

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN — POLONIA

VOL. XX, 2

SECTIO AA

1965

Z Katedry Chemii Organicznej Wydziału Mat. Fiz. Chem. UMCS
Kierownik: prof. dr Marian Janczewski

Marian JANCZEWSKI
Wawrzyniec PODKOŚCIELNY

Studia nad wpływem budowy cząsteczkowej na własności optyczne układów sulfotlenkowych. XXVIII i XXIX. Kwasy 3- i 5-acenaftylosulfinyloctowe i niektóre ich pochodne

О влиянии молекулярного строения на оптические свойства сульфинильных систем. Часть XXVIII и XXIX. 3- и 5-аценафтилсульфинилуксусные кислоты и их производные

Étude de l'influence de la structure moléculaire sur les propriétés optiques des composés sulfinyl. XXVIII et XXIX. Acides 3- et 5-acénaphtylsulfinylacétiques et quelques de leurs dérivés

Problem wpływu izomerii położenia na własności optyczne pochodnych acenaftenu o budowie asymetrycznej studiowany był dotychczas w naszym laboratorium na przykładzie dwu izomerycznych (izomery 3 i 5) kwasów α -(acenaftylo)-propionowych [1]. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziliśmy, że dyspersja rotacyjna obu optycznie czynnych kwasów oraz ich najprostszych pochodnych amidowych i estrowych przejawia w widzialnej części widma charakter dyspersji normalnej oraz, że maksymalne wartości rotacji cząsteczkowych wykazują układy z węglowym centrum asymetrii związanym z rdzeniem acenaftenowym w położeniu 3, a znacznie niższe z siedliskiem asymetrii zlokalizowanym w pozycji 5. Konfiguracje przestrzenne poszczególnych enancjomerów w obu szeregach kwasów określone zostały na podstawie badania układów quasi-racemicznych, jakie tworzą one z optycznie czynnymi kwasami α -(1-naftylo)-propionowymi, których budowa stereochemiczna określona została w r. 1955 przez Fredgę [2]. Wyniki przeprowadzonych analiz termicznych wskazują, że prawoskrętne kwasy

α -(3- i 5-acenaftylo)-propionowe posiadają budowę przestrzenną kwasu α -(1-naftylo)-propionowego skręcającego w tym samym kierunku płaszczyznę światła spolaryzowanego, co zgodnie z systematyką wprowadzoną przez Cahn'a, Ingolda i Preloga [3] odpowiada konfiguracji S (+). Zaobserwowane prawidłowości optyczne w grupie kwasów α -(3- i 5-acenaftylo)-propionowych trudno objaśnić w sposób jednoznaczny i nie budzący zastrzeżeń. Można byłoby zwrócić jedynie uwagę na pewien, być może przypadkowy, paralelizm pomiędzy własnościami optycznymi i reaktywnością chemiczną układu. Położenie, któremu odpowiadają niższe wartości rotacji cząsteczkowych, atakowane jest mianowicie najłatwiej przez odczynniki o charakterze elektrofilowym, to zaś, w którym aktywność jest wyższa, zachowuje się niemal biernie w reakcjach podstawienia kationoidowego.

Aby rozszerzyć nasze obserwacje w zakresie stosunków optycznych w układzie acenaftenowym, przystąpiliśmy obecnie do badań nad optyczną czynnością pochodnych acenaftenu z sulfinyłowymi centrami asymetrii, związanymi również bezpośrednio z rdzeniem aromatycznym.

Przedmiotem niniejszej pracy są studia nad konfiguracją przestrzenną oraz dyspersją rotacyjną optycznie czynnych kwasów 3- i 5-acenaftylo-sulfinylooctowych i ich najprostszych pochodnych o charakterze amidów i estrów.

Syntezę i rozdział na antypody optyczne racemicznych sulfoksykwasów przeprowadziliśmy w zasadzie metodą opracowaną poprzednio [4]. Tok postępowania uległ jedynie zmianie w przypadku optycznie czynnych kwasów 3-acenaftylosulfinylooctowych, które po wprowadzeniu dodatkowych zabiegów oczyszczających otrzymaliśmy obecnie w stanie najzupełniej jednorodnym. Kwasy racemiczne celem bliższego scharakteryzowania przetworzyliśmy w ich dobrze krystalizujące pochodne amidowe i estrowe. Do badań optycznych, podobnie jak w pracach poprzednich, użyliśmy enancjomerów lewoskrętnych oraz ich amidów i estrów, które przygotowane zostały metodami opracowanymi w naszym laboratorium podczas badań zachowania się optycznego niektórych sulfoksyłowych połączeń w grupie naftalenu [5]. Łagodne warunki, w jakich prowadzono reakcje, dają gwarancję, że w toku syntez lewoskrętne kwasy 3- i 5-acenaftylosulfinylooctowe nie ulegają przemianom racemizacyjnym (własności fizyczne nowo zsintezowanych, optycznie czynnych sulfinylozwiązków pochodnych 3- i 5-acenaftyłu podane zostały w części doświadczalnej).

Pomiary rotacji cząsteczkowych lewoskrętnych kwasów 3- i 5-acenaftylosulfinylooctowych, ich amidów i estrów metylowych oraz p-nitrobenzylowych wykonaliśmy na aparaturze opisanej poprzednio [5] w następujących rozpuszczalnikach: metanolu, etanolu, acetonie, dioksanie

Tab. 1. Dyspersja rotacyjna lewoskrętnych kwasów 3- i 5-acenaftylosulfinylooctowych i niektórych ich pochodnych
(steżenie 0,2 g/100 ml)

