

Wydział Chemii UMCS
Zakład Stereo- i Spektrochemii

Marian JANCZEWSKI, Stanisław RADKIEWICZ

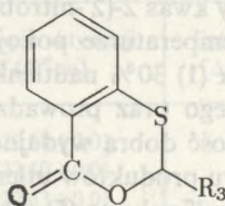
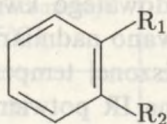
**Wpływ budowy cząsteczkowej na właściwości optyczne
układów sulfotlenkowych. III***

Kwasy 2-(2'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowe i ich niektóre pochodne

Effect of Molecular Structure on Optical Properties of Sulfoxide systems. Part III*.
2-(2'-Nitrobenzylsulfinyl)benzoic Acids and Some of Their Derivatives

Problem wpływu izomerii położenia grup nitrowych w rdzeniach arenowych na właściwości chiralooptyczne układów aromatyczno-tłuszczowych z sulfinylowymi węzłami chiralności studiowany jest obecnie w naszej pracowni w grupie połączeń o charakterze izomerycznych kwasów nitrobenzylsulfinylobenzoesowych. W poprzednich doniesieniach [1, 2] opisana została synteza oraz podstawowe właściwości chiralooptyczne kwasów 2-(4'-nitrobenzylsulfinylo) i 2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowych i ich niektórych pochodnych. Przedmiotem bieżącej publikacji są wyniki badań związanych z opracowaniem toku syntezy oraz określeniem zasadniczych właściwości stereochemicznych optycznie czynnych kwasów 2-(2'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowych.

Produktem wyjściowym w podjętych badaniach był kwas 2-(2'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowy (1), który uzyskaliśmy kondensując w środowisku alkalicznym kwas 2-merkaptobenzoesowy z bromkiem ortonitrobenzylowym.



* Część II (Part II): *Ann. UMCS, Sec. AA*, **42/43**, 79 (1987/1988)

- | | |
|---|---|
| 1: $R_1 = S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ | $R_2 = COOH$ |
| 2: $R_1 = S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ | $R_2 = CO \cdot OCH_3$ |
| 3: $R_1 = S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ | $R_2 = CO \cdot OCH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Br$ (p) |
| 4: $R_1 = S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ | $R_2 = CO \cdot OCH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (p) |
| 5: $R_1 = SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ | $R_2 = COOH$ |
| 6: $R_1 = SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ | $R_2 = CO \cdot OCH_3$ |
| 7: $R_1 = SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ | $R_2 = CO \cdot NH \cdot CH_3$ |
| 8: $R_1 = SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ | $R_2 = CO \cdot OCH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Br$ (p) |
| 9: $R_1 = SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ | $R_2 = CO \cdot OCH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (p) |
| 10: $R_1 = SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ | $R_2 = COOH \cdot Bruc.$ |
| 11: $R_1 = SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ | $R_2 = COOH$ |
| 12: $R_1 = SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ | $R_2 = COOH \cdot Strych.$ |
| 13: $R_1 = SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ | $R_2 = COOH$ |
| 14: $R_1 = SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ | $R_2 = CO \cdot OCH_3$ |
| 15: $R_1 = SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ | $R_2 = CO \cdot NH \cdot CH_3$ |
| 16: $R_1 = SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ | $R_2 = CO \cdot OCH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Br$ (p) |
| 17: $R_1 = SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ | $R_2 = CO \cdot OCH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (p) |
| 18: $R_1 = SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ | $R_2 = COOH$ |
| 19: $R_3 = CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ | |
| 20: $R_3 = CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ | |

Bruc. = brucyna

Strych. = strychnina

Budowa cząsteczkowa kwasu (1) potwierdzona została bez zastrzeżeń na podstawie badania jego widma w podczerwieni (charakterystyczne pasma podano w części doświadczalnej) oraz syntezy jego pochodnych o charakterze estrowym (2), (3) i (4).

