = +71,59^\circ$  ( $c=0,4$ ,  $d=2,2$ ,  $\alpha=+0,63^\circ$ ) w 96% etanolu. Sól cynchoniny antymeru lewoskrętnego łatwo rozpuszcza się w chloroformie, metanolu i 96% etanolu, trudno w benzenie i acetonie.

## Analiza:

Dla wzoru  $C_{32}H_{38}N_2O_4S$  (546,71) obliczono: 5,12% N;

otrzymano: 5,33% N.

Tab. 2. Przebieg krystalizacji frakcyjnej soli cynchoniny lewoskrętnego kwasu  
 $\beta$ -(1,2,3,4-czterowodoro-6-naftylosulfinylo)-propionowego

| Nr frakcji | Ilość rozpuszczalnika |                                  | Ilość otrzy-<br>mej soli<br>(g) | Skręcalność<br>właściwa<br>w 96% etanolu<br>$(\alpha)_D^{20}$ | T.t. soli $^\circ C$<br>z rozkł. | Czas<br>krystalizacji<br>(dni) |
|------------|-----------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
|            | Chloroform<br>(ml)    | Czterochlo-<br>rek węgla<br>(ml) |                                 |                                                               |                                  |                                |
| 1          | 100                   | 400                              | 12,0                            | $+90,90^\circ$                                                | 169—171                          | 6                              |
| 2          | 60                    | 240                              | 8,5                             | $+82,95^\circ$                                                | 173—174                          | 3                              |
| 3          | 50                    | 200                              | 6,5                             | $+71,59^\circ$                                                | 174—175                          | 3                              |
| 4          | 30                    | 120                              | 5,0                             | $+71,59^\circ$                                                | 174—175                          | 3                              |

9. Lewoskrętny kwas  $\beta$ -(1, 2, 3, 4-czterowodoro-  
 -6-naftylosulfinylo)-propionowy (11)

5 g drobno utartej soli cynchoniny lewoskrętnego kwasu (10) (t. t.  $174-175^\circ$ ) z rozkł.,  $(\alpha)_D^{20} = +71,59^\circ$ ) wrzucono do 25 ml wody i dokładnie rozmieszano. Zawiesinę wprowadzono do 15 ml 7% kwasu solnego i

mieszano 1 godz. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono i zadano 80 ml 2% roztworu NaOH. Nieznaczna ilość nie rozpuszczonej zasady alkaloidowej odsączono, a przesącz ekstrahowano chloroformem (7×12 ml). Alkaliczną ciecz wodną po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna) rozpuszczonego w niej chloroformu zakwaszono (kongo) 7% kwasem solnym. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad, który odsączono i po wysuszeniu na powietrzu krystalizowano z benzenu (1 g subst. z 10 ml rozpl.). Prostokątne płytki o t. t. 119—120° ( $\alpha_D^{20} = -136,36^\circ$  ( $c=0,4$ ,  $d=2,2$ ,  $\alpha = -1,20^\circ$ ) w 96% etanolu.

Wyd. 1,5 g. Lewoskrętny antymer łatwo rozpuszcza się w chloroformie, dioksanie, metanolu i 96% etanolu, trudno w czterochlorku węgla.

#### Analiza:

Dla wzoru  $C_{13}H_{16}O_3S$  (252,32) obliczono: 61,87% C, 6,39% H;

otrzymano: 61,87% C, 6,24% H.

### 10. Sól cynchonidyny prawoskrętnego kwasu $\beta$ -(1, 2, 3, 4-czterowodoro-6-naftylosulfinylo)-propionowego (12)

12,61 g (0,05 mola) sproszkowanego rac. kwasu (8) i 14,71 g (0,05 mola) cynchonidyny rozpuszczono w 110 ml wrzącego benzenu i pozostawiono do krystalizacji w temp. pokojowej. Po trzech dniach odsączono pierwszą frakcję soli. Igły (13 g) o t. t. 141—145° i skręcalności właściwej ( $\alpha_D^{20} = -48,86^\circ$  ( $c=0,4$ ,  $d=2,2$ ,  $\alpha = -0,43^\circ$ ) w 96% etanolu. Po trzykrotnej krystalizacji pierwszej frakcji z benzenu otrzymano sól prawoskrętnego enancjomeru o nie zmieniających się już podczas dalszego oczyszczania właściwościach optycznych i t. t. Igły (5 g) o t. t. 150—151° i ( $\alpha_D^{20} = -40,90^\circ$  ( $c=0,4$ ,  $d=2,2$ ,  $\alpha = -0,36^\circ$ ) w 96% etanolu. Sól cynchonidyny antypodu prawoskrętnego łatwo rozpuszcza się w chloroformie, metanolu i 96% etanolu, trudno w acetonie.