Związek	Rozpuszczalnik	Rotacja cząsteczkowa $\frac{1}{100} (M)_{\lambda}^{20}$									
		$\lambda_1 = 6234$		$\lambda_2 = 5893$		$\lambda_3 = 5791$		$\lambda_4 = 5461$		$\lambda_5 = 4358$	
		kwas 3	kwas 5	kwas 3	kwas 5	kwas 3	kwas 5	kwas 3	kwas 5	kwas 3	kwas 5
Kwas acenaftylosulfinylooctowy	Metanol	715,83	845,98	819,95	976,13	878,52	1021,68	1041,21	1203,90	2277,64	2544,45
	Etanol	663,77	872,01	741,86	1002,16	780,91	1054,22	943,59	1216,91	2147,49	2583,50
	Aceton	819,95	950,10	911,06	1087,24	969,62	1125,81	1138,82	1340,55	2603,02	2830,78
	Chloroform	832,97	1041,21	937,09	1197,39	989,15	1249,45	1164,85	1503,24	2655,08	3169,18
	Dioksan	741,86	924,07	852,49	1054,22	891,53	1099,77	1047,72	1238,49	2407,79	2785,23
Ester metylowy kwasu acenaftylosulfinylooctowego	Metanol	768,12	864,13	857,27	1008,15	898,42	1069,88	1076,77	1255,05	2366,08	2647,26
	Etanol	788,69	1200,18	891,57	1433,36	939,57	1543,09	1097,31	1755,70	2448,38	3820,02
	Aceton	857,27	960,15	973,86	1117,89	1015,01	1179,61	1179,61	1371,64	2660,98	2914,73
	Chloroform	754,40	946,43	842,74	1097,31	891,57	1157,18	1056,16	1330,49	2338,65	2866,73
	Dioksan	733,83	932,71	822,98	1063,02	870,99	1117,89	1015,01	1303,06	2263,21	2825,58
Ester p-nitrobenzylowy kwasu acenaftylosulfinylooctowego	Metanol	731,53	929,24	850,15	1126,95	909,47	1206,03	1107,18	1423,51	2372,52	3123,82
	Etanol	672,21	889,69	771,07	1087,40	830,38	1146,72	988,55	1344,43	2174,81	2965,65
	Aceton	988,55	1028,09	1186,26	1186,26	1265,34	1502,60	1502,60	1522,37	3044,73	3361,07
	Chloroform	850,15	1067,63	1008,32	1225,88	1067,63	1304,89	1265,34	1621,22	2570,23	3459,92
	Dioksan	949,00	988,55	1126,95	1146,72	1186,26	1265,34	1403,41	1463,05	2807,48	3242,44
Amid kwasu acenaftylosulfinylooctowego	Metanol	816,85	907,61	907,61	1095,62	985,41	1205,82	1153,97	1387,35	2606,15	3008,09
	Etanol	719,61	875,20	823,33	1063,20	842,78	1199,34	985,41	1374,38	2288,48	2917,33
	Aceton	972,44	1063,20	1115,07	1218,79	1147,48	1361,42	1361,42	1529,98	3046,98	3215,54
	Chloroform	1192,86	1102,10	1296,59	1296,59	1361,42	1452,18	1594,81	1711,50	3630,45	3578,59
	Dioksan	952,99	985,41	1037,27	1153,96	1076,17	1231,76	1277,14	1465,15	2904,36	3176,64

i chloroformie dla długości fal świetlnych $\lambda = 6234, 5893, 5791, 5461, 4358 \text{ \AA}$. Uzyskane wyniki podane zostały w tab. 1.

Na podstawie porównania zestawionych w tab. 1 danych numerycznych nietrudno dojść do wniosku, że na wielkość rotacji cząsteczkowych istotny wpływ wywiera charakter rozpuszczalnika. W przypadku wolnych kwasów i ich amidów w obu szeregach połączeń maksymalne wartości skręcalności właściwych zanotowano w chloroformie i acetonie, a minimalne w alkoholach. Prawidłowości w grupie pochodnych estrowych są natomiast trudne do uogólnienia.

Zależności rotacji cząsteczkowych od długości fal świetlnych dają się opisać w przybliżeniu w obu szeregach związków za pomocą jednotermowego równania Drudego, co niewątpliwie wskazywałoby, że dyspersja badanych połączeń ma charakter dyspersji normalnej.

Celem określenia konfiguracji przestrzennych zsyntetyzowanych optycznie czynnych kwasów 3- i 5-acenaftylosulfinylooctowych oraz ich pochodnych przeprowadziliśmy, używając prawoskrętnego kwasu nadkamforowego, jako czynnika utleniającego, parcjalaną syntezę asymetryczną estru metylowego kwasu 5-acenaftylosulfinylooctowego. Uzyskany na tej drodze sulfoksyester (igły o t. t. $75\text{--}78^\circ$ i $[\alpha]_D^{20} = +7,50^\circ$) skręcał płaszczyznę światła spolaryzowanego wyraźnie w prawo. Biorąc pod uwagę fakt, że asymetryczne utlenienie estru metylowego kwasu 1-naftylioglikolowego dało ten sam wynik [6] oraz, że opisana synteza asymetryczna najprawdopodobniej przebiega zgodnie z prelogowską zasadą ekranowania sterycznego [7—9] przypisujemy stosownie do poprzednio wprowadzonej umowy [5] prawoskrętnemu estrowi oraz prawoskrętnemu kwasowi 5-acenaftylosulfinylooctowemu konfigurację D (+) [= R (+)] [3].

Ustalenie względnych konfiguracji antypodów kwasu 3-acenaftylosulfinylooctowego w oparciu o wyniki dotychczas prowadzonej z powodzeniem syntezy asymetrycznej byłoby ryzykowne z uwagi na obecność w bezpośrednim sąsiedztwie atomu siarki — zawady przestrzennej w postaci mostka etylenowego — która bezwzględnie musiałaby wpłynąć na bieg steryczny reakcji asymetrycznego utleniania za pomocą prawoskrętnego kwasu nadkamforowego. Ze względu na tę okoliczność korelowanie konfiguracji przestrzennych optycznie czynnych kwasów 3-acenaftylosulfinylooctowych oparto wyłącznie na prawie przesunięć Freudenberg'a i obserwacjach kierunku zmian rotacji cząsteczkowych występujących pod wpływem odpowiednio dobranej serii rozpuszczalników układów odniesienia oraz związków o określanych konfiguracjach. Połączeniami wzorcowymi (układami odniesienia) były kwasy 5-acenaftylosulfinylooctowy oraz 1-naftylosulfinylooctowy i ich pochodne o charakterze amidów i estrów. Z porównania danych cyfrowych zebranych w tab. 2, 3 i 4 wynika, że lewoskrętne kwasy 3- i 5-acenaftylosulfinylooctowe oraz kwas

1-naftylosulfinylooctowy mają te same konfiguracje, co jest równoznaczne z przypisaniem zgodnie z poprzednio wprowadzoną umową [5] lewoskrętnym kwasom acenaftylosulfinylooctowym konfiguracji L (—) [= S (—)].