Racemiczny kwas 2-(2'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowy (5) otrzymaliśmy utleniając w temperaturze pokojowej w środowisku lodowatego kwasu octowego związek (1) 30% nadtlaniem wodoru. Gdy używano nadmiaru czynnika utleniającego oraz prowadzono reakcję w podwyższonej temperaturze, tworzył się z dość dobrą wydajnością sulfon (18). (Widma IR potwierdzające budowę obydwu produktów utleniania podano w części eksperymentalnej).

Uzyskany sulfinokwas (5) scharakteryzowaliśmy za pomocą metyloamidu (7) oraz estrów: metylowego (6), *p*-bromofenacylowego (8) i *p*-nitrobenzylowego (9). Racemiczny kwas (5) rozszczepiliśmy na enancjomery metodą tworzenia i krystalizacji związków diastereomerycznych z optycznie czynnymi zasadami.

Najlepsze rezultaty uzyskaliśmy posługując się brucyną oraz strychniną. Obojętna sól brucyny podczas krystalizacji z acetonu wydzielala we frakcjach czołowych enancjomer lewoskrętny. Sól strychniny w toku krystalizacji z octanu etylu separowała natomiast antypod prawoskrętny.

Uwolnione od zasad alkaloidowych antymeryczne kwasy 2-(2'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowe (11) i (13) wykazywały po oczyszczeniu z metanolu wysoką czynność optyczną: $(\alpha)_D^{20} = \pm 400,0^\circ$ (metanol).

Po zmieszaniu antymerów (11) i (13) w stosunku równomolowym i krystalizacji uzyskano kwas racemiczny (5). Temperatura topnienia racematu (5) jest nieznacznie niższa ($\Delta T = 5^\circ\text{C}$) od temperatury topnienia antymerów (11) i (13). Widmo oscylacyjne kwasu racemicznego (5) nie wykazuje w części „odcisku palca” istotnych różnic w stosunku do widm poszczególnych enancjomerów (11) i (13). Względnie łatwe rozszczepianie się kwasu optycznie biernego (5) na antypody (11) i (13) oraz przedstawione właściwości fizyczne, jakie wykazują poszczególne indywidua, pozwalają przypuszczać, że kwas nieczynny (5) przedstawia układ racemicznego roztworu stałego.

Optycznie czynne kwasy 2-(2'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowe (11) i (13) wykazują znaczną odporność na racemizację w środowiskach alkalicznych, tracą natomiast dość szybko zdolność skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego w rozpuszczalnikach organicznych w obecności stężonego kwasu solnego. Procesy racemizacyjne kwasów 2-(2'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowych badaliśmy stosując jako rozpuszczalnik mieszaninę (2:1) dioksanu i rozcieńczonego (2,5:0,3 v/v, HCl:H₂O) kwasu solnego. W tych warunkach racemizacja optycznie czynnych kwasów (11) i (13) zachodziła zgodnie z równaniem kinetycznym dla reakcji pierwszego rzędu ($K = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0}{\alpha}$). Stałe racemizacji, entropie aktywacji ($\Delta S^\ddagger$) oraz entalpie aktywacji ($\Delta H^\ddagger$) określone w czterech temperaturach przy uśrednieniu pomiarów kinetycznych metodą najmniejszych kwadratów zestawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Charakterystyka termodynamiczna procesu racemizacji optycznie czynnych kwasów 2-(2'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowych

Temp. racemizacji [°C]	Stałe racemizacji [$K \times 10^5 \text{s}^{-1}$]	Entropie aktywacji [$\Delta S^\ddagger$ eu]	Entalpie aktywacji [$\Delta H^\ddagger$ kcal/mol]
21	40,06 ± 0,07	-22,60 ± 0,01	15,06 ± 0,01
23	58,93 ± 0,10	-22,60 ± 0,01	15,05 ± 0,01
25	78,59 ± 0,12	-22,63 ± 0,01	15,03 ± 0,01
29	91,63 ± 0,16	-22,66 ± 0,01	15,04 ± 0,01

Parametry aktywacji dla procesów racemizacyjnych obliczone zostały metodami kinetyki klasycznej na podstawie równania Eyringa [3]. Energia aktywacji (E_a) oraz czynnik przedwykładniczy ($A = K_{\max}$) wyznaczone zostały z empirycznego równania Arrheniusa ($K = A \cdot e^{-E_a/RT}$), $E_a = 15,64$ kcal/mol, $A = 1922,2 \cdot 10^5$ s⁻¹. Ujemne wartości entropii aktywacji nasuwają przypuszczenie, że w stanie przejściowym tworzą się połączenia o charakterze addycyjnym lub związku pośrednie proponowane uprzednio dla sulfotlenków alkiloarylowych przez badaczy niemieckich [4, 5, 6] i amerykańskich [7, 8].