Tab. 3. Przebieg krystalizacji frakcyjnej soli cynchonidyny prawoskrętnego kwasu  $\beta$ -(1,2,3,4-czterowodoro-6-naftylosulfinylo)-propionowego

| Nr frakcji | Ilość benzenu (ml) | Ilość otrzymanej soli (g) | Skręcalność właściwa w 96% etanolu ( $\alpha_D^{20}$ ) | T.t. soli °C | Czas krystalizacji (godz.) |
|------------|--------------------|---------------------------|--------------------------------------------------------|--------------|----------------------------|
| 1          | 110                | 13,0                      | -48,86°                                                | 141—145      | 72                         |
| 2          | 130                | 9,0                       | -45,45°                                                | 143—145      | 24                         |
| 3          | 110                | 7,0                       | -40,90°                                                | 150—151      | 2                          |
| 4          | 100                | 5,0                       | -40,90°                                                | 150—151      | 2                          |

## Analiza:

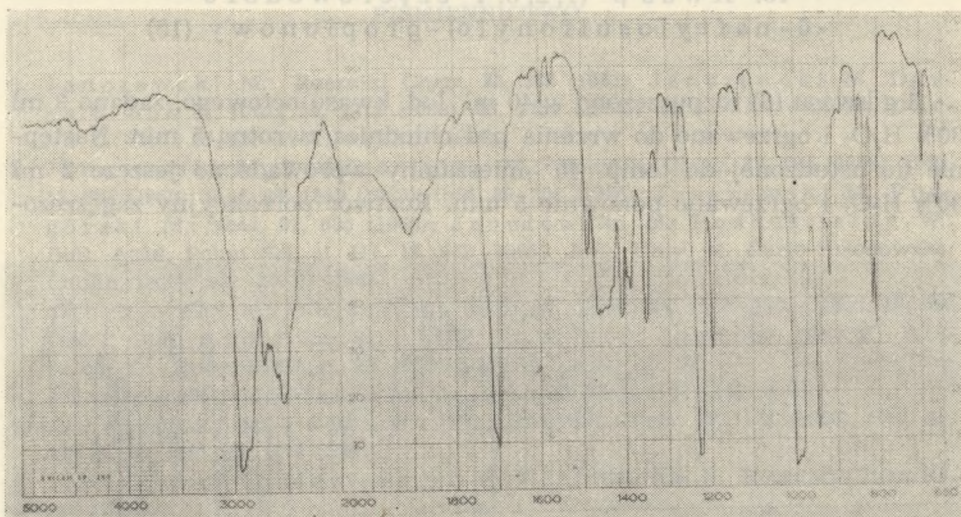
Dla wzoru  $C_{32}H_{38}N_2O_4S$  (546,71) obliczono: 5,12% N;  
otrzymano: 5,21% N.

### 11. Prawoskrętny kwas $\beta$ -(1,2,3,4-czterowodoro- -6-naftylosulfinylo)-propionowy (13)

4 g soli cynchonidyny prawoskrętnego antymeru (t.t.  $150-151^\circ$ ,  $(\alpha)_D^{20} = -40,90^\circ$ ) przerobiono na wolny kwas jak w pkt 9. Surowy produkt (1,5 g) krystalizowano z benzenu (15 ml). Prostokątne płytki o t.t.  $119-120^\circ$  i  $(\alpha)_D^{20} = +136,36^\circ$  ( $c=0,4$ ,  $d=2,2$ ,  $\alpha = +1,20^\circ$ ) w 96% etanolu. Wyd. 1 g. Prawoskrętny sulfinylokwas łatwo rozpuszcza się w chloroformie, dioksanie, metanolu i 96% etanolu, trudno w czterochlorku węgla.

## Analiza:

Dla wzoru  $C_{13}H_{16}O_3S$  (252,32) obliczono: 61,87% C, 6,39% H;  
otrzymano: 61,89% C, 6,24% H.