Tab. 2. Zestawienie rotacji cząsteczkowych $\left[\frac{1}{100} (M) \right]_{5791}^{20}$ lewoskrętnych kwasów 1-naftylosulfinylooctowego oraz 3- i 5-acenaftylosulfinylooctowych i niektórych ich pochodnych

Związek	E t a n o l			M e t a n o l			C h l o r o f o r m		
	Amid	Ester p-nitro- benzy- lowy	Kwas	Amid	Ester p-nitro- benzy- lowy	Kwas	Amid	Ester p-nitro- benzy- lowy	Kwas
Kwas 1-naftylo- sulfinylooctowy	1314,86	1309,64	1103,18	1305,67	1270,48	1124,26	1463,30	1387,98	1194,07
Kwas 3-acenafty- losulfinylooctowy	842,78	830,38	780,91	985,41	909,47	878,52	1361,42	1067,63	989,15
Kwas 5-acenafty- losulfinylooctowy	1199,34	1146,72	1054,22	1205,83	1206,03	1021,68	1452,18	1364,20	1249,45

Tab. 3. Wpływ rozpuszczalnika na rotację lewoskrętnych kwasów 1-naftylosulfinylooctowego oraz 3- i 5-acenaftylosulfinylooctowych

Rozpuszczalnik	$\frac{1}{100} (M) \left[\frac{1}{100} (M) \right]_{5791}^{20}$		
	Kwas 1 [—]	Kwas 3 [—]	Kwas 5 [—]
Chloroform	1194,07	989,15	1249,45
Aceton	1134,57	969,62	1125,81
Dioksan	—	891,53	1099,77
Etanol	1103,18	780,91	1054,22

Rotacje cząsteczkowe wolnego kwasu 5-acenaftylosulfinylooctowego, jego amidu i estrów metylowego oraz p-nitrobenzylowego, określone w widzialnej części widma w rozpuszczalnikach podanych w tab. 1 mają wartości numeryczne znacznie wyższe od odpowiadających im wielkości wyznaczonych dla izomerycznego 3-acenaftylosulfoksykwasu i jego po-

Tab. 4. Wpływ rozpuszczalnika na rotację amidów lewoskrętnych kwasów 1-naftylosulfinylooctowego oraz 3- i 5-acenaftylosulfinylooctowych

Rozpuszczalnik	$\frac{1}{100} \text{ (M)} \begin{matrix} 20 \\ 5791 \end{matrix}$		
	Amid kwasu 1 ⁻	Amid kwasu 3 ⁻	Amid kwasu 5 ⁻
Chloroform	1463,30	1361,32	1452,18
Aceton	—	1147,48	1361,42
Dioksan	1360,72	1076,17	1231,76
Metanol	1305,67	985,41	1205,83
Etanol	—	842,78	1199,34

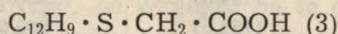
chodnych. Dowodzi to, że w układach z sulfinylowymi centrami asymetrii obowiązuje odwrotny porządek optyczny aniżeli w grupie pochodnych acenaftenu z węglowymi węzłami asymetrii.

Wyjaśnienie zaobserwowanych faktów w chwili obecnej jest trudne. Należałoby jednak wyraźnie podkreślić, że atomy siarki w badanych przez nas optycznie czynnych połączeniach mają charakter elektrodatni $S^{\delta (+)}$, węglowe natomiast siedliska asymetrii przejawiają, jak to wynika z rozważań nad działaniem efektu zmiennej polarności [10], własności elektroujemne $C^{\delta (-)}$. Nie jest zatem wykluczone, że zmiana ładunków elektrycznych w obrębie węzłów asymetrii wpływa w sposób zdecydowany na odwrócenie się porządku optycznego przy przejściu od układów z sulfinylowymi centrami asymetrii do połączeń, w których jako siedliska asymetrii funkcjonują atomy węglowe.

Dalsze studia nad prawidłowościami optycznymi w grupie pochodnych węglowodorów o budowie asymetrycznej z węglowymi i heteroatomowymi centrami asymetrii będą kontynuowane.

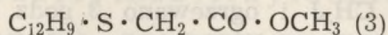
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Kwas 3-acenaftylotioglikolowy



Kwas 3-acenaftylotioglikolowy syntezowano metodą podaną przez Dziewońskiego i współprac. [11]. Z 15 g 3-tionaftolu otrzymano 18 g surowego związku. Produkt syntezy po krystalizacji z etanolu (1 g subst. z 11 ml 48% alkoholu) przedstawiał bezbarwne blaszki o t. t. 143—144° (lit. [11] t. t. 142°). Kwas 3-acenaftylotioglikolowy łatwo rozpuszcza się w metanolu, etanolu i lod. kwasie octowym, nie rozpuszcza się niemal wcale w wodzie.

2. Ester metylowy rac. kwasu 3-acenaftylotioglikolowego

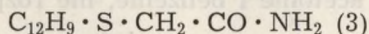


Oziębioną do temp. 0° zawieszinę 3 g starannie oczyszczonego i sproszkowanego kwasu 3-acenaftylotioglikolowego w 50 ml eteru zadano, mieszając, eterowym roztworem dwuazometanu przygotowanego z 5 g nitrozometylomocznika i pozostawiono w temp. pokojowej ok. 20 min. Celem zakończenia reakcji mieszaninę ogrzewano 30 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Eterowy roztwór estru ostudzone i przemyto najpierw 5% Na_2CO_3 (2×20 ml), a następnie wodą (30 ml). Ciecz osuszono bezwodnym MgSO_4 . Pozostałość (3 g) po odpędzeniu eteru (łaźnia wodna) krystalizowano z 96% etanolu (30 ml). Bezbarwne igły o t. t. $56-58^\circ$. Wyd. 1,8 g. Ester łatwo rozpuszcza się w metanolu, etanolu, acetonie, chloroformie i eterze dwuetylowym, trudno w eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (258,33) obliczono: 69,74% C 5,46% H;
otrzymano: 69,50% C 5,27% H.