Racemiczny kwas 2-(2'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowy (5) ogrzewany z bezwodnikiem octowym ulegał zgodnie z przewidywaniami przemianie na optycznie bierny 3-(2'-nitrofenylo)-4-tiaizochroman-1-on (19). Budowę związku (19) oznaczyliśmy na podstawie przeprowadzonej analizy elementarnej oraz analizy widma IR. (Widmo IR podano w części doświadczalnej). Aby przekonać się, czy obecność grupy nitrowej w pierścieniu benzenowym reszty benzylowej może mieć istotny wpływ na stosunki chiralooptyczne w procesie przegrupowania, poddaliśmy reakcji z bezwodnikiem octowym lewoskrętny kwas 2-(2'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowy. Na tej drodze uzyskany został 3-(2'-nitrofenylo)-4-tiaizochroman-1-on (20) o skręcalności właściwej $(\alpha)_D^{20} = -10,0^\circ$ z wydajnością 31%. Należy wyraźnie podkreślić, iż w przypadku kwasu niepodstawionego grupą nitrową produkt przegrupowania pummererowskiego skręcał płaszczyznę światła spolaryzowanego w części widzialnej widma w przeciwnym kierunku aniżeli układ wyjściowy, czego nie obserwujemy obecnie na przykładzie kwasu 2-(2'-nitro-benzylosulfinylo)benzoesowego. Interpretacja uzyskanych wyników wymaga dalszych studiów.

W celu uzyskania obszerniejszego materiału porównawczego do badań chiralooptycznych przygotowaliśmy w warunkach wykluczających procesy racemizacyjne następujące pochodne lewoskrętnego kwasu (11): metyloamid (15) oraz estry: metylowy (14), *p*-bromofenacylowy (16) i *p*-nitrobenzylowy (17). Wartości liczbowe skręcalności cząsteczkowych, wyznaczone w rejonie $435,8 \leq \lambda \leq 623,4$ nm w metanolu (M), 96% etanolu (E), acetonie (A), dioksanie (D), chloroformie (Ch) i toluenie (T, estry (16) i (17)) dla lewoskrętnego kwasu (11) i jego pochodnych (14), (15), (16) i (17) zestawiono w tabeli 2.

Z porównania wartości liczbowych wynika, że na wielkości skręcalności molowych znaczny wpływ wywiera charakter rozpuszczalnika. Szeregi rozpuszczalnikowe zestawione wg malejących wartości liczbowych rotacji cząsteczkowych wykazują w widzialnej części widma następujące sekwencje: a) dla wolnego kwasu: $A > M > E > D$; b) dla N-metyloamidu i estru metylowego: $A > M > E > Ch > D$; c) dla estru *p*-bromofenacylowego i *p*-nitrobenzylowego: $A > Ch > D > T$.

Analiza danych liczbowych zestawionych w tabeli 2 wykazuje, że przebieg krzywych przedstawiających funkcję $\frac{1}{\alpha}(\lambda^2)$ w rejonie $435,8 \leq \lambda \leq 623,4$ nm jest

Tab. 2. Dyspersja rotacyjna lewoskrętnego kwasu 2-(2'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowego i jego niektórych pochodnych