Ryc. 5. Widmo w podczerwieni prawoskrętnego kwasu  $\beta$ -(1,2,3,4-czterowodoro-6-naftylosulfinylo)-propionowego (13)

Charakterystyczne pasma:  $698\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  C-S;  $1000\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  S=O,  $834$ ,  $890\text{ cm}^{-1}$   $\delta$  C<sub>Ar</sub>-H (subst. 1, 2, 4);  $985$ ,  $1038$ ,  $1080$ ,  $1135$ ,  $1198\text{ cm}^{-1}$   $\delta$  C<sub>Ar</sub>-H (subst. 1, 2, 4);  $1490$ ,  $1598\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  C<sub>Ar</sub>=C<sub>Ar</sub>;  $945\text{ cm}^{-1}$   $\delta$  OH (COOH);  $1225$ ,  $1280$ ,  $1410\text{ cm}^{-1}$   $\delta$  OH i  $\nu$  C-O (COOH);  $1700\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  C=O (COOH).

12. Ester p-bromofenacylowy prawoskrętnego kwasu  $\beta$ -(1,2,3,4-czterowodoro-6-naftylosulfinylo)-propionowego (14)

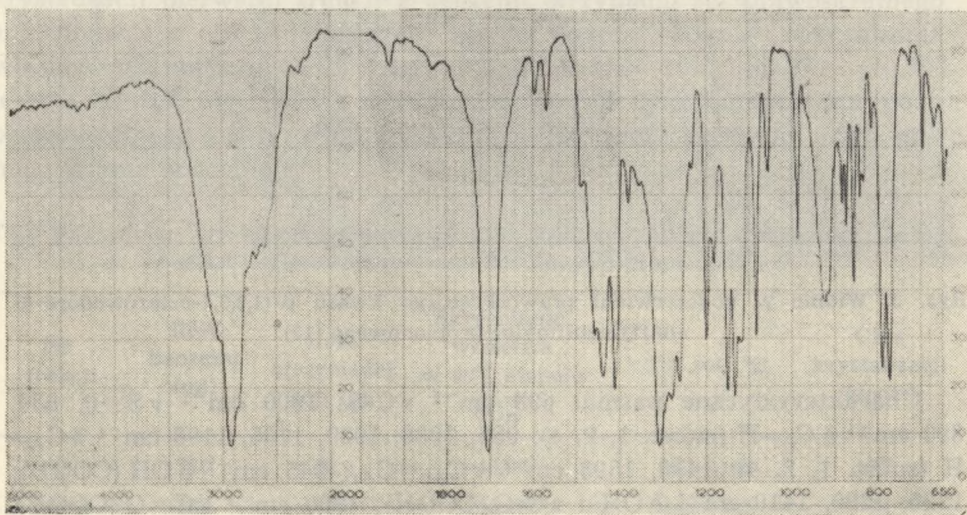
1,5 g prawoskrętnego kwasu (13) (t. t. 119–120°,  $(\alpha)_D^{20} = +136,36^\circ$ ) przerobiono na ester p-bromofenacylowy jak w pkt 7. Surowy produkt (2,5 g) po krystalizacji z metanolu (12 ml) przedstawiał dobrze wykształcone płytki o t. t. 103–104° i skręcalności właściwej  $(\alpha)_D^{20} = +46,59^\circ$  ( $c = 0,4$ ,  $d = 2,2$ ,  $\alpha = +0,41^\circ$ ) w 96% etanolu. Wyd. 1,6 g. Prawoskrętny bromoester łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu i 96% etanolu, trudno w eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru  $C_{21}H_{21}BrO_4S$  (449,36) obliczono: 56,12% C, 4,71% H;  
otrzymano: 56,23% C, 4,80% H.

13. Kwas  $\beta$ -(1,2,3,4-czterowodoro-6-naftylosulfonylo)-propionowy (15)

3 g kwasu (6) rozpuszczono w 40 ml lod. kwasu octowego, zadano 3 ml 30%  $H_2O_2$  i ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną 5 min. Następnie do ostudzonej do temp. 40° mieszaniny wprowadzono jeszcze 2 ml 30%  $H_2O_2$  i ogrzewano ponownie 5 min. Roztwór poreakcyjny zagęszczo-



Ryc. 6. Widmo w podczerwieni kwasu  $\beta$ -(1,2,3,4-czterowodoro-6-naftylosulfonylo)-propionowego (15)

no w eksykatorze próżniowym wypełnionym stałym KOH do objętości 20 ml i zadano 30 ml wody. Wydzielony surowy sulfonylokwias odsączono i suszono w eksykatorze próżniowym. Związek po krystalizacji z benzenu (1 g subst. z 70 ml rozpl.) przedstawiał igły o t. t. 154–155°. Wyd. 2 g. Sulfonylozwiązek łatwo rozpuszcza się w chloroformie, acetonie, metanolu i 96% etanolu, trudno w wodzie i benzenie.

#### Analiza:

Dla wzoru  $C_{13}H_{16}O_4S$  (268,32) obliczono: 58,19% C, 6,01% H;

otrzymano: 58,36% C, 6,01% H.

Charakterystyczne pasma:  $698\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  C-S;  $1150\text{ cm}^{-1}$   $\nu_s$  SO<sub>2</sub>;  $1310\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{as}$  SO<sub>2</sub>;  $840, 880\text{ cm}^{-1}$   $\delta$  C<sub>Ar</sub>-H (subst. 1, 2, 4);  $985, 1058, 1082, 1135, 1180\text{ cm}^{-1}$   $\delta$  C<sub>Ar</sub>-H (subst. 1, 2, 4);  $1480, 1598\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  C<sub>Ar</sub>=C<sub>Ar</sub>;  $925\text{ cm}^{-1}$   $\delta$  OH (COOH);  $1235, 1280, 1410\text{ cm}^{-1}$   $\delta$  OH i  $\nu$  C-O (COOH);  $1705\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  C=O (COOH).

#### PIŚMIENNICTWO

1. Janczewski M.: Roczniki Chem. **35**, 585 (1961). Janczewski M., Dacka S., Sak J.: *ibid.*, **36**, 1375 (1962), **36**, 1751 (1962); Janczewski M., Dacka S.: *ibid.*, **38**, 125 (1964), **44**, 1925 (1970).
2. Janczewski M., Podkościelny W.: Roczniki Chem. **32**, 684 (1958); *ibid.* **33**, 605 (1959); *ibid.* **34**, 1505 (1960); *ibid.* **39**, 201 (1965); Janczewski M., Podgórski M.: *ibid.* **37**, 635 (1963); Janczewski M., Podkościelny W.: Bull. Acad. Polon. Sci. cl. III, **13**, 669 (1965); Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **26**, 27 (1965).
3. Janczewski M., Wojtaś M.: Roczniki Chem. **35**, 1155 (1961); *ibid.* **39**, 569 (1965); Bull. Acad. Polon. Sci. cl. III, **12**, 25 (1964); Janczewski M., Bilczuk L.: Roczniki Chem. **39**, 1927 (1965).
4. Janczewski M., Matynia T.: Roczniki Chem. **37**, 1121 (1963).
5. Janczewski M., Podgórski M.: Roczniki Chem. **40**, 1145 (1966); *ibid.* **43**, 683 (1969); *ibid.* **43**, 1479 (1969).
6. Janczewski M., Maziarczyk H., Ulanowska E.: Roczniki Chem. **43**, 237 (1969).
7. Janczewski M., Dacka S.: Roczniki Chem. **44**, 2107 (1970).
8. Schroeter S.: Ann. **426**, 83 (1922).
9. Krollpfeiffer F., Schultze H.: Ber. **56**, 1819 (1923).
10. Mislow K., Green M., Laur P., Melillo T., Simmons T., Ter-nay L.: J. Am. Chem. Soc. **87**, 1858 (1965).
11. Fleischer B., Axelord M., Green M., Mislow K.: J. Am. Chem. Soc. **86**, 3395 (1964).
12. Cahn R., Ingold C., Prelog V.: Experientia **12**, 81 (1956).
13. Janczewski M., Duńska B.: wyniki nie publikowane.
14. Janczewski M.: Roczniki Chem. **27**, 74 (1953).
15. Braun J., Kaiser W.: Ber. **56**, 552 (1923).

## РЕЗЮМЕ

Влияние изомерии положения асимметрического центра в ароматическом кольце на оптические свойства простых производных ароматических углеводородов в нашей лаборатории изучалось в группе нафтадена [1], аценафтена [2], дифенила [3], флуорена [4], фенантрена [5] и дибензофурана [6]. Полученные результаты вызывали у нас желание расширить исследования на гидроароматические системы, происходящие из некоторых основных углеводородов. Первые эксперименты в этой области мы провели в группе  $\beta$ -(1,2,3,4-тетрагидро-5-нафтилсульфонил)-пропионовых кислот [7]. Предметом настоящей статьи являются результаты исследований, связанных с синтезом и определением основных свойств оптических  $\beta$ -(1,2,3,4-тетрагидро-6-нафтилсульфинил)-пропионовых кислот (11 и 13).

Исходным продуктом в наших исследованиях был хлорид 1, 2, 3, 4-тетрагидро-6-нафтаденсульфоновой кислоты [1] (пластинки из петролинового эфира с темп. пл. 57—58°), полученный путем непосредственного хлоросульфирования тетралена в хлороформе. Редуцируя сульфохлорид в условиях, приведенных Шретером [8], мы получили меркаптосоединение, которое при нагревании в щелочной среде с  $\beta$ -хлорпропионовой кислотой образовано  $\beta$ -(1,2,3,4-тетрагидро-6-нафтилмеркапто-пропионовую кислоту [6] (многогранные кубики из муравьиной кислоты с темп. пл. 75—76°). Необходимую для дальнейших исследований рацемическую  $\beta$ -(1,2,3,4-тетрагидро-6-нафтилсульфинил)-пропионовую кислоту [8] (многогранные кубики из 96%-ого этанола с темп. пл. 131—132°) мы получали путем окисления при комнатной температуре меркаптокислоты [6] 30%-ной  $H_2O_2$  в ледяной уксусной кислоте. При температуре кипения растворителя и в присутствии избытка окислительного агента образовался карбоксисульфон [15] (иголки из бензена с темп. пл. 154—155°). Сульфиниловая кислота была охарактеризована при помощи *p*-бромфенилового эфира (столбик из метанола с темп. пл. 90—91°).

Рацемическая  $\beta$ -(1,2,3,4-тетрагидро-6-нафтилсульфинил)-пропионовая кислота [8] расщеплялась на оптические антиподы методом фракционной кристаллизации диастереомерических соединений, образованных путем соединения его с цинхоином и цинхонином. Оптически чистая цинхонидиновая соль [10] левовращающего энантиомера кристаллизовала из смеси хлороформа и тетрахлоруглерода в виде пластинок с темп. пл. 174—175° с разложением и  $(\alpha)_D^{20} = +71,59^\circ$  (этанол). Цинхонидовая соль [12] правовращающего антимера образовала в бензоле иголки с темп. пл. 150—151° и  $(\alpha)_D^{20} = -40,90^\circ$  (этанол). Освобожденные от алкалоидных щелочей оптически активные  $\beta$ -(1, 2, 3, 4-тетрагидро-6-нафтилсульфинил)-пропионовые кислоты [11 и 13] после очищения кристалли-

зацией из бензена плавилась при темп.  $119\text{--}120^\circ$  и показывали  $(\alpha)_D^{20} = \pm 136,36^\circ$  (этанол). На основе сравнения некоторых физических свойств (темп. пл., растворимость) энантиомеров и рацемической кислоты можно предположить, что последняя принадлежит к типу настоящего рацемата. Различия, наблюдаемые в спектрах колебаний отдельных индивидуумов, говорят о правильности этой гипотезы.

Для того, чтобы получить более обширный сравнительный материал для оптических исследований, в условиях, исключающих рацемизацию, мы приготовили *р*-бромфенациловый эфир [14] правовращающей  $\beta$ -(1, 2, 3,4-тетрагидро-6-нафтилсульфинил)-пропионовой кислоты (пластинки из метанола с темп. пл.  $103\text{--}104^\circ$  и  $(\alpha)_D^{20} = +46,59^\circ$  в метаноле).

Определение молекулярных ротаций правовращающего антимера [13] и его эфирного производного было проведено в метаноле, этаноле, ацетоне, диоксане и хлороформе для  $\lambda = 6234, 5893, 5791, 5461$  и  $4358 \text{ \AA}$ . Полученные результаты представлены в табл. 1. Сравнение полученных нумерических величин свидетельствует о том, что на величину молекулярных ротаций большое влияние оказывает характер растворителя. Зависимость мольного вращения от длины световых волн в видимой части спектра можно описать однотермовым уравнением Друда, что свидетельствовало бы о том, что ротационная дисперсия исследуемых соединений имеет свойства нормальной дисперсии.

Проблему коррелирования пространственных конфигураций (1,2,3,4-тетрагидро-6-нафтилсульфинил)-пропионовых кислот [11 и 13] и соответствующих им негидрированных [17 и 18] систем мы пытались решить на основе сравнения кривых ORD и CD, а также на основе абсорбции в ультрафиолетовой части спектра правовращающих энантиомеров обоих рядов соединений. Кривые ORD и CD обнаруживают в обоих случаях положительный эффект Коттона, а также положительную молекулярную эллиптичность. В ультрафиолетовом спектре при этом появляются оптически активные полосы, характерных для хромофоровой сульфониловой группы. Все эти наблюдения дают возможность предполагать, что антимеры обоих рядов соединений с одинаковым направлением вращения плоскости поляризованного света имеют одинаковые пространственные конфигурации.

Молекулярная ротация левовращающей  $\beta$ -(1,2,3,4-тетрагидро-6-нафтилсульфинил)-пропионовой кислоты [13] и ее *р*-бромфенацилового эфира [14], измеренные в видимой части спектра в растворителях, приведенных в табл. 1, имеют значительно большие нумерические величины, чем соответствующие им величины, которые были определены для 2-карбоксиэтилсульфинилнафталена [17] и его эфирных производных. Гидрогенизация же незамещенного ароматического кольца в молекуле  $\beta$ -(нафтилсульфинил)-пропионовой кислоты [17], вопреки нашим ожида-

ниям, значительно увеличивает молярную ротацию системы. В заключение следует подчеркнуть, что гидрогенизация изомерической  $\beta$ -(1-нафтилсульфинил)-пропионовой кислоты ведет к противоположным ротационным изменениям. Формулирование однозначной интерпретации наблюдаемых закономерностей требует проведения тщательных исследований на более обширном экспериментальном материале.

## R É S U M É

Le problème de l'influence de l'isomérisation de position du centre de chiralité dans le noyau arénique sur les propriétés optiques des dérivés simples des hydrocarbures aromatiques a été étudié dans notre laboratoire en groupe de naphthalène [1], acénaphène [2], biphenyle [3], fluorène [4], phénanthrène [5] et dibenzofuranne [6]. Les résultats obtenus nous ont encouragés à élargir nos observations aux systèmes hydroaromatiques dérivant de certains hydrocarbures principaux. Les premières expériences relatives à ce problème ont été exécutées en groupe des acides  $\beta$ -(1,2,3,4-tétrahydro-5-naphtylsulfinyl)-propioniques [7]. L'objet de cette note ce sont les résultats des expériences liées avec la synthèse et la définition des propriétés principales des acides  $\beta$ -(1,2,3,4-tétrahydro-6-naphtylsulfinyl)-propioniques (11 et 13).

Le produit de départ dans cette série d'expériences était le chlorure d'acide 1,2,3,4-tétrahydro-6-naphtalènesulfonique (1) (lamelles de l'éther de pétrole, F. 57—58°) synthétisé par voie de chlorosulfonation directe de la tétraline dans le chloroforme. En réduisant ce sulfochlorure dans les conditions décrites par Schroefer [8] nous avons obtenu le mercaptohydrocarbure qui, chauffé dans le milieu alcalin avec l'acide  $\beta$ -chloropropionique, se transformait en acide  $\beta$ -(1,2,3,4-tétrahydro-6-naphtylmercapto)-propionique (6) (polyèdres de l'acide formique, F. 75—76°). L'acide racémique  $\beta$ -(1,2,3,4-tétrahydro-6-naphtylsulfinyl)-propionique (8) (polyèdres de l'éthanol 96%, F. 131—132°), nécessaire pour la suite de nos recherches, a été synthétisé par l'oxydation avec  $H_2O_2$  30% dans la temp. ord. du mercaptoacide (6) en milieu de l'acide acétique glacial. Dans la temp. d'ébullition du solvant et en présence de l'excès du facteur oxydant se formait le carboxysulfone (15) (aiguilles du benzène, F. 154—155°). L'acide sulfoxydique (8) a été caractérisé par l'éther *p*-bromophénacylique (prismes du méthanol, F. 90—91°).

L'acide rac.  $\beta$ -(1,2,3,4-tétrahydro-6-naphtylsulfinyl)-propionique (8) a été dédoublé aux antipodes optiques par cristallisation fractionnée des composés diastéréomériques reçus par la liaison avec la cinchonine et la cinchonidine. Le sel cinchoninique (10) optiquement pur de l'énan-

thiomère lévogyre cristallisait du mélange du chloroforme et du tétrachlorure de carbone, sous forme des lamelles (F. 174—175° avec déc. et  $(\alpha)_D^{20} = +71,59^\circ$ , éthanol 96%). Le sel cinchonidinique (12) de l'antimère dextrogyre formait cependant, dans le benzène, des aiguilles (F. 150—151° et  $(\alpha)_D^{20} = -40,90^\circ$ , éthanol 96%). Les acides  $\beta$ -(1,2,3,4-tétrahydro-6-naphtylsulfinyl)-propioniques (11 et 13) optiquement actifs, libérés de leurs sels alcaloidiques, après la cristallisation du benzène, fondaient dans la temp. 119—120° et démontraient  $(\alpha)_D^{20} \pm 136,36^\circ$ , éthanol 96%. La comparaison de quelques propriétés physiques (point de fusion, solubilité) des énanthiomères et de l'acide racémique nous permet la supposition que ce dernier forme le vrai racémat. Les différences observées dans les spectres d'oscillation des individus particuliers confirment la justesse de cette hypothèse.

Afin de disposer d'un matériel comparatif plus vaste, nécessaire aux recherches optiques, nous avons synthétisé, dans les conditions excluant la racémisation, l'éther p-bromophénacylique (14) de l'acide  $\beta$ -(1,2,3,4-tétrahydro-6-naphtylsulfinyl)-propionique dextrogyre (lamelles du méthanol, F. 103—104°,  $(\alpha)_D^{20} = +46,59^\circ$ , éthanol 96%).

Les mesurages des rotations moléculaires de l'antimère dextrogyre (13) et de son éther ont été effectués dans: méthanol, éthanol, acétone, dioxane et chloroforme, pour  $\lambda = 6234, 5893, 5791, 5461$  et  $4358 \text{ \AA}$ . Les résultats sont présentés dans le tab. 1. De la comparaison des valeurs numériques résulte que les grandeurs des rotations moléculaires sont influencées par le caractère du solvant. La dépendance des rotations moléculaires des longueurs d'ondes dans la partie visible du spectre peut être décrite à l'usage de l'équation unitermique de Drude, ce qui démontrerait que la dispersion rotatoire des composés recherchés possède le caractère d'une dispersion normale.

Le problème de corrélation des configurations spatiales des acides  $\beta$ -(1,2,3,4-tétrahydro-6-naphtylsulfinyl)-propioniques (11 et 13) et des systèmes non hydrogénés leur correspondant (17 et 18) a été résolu à base de la comparaison des courbes ORD, CD et UV des acides dextrogyres des deux rangs de composés. Les courbes ORD et CD démontrent, dans les deux cas, l'effet de Cotton positif et l'ellipticité moléculaire également positive. Dans les spectres UV on peut observer les bandes optiquement actives, caractéristiques pour le groupe chromophorique sulfoxydique. Les observations citées permettent la supposition que les antimères des deux rangs de composés ayant la même direction de rotation du plan de polarisation de la lumière, possèdent les mêmes configurations spatiales.

Les rotations moléculaires de l'acide  $\beta$ -(1,2,3,4-tétrahydro-6-naphtylsulfinyl)-propionique (13) dextrogyre et de son éther p-bromophénacylique (14), mesurées dans la partie visible du spectre dans les solvants cités

dans le tab. 1, démontrent les valeurs numériques plus élevées que les valeurs leur correspondant, déterminées pour le 2-carboxyéthylsulfinyl-naphtalène (17) et son dérivé d'éther. Donc, l'hydrogénation du noyau aromatique non substitué dans la molécule de l'acide  $\beta$ -(2-naphtylsulfinyl)-propionique (17), contre toute attente, augmente considérablement la rotation moléculaire du système. Il faut souligner que l'hydrogénation de l'acide  $\beta$ -(1-naphtylsulfinyl)-propionique isomérique mène aux changements, rotatoires tout à fait contraires. La formulation de l'interprétation univoque des régularités observées doit être précédée par des recherches munitieuses portant sur un matériel expérimental plus abondant.