3. Amid kwasu 3-acenaftylotioglikolowego

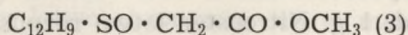


2 g drobno utartego estru metylowego kwasu 3-acenaftylotioglikolowego zawieszono w 80 ml 14% NH_3 i wstrząsano mechanicznie 8 godz. w temp. pokojowej. W miarę postępu reakcji ester powoli przetwarzał się w amid. Drobnokrystaliczny osad amidu na koniec odsączono (1,5 g), przemyto wodą i krystalizowano z 96% etanolu (15 ml). Długie igły o t. t. $160-161^\circ$. Wyd. 1 g. Amid kwasowy rozpuszcza się łatwo w metanolu, etanolu, dioksanie i chloroformie, trudno w eterze, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NOS}$ (243,32) obliczono: 5,75% N;
otrzymano: 5,91% N.

4. Ester metylowy rac. kwasu 3-acenaftylosulfinylooctowego



3 g rac. kwasu 3-acenaftylosulfinylooctowego, przygotowanego metodą poprzednio opisaną [4], zawieszono w 30 ml wody i zobojętniono 5% KOH do $\text{pH} = 8$. Ciecz zadano roztworem 3 g AgNO_3 w 15 ml wody. Wydzie-

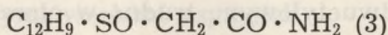
lony osad odsączono i przemyto najpierw 96% etanolem, a następnie eterem. Zawiesinę wysuszonej i drobno utartej soli srebrowej w benzenie (50 ml) zadano 4,5 ml CH_3J i ogrzewano 3 godz. do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Wydzielony osad AgJ odsączono, a prześącz odparowano do sucha pod zmn. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna). Pozostałość krystalizowano z 50% etanolu (40 ml). Lśniące blaszki o t. t. 85—87°. Wyd. 1,5 g. Ester łatwo rozpuszcza się w metanolu, etanolu, acetonie i benzenie, miernie w eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ (274,68) obliczono: 65,71% C, 5,14% H;
otrzymano: 65,65% C, 4,96% H.

5. Amid rac. kwasu

3-acenaftylosulfinylooctowego



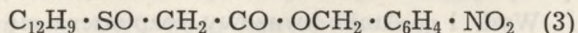
1 g estru metylowego rac. kwasu 3-acenaftylosulfinylooctowego przeobrażono na amid kwasowy jak w p. 3. Surowy produkt przemyto wodą i krystalizowano z 96% etanolu (10 ml). Dobrze wykształcone igły o t. t. 167—168°. Wyd. 0,5 g. Amid łatwo rozpuszcza się w metanolu i etanolu, bardzo trudno w acetonie i benzenie, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$ (259,32) obliczono: 5,40% N;
otrzymano: 5,19% N.

6. Ester p-nitrobenzylowy rac. kwasu

3-acenaftylosulfinylooctowego

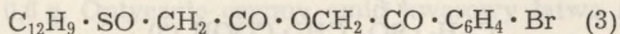


2 g rac. kwasu 3-acenaftylosulfinylooctowego zawieszono w 15 ml wody i zobojętniono na fenolfaleinę (barwa bladuróżowa) 3% NaOH . Do roztworu dodano 2 g bromku p-nitrobenzylowego rozpuszczonego w 40 ml 96% etanolu i ogrzewano 2 godz. do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z roztworu poreakcyjnego pozostawionego w temperaturze pokojowej wydzielił się gęsty olej, który niebawem zakrzepł na masę drobnokrystaliczną. Związek odsączono (2 g), przemyto małą ilością metanolu i krystalizowano z 96% etanolu (85 ml). Grube igły o t. t. 151—153°. Wyd. 1 g. Nitroester łatwo rozpuszcza się w acetonie, chloroformie i benzenie, miernie w etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_5\text{S}$ (395,42) obliczono: 3,55% N;
otrzymano: 3,61% N.

7. Ester p-bromofenacylowy rac. kwasu
3-acenaftylosulfinylooctowego

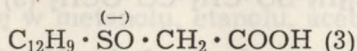


Do roztworu 3-acenaftylosulfinylooctanu potasowego, który przygotowano przez zobojętnienie na fenoltaleinę zawiesiny 2 g kwasu w 15 ml wody 3% KOH, dodano 2 g bromku p-bromofenacylowego rozpuszczonego w 50 ml 96% etanolu i ogrzewano 2 godz. do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z roztworu poreakcyjnego wydzielił się niebawem oleisty ester. Związek po zakrzepnięciu odsączono i przemyto najpierw 96% etanolem, a następnie wodą. Surowy produkt (2 g) krystalizowano z 96% etanolu (85 ml). Igły o t. t. 137—138°. Bromoester miernie rozpuszcza się w metanolu i acetonie, trudno w eterze dwuetylowym.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{BrO}_4\text{S}$ (457,34) obliczono: 57,71% C, 3,75% H;
otrzymano: 57,76% C, 3,76% H.

8. Lewoskrętny kwas
3-acenaftylosulfinylooctowy

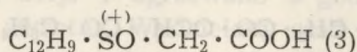


1,8 g drobno utartej soli cynchonidyny (metodę przyrządzenia soli podano poprzednio [4]; t. t. soli 176°, $[\alpha]_D^{20} = -221,00^\circ$) lewoskrętnego kwasu 3-acenaftylosulfinylooctowego zawieszono w 75 ml wody i zadano 10 ml 10% NaOH. Zawiesinę mieszano 30 min. w temp. pokojowej, a następnie ogrzewano 10 min. na łaźni wodnej (temp. łaźni 60°). Wydzieloną wolną zasadę alkaloidową odsączono na zimno. Przesącz celem usunięcia resztek cynchonidyny ekstrahowano chloroformem (3×25 ml). Alkaliczną ciecz po oddestylowaniu pod ciśn. 12 mm Hg (łaźnia wodna) rozpuszczonego w niej chloroformu zakwaszono (kongo) 10% HCl. Niezwłocznie wydzielił się drobnokrystaliczny osad kwasu lewoskrętnego (t. t. 143°, $[\alpha]_D^{20} = -246,70^\circ$). Surowy związek (0,4 g) krystalizowano z 96% etanolu. Dobrze wykształcone blaszki o t. t. 146° i $[\alpha]_D^{20} = -285,00^\circ$ ($c = 0,2$, $d = 2$, $\alpha = -1,14^\circ$) w 96% etanolu. Lewoskrętny kwas 3-acenaftylosulfinylooctowy łatwo rozpuszcza się w metanolu, etanolu, acetonie, dioksanie i chloroformie, bardzo trudno w eterze dwuetylowym.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ (260,30) obliczono: 64,59% C, 4,65% H;
otrzymano: 64,82% C, 4,52% H.