Związek	Rozpuszczalnik	Rotacje cząsteczkowe [nm]							
		$\lambda = 623,4$	$\lambda = 589,3$	$\lambda = 579,1$	$\lambda = 546,1$	$\lambda = 520,0$	$\lambda = 480,0$	$\lambda = 440,0$	$\lambda = 435,8$
Lewoskrętny kwas 2-(2'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowy	A	1294,5 (1244,9)	1477,6 (1459,6)	1538,7 (1535,7)	1831,8 (1832,2)	2149,3 (2139,9)	2796,5 (2811,9)	3895,6 (3925,1)	4066,6 (4084,3)
	D	708,3	769,4	830,4	976,9	1123,5	1318,9	1587,6	1612,0
	E	940,3	1086,9	1135,7	1343,3	1550,9	2002,8	2650,0	2759,9
	M	1111,3 (1070,4)	1233,4 (1241,4)	1282,3 (1301,3)	1526,5 (1531,5)	1758,5 (1765,5)	2259,2 (2261,9)	3052,9 (3049,7)	3175,1 (3159,6)
Ester metylowy lewoskrętnego kwasu 2-(2'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowego	A	1398,6	1634,8	1711,5	2037,2	2375,6	3110,0	4329,8	4463,9
	Ch	689,7	798,2	823,8	964,3	1085,6	1334,7	1583,7	1590,1
	D	702,5	765,3	798,2	913,2	1015,4	1206,9	1315,5	1290,0
	E	894,1	1034,5	1085,5	1277,2	1462,4	1864,7	2394,8	2458,6
	M	1184,5	1347,4	1404,9	1647,6	1915,8	2445,9	3276,1	3384,7
Metyloamid lewoskrętnego kwasu 2-(2'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowego	A	1317,9	1553,4	1636,2	1929,0	2272,8	2954,0	4106,4	4265,6
	Ch	553,9	636,6	668,4	763,9	859,4	1018,6	1165,0	1171,4
	D	464,8	528,4	547,5	623,9	693,9	783,0	744,8	700,3
	E	1031,4	1145,9	1216,0	1445,2	1674,4	2164,6	2884,0	2966,8
	M	1107,8	1311,5	1362,4	1642,5	1897,2	2444,7	3285,1	3399,7
Ester p-bromofenacylowy lewoskrętnego kwasu 2-(2'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowego	A	1868,7	2149,9	2290,6	2652,2	3114,4	4098,9	5766,7	6027,9
	Ch	1215,6	1356,2	1456,7	1717,9	1989,2	2592,0	3496,2	3586,6
	D	1115,2	1306,0	1366,3	1617,4	1878,7	2411,1	3154,6	3275,1
	T	924,3	1064,9	1125,2	1306,0	1506,9	1969,1	2612,1	2732,6
Ester p-nitrobenzylowy lewoskrętnego kwasu 2-(2'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowego	A	1462,2	1708,8	1832,1	2184,4	2501,5	3082,9	4228,0	4404,1
	Ch	722,3	827,9	863,2	1004,1	1127,4	1365,3	1559,0	1567,8
	D	643,1	757,5	766,3	880,8	986,5	1118,6	1101,0	1048,1
	T	528,5	598,9	687,0	757,5	775,1	845,6	634,2	211,4

Rozpuszczalniki: A = aceton; Ch = chloroform; D = dioksan; E = 96% etanol; M = metanol; T = toluen.

niemal prostoliniowy, co prowadzi do wniosku, iż dyspersja rotacji optycznych badanych związków w widzialnej części widma ma charakter dyspersji normalnej.

Na podstawie badania freudenbergowskich przesunięć optycznych (Tab. 3) oraz kierunku zmian rotacji molowych występujących pod wpływem rozpuszczalników (Tab. 4) przypisano prawoskrętnemu kwasowi 2-(2'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowemu (13) bezwzględną konfigurację R (+).

Wzorcami konfiguracyjnymi były prawoskrętne kwasy 2-(3'-bromo [9], 4'-bromo [10, 11] i 4'-nitro [1] benzylosulfinylo)benzoesowe oraz ich pochodne o charakterze estrowym.

Na podstawie zebranego w tabeli 2 materiału liczbowego ($435,8 \leq \lambda \leq 623,4$ nm) wyznaczyliśmy w metanolu i acetonie funkcje $(M)(\lambda)$ dla prawoskrętnego kwasu 2-(2'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego. Funkcje te mają charakter dwutermowych równań, które poniżej podajemy:

a) w metanolu:

$$(M)_{\lambda}^{20} = \frac{-2,358 \cdot 10^7}{\lambda^2 - (227,0)^2} + \frac{3,446 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (294,0)^2};$$

b) w acetonie

$$(M)_{\lambda}^{20} = \frac{-3,126 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (227,0)^2} + \frac{6,564 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (294,0)^2}.$$

W tabeli 2 podano w nawiasach wartości rotacji molowych obliczone na podstawie powyżej zestawionych równań.* Zgodność wartości obliczonych z wyznaczonymi eksperymentalnie jest dobra. Przy wyznaczaniu równań w dioksanie i 96% etanolu nie uzyskaliśmy zadowalających rezultatów.

Funkcje $(M)(\lambda)$ opisujące w prostokątnym układzie współrzędnych (λ — zmienna niezależna) właściwości optyczne prawoskrętnego kwasu 2-(2'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego (13) zmieniają znak i mają po jednym maksimum lokalnym w przedziale $227,0 < \lambda < 294,0$ nm. Asymptotami dla nich jest oś λ oraz proste prostopadłe do niej w punktach λ_1 (227,0 nm) i λ_2 (294,0 nm).

W dalszym stadium badań określiliśmy w metanolu w rejonie $200 < \lambda < 350$ nm dichroizm kołowy (CD) oraz widmo elektronowe (UV) enancjomeru

* Dwuczłonowe równania wyznaczone zostały metodą najmniejszych kwadratów z zastosowaniem algorytmów sprzężonych dla znalezienia funkcji wielu zmiennych. Maszyna cyfrowa: ODRA-1204.

Tab. 3. Rotacje cząsteczkowe ($M_{579,1}^{20}$) estrów *p*-bromofenacylowych, *p*-nitrobenzylowych i metylowych prawoskrętnych kwasów: 2-(3'-bromobenzylosulfinylo)benzoowego, 2-(4'-bromobenzylosulfinylo)benzoowego, 2-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoowego i 2-(2'-nitrobenzylosulfinylo)benzoowego

Związek	Aceton			Dioksan			Chloroform		
	Ester <i>p</i> -bromofenacylowy	Ester <i>p</i> -nitrobenzylowy	Ester metylowy	Ester <i>p</i> -bromofenacylowy	Ester <i>p</i> -nitrobenzylowy	Ester metylowy	Ester <i>p</i> -bromofenacylowy	Ester <i>p</i> -nitrobenzylowy	Ester metylowy
Kwas 2-(3'-bromobenzylosulfinylo)benzoowy	1737,5	1638,1	1374,1	1522,0	1503,6	1303,4	1598,0	—	1303,4
Kwas 2-(4'-bromobenzylosulfinylo)benzoowy	2091,4	1761,5	1596,6	1909,1	1698,1	1610,8	1909,0	1574,8	1526,0
Kwas 2-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoowy	2170,0	1744,1	1660,4	1938,0	1735,2	1596,2	1979,2	1611,9	1551,9
Kwas 2-(2'-nitrobenzylosulfinylo)benzoowy	2290,6	1832,1	1711,5	1366,3	—	793,3	1456,7	863,2	823,8

Tab. 4. Wpływ rozpuszczalnika na rotacje cząsteczkowe (M)²⁰_{589,3} prawoskrętnych kwasów: 2-(4'-bromobenzylsulfinylo)benzoowego, 2-(4'-nitrobenzylsulfinylo)benzoowego, 2-(2'-nitrobenzylsulfinylo)benzoowego oraz ich estrów metylowych

Rozpuszczalnik	Kwas 2-(4'-bromobenzylsulfinylo)benzo- esowy	Kwas 2-(4'-nitrobenzylsulfinylo)benzo- esowy	Kwas 2-(2'-nitrobenzylsulfinylo)benzo- esowy	Ester metylowy kwasu 2-(4'-bromobenzylsulfinylo)benzooso- wego	Ester metylowy kwasu 2-(4'-nitrobenzylsulfinylo)benzooso- wego	Ester metylowy kwasu 2-(2'-nitrobenzylsulfinylo)benzooso- wego
Aceton	1526,5	1477,6	1477,6	1525,9	1571,0	1634,8
Metanol	1451,8	1404,4	1233,4	1497,7	1449,7	1347,5
Etanol	1411,1	1373,8	1086,9	1398,8	1424,1	1034,5

rotującego w prawo (13). Widmo CD wykazuje jedno maksimum ujemne przy $\lambda = 227,0$ nm ($\Theta_{227} = -70218,5$) oraz jedno maksimum dodatnie przy $\lambda = 294,0$ nm ($\Theta_{294} = 131278,1$). Widmo elektronowe w badanym zakresie przejawia dwa pasma absorpcyjne zlokalizowane w rejonach $\lambda_1 = 210$ nm ($\epsilon_{210} = 26484,0$) oraz $\lambda_2 = 285$ nm ($\epsilon_{285} = 4804,3$). Pasma te są zlokalizowane w rejonach w przybliżeniu zgodnych z przewidywaniami opartymi na podstawie analizy funkcji (M) (λ). Należy podkreślić, że długości fal punktów charakterystycznych na krzywej dichroizmu kołowego ($\lambda\Theta_{\max}$) oraz stałe dyspersyjne w równaniach wyznaczających funkcje (M) (λ) mają dokładnie te same wartości oraz że znaki stałych rotacyjnych pokrywają się ze znakami maksimów dichroicznych. Analiza wyników prowadzi do wniosku, że prawoskrętny kwas 2-(2'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowy (13) przejawia w badanym zakresie widmowym jeden dodatni i jeden ujemny efekt Cottona. Efekty te położone są w rejonach $\lambda = 227,0$ i $294,0$ nm.

Efekty optyczne, wywołane przez wprowadzenie w położenie orto w stosunku do sulfinylowego wężła chiralności do pierścienia benzenowego fragmentu benzyłowego grupy nitrowej w rejonie takich długości fal, dla których dyspersja skręcalności optycznej ma charakter dyspersji normalnej, są mimo dość znacznego oddziaływania rozpuszczalników nietrudne do określenia. Prawoskrętny kwas 2-(2'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowy (13) i jego pochodne (z wyjątkiem estru *p*-bromofenacylowego) wykazują mianowicie mniejsze (uśrednione) wartości liczbowe rotacji molowych aniżeli układy niepodstawione w pierścieniu benzenowym grupą nitrową [12]. Względna (uśredniona) procentowa obniżka rotacji cząsteczkowych ($\% \Delta R_{cz}$) dla: a) wolnego kwasu (11), b) jego N-metyloamidu (15) oraz estrów: c) metylowego (14) i d) *p*-nitrobenzyłowego (17) wynosi odpowiednio: a) $-12,0\%$, b) $-0,6\%$, c) $-14,4\%$, d) $-23,9\%$.

Wprowadzenie zatem do cząsteczki kwasu 2-(benzylosulfinylo)benzoesowego [12] grupy nitrowej w położenie orto, pomimo wysokiej czynności optycznej układu macierzystego, wywołuje wyraźną obniżkę rotacji molowych. Należy podkreślić, iż analogiczne związki z atomem bromu w położeniu orto wykazywały również znaczny spadek rotacji molowych w stosunku do układu niepodstawionego [16]. Jednoznaczne uzasadnienie odnotowanych obserwacji będzie możliwe po zebraniu znacznie obszerniejszego materiału eksperymentalnego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Temperatur topnienia (t_f) nie korygowano. Pomiary polarymetryczne wykonano na spektropolarymetrze Perkin-Elmer 241-MC w rozpuszczalnikach podanych w tekście. Widma IR i UV określono za pomocą spektrofotometrów SP-200 i SP-700. Widmo CD wykonano na aparacie JASCO model ORD/CD.

Związki analizowano w postaci zawiesiny w oleju parafinowym (IR) oraz w roztworach podanych w tekście.

1. Kwas 2-(2'-nitrobenzylotio)benzoesowy (1)

Do energicznie mieszