

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN—POLONIA

VOL. XXIII, 26

SECTIO AA

1968

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

Marian JANCZEWSKI,
Wawrzyniec PODKOŚCIELNY

Z badań nad syntezą i własnościami kwasów arylosulfinowych.

IX. Kwas 3-acenaftenosulfinowy i niektóre jego pochodne

Из исследований синтеза и свойств арилсульфиновых кислот.

IX. 3-Аценафтенсульфиновая кислота и некоторые её производные

Recherches sur la synthèse et les propriétés chimiques des acides arylsulfiniques.

IX. Acide 3-acénaphthènesulfinique et quelques-uns de ses dérivés

Obszerne studia, prowadzone w naszej pracowni w latach 1958—1965, nad wpływem izomerii położenia na własności optyczne układów z węglowymi i sulfinyłowymi centrami asymetrii w grupie acenaftenu skłoniły nas do bliższego zainteresowania się chemią kwasów acenaftenosulfinowych [1—7]. Badane zagadnienia wymagały przepracowania metod syntezy kwasów acenaftenosulfonowych oraz systematycznego prześledzenia ich redukcji do połączeń o charakterze siarczków i merkaptanów. W niektórych przypadkach głównymi produktami pośrednimi w procesach redukcyjnych mogły być kwasy acenaftenosulfinowe. Z uwagi na tę okoliczność należało opracować w pierwszym rzędzie metody syntezy sufinokwasów oraz przebadać ich podstawowe własności chemiczne i fizyczne. Wyniki naszych doświadczeń, związanych z kwasem 5-acenaftenosulfinowym, zostały już opublikowane [8]. Przedmiotem niniejszego doniesienia są rezultaty badań w zakresie preparatyki oraz określenia podstawowych własności chemicznych i fizycznych drugiego układu izomerycznego, tj. 3-acenaftenosulfinokwasu. Należy podkreślić, że izomer ten otrzymany został po raz pierwszy w r. 1930 przez *Dziwońskiego* i współprac. [9] na drodze redukcji 3-acenaftenosulfochlorku pyłem cynkowym w wilgotnym eterze. O ile nam wiadomo, w literaturze naukowej nie zarejestrowano jednak żadnych dalszych informacji, dotyczących późniejszych studiów nad tym układem.

Naszym produktem wyjściowym do syntezy kwasu 3-acenaftenosulfonowego był również chlorek kwasu sulfonowego, który przygotowaliśmy chlorując w zwykły sposób acenaftenosulfonian sodowy [2]. Najlepsze wyniki, jeśli chodzi o syntezę 3-sulfonokwasu uzyskaliśmy redukując sulfochlorek siarczynem sodu w warunkach stosowanych poprzednio przez jednego z nas podczas redukcji chlorków kwasów naftaleno-dwusulfonowych [10]. Sposób przyrządzania 3-sulfonokwasu podany przez Dziewońskiego i współprac. [9] okazał się znacznie mniej przydatny i nie zapewniał dostatecznie dobrych wydajności. Otrzymany 3-sulfonokwas, podobnie jak jego krewniaki w szeregu naftalenowym [10] oraz izomeryczny z nim kwas 5-acenaftenosulfonowy [8], okazał się układem wybitnie nietrwałym i ulegającym szybkim zmianom pod działaniem atmosferyliów. Stosunkowo odporniejsza na procesy oksydacyjne wydawała się jego sól sodowa lub ester metylowy, których przygotowanie nie sprawiało szczególnych trudności. Na podkreślenie zasługuje łatwość wchodzenia w reakcję 3-acenaftenosulfonianu sodowego z halogenkami alkilowymi, aryloalkilowymi oraz chloropochodnymi benzenu, w których halogen mobilizowany jest obecnością w położeniach orto i para grup nitrowych. W tego typu przemianach powstają zwykle połączenia o charakterze sulfonylozwiązków. Uzyskane na tej drodze w naszych doświadczeniach sulfony-metylowy, benzylowy, p-nitrobenzylowy, p-bromofenacylowy oraz 2,4-dwunitrofenylowy przedstawiały dobrze krystalizujące i trwałe układy, które mogłyby służyć do bliższego charakteryzowania 3-sulfonokwasu. Jeśli chodzi o zdolność reagowania kwasu 3-acenaftenosulfonowego z halogenopojączeniami organicznymi to należałoby jeszcze podkreślić, że poddaje się on dość łatwo przemianie Gabriela [11], w toku której z zadowalającą wydajnością tworzył się dość dobrze krystalizujący 3-acenaftylokarboksymetylosulfon. Jego budowa wewnątrzdrobinowa nie powinna budzić zastrzeżeń, ponieważ okazał się on połączeniem najzupełniej identycznym z kwasem 3-acenaftylosulfonylooctowym, przygotowanym przez nas uprzednio na drodze jednoznacznie przebiegającej syntezy, tj. na drodze utleniania w warunkach drastycznych kwasu 3-acenaftyliotoglikolowego [2]. Nie jest wykluczone, że niektóre połączenia z szeregu 3-sulfonylowych pochodnych będą wykazywały interesujące własności farmakologiczne.

W następnym etapie przeprowadzonych przez nas badań zainteresowaliśmy się reakcjami kwasu 3-acenaftenosulfonowego z układami nienasyconymi. Już w toku wykonywania prób wstępnych nietrudno było się przekonać, że 3-sulfinylokwasy, podobnie jak pokrewne mu układy w szeregu naftalenowym [12] i acenaftenowym [8], wiąże się niezmiernie łatwo z p-benzochinonem, tworząc z dość dobrą wydajnością 3-(2',5'-dihydroksyfenylosulfonylo)-acenaften, krystalizujący po starannym oczysz-

czeniu z metanolu w grubych igłach o t.t. 212—214°. Należy dodać, że stosunkowo najlepsze wydajności oraz najczystszy produkt przyłączenia otrzymaliśmy prowadząc reakcję w roztworze etanowym. Jest znamienne, że hydrochinonosulfonylozwiązek rozpuszcza się łatwo w wodnych alkaliach, przybierając zabarwienie intensywnie żółte, przy czym po zakwaszeniu alkalicznej cieczy mocnym kwasem mineralnym barwa niezwłocznie znika i wydziela się nie zmieniony dwuhydroksyzwiązek. Działając w środowisku alkalicznym siarczanem dwumetylu, jako czynnikiem alkilującym, na dwuhydroksyfenylosulfonyłowęgłowodór uzyskaliśmy bez trudności dwumetoksypochodną, która okazała się połączeniem bardzo trwałym, dość dobrze krystalizującym oraz wykazującym wysoką temp. topn. (192—194°). Również reakcja benzoilowania, w czasie której tworzył się dwubenzoksyfenylosulfonyloacenaften przebiegała w środowisku alkalicznym najzupełniej zadowalająco. Próba utlenienia hydrochinonu do chinonosulfonyłowęgłowodoru przyniosła także pozytywne rezultaty. Jako czynnik utleniający zastosowaliśmy świeżo strącony tlenek srebra w starannie osuszonym eterze. Chinonosulfon okazał się połączeniem nietrwałym, zabarwionym na kolor brunatny i dość wysoko topiącym się (178—180°). Intermolekularnego chinhydronu, pomimo przeprowadzenia licznych doświadczeń, nie udało nam się uzyskać.

W toku dalszych badań nad reakcjami kwasu 3-acenaftenosulfonowego z układami α , β -nienasyconymi mogliśmy stwierdzić, że wiąże się on bez trudności w rozcieńczonym metanolu z cyjankiem winylu, tworząc z dość dobrą wydajnością β -cyjanoetylosulfonyloacenaften. Produkt syntezy przetwarzał się podczas ogrzewania w mieszaninie kwasów octowego i rozc. siarkowego w kwas β -(3-acenaftylosulfonylo)-propionowy. Ten ostatni przyrządziliśmy również na drodze sprzęgania w środowisku alkalicznym 3-merkaptacenaftenu z solą sodową kwasu β -chloropropionowego i utlenienia 30% perhydrolem powstającego karboksysiarczku do pochodnej sulfonylowej. Mieszanina obydwu otrzymywanych na dwu różnych drogach karboksyetylosulfonyloacenaftenów nie wykazywała podczas ogrzewania depresji temp. topn., co wskazywałoby niezbicie, że reszta kwasu 3-acenaftenosulfonowego przyłącza się w położeniu β do cząsteczki cyjanku winylu. Jest to równoznaczne ze stwierdzeniem, że proces addycji przebiega zgodnie z mechanizmem reakcji przyłączania 1—4.

W innej serii doświadczeń przekonaaliśmy się, że kwas 3-acenaftenosulfonowy przyłącza się również bez trudności do ω -nitrostyrenu, benzylidenoacetonu oraz fenyłowinylosulfonu. Otrzymane na tej drodze sulfonylozwiązki, tj. 3-(1'-fenylo-2"-nitro-etylosulfonylo)-acenaften, 3-(1'-fenylo-1'-acetonylo-metylosulfonylo)-acenaften oraz 3-(2'-fenylosulfonylo-etylosulfonylo)-acenaften przedstawiają na ogół dobrze krystalizujące

Tab. 1. Charakterystyczne pasma absorpcji w podzerwieni (650—1700 cm⁻¹)
niektórych siarkowych pochodnych acenaftenu

Ar·H	Ar·SCH ₃	Ar·SO·OH	Ar·SO·OCH ₃	Ar·SO ₂ CH ₃	Ar·SO ₂ · ·CH ₂ ·C ₆ H ₅	Rodzaj pasma
		680	680	680	680	drgania rozciągające v C-S
750	758	770		760	695 725 750	drgania deformacyjne δ CH w układzie aro- matycznym poza płaszczyzną rdzenia
800	805		778	775	790	
850	838	845	830	845	815 822	
	885	890	890		907	
980	960		965	960	950	drgania deformacyjne δ CH w układzie aro- matycznym w płaszczyźnie rdzenia
1020	970 1010	1020		1040		

1090	1098	1125 1178	1155	1090 1115	1045 1075 1090 1110	drgania deformacyjne δ CH w układzie aromatycznym w płaszczyźnie rdzenia
1179	1122 1180				1195	
		1070	1115	1115 1140 1302	1145 1155 1310	drgania rozciągające ν S=O
1435	1430	1425	1425	1417	1420	drgania deformacyjne δ CH w mostku etylenowym
1595 1610	1498 1580	1590 1618	1585 1615	1582 1615	1503 1585 1618	szkieletowe drgania rozciągające ν C = C w rdzeniu aromatycznym

Ar = 3-acenaftyl

układy o ostrych temp. topn., które mogą być przydatne do bliższego charakteryzowania 3-acenaftenosulfinokwasu.

W końcowym stadium naszych doświadczeń z kwasem 3-acenaftenosulfinowym zainteresowaliśmy się możliwością jego przeróbki na 3-chlorortęcioacenaften oraz 3-jodowęglowodór. Zgodnie z przewidywaniami sól sodowa kwasu 3- poddana w środowisku wodnym działaniu chlorku rtęciowego przetwarzała się bez trudności z wydzieleniem dwutlenku siarki w chlorortęciozwiązek. Wyodrębnienie halogenortęciowęglowodoru w stanie analitycznie czystym nie powiodło się jednak, prawdopodobnie na skutek ograniczonej rozpuszczalności preparatu w cieczach organicznych oraz trudności związanych z jego krystalizacją. Próby przeprowadzenia symetryzacji halogenortęciowęglowodoru nie przyniosły pozytywnych wyników. Przeróbka natomiast surowego produktu przemiany Petersa na jodowęglowodór wypadła pomyślnie. Reakcję przeprowadziliśmy w środowisku etanolowym, stosując jako czynnik jodujący roztwór Lugola. Wydajność 3-jodoacenaftenu (50%) wydaje się najzupełniej zadowalająca. Należy nadmienić, że dotychczas stosowana metoda syntezy 3-jodoacenaftenu polegała na przeróbce metodą Sandmeyera jeszcze stale dość trudno dostępnej 3-acenaftyloaminy i nie zapewniała w zasadzie dość dobrych wydajności [13, 14].

Jako uzupełnienie przeprowadzonych badań syntetycznych, określiliśmy absorpcję w zakresie $650\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ następujących połączeń: acenaftenu, 3-metylmerkapto-, 3-metylosulfonylo- i 3-benzylosulfonyloacenaftenów oraz kwasu 3-acenaftenosulfinowego łącznie z jego estrem metylowym. Badania widm podczerwonych wykonane zostały przy użyciu automatycznie rejestrującego spektrofotometru Unicam SP-200 (optyka NaCl) w zawiesinie w oleju parafinowym. Uzyskane spektrogramy przedstawiono na ryc. 1—6, a charakterystyczne pasma podano w tab. 1.

W obszarze widmowym drgań deformacyjnych δ CH w układach aromatycznych, zachodzących poza płaszczyznę rdzeni arenowych ($675\text{--}900\text{ cm}^{-1}$) [15], wyróżnić można byłoby trzy podstawowe grupy pasm. Do pierwszej przynależą trzy pasma, pojawiające się w układzie 3-benzylosulfonyloacenaftenu przy 695 cm^{-1} (m), 725 cm^{-1} (sł.) i 750 cm^{-1} (b. sł.). Pasma te prawdopodobnie sygnalizują obecność w cząsteczce sulfonu rdzenia fenyłowego (grupa benzyłowa) [15] z obecnymi w nim pięcioma atomami wodoru. Druga grupa, względnie mocnych pasm absorpcyjnych, pojawia się w zakresie $750\text{--}790\text{ cm}^{-1}$. Występują one we wszystkich badanych przez nas połączeniach [acenaften — 750 cm^{-1} (m) i 800 cm^{-1} (b.m.), metylmerkaptoacenaften — 758 cm^{-1} (m) i 805 cm^{-1} (m), kwas acenaftenosulfinowy — 770 cm^{-1} (m), ester metylowy kwasu 3-acenaftenosulfinowego — 778 cm^{-1} (m), metylosulfon — 760 cm^{-1} (m)

i 775 cm^{-1} (b. sł.), benzylosulfon — 790 cm^{-1} (m)]. Można przypuszczać, że pasma te pochodzą od drgań deformacyjnych trzech sąsiadujących ze sobą jąder wodorowych, związanych z rdzeniem acenaftenowym w położeniach 6, 7 i 8. Trzecia wreszcie grupa pasm absorpcyjnych występuje w rejonie $815\text{—}845\text{ cm}^{-1}$. Pasma tej grupy nie pojawiają się w układzie niepodstawionym. Można byłoby zatem przypuszczać, że pochodzą one od drgań dwu sąsiadujących ze sobą jąder wodorowych, zlokalizowanych w położeniach 4 i 5 pierścienia acenaftenowego [16].

Wszystkie obecnie badane spektrofotometrycznie połączenia siarkotlenowe acenaftenu z podstawnikami w położeniu 3 wykazują po jednym paśmie o zmiennej intensywności przy 680 cm^{-1} . W przypadku 3-metylosiarczku jest ono prawdopodobnie przesunięte w kierunku wyższych częstotliwości (725 cm^{-1}). W cząsteczce niepodstawionego węglowodoru nie pojawia się natomiast pasmo to wcale. Z uwagi na tę okoliczność można byłoby przypuszczać, że absorpcja w tym zakresie wywoływana jest drganiami rozciągającymi $\nu\text{ C-S}$ [17]. Nie są wykluczone jednak również inne interpretacje.

W rozpatrywanym rejonie ($675\text{—}900\text{ cm}^{-1}$) wszystkie połączenia, z wyjątkiem 3-metylosulfonyloacenaftenu, wykazują ponadto po jednym dość mocnym paśmie w zakresie $850\text{—}907\text{ cm}^{-1}$. Nie budzące zastrzeżeń i jednoznaczne uzasadnienie tych absorpcji jest jednak jeszcze z uwagi na szczupły materiał doświadczalny dość trudne.

W rejonie drgań deformacyjnych $\delta\text{ CH}$ w układach aromatycznych, zachodzących w płaszczyźnie rdzeni arenowych ($960\text{—}1225\text{ cm}^{-1}$) [18], wszystkie badane przez nas obecnie połączenia wykazują po kilka pasm o zmiennej intensywności, które należy przypisać układom jedno- i trójpodstawionym w pozycjach 1, 2 i 3. Pasma te rozciągają się od 950 do 1195 cm^{-1} . Również w sektorze szkieletowych drgań rozciągających $\nu\text{ C}=\text{C}$ w rdzeniach aromatycznych ($1440\text{—}1625\text{ cm}^{-1}$) [18] można zaobserwować dla każdego indywiduum po dwa niekiedy dość intensywne maksima. Pasma te podane zostały dla wszystkich badanych połączeń w tab. 1.

Na szczególne podkreślenie zasługują absorpcje wywoływane oscylacjami jąder atomowych siarki i tlenu. Cząsteczka kwasu sulfonowego daje bardzo mocne pasmo przy 1070 cm^{-1} , które na podstawie danych z piśmiennictwa [17] niewątpliwie należałoby przypisać drganiom rozciągającym grupy $\nu\text{ S}=\text{O}$. Podczas przejścia od wolnego kwasu do estru metylowego obserwuje się zgodnie z przewidywaniami dość znaczne przesunięcie (1115 cm^{-1}) hipsochromowe tego pasma. W widmach sulfonów metylowego oraz benzyłowego pojawiają się w rejonie $1115\text{—}1155\text{ cm}^{-1}$ po dwa dość intensywne maksima dla każdego układu, a w obszarze $1302\text{—}1310\text{ cm}^{-1}$ po jednym. Według danych zaczerpnię-

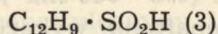
tych z piśmiennictwa [17] pasma o niższych częstotliwościach pochodziłyby od symetrycznych drgań rozciągających ν_s SO₂, a maksima charakteryzujące się wyższymi liczbami falowymi związane byłyby z asymetrycznymi drganiami rozciągającymi ν_{as} SO₂.

Występujące we wszystkich badanych przez nas obecnie połączeniach w obszarze 1417—1435 cm⁻¹ pasmo o zmiennej intensywności można byłoby z dużym prawdopodobieństwem przypisać drganiom deformacyjnym atomów węgla i wodoru mostka etylenowego.

Ogólnie należałoby stwierdzić, że przedstawione powyżej (w wąskim zarysie) podczerwone widma absorpcyjne acenaftenu oraz jego siarkowych pochodnych dość dobrze uzasadniają struktury cząsteczkowe poszczególnych układów przypisywane im na zasadzie podstawowych przemian chemicznych.

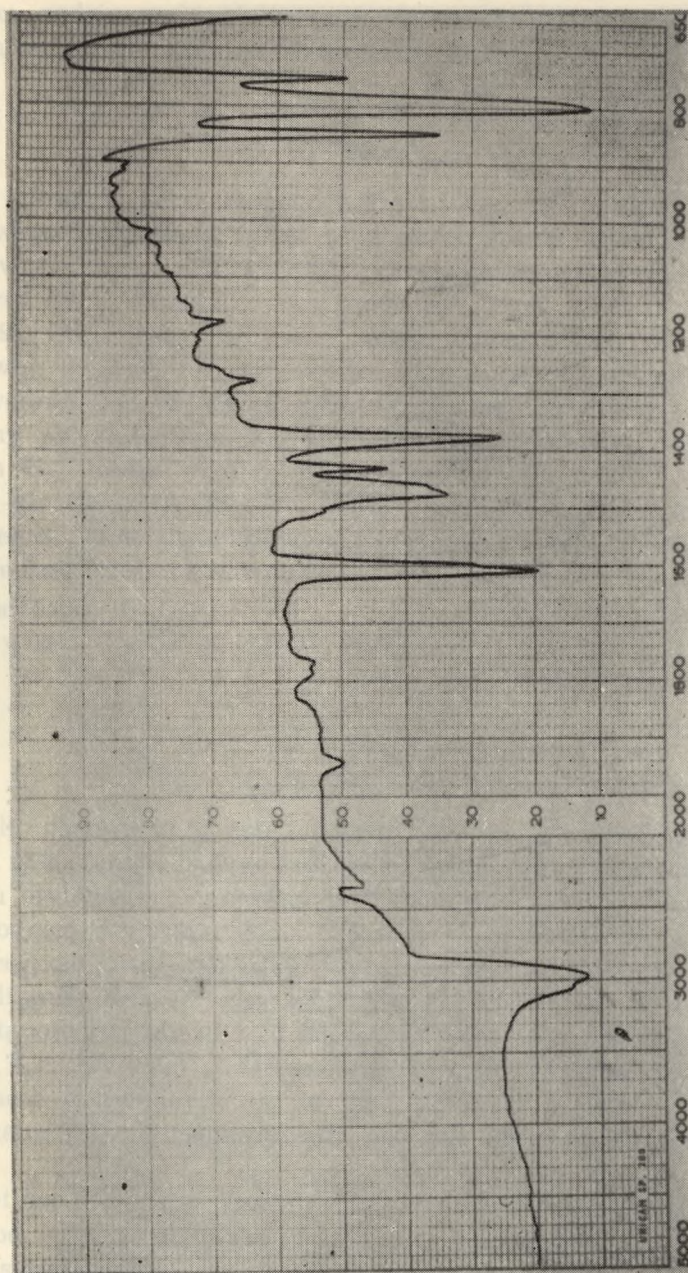
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Kwas 3-acenaftenosulfinowy



Do ogrzanego do temp. 80° roztworu 67,5 g siedmiowodnego siarczynu sodowego w 250 ml wody zalkalizowanej 30 ml 5% wodorotlenku sodu wrzucono małymi porcjami 30 g drobno utartego 3-acenaftenosulfochloru (t.t. sulfochloru 113°; lit. [9, 2], t.t. 113—114°, 113°). Zawiesinę ogrzewano do wrzenia, energicznie mieszając aż do zupełnego rozpuszczenia się związku. Roztwór rozcieńczono 25 ml gorącej wody destylowanej i utrzymano jeszcze w stanie łagodnego wrzenia przez 6—10 min. Ciecz poreakcyjną zadano 50 ml wody destylowanej, odbarwiono na gorąco węglem drzewnym i po ostudzeniu zakwaszono 90 ml rozc. (9 cz. obj. H₂SO₄ : 2 cz. obj. H₂O) kwasu siarkowego. Niezwłocznie wydzielił się wolny kwas sulfinowy. Związek odsączono (18 g), zawieszono w 150 ml wody dest. i zobojętniono stężonym NaOH. Roztwór odbarwiono węglem kostnym i zakwaszono stęż. HCl (70 ml). Wypadł drobnokrystaliczny osad, który odsączono (12 g) i krystalizowano z rozc. kwasu octowego (300 ml lod. kwasu octowego i 100 ml H₂O). Lśniące, drobne igiełki o t.t. 148—149° (lit. [9], t.t. 148—149°). Wyd. 9 g. Związek miernie rozpuszcza się w metanolu, etanolu i lod. kwasie octowym, bardzo trudno w wodzie.

Sól sodowa kwasu 3-acenaftenosulfinowego: 35 g kwasu 3-acenaftenosulfinowego zawieszono w 100 ml wody dest. i zobojętniono na lakmus stałym wodorowęglanem sodowym. Ogrzaną ciecz zadano 10 g drobno utartej soli kuchennej i mieszano do chwili jej

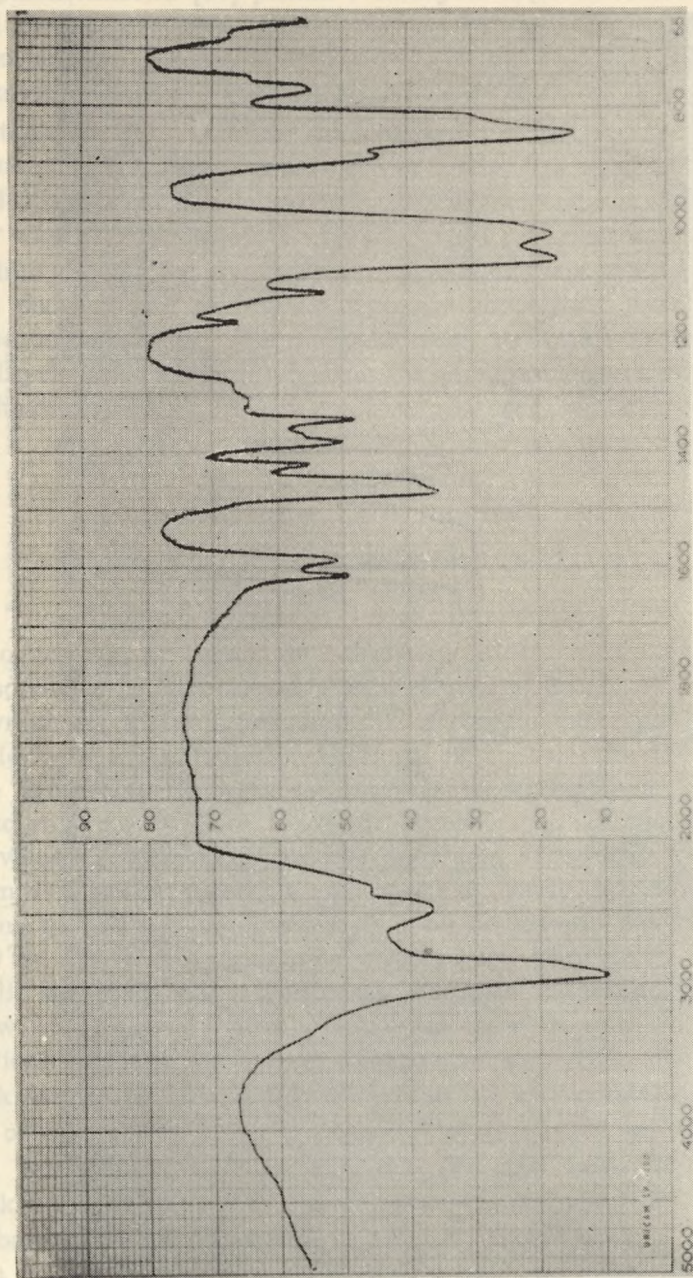


Ryc. 1. Widmo absorpcyjne w podczerwieni acenafenu

Analiza:

Dla wzoru $C_{12}H_8O_2S$ (232,28) obliczono: 67,21% C, 5,21% H

otrzymano: 67,40% C, 5,30% H



Ryc. 2. Widmo absorpcyjne w podczerwieni kwasu 3-acenafthenosulfonowego

rozpuszczenia się. Z roztworu pozostawionego w temperaturze pokojowej na kilka godzin wykryształizowały lśniące blaszki soli sodowej kwasu 3-acenaftenosulfinowego. Wyd. niemal ilościowa.

2. Ester metylowy kwasu 3-acenaftenosulfinowego $C_{12}H_9 \cdot SO \cdot OCH_3$ (3)

2 g starannie oczyszczonego i drobno utartego kwasu 3-acenaftenosulfinowego zawieszono w 50 ml zimnego (temp. wewnątrz cieczy 0°) eteru dwuetylowego. Do zawiesiny wkroplono mieszając 50 ml eterowego roztworu dwuazometanu przyrządzonego z 5 g nitrozometylomocznika [19]. Reagującą mieszaninę pozostawiono 1 godz. w temperaturze pokojowej, a następnie ogrzewano 30 min. do łagodnego wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Surowy produkt reakcji (2,2 g), uzyskany po odpędzeniu pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnika (12 mm Hg, łaźnia wodna), krystalizowano z metanolu (25 ml). Bezbarwne blaszki o t.t. 75—77°. Wyd. 1,5 g. Ester rozpuszcza się łatwo w benzenie, eterze dwuetylowym i acetonie, miernie w metanolu i etanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{13}H_{12}O_2S$ (232,29) obliczono: 67,21% C, 5,21% H
otrzymano: 66,92% C, 5,01% H

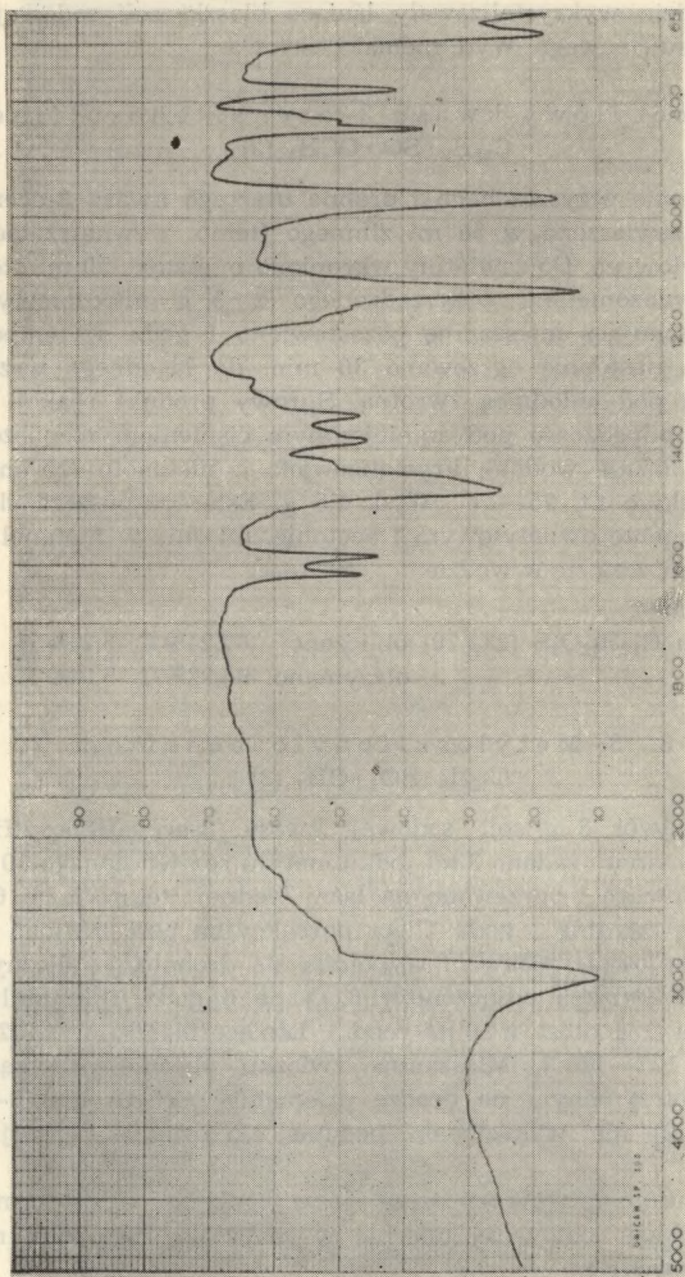
3. 3-Metylosulfonyloacenaften $C_{12}H_9 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ (3)

Ciepły roztwór 3 g soli sodowej kwasu 3-acenaftenosulfinowego w 20 ml 48% etanolu zadano 3 ml jodku metylu rozcieńczonego 10 ml 96% alkoholu etylowego i ogrzewano na łaźni wodnej (temp. łaźni 60—70°) pod chłodnicą zwrotną 1 godz. Ciecz poreakcyjna pozostawiona w temperaturze pokojowej niebawem wypełniła się drobnokrystalicznym osadem sulfonu. Związek odsączono (1,6 g) po 6 godz. i krystalizowano z 96% etanolu (1 g subst. z 20 ml rozpl.). Lśniące blaszki o t.t. 127—128° (lit. [2], t. t. 127—128°). Mieszanina związku obecnie przyrządzonego z sulfonem otrzymanym na drodze utleniania perhydrolem 3-metylomerkaptanu [2] nie wykazywała podczas ogrzewania depresji temp. topn.

3-Metylosulfon łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie, acetonie, lod. kwasie octowym, miernie w metanolu i etanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

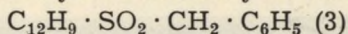
Analiza:

Dla wzoru $C_{13}H_{12}O_2S$ (232,29) obliczono: 67,21% C, 5,21% H
otrzymano: 67,40% C, 5,30% H



Ryc. 3. Widmo absorpcyjne w podczerwieni estru metylowego kwasu 3-acetylsulfonowego

4. 3-Benzylsulfonyloacenaften

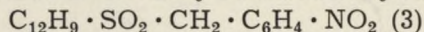


3 g soli sodowej kwasu 3-acenaftenosulfonowego rozpuszczono w 20 ml 48% etanolu, dodano 2 g chlorku benzylu i ogrzewano 40 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z mieszaniny poreakcyjnej pozostawionej w temperaturze pokojowej wydzielił się po kilku godzinach drobno-kryształiczny osad benzylosulfonu. Związek odsączono (2,6 g) i przemyto najpierw małą ilością rozc. etanolu, a następnie wodą. Benzylosulfon po oczyszczeniu z 96% etanolu (1 g subst. z 5,2 ml rozpl.) przedstawiał dobrze wykształcone igły o t.t. 153—154°. Wyd. 2 g. Sulfonylozwiązek łatwo rozpuszcza się w benzenie, miernie w metanolu, etanolu i lod. kwasie octowym, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ (308,38) obliczono: 73,99% C, 5,23% H;
otrzymano: 73,99% C, 5,02% H.

5. 3-(4'-Nitro-benzylosulfonylo)-acenaften

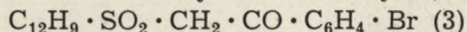


Gorący roztwór 1,7 g soli sodowej kwasu 3-acenaftenosulfonowego w 60 ml 96% etanolu zadano 1,5 g bromku p-nitrobenzylowego rozcieńczonego 15 ml ciepłego alkoholu etylowego. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia 2 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z cieczy poreakcyjnej pozostawionej w temperaturze pokojowej wydzielił się niebawem kryształiczny osad produktu reakcji. Związek (1,5 g) odsączono po 12 godz. i krystalizowano z lod. kwasu octowego (1 g subst. z 20 ml rozpl.). Jasnożółte blaszki o t.t. 201—203°. Wyd. 1,1 g. Nitrosulfon dość dobrze rozpuszcza się w chloroformie i pirydynie, miernie w benzenie, acetonie i lod. kwasie octowym, trudno w metanolu i etanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

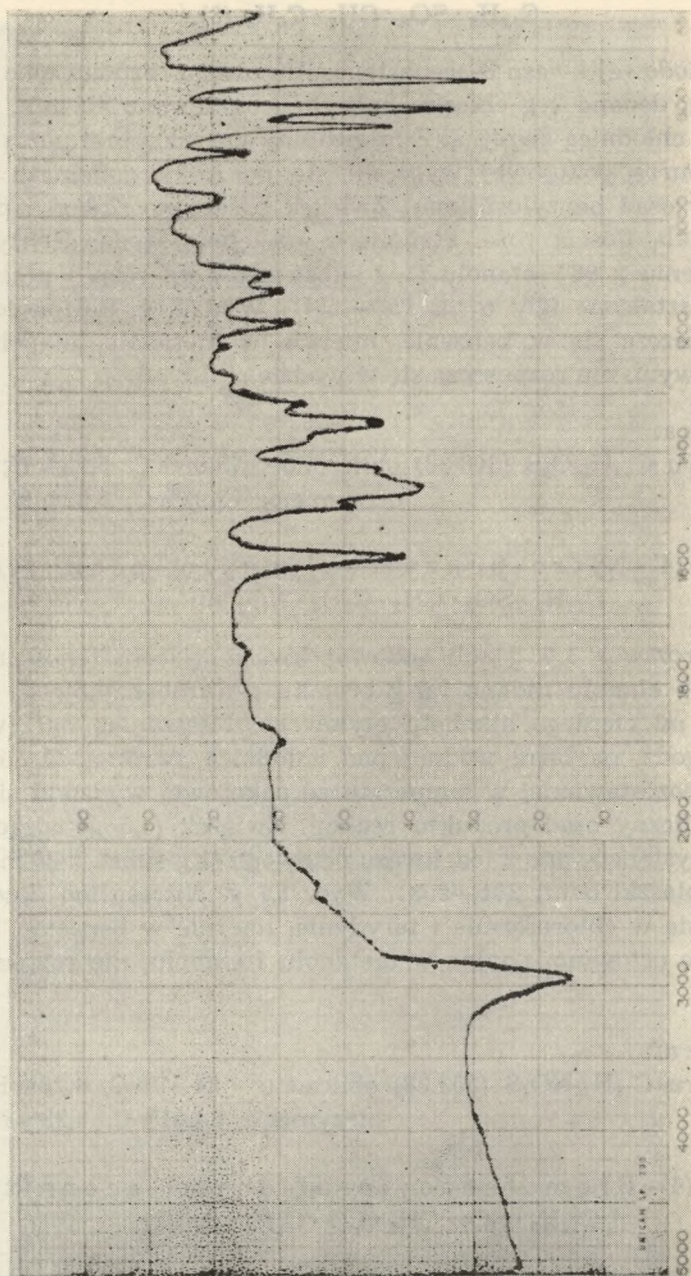
Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}$ (353,38) obliczono: 64,57% C, 4,28% H;
otrzymano: 64,41% C, 4,28% H.

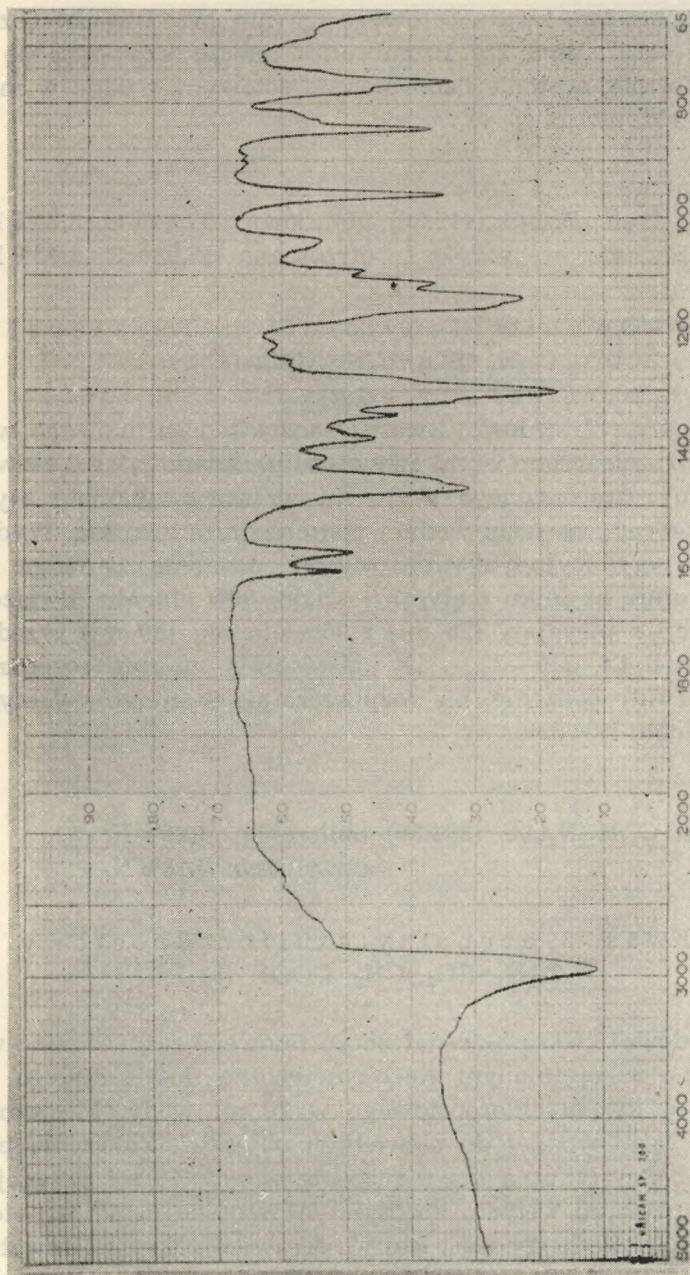
6. 3-(4'-Bromofenacylosulfonylo)-acenaften



Ogrzany niemal do wrzenia roztwór 2 g soli sodowej kwasu 3-acenaftenosulfonowego w 50 ml 96% etanolu zadano 2 g bromku p-bromofenacylu rozcieńczonego 20 ml gorącego alkoholu etylowego. Mieszaninę ogrzewano 1 godz. na wrzącej łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną.



Ryc. 4. Widmo absorpcyjne w podczzerwieni 3-metylomerkaptocapionu



Ryc. 5. Widmo absorpcyjne w podzerwieni 3-metylosulfonyloacenaftenu

Wydzielony osad bromosulfonu odsączono na zimno. Związek (2,8 g) po oczyszczeniu z lod. kwasu octowego (25 ml) przedstawiał bezbarwne igły o t.t. 166—168°. Wyd. 2 g. Bromosulfon dobrze rozpuszcza się w benzenie, chloroformie, acetonie i lod. kwasie octowym, trudno w metanolu i etanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{20}H_{15}BrO_3S$ (415,30) obliczono: 57,84% C, 3,64% H;
otrzymano: 57,93% C, 3,45% H.

7. 3-(2',4'-Dwunitrofenylosulfonylo)-acenaften $C_{12}H_9 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ (3)

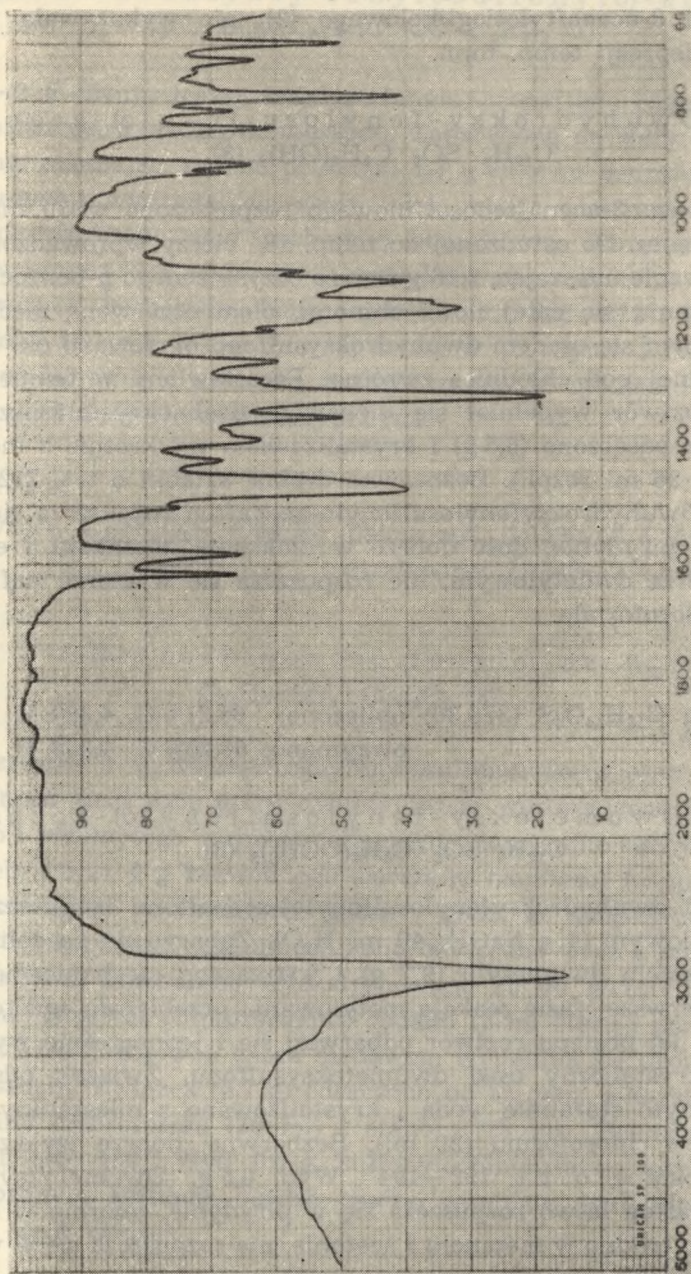
Roztwór 2,4 g soli sodowej kwasu 3-acenaftenosulfinowego w 20 ml gorącej wody rozcieńczono 10 ml 96% etanolu, zadano 2,1 g 2,4-dwunitrochlorobenzenu rozpuszczonego w 15 ml wrzącego alkoholu etylowego i ogrzewano 50 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Wydzielony z mieszaniny poreakcyjnej dwunitrosulfon odsączono na zimno i prze-myto kilkakrotnie na lejku małymi ilościami 96% etanolu. Związek (3 g) po krystalizacji z pirydyny (23 ml) i 96% etanolu (30 ml) przedstawiał drobne płytki o t.t. 219—220°. Dwunitrosulfon miernie rozpuszcza się w pirydynie i nitrobenzenie, nie rozpuszcza się w eterze dwuetylowym, metanolu, etanolu i wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{18}H_{12}N_2O_6S$ (384,36) obliczono: 7,29% N;
otrzymano: 7,18% N.

8. Kwas 3-acenaftylosulfonylooctowy $C_{12}H_9 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (3)

4 g soli sodowej kwasu 3-acenaftenosulfinowego rozpuszczono w 40 ml wody i zadano zubożnionym stechiometryczną ilością stałego Na_2CO_3 roztworem 2 g kwasu chlorooctowego w 20 ml wody. Mieszaninę zagęszczono na łaźni wodnej do niewielkiej objętości. Zakrzepłą po ostudzeniu drobno krystaliczną masę rozpuszczono w 40 ml gorącej wody. Ciecz po odbarwieniu węglem kostnym zakwaszono na kongo stęż. HCl (5 ml). Wydzielił się gęsty olej, który niebawem zakrzystalizował. Związek (1,8 g) odsączono i krystalizowano z 48% etanolu (30 ml). Bezbarwne drobne płytki o t.t. 182°. Wyd. 1 g. Sulfonylokwas miernie rozpuszcza się w acetonie, metanolu i etanolu, trudno w benzenie i chloroformie, nie rozpuszcza się w eterze dwuetylowym i wodzie. Mieszanina związku



Ryc. 6. Widmo absorpcyjne w podczerwieni 3-benzylsulfonyloacenaftenu

z karboksymetylosulfonem, przyrządzonym na drodze utleniania perhydrolu kwasu 3-acenaftylotiolglikolowego [2], nie wykazywała podczas ogrzewania depresji temp. topn.

9. 3-(2',5'-Dwuhydroksy-fenylosulfonylo)-acenaften
 $C_{12}H_9 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ (3)

4,36 g kwasu 3-acenaftenosulfinowego rozpuszczono w 70 ml wrzącego 96% etanolu. Do ostudzonej do temp. 18° cieczy wprowadzono porcjami, energicznie mieszając, 2,16 g świeżo oczyszczonego p-benzochinonu. Po rozpuszczeniu się całej ilości chinonu, ciemnoczerwoną ciecz wraz z wydzielającym się osadem dwuhydroksysulfonu ogrzewano ok. 30 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Pozostawiony w temperaturze pokojowej roztwór wypełniał się niebawem drobnokrystalicznym osadem. Związek odsączono (6,5 g) i krystalizowano trzykrotnie z metanolu (1 g subst. z 26 ml rozpl.). Bezbarwne drobne sztabki o t.t. 212—214°. Wyd. 3,2 g. Dwuhydroksyfenylosulfonylo-acenaften rozpuszcza się łatwo w acetonie i pirydynie, dość dobrze w dioksanie, metanolu i etanolu, trudno w eterze dwuetylowym, nie rozpuszcza się w eterze naftowym, benzenie i chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{18}H_{14}O_4S$ (326,36) obliczono: 66,21% C, 4,32% H;
otrzymano: 66,25% C, 4,33% H.

10. 3-(2',5'-Dwumetoksy-fenylosulfonylo)-acenaften
 $C_{12}H_9 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$ (3)

1 g 3-(2',5'-dwuhydroksyfenylosulfonylo)-acenaftenu rozpuszczono w rozc. ługu sodowym (4 g NaOH; 40 ml H_2O). Zabarwioną na żółto ciecz zadano siarczanem dwumetylu (9,7 g) i wstrząsano mechanicznie przez 30 min. W pierwszej fazie reakcja metylowania przebiegała egzotermicznie. W miarę jej postępu roztwór odbarwiał się i jednocześnie wydzielал się drobno krystaliczny osad dwumetoksysulfonu. Związek odsączono (0,7 g), przemyto starannie wodą i krystalizowano z mieszaniny metanolu (50 ml) i chloroformu (20 ml). Bezbarwne, dobrze wykształcone płytki prostokątne o t.t. 192—194°. Wyd. 0,5 g. Dwumetoksyfenylosulfonyloacenaften łatwo rozpuszcza się w pirydynie, miernie w chloroformie, bardzo trudno w metanolu i acetonie, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{20}H_{18}O_4S$ (354,41) obliczono: 67,77% C, 5,12% H;
otrzymano: 67,71% C, 5,21% H.

11. 3-(2',5'-Dwubenzoksy-fenylosulfonylo)-acenaften
 $C_{12}H_9 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ (3)

1 g 3-(2',5'-dwydroksy-fenylosulfonylo)-acenaftenu rozpuszczono w 45 ml 5% roztworu wodorotlenku sodu. Zabarwioną na żółty kolor ciecz, energicznie mieszając, zadano po kropli 1,3 g chlorku benzoilu. W miarę postępu reakcji wydzielał się gęsty olej, który niebawem przeszedł w drobnokrystaliczny osad pochodnej benzoilowej. Związek odsączono (2,4 g), przemyto 96% etanolem i krystalizowano z acetonu (1 g subst. z 80 ml rozpl.). Bezbarwne, lśniące igiełki o t.t. 228—229°. Wyd. 0,8 g. Dwubenzoksyzwiązek rozpuszcza się łatwo w pirydynie i chloroformie, trudniej w benzenie i acetonie, bardzo trudno w metanolu i etanolu, nie rozpuszcza się w eterze dwuetylowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{32}H_{22}O_6S$ (534,36) obliczono: 71,89% C, 4,15% H;
otrzymano: 71,64% C, 4,04% H.

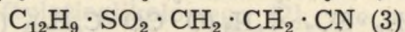
12. 3-(-Benzochinonosulfonylo)-acenaften
 $C_{12}H_9 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3O_2$ (3)

Do roztworu 1 g dwyhydroksyfenylosulfonyloacenaftenu w 40 ml destylowanego znad sodu eteru dwuetylowego wprowadzono 1 g świeżo strąconego i przemytego najpierw etanolem, a następnie suchym eterem, tlenku srebra oraz 4 g bezwodnego siarczanu magnezu. Reagującą mieszaninę wstrząsano mechanicznie przez 7 godz. w temperaturze pokojowej. Wydzielony osad sulfonylochinonu odsączono wraz z połączeniami nieorganicznymi. Mieszaninę wyekstrahowano 25 ml wrzącego suchego chloroformu. Roztwór chloroformowy zadano 15 ml eteru i pozostawiono w temperaturze pokojowej. Ciecz niebawem wypełniła się drobnokrystalicznym osadem. Związek (0,7 g) odsączono po 12 godz. i krystalizowano z mieszaniny chloroformu (20 ml) i etanolu (20 ml). Brunatne lśniące igiełki o t.t. 178—180°. Wyd. 0,5 g. Sulfonylochinon łatwo rozpuszcza się w chloroformie i acetonie, bardzo trudno w eterze dwuetylowym, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{18}H_{12}O_4S$ (324,34) obliczono: 66,65% C, 3,73% H;
otrzymano: 66,64% C, 3,67% H.

13. 3-(2'-Cyjanoetylosulfonylo)-acenaften

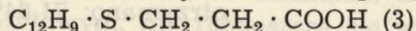


Do ogrzanego do temp. 70° roztworu 3 g soli sodowej kwasu 3-acenaftenosulfonowego w 60 ml 50% metanolu wkroplono w ciągu 10 min., energicznie mieszając, 1,8 ml cyjanku winylu rozcieńczonego 5 ml ciepłego alkoholu metylowego. Mieszaninę ogrzewano 4 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną, a następnie pozostawiono 5 godz. w temperaturze pokojowej. Wydzielony osad sulfonylozwiązku (3 g) odsączono i krystalizowano z 96% etanolu (50 ml). Bezbarwne drobne igiełki o t.t. $138\text{--}140^\circ$. Wyd. 1,3 g. Związek bardzo dobrze rozpuszcza się w dioksanie, lod. kwasie octowym i pirydynie, miernie w benzenie i etanolu, nie rozpuszcza się w eterze dwuetylowym.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$ (271,33) obliczono: 66,39% C, 4,83 %H;

otrzymano: 66,29% C, 4,56% H.

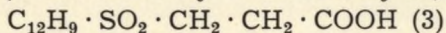
14. Kwas β -(3-acenaftylomerkapt)-propionowy

6,2 g starannie oczyszczonego 3-merkптоacenaftenu o t.t. 68° (lit. [2], t. t. 68°) rozpuszczono w 125 ml 35% wodorotlenku sodu. Do oziębionej do temp. 0° i energicznie mieszanej cieczy wprowadzono zubożniony stałym węglanem sodowym roztwór 5 g kwasu β -chloropropionowego w 15 ml wody. Reagującą mieszaninę ogrzewano następnie 1 godz. na wrzącej łaźni wodnej. W miarę postępu reakcji ciecz wypełniała się drobnokrystalicznym osadem soli sodowej merkptokwasu. Mieszaninę poreakcyjną na koniec oziębiono i odsączono acenaftylomerkptopropionian sodowy. Związek rozpuszczono w 350 ml wody. Z zakwaszonego na kongo 10% kwasem solnym roztworu wydzielił się niezwłocznie wolny kwas β -(3-acenaftylomerkapt)-propionowy. Związek (7 g) po kilkakrotnej krystalizacji z 96% etanolu (1 g subst. z 7 ml rozpl.), przedstawiał bezbarwne igiełki o t.t. $154\text{--}156^\circ$. Merkptokwas dość łatwo rozpuszcza się w chloroformie, acetonie, metanolu, etanolu i lod. kwasie octowym, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (258,23) obliczono: 69,74% C, 5,46% H;

otrzymano: 69,67% C, 5,43% H.

15. Kwas β -(3-acenaftylosulfonylo)-propionowy

a) Do gorącego roztworu 3 g kwasu β -(3-acenaftylomerkapt)-propionowego w 28 ml lod. kwasu octowego wprowadzono 5 ml 30% H_2O_2

i ogrzewano 15 min. do łagodnego wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Ciemnobrunatną ciecz zagęszczono pod zm. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna) do niewielkiej objętości. Wydzielony osad sulfonylokwasu odsączono (2 g) i krystalizowano z 50% metanolu (30 ml). Bezbarwne igiełki o t.t. 149—150°. Wyd. 1,2 g. Związek dość łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu i 96% etanolu, trudno w benzenie, nie rozpuszcza się w wodzie.

b) 2 g 3-(2'-cyjanoetylosulfonylo)-acenaftenu zawieszono w mieszaninie składającej się z 8 ml lod. kwasu octowego, 8 ml 96% H_2SO_4 i 10 ml wody po czym ogrzewano 1 godz. na łaźni olejowej (temp. łaźni 125°) pod chłodnicą zwrotną. Ciecz poreakcyjną wleto do 20 ml wody. Wydzielony sulfonylokwas odsączono (1,2 g) i krystalizowano z 50% metanolu (20 ml). Bezbarwne igiełki o t.t. 149—150°. Mieszanina sulfonylozwiązków, otrzymanych metodami a i b, nie wykazywała podczas ogrzewania depresji temp. topn.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ (290,33) obliczono: 62,05% C, 4,86% H;
otrzymano: 61,97% C, 4,71% H.

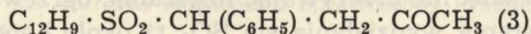
16. 3-(1'-Fenylo-2'-nitro-etylosulfonylo)-acenaften $\text{C}_{12}\text{H}_9 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ (3)

Do ogrzanego roztworu 2 g kwasu 3-acenaftenosulfonowego w 35 ml 96% etanolu wdroplono w ciągu 5 min., energicznie mieszając, 1,8 g ω -nitrostyrenu rozpuszczonego w 10 ml alkoholu etylowego. Reagującą mieszaninę ogrzewano 30 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. W miarę postępu reakcji wydzielal się drobnokrystaliczny osad nitrosulfonu. Odsączony po oziębieniu związek (2 g) krystalizowano z acetonu (1 g subst. z 25 ml rozpl.). Drobne igły o t.t. 201—203°. Wyd. 1,5 g. Nitrosulfon dość łatwo rozpuszcza się w chloroformie, miernie w benzenie i acetonie, trudno w eterze dwuetylowym, metanolu, etanolu i lod. kwasie octowym, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{S}$ (367,41) obliczono: 65,38% C, 4,66% H;
otrzymano: 65,31% C, 4,76% H.

17. 3-(1'-Fenylo-1'-acetonylo-metylosulfonylo)- -acenaften



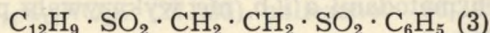
1,8 g kwasu 3-acenaftenosulfonowego rozpuszczono w 50 ml gorącego 96% etanolu. Do energicznie mieszanego roztworu wdroplono roztwór 1,5 g benzylidenoacetonu w 10 ml alkoholu etylowego i ogrzewano 2 godz.

na wrzącej łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z cieczy poreakcyjnej pozostawionej w temperaturze pokojowej wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (2 g) po 12 godz. i krystalizowano z 96% etanolu (65 ml). Dość dobrze wykształcone igielki o t.t. 156—157°. Wyd. 1,7 g. Sulfon dość łatwo rozpuszcza się w chloroformie, acetonie i lod. kwasie octowym, miernie w metanolu i 96% etanolu, trudno w eterze dwuetylowym, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{22}H_{20}O_3S$ (364,45) obliczono: 72,50% C, 5,53% H;
otrzymano: 72,72% C, 5,29% H.

18. 3-(2'-Fenylosulfonylo-etylosulfonylo)- -acenaften

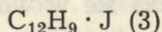


Do ogrzanego roztworu 2,5 g kwasu 3-acenaftenosulfinowego w 25 ml metanolu wprowadzono 2 g fenyłowinylosulfonu rozpuszczonego w 10 ml alkoholu metylowego i ogrzewano 3 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Po odpędzeniu pod zm. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna) ok. 30 ml rozpuszczalnika wydzielił się drobnokrystaliczny, lekko brunatny osad. Związek odsączono (1,5 g) i krystalizowano kilkakrotnie z 96% etanolu (1 g subst. z 30 ml rozpl.) z dodatkiem węgla kostnego. Bezbarwne, drobne płytki o t.t. 163°. Dwusulfon dość łatwo rozpuszcza się w chloroformie, pirydynie i lod. kwasie octowym, trudno w metanolu i etanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{20}H_{18}O_4S_2$ (386,48) obliczono: 62,15% C, 4,69% H;
otrzymano: 62,09% C, 4,60% H.

19. 3-Jodoacenaften



10 g soli sodowej kwasu 3-acenaftenosulfinowego rozpuszczono w 170 ml wrzącej wody. Ciecz powoli wlało do energicznie mieszanego, wrzącego roztworu 12,5 g chlorku rtęciowego i 0,1 g wodorowęglanu sodowego w 300 ml wody. Niezwłocznie wydzielił się bezpostaciowy osad. Zawiesinę, nie przerywając mieszania, ogrzewano do wrzenia, do chwili zaprzestania wydzielania się SO_2 , tj. około 2 godz. Bezbarwny, serowaty osad chlorortęcioacenaftenu (16 g) odsączono, przemyto wodą oraz alkoholem i na koniec wrzucono do 130 ml 96% etanolu. Zawiesinę energicznie mieszano oraz ogrzewano do wrzenia, wkraplając jednocześnie

w wolnym tempie roztwór Lugola (przygotowany z 10,4 g KJ i 16 g J₂ rozpuszczonych w 16 ml wody) do momentu trwałego zabarwienia się cieczy na kolor jasnożółty. W miarę postępu reakcji chlorortęcioacenaften przechodził do roztworu, z którego już na gorąco wypadał drobnokrystaliczny osad jodowęgłowodoru. Związek odsączono na zimno i celem usunięcia HgJ₂ przemywano najpierw stęż. roztworem wodnym KJ (do zaniku czerwonego zabarwienia), a następnie kilkakrotnie wodą. Związek (8 g) po krystalizacji z 96% etanolu (160 ml) przedstawiał bezbarwne igły o t.t. 89° (lit. [13], t.t. 87°). Wyd. 6 g. Jodoacenaften łatwo rozpuszcza się w benzenie i chloroformie, trudno w eterze dwuetylowym, acetonie, 96% etanolu i lod. kwasie octowym.

PIŚMIENNICTWO

1. Janczewski M., Podkościelny W.: *Roczniki Chem.*, **32**, 684 (1958).
2. Janczewski M., Podkościelny W.: *Roczniki Chem.*, **33**, 605 (1959).
3. Janczewski M., Podkościelny W.: *Roczniki Chem.*, **34**, 1505 (1960).
4. Janczewski M., Podkościelny W.: *Bull. Acad. Polon., Sci., cl. III*, **12**, 361 (1964).
5. Janczewski M., Podkościelny W.: *Roczniki Chem.*, **39**, 201 (1965).
6. Janczewski M., Podkościelny W.: *Bul. Acad. Polon., Sci., cl. III*, **13**, 669 (1965).
7. Janczewski M., Podkościelny W.: *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA*, **XX**, 27 (1965).
8. Janczewski M., Podkościelny W.: *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA*, **XX**, 47 (1965).
9. Dziewoński K., Grünberg B., Schoen J.: *Bull. intern. Acad. Polon. Sci., classe sci. mat. nat., Ser. A* (1930), 518; Elsevier's *Encyclopaedia of Organic Chemistry*, New York—Amsterdam 1946, vol. **13**, 185.
10. Janczewski M.: *Roczniki Chem.*, **27**, 74 (1953).
11. Gabriel S.: *Ber.*, **14**, 833 (1881).
12. Janczewski M., Prajer L.: *Roczniki Chem.*, **29**, 343 (1955).
13. Morgan G. T., Harrison H. A.: *J. Soc. Chem. Ind. Trans.*, **49**, 413 T (1930); Elsevier's *Encyclopaedia of Organic Chemistry*, New York—Amsterdam 1946, vol. **13**, 146.
14. Fieser L. F., Hershberg E. B.: *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1681 (1935).
15. Кросс А.: Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. Изд-во иностр. литер., Москва 1961, 88.
16. Bellamy L. J.: *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, London 1962, 78.
17. Nakanishi K.: *Infrared Absorption Spectroscopy Practical*, San Francisco—Tokyo 1962, 54.
18. Кросс А.: Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. Изд-во иностр. литер., Москва 1961, 87.
19. Vogel A.: *Preparatyka organiczna*, WNT, Warszawa 1964, 985.

РЕЗЮМЕ

Продолжая уже проводимые исследования в области химии арилсульфиновых кислот [10, 12], авторы заинтересовались соединениями этого типа в группе аценафтена. Предметом настоящей публикации являются результаты исследований, связанных с разработкой синтеза и определением основных химических свойств 3-аценафтенсульфиновой кислоты.

Исследованная система была получена путем редукции хлорида 3-аценафтенсульфоновой кислоты (темп. пл. 113°) с применением Na_2SO_3 при условиях, описанных в работе одного из авторов [10]. С целью тщательнейшего охарактеризования сульфинокислоты был приготовлен её метиловый эфир, кристаллизующийся из метилового спирта в виде пластинок (темп. пл. $75-77^{\circ}$). Действуя в водноспиртовой среде на содовую соль 3-аценафтенсульфиновой кислоты алкилгалогенами и хлординитробензолом, были получены следующие, ещё не описанные в литературе, сульфоны: метиловый (пластинки из 96%-ого спирта, темп. пл. $127-128^{\circ}$), бензиловый (иголки из 96%-ого спирта, темп. пл. $153-154^{\circ}$), р-нитробензиловый (пластинки из уксусной кислоты, темп. пл. $201-203^{\circ}$), р-бромфенациловый (иголки из уксусной кислоты, темп. пл. $166-168^{\circ}$) и 2,4-динитрофениловый (желтые пластинки из смеси пиридина и 96%-ого спирта, темп. пл. $219-220^{\circ}$). Установлено, что реакция Габриэля [11] в случае исследованной кислоты имеет положительный результат.

Установлено, что 3-аценафтенсульфиновая кислота, также как и её родственные соединения в ряде нафталина [12], легко соединяется с р-бензохиноном, образуя дигидроксифенилсульфонилаценафтен (мелкие призмы из метилового спирта, темп. пл. $212-214^{\circ}$).

Дигидроксифенилсульфонильные соединения, подданные реакции метилирования и бензоилирования, легко переформировывались в диметиловое производное (прямоугольные пластинки из смеси метилового спирта и хлороформа, темп. пл. $192-194^{\circ}$) или дибензоиловые (блестящие иголки из ацетона, темп. пл. $228-229^{\circ}$). Гидрохинонсульффон, окисленный окисью серебра в сухом диэтиловом эфире, образовывал цветной р-бензохинонсульфонилаценафтен (бурые, блестящие иголки, темп. пл. $178-180^{\circ}$).

Возвращаясь к уже проводимым исследованиям [12] в области реакции между арилсульфиновыми кислотами и α,β -ненасыщенными соединениями доказано, что 3-аценафтенсульфиновая кислота легко соединяется с винилцианидом, ω -нитростиролом, бензальацетоном, а также фенилвинилсульффон, образуя с довольно хорошим выходом 3-(2'-цианэтилсульфонил)-аценафтен (иголки из 96%-ого спирта,

темп. пл. 138—140°), 3-(1'-фенил-2'-нитроэтилсульфонил)-аценафтен (иголки из ацетона, темп. пл. 201—203°), 3-(1'-фенил-1'-ацетонил-метилсульфонил)-аценафтен (иголки из 96%-ого спирта, темп. пл. 156—157°), а также 3-(2'-фенилсульфонилэтилсульфонил)-аценафтен (пластинки из 96%-ого спирта, темп. пл. 163°).

3-(2'-цианэтилсульфонил)-аценафтен, подогреваемый в смеси разбавленной уксусной и серной кислот, трансформировался с хорошим выходом в β -(3-аценафтилсульфонил)-пропионовую кислоту (иголки из 50%-ого метилового спирта, темп. пл. 149—150°), которую можно было получить также путем оксидирования пергидролем в ледяной уксусной кислоте β -(3-аценафтилмеркапто)-пропионовой кислоты. Меркаптокислота (иголки из 96%-ого спирта, темп. пл. 154—156°) синтезировалась, купелируя в щелочной среде 3-тиолоаценафтен с β -хлорпропионовой кислотой.

Следует подчеркнуть, что 3-аценафтенсульфиновую кислоту можно было переработать с хорошим выходом используя как промежуточный продукт аценафтенхлористую ртуть, до сих пор труднополучаемый другим путем 3-йодоаценафтен (иголки из 96%-ого спирта, темп. пл. 89°).

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

В дополнение к проведенным синтетическим исследованиям была определена абсорбция в периоде 650—1700 см^{-1} следующих соединений: аценафтена, 3-метилмеркаптоаценафтена, 3-метилсульфонил-аценафтена, 3-бензилсульфонилаценафтена, а также 3-аценафтен-сульфиновой кислоты вместе с её метиловым эфиром.

Инфракрасные абсорбционные спектры достаточно обосновывают молекулярную структуру некоторых систем, установленных на основе главных химических изменений.

R É S U M É

En continuant les recherches précédentes concernant la chimie des acides arylsulfiniques [10, 12], nous nous sommes intéressés à ce type de composés en groupe d'acénaphène. L'objet de cette publication ce sont les résultats des expériences liées avec l'élaboration de la synthèse et la définition des propriétés chimiques fondamentales de l'acide 3-acénaphènesulfinique.

L'acide sulfinique en question a été synthétisé par la réduction du chlorure d'acide 3-acénaphthènesulfonique (F 113°) avec Na_2SO_3 dans les conditions précédemment données dans une des publications d'un des

auteurs [10]. Pour mieux caractériser le produit de la synthèse, on a préparé son éther méthylique cristallisant du méthanol sous la forme des lamelles (F 75—77°). Par l'action, en milieu d'éthanol dilué, des halogénoalcane et du chlorodinitrobenzène sur le sel sodique de l'acide 3-acénaphthènesulfinique on a obtenu les sulfones suivants, non décrits jusqu'à présent dans la littérature: a) méthylique (lamelles de l'éthanol 96%, F 127—128°), b) benzylique (aiguilles de l'éthanol 96%, F 153—154°), c) p-nitrobenzylique (lamelles de l'acide acétique glacial, F 201—203°), d) p-bromophénacylique (aiguilles de l'acide acétique glacial, F 166—169°) et e) 2,4-dinitrophénylique (lamelles jaunes du mélange de pyridine et d'éthanol 96%, F 219—220°). On a démontré que la réaction de Gabriel [11]), en cas d'acide actuellement examiné, se passe avec un résultat positif.

On a constaté que l'acide 3-acénaphthènesulfinique, pareillement que les composés qui lui correspondent en groupe de naphthaline [12], se met assez facilement en réaction avec p-benzoquinone, formant le dihydroxyphénylsulfonylacénaphène (prismes du méthanol, F 212—214°). Le dihydroxyphénylsulfonylcomposé, méthylé et benzoilé, se transformait sans difficultés en dérivé diméthylique (lamelles rectangulaires du mélange de méthanol et de chloroforme, F 192—194°) ou dibenzoïque (aiguilles luisantes de l'acétone, F 228—229°). Le hydroquinonosulfone, oxydé à l'usage de Ag_2O dans l'éther diéthylique sec, formait le p-benzoquinonosulfonylacénaphène coloré (aiguilles brunes luisantes, F 178—180°).

Faisant suite aux recherches précédentes [12] du domaine des réactions entre les acides arylsulfiniques et les composés α , β -nonsaturés, on pouvait constater que l'acide 3-acénaphthylsulfinique se lie sans difficultés avec cyanure de vinyl, ω -nitrostyrène, benzylidèneacétone et phénylvinylsulfone, formant, avec bon rendement: 3-(2'-cyano-éthylsulfonyl)-acénaphène (aiguilles de l'éthanol 96%, F 138—140°), 3-(1'-phényl-2'-nitro-éthylsulfonyl)-acénaphène (aiguilles de l'acétone, F 201—203°), 3-(1'-phényl-1'-acétonyl-méthylsulfonyl)-acénaphène (aiguilles de l'éthanol 96%, F 156—157°) et 3-(2'-phénylsulfonyl-éthylsulfonyl)-acénaphène (lamelles de l'éthanol 96%, F 163°).

Le 3-(2'-cyano-éthylsulfonyl)-acénaphène, chauffé dans le mélange des acides acétique dilué et sulfurique, se transformait avec bon rendement en acide β -(3-acénaphthylsulfonyl)-propionique (aiguilles du méthanol 50%, F 149—150°) qui pouvait être obtenu aussi par l'oxydation de l'acide β -(3-acénaphthylmercapto)-propionique à l'usage du perhydrol en milieu de l'acide acétique glacial. Le mercaptoacide (aiguilles de l'éthanol 96%, F 154—156°) a été synthétisé par condensation du 3-thioloacénaphène en milieu alcalin avec l'acide β -chloro-propionique.

Il faut souligner que l'acide 3-acénaphthènesulfinique pouvait être transformé, à base du chloromercureacénaphène comme produit intermédiaire, avec bon rendement, en 3-iodoacénaphène (aiguilles incolores de l'éthanol 96%, F 89°) qui est encore jusqu'à présent difficile à obtenir par un autre cours de synthèse.

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

Pour rendre plus complètes les recherches synthétiques, on a défini l'absorption en région de $650\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ des composés suivants: de l'acénaphène, du 3-méthylmercaptoacénaphène, du 3-méthylsulfonylacénaphène, du 3-benzylsulfonylacénaphène, de l'acide 3-acénaphthènesulfinique et de son éther méthylique. Les spectres infrarouges confirment assez bien les structures moléculaires des composés particuliers, leur données à base des transformations chimiques principales.

Wyodrębnianie i oznaczanie substancji pektynowych w materiale roślinnym

Изоляция и определение пектиновых веществ в растительном материале

Isolation and Determination of Pectic Substances in Plant Material

Pojęcie substancji pektynowych obejmuje zarówno rozpuszczalne, jak i nierozpuszczalne w wodzie połączenia poligalaktauropowe. Tą drugą grupę określa się mianem protopektyn. Protopektyny wyodrębnia się najczęściej z materiału roślinnego bardzo rozcieńczonymi, przeważnie ok. 0,01 n kwasami lub też 1% roztworem cytrynianu amonowego [1]. Przy zastosowaniu tego ostatniego roztworu następuje pełniejsze wyodrębnienie protopektyn w porównaniu z zastosowaniem do wyodrębniania rozcieńczonych kwasów. Użycie kwasów bardziej stężonych nie jest zalecane z uwagi na niebezpieczeństwo hydrolitycznego rozpadu połączeń pektynowych.

Klasyką metod oznaczania substancji pektynowych w materiale roślinnym jest metoda wagowa, polegająca na odpowiednim wyodrębnieniu tych połączeń i następnie na ich wytrąceniu przy pomocy jonów wapniowych. Metoda ta jest prosta i względnie dokładna, ale jest bardzo pracochłonna i wymaga dużych odważek analitycznych [2, 3, 10]. Inne metody, jak np. metody miareczkowe, czy też metody fizykochemiczne (polarograficzna, nefelometryczna) należą do metod żmudnych i są mało dokładne [1, 5, 9].

Ostatnio coraz częściej do oznaczania substancji pektynowych stosuje się