9. Prawoskrętny kwas 3-acenaftylosulfinylooctowy

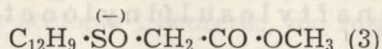


Prawoskrętny kwas 3-acenaftylosulfinylooctowy o t. t. 143° i $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +246,70^\circ$ w 96% etanolu przygotowano metodą poprzednio opisaną [4]. Związek (0,1 g) po krystalizacji z 96% etanolu przedstawiał bezbarwne blaszki (0,06 g) o t. t. 146° i $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +280,00^\circ$ ($c = 0,2$, $d = 2$, $\alpha = +1,12^\circ$) w 96% alkoholu etylowym. Prawoskrętny antypod kwasu 3-acenaftylosulfinylooctowego łatwo rozpuszcza się w metanolu, etanolu i acetonie, miernie w lod. kwasie octowym i eterze.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ (260,30) obliczono: 64,59% C, 4,65% H;
otrzymano: 64,78% C, 4,50% H.

10. Ester metylowy lewoskrętnego kwasu 3-acenaftylosulfinylooctowego

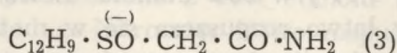


2 g lewoskrętnego kwasu 3-acenaftylosulfinylooctowego (t. t. 146° , $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -285,00^\circ$) przerobiono na ester metylowy jak w p. 2. Surowy produkt (2 g) po krystalizacji z metanolu (25 ml) przedstawiał płytki o t. t. $80-82^\circ$ i $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -325,00^\circ$ ($c = 0,2$, $d = 2$, $\alpha = -1,30^\circ$) w 96% etanolu. Wyd. 1,2 g. Optycznie czynny ester łatwo rozpuszcza się w metanolu, etanolu, acetonie, chloroformie i dioksanie, miernie w eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ (274,33) obliczono: 65,67% C, 5,14% H;
otrzymano: 65,52% C, 5,35% H.

11. Amid lewoskrętnego kwasu 3-acenaftylosulfinylooctowego



1 g sproszkowanego estru metylowego lewoskrętnego kwasu acenaftylosulfinylooctowego (t. t. $80-82^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -325,00^\circ$) zawieszono w 50 ml 14% NH_3 i wstrząsano mechanicznie 16 godz. Odsączony produkt reakcji

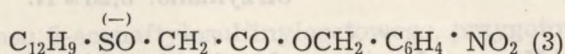
(1 g) przemyto wodą i krystalizowano z 96% etanolu. Grube igły o t. t. 217—218° i $[\alpha]_D^{20} = -317,50^\circ$ ($c = 0,2$, $d = 2$, $\alpha = -1,27^\circ$) w 96% etanolu. Wyd. 0,6 g. Optycznie czynny amid kwasowy łatwo rozpuszcza się w metanolu, etanolu, acetonie, dioksanie i chloroformie, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{13}NO_2S$ (259,32) obliczono: 5,40% N;

otrzymano: 5,52% N.

12. Ester p-nitrobenzylowy lewoskrętnego kwasu 3-acenaftylosulfinylooctowego



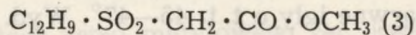
1 g lewoskrętnego kwasu 3-acenaftylosulfinylooctowego (t. t. 146°, $[\alpha]_D^{20} = -285,00^\circ$) przerobiono na ester p-nitrobenzylowy jak w p. 6. Surowy produkt (0,7 g) po krystalizacji z 96% etanolu przedstawiał dobrze wykształcone igły o t. t. 98—99° i $[\alpha]_D^{20} = -195,00^\circ$ ($c = 0,2$, $d = 2$, $\alpha = -0,78^\circ$) w 96% etanolu. Wyd. 0,5 g. Lewoskrętny nitroester miernie rozpuszcza się w metanolu, etanolu, acetonie, dioksanie i chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{21}H_{17}NO_5S$ (395,42) obliczono: 3,55% N;

otrzymano: 3,70% N.

13. Ester metylowy kwasu 3-acenaftylosulfonylooctowego



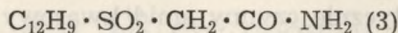
2 g kwasu 3-acenaftylosulfonylooctowego, zsyntezowanego wg metody opisanej poprzednio [4], przerobiono na ester metylowy jak w p. 2. Surowy produkt reakcji (1,8 g), uzyskany po odpędzeniu eteru, krystalizowano z 32% etanolu (30 ml). Dobrze wykształcone igły o t. t. 77°. Wyd. 1 g. Sulfonyloester łatwo rozpuszcza się w metanolu, etanolu, acetonie i chloroformie, miernie w eterze dwuetylowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{15}H_{14}O_4S$ (290,68) obliczono: 62,09% C, 4,79% H;

otrzymano: 62,05% C, 4,65% H.

14. Amid kwasu 3-acenaftylosulfonylooctowego

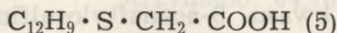


1 g drobno utartego estru metylowego kwasu 3-acenaftylosulfonylooctowego (t. t. 77°) przerobiono na amid kwasowy jak w p. 11. Odsączony produkt reakcji (1 g) przemity wodą i krystalizowano z metanolu (25 ml). Dobrze wykształcone igły o t. t. 198° . Wyd. 0,6 g. Sulfonyloamid miernie rozpuszcza się w metanolu i etanolu, trudno w acetonie i benzenie, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

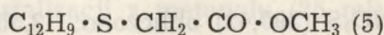
Dla wzoru $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$ (275,32) obliczono: 5,09% N;
otrzymano: 5,28% N.

15. Kwas 5-acenaftylotioglikolowy



Kwas 5-acenaftylotioglikolowy syntezowano metodą Dziewońskiego i współprac. [12]. Z 24 g 5-tioacenaftenu otrzymano 25 g kwasu tioglikolowego, który po krystalizacji z 60% etanolu (300 ml) przedstawiał drobne słupki o t. t. 152° (lit. [12] t. t. $150\text{--}151^\circ$).

16. Ester metylowy kwasu 5-acenaftylotioglikolowego

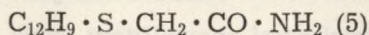


3,5 g kwasu 5-acenaftylotioglikolowego przerobiono na ester metylowy jak w p. 4. Z roztworu poreakcyjnego po odpędzeniu pod ciśn. 12 mm Hg benzenu (łaznia wodna) wydzielił się oleisty ester metylowy (2,5 g). Związek krystalizowano z 96% etanolu (12 ml) odbarwiając roztwór węglem kostnym. Bezbarwne igły o t. t. $45\text{--}47^\circ$. Wyd. 2 g. Ester łatwo rozpuszcza się w metanolu, etanolu, acetonie i chloroformie, trudno w eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (258,33) obliczono: 69,79% C, 5,46% H;
otrzymano: 69,61% C, 5,25% H.

17. Amid kwasu 5-acenaftylotioglikolowego



2 g estru metylowego kwasu 5-acenaftylotioglikolowego (t. t. $45\text{--}47^\circ$) przerobiono na amid kwasowy jak w p. 3. Produkt reakcji odsączono

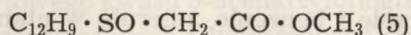
(1,8 g), przemyto dokładnie wodą i krystalizowano z 50% etanolu (45 ml). Bezbarwne igły o t. t. 146—148°. Wyd. 1,2 g. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu, etanolu, acetonie i chloroformie, trudno w eterze dwuetylowym, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{13}NOS$ (243,32) obliczono: 5,75% N;

otrzymano: 6,00% N.

18. Ester metylowy rac. kwasu
5-acenaftylosulfinylooctowego



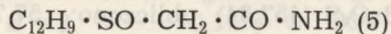
3 g rac. kwasu 5-acenaftylosulfinylooctowego, przygotowanego według metody poprzednio opisanej [4], przerobiono na ester metylowy jak w p. 4. Oleisty produkt reakcji (2,5 g) rozpuszczono w 20 ml 48% etanolu i wygotowano z węglem kostnym. Roztwór pozostawiony w temp. pokojowej wypełniał się bardzo wolno iglastym osadem. Odsączono go po 24 godz. (1 g) i przekrystalizowano z 96% etanolu (9 ml). Drobne igiełki o t. t. 91—93°. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu, etanolu, acetonie i chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{15}H_{14}O_3S$ (274,33) obliczono: 65,67% C, 5,14% H;

otrzymano: 65,49% C, 4,96% H.

19. Amid rac. kwasu
5-acenaftylosulfinylooctowego



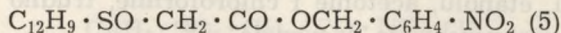
2 g drobno utartego estru metylowego rac. kwasu 5-acenaftylosulfinylooctowego zawieszono w 60 ml 14% NH_3 i wstrząsano mechanicznie 24 godz. Ester bardzo wolno przetwarzał się w amid. Odsączony produkt reakcji (0,8 g) przemyto dokładnie wodą i krystalizowano z 96% etanolu (20 ml). Grube igły o t. t. 218°. Wyd. 0,5 g. Amid rac. kwasu łatwo rozpuszcza się w metanolu i etanolu, trudno w acetonie i benzenie, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{13}NO_2S$ (259,32) obliczono: 5,40% N;

otrzymano: 5,38% N.

20. Ester p-nitrobenzyłowy rac. kwasu
5-acenaftylosulfinylooctowego

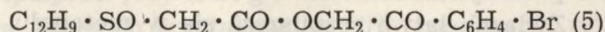


2 g rac. kwasu 5-acenaftylosulfinylooctowego zawieszono w 15 ml wody i zobojętniono na fenoltaleinę 5% KOH. Do roztworu dodano 2,2 g bromku p-nitrobenzyłowego w 50 ml 96% etanolu i ogrzewano do wrzenia 2,5 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z oziębionego roztworu wydzielił się żółty, drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (2 g), przemyto metanolem i krystalizowano z 96% etanolu (60 ml). Żółte igiełki o t. t. 125—126°. Wyd. 1,2 g. Nitroester łatwo rozpuszcza się w acetonie, chloroformie i benzenie, miernie w etanolu i metanolu.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_5\text{S}$ (395,42) obliczono: 3,55% N;
otrzymano: 3,79% N.

21. Ester p-bromofenacyłowy rac. kwasu
5-acenaftylosulfinylooctowego

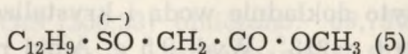


2 g rac. kwasu acenaftylosulfinylooctowego przerobiono na ester p-bromofenacyłowy jak w p. 7. Surowy ester (2,5 g) po przemyciu etanolem (10 ml) i wodą (20 ml) krystalizowano z 96% etanolu (35 ml). Drobne igiełki o t. t. 171—172°. Wyd. 1,2 g. Bromoester miernie rozpuszcza się w metanolu, etanolu i acetonie, trudno w eterze dwuetylowym.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{BrO}_4\text{S}$ (457,34) obliczono: 57,77% C, 3,75% H;
otrzymano: 57,52% C, 3,91% H.

22. Ester metylowy lewoskrętnego kwasu
5-acenaftylosulfinylooctowego



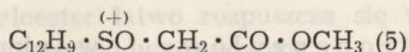
3 g lewoskrętnego kwasu 5-acenaftylosulfinylooctowego (t. t. 154—156°, $[\alpha]_D^{20} = -389,50^\circ$), który przygotowano wg metody poprzednio opisaną [4] przerobiono na ester metylowy jak w p. 4. Surowy związek (3 g) krystalizowano z metanolu (10 ml). Dość dobrze wykształcone igły o t. t. 96—98° i $[\alpha]_D^{20} = -522,50^\circ$ ($c = 0,2$, $d = 2,2$, $\alpha = -2,09^\circ$) w 96% etanolu.

Wyd. 1,5 g. Lewoskrętny ester łatwo rozpuszcza się w metanolu, etanolu, acetonie i dioksanie, miernie w eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{15}H_{14}O_3S$ (274,33) obliczono: 65,67% C, 5,14% H;
otrzymano: 65,63% C, 5,07% H.

23. Synteza asymetryczna estru metylowego kwasu 5-acenaftylosulfinylooctowego

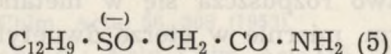


4,5 g estru metylowego kwasu 5-acenaftyliotiglikolowego rozpuszczono w 45 ml starannie oczyszczonego i wysuszonego chloroformu. Ciecz ostudzono do temp. -15° i wkroplono, mieszając, oziębiony do tej samej temperatury chloroformowy roztwór (90 ml) kwasu d-nadkamforowego sporządzonego wg Milasa i Alevy [13] z 12 g bezwodnika kwasu d-kamforowego. Po wprowadzeniu całej ilości czynnika utleniającego reagującą ciecz pozostawiono najpierw (15 godz.) w temp. -20° , a następnie (12 godz.) w temp. pokojowej. Mieszaninę poreakcyjną celem usunięcia z niej nie zużytego kwasu d-nadkamforowego oraz kwasu d-kamforowego przemyto starannie najpierw 5% Na_2CO_3 (10×50 ml), a następnie wodą (3×15 ml). Po wysuszeniu $MgSO_4$ oddestylowano chloroform pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łaźnia wodna). Oleista pozostałość niebawem zakrzepła na masę drobnokrystaliczną. Optycznie czynny ester (4,2 g) rozpuszczono w 15 ml wrzącego 96% etanolu. Po kilku godz. odsączono pierwszą frakcję kryształów. Igły (0,9 g) o t. t. $88-90^\circ$ i $[\alpha]_D^{20} = +2,50^\circ$ ($c = 2$, $d = 2$, $\alpha = +0,10^\circ$) w 96% etanolu. Z rozcieńczonego ciepłą wodą (10 ml) przesączu wydzielila się druga frakcja estru. Drobnie igielki (2,8 g) o t. t. $75-80^\circ$ i $[\alpha]_D^{20} = +7,50^\circ$ ($c = 1$, $d = 2$, $\alpha = +0,15^\circ$) w 96% etanolu. Analizowano frakcję drugą.

Analiza:

Dla wzoru $C_{15}H_{14}O_3S$ (274,33) obliczono: 65,67% C, 5,14% H;
otrzymano: 65,67% C, 5,13% H.

24. Amid lewoskrętnego kwasu 5-acenaftylosulfinylooctowego



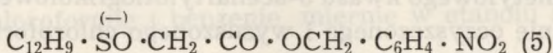
1 g drobno utartego estru metylowego lewoskrętnego kwasu 5-acenaftylosulfinylooctowego (t. t. $96-98^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -522,50^\circ$) przerobiono

na amid kwasowy jak w p. 11. Odsączony i przemyty wodą produkt reakcji (1 g) krystalizowano z 96% etanolu (16 ml). Dobrze wykształcone igły o t. t. $237\text{--}238^\circ$ $[\alpha]_D^{20} = -410,00^\circ$ ($c = 0,2$, $d = 2$, $\alpha = -1,64^\circ$) w 96% etanolu. Wyd. 0,5 g. Optycznie czynny amid łatwo rozpuszcza się w metanolu, etanolu, acetonie i dioksanie, miernie w eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{13}NO_2S$ (259,32) obliczono: 5,40% N;
otrzymano: 5,60% N.

25. Ester p-nitrobenzylowy lewoskrętnego kwasu 5-acenaftylosulfinylooctowego

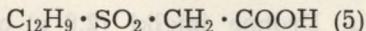


1 g lewoskrętnego kwasu 5-acenaftylosulfinylooctowego (t. t. $154\text{--}156^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -389,50^\circ$) przerobiono na ester p-nitrobenzylowy jak w p. 6. Z roztworu poreakcyjnego produkt syntezy wydzielił się w postaci drobnokrystalicznej masy. Ester odsączono (1 g) i krystalizowano z 96% etanolu (70 ml). Dobrze wykształcone igły o t. t. $144\text{--}146^\circ$ i $[\alpha]_D^{20} = -275,00^\circ$ ($c = 0,2$, $d = 2$, $\alpha = -1,10^\circ$) w 96% etanolu. Wyd. 0,6 g. Optycznie czynny nitroester miernie rozpuszcza się w metanolu, etanolu dioksanie, acetonie i chloroformie, trudno w eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{21}H_{17}NO_5S$ (395,42) obliczono: 3,55% N;
otrzymano: 3,72% N.

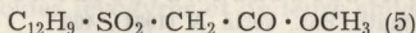
26. Kwas acenaftylosulfonylooctowy



Do roztworu 4 g kwasu 5-acenaftyliotioglikolowego w 40 ml lod. kwasu octowego dodano 3,2 ml 30% H_2O_2 i ogrzewano 20 min. na wrzącej łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Następnie wprowadzono ponownie tę samą ilość czynnika utleniającego i kontynuowano ogrzewanie jeszcze przez 20 min. Pozostałość po odpędzeniu rozpuszczalnika w eksykatorze próżniowym, wypełnionym stałym KOH, krystalizowano z 50% kwasu octowego (1 g subst. z 10 ml rozpl.). Lśniące blaszki o t. t. 151° . Wyd. 2,5 g. Sulfonylozwiązek łatwo rozpuszcza się w metanolu, etanolu, acetonie i lod. kwasie octowym, miernie w eterze dwuetylowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{12}O_4S$ (276,30) obliczono: 60,85% C, 4,38% H;
otrzymano: 60,99% C, 4,14% H.

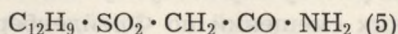
27. Ester metylowy kwasu
5-acenaftylosulfonylooctowego

2 g kwasu 5-acenaftylosulfonylooctowego zestryfikowano eterowym roztworem dwuazometanu przygotowanego z 5 g nitrozometylomocznika w warunkach podanych w p. 2. Pozostałość po odpędzeniu pod zmn. ciśn. eteru (2 g) krystalizowano z metanolu (15 ml). Dobrze wykształcone igły o t. t. 122°. Sulfonyloester łatwo rozpuszcza się w metanolu, etanolu i acetonie, miernie w eterze dwuetylowym.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ (290,33) obliczono: 62,05% C, 4,86% H;
otrzymano: 61,91% C, 4,71% H.

28. Amid kwasu 5-acenaftylosulfonylooctowego



1 g drobno utartego estru metylowego kwasu 5-acenaftylosulfonylooctowego zawieszono w 70 ml 14% NH_3 i wstrząsano mechanicznie 20 godz. Produkt reakcji odsączono (0,8 g), przemyto starannie wodą i krystalizowano z metanolu (80 ml). Dobrze wykształcone płytki o t. t. 199°. Wyd. 0,5 g. Amid sulfonylokwasu miernie rozpuszcza się w metanolu i etanolu, trudno w benzenie, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS}$ (275,32) obliczono: 5,09% N;
otrzymano: 5,01% N.

PIŚMIENNICTWO

1. Janczewski M., Podkościelny W.: Bull. Acad. Polon. Sci., cl. III, 12, 361 (1964).
2. Fredga A.: Arkiv for Kemi, (folge 8), 48, 463 (1955).
3. Cahn R. S., Ingold C. K., Prelog V.: Experientia, 12, 81 (1956).
4. Janczewski M., Podkościelny W.: Roczniki Chem., 33, 605 (1959).
5. Janczewski M.: Roczniki Chem., 35, 585 (1961); 35, 601 (1961).
6. Janczewski M., Bartnik T.: Bull. Acad. Polon., Sci., cl. III, 10, 271 (1962).
7. Prelog V.: Helv. Chim. Acta, 56, 308 (1953).
8. Prelog V., Tsatsas G.: Helv. Chim. Acta, 56, 1178 (1953).
9. Prelog V.: Bull. Chim. France, 987 (1956).
10. Macierewicz Z.: Reakcje chemiczne związków organicznych w świetle elektronowej teorii wiązań, PWT, Warszawa 1951, s. 26.

11. Dzięwoński K., Grünberg B., Schoen J.: Bull. intern. Acad. Polon. Sci., cl. sci. math. nat., seria A (1930), 518.
12. Dzięwoński K., Krasowska J., Schoenówna J.: Bull. intern. Acad. Polon. Sci., cl. sci. math. nat., seria A (1931), 400.
13. Milas N., Mc Alevy: J. Am. Chem. Soc., 55, 349 (1935).

РЕЗЮМЕ

В работе изложены результаты исследований по влиянию изомерии положения на оптические свойства производных ароматических углеводородов с несимметрическим строением.

Авторами получены оптически активные 3- и 5-аценафтилсульфинилуксусные кислоты, а также их амиды и сложные эфиры. Пространственная конфигурация отдельных антиподов определялась на основании проведения парциального асимметрического синтеза метилового эфира 5-аценафтилсульфинилуксусной кислоты и данных исследований оптических смещений по Фрейденбергу. Были также использованы результаты наблюдений по влиянию ряда соответственно подобранных растворителей на оптическое вращение некоторых соединений. Результаты измерений молекулярного вращения левовращающихся сульфоксикислот, их амидов и сложных эфиров, проведенных в видимой области спектра, позволяют сделать заключение, что вращательная дисперсия сульфенилосоединений имеет характер нормальной дисперсии.

Подчеркивается, что установленный авторами оптический порядок в группе 3- и 5-аценафтилсульфинилуксусных кислот принципиально отличен от ранее изученных оптических закономерностей производных аценафтена с асимметрическими атомами углерода.

Делается попытка объяснения наблюдаемых различий.

RÉSUMÉ

En continuant les recherches concernant l'influence de l'isométrie de position sur les propriétés optiques des hydrocarbures construits asymétriquement, on a synthétisé et défini les propriétés physiques fondamentales des acides 3- et 5-acénaphtylsulfinylacétiques optiquement actifs, ainsi que de leurs amides et éthers. À base d'une synthèse asymétrique partielle de l'éther méthylique de l'acide 5-acénaphtylsulfinylacétique et des examens des déplacements optiques de Freudenberg, de même que selon les observations de l'influence d'une série de solvants sur la rotation moléculaire de quelques composés, on a défini les con-

figurations spatiales des antipodes particuliers des acides en question. On a déterminé, dans la partie visible du spectre, les rotations moléculaires des sulfoxyacides lévogyres et de leurs amides et éthers, en constatant que la dispersion rotatoire de tous les sulfoxycomposés avait le caractère d'une dispersion normale. On a souligné que l'ordre optique observé en groupe d'acides 3- et 5-acénaphthylsulfinylacétiques optiquement actifs différait principalement des régularités précédemment observées par nous en groupe de dérivés d'acénaphène avec les centres d'asymétrie carboniques et on a essayé d'expliquer les différences mises en question.

Ż badań nad syntezą i własnościami chemicznymi kwasów
arylosulfonowych. VII. Kwas 5-acenaftenosulfonowy i niektóre
jego pochodne

Исследования синтеза и химических свойств арилосульфоновых
кислот. VII. 5-аценафтеносульфоновая кислота и некоторые ее
производные

Recherches sur la synthèse et les propriétés chimiques des acides
arylsulfoniques. VII. Acide 5-acénaphthènesulfonique et quelques-uns
de ses dérivés

Wzmocniona reaktywność chemiczna kwasów sulfonowych, umożliwia-
jąca poddawanie ich różnego rodzaju przemianom, prowadzącą do inte-
resujących, tak pod względem praktycznym, jak i teoretycznym, połączeń,
zwróciła już dość dawno uwagę wielu chemików na tę klasę związków.
W toku badań prostych pochodnych markowych niektórych węglowodo-
rów aromatycznych opracowane została kilka lat temu przez jednego
z nas ogólna metoda syntezy kwasów naftalenodwusulfonowych oraz
określone podstawowe własności chemiczne i fizyczne szeregu ich przed-
stawicieli, a mianowicie izomerów: meta, para, epi, kata, amfi i prosi [1--8].
Obecnie prowadzone w naszej pracowni studia nad prawidłowościami
optycznymi w układzie acenaftenowym [9--12] musiały nas do ponownego
zainteresowania się chemią kwasów ariolosulfonowych. Badane zagadnienia
wymagały mianowicie przepracowania metod syntezy niektórych kwasów
acenaftenosulfonowych oraz przesłania ich redukcji do merkaptogłowo-
wodorów. Ponieważ w niektórych przypadkach głównymi produktami
pośrednimi w procesach redukcyjnych z reguły mogły być kwasy ace-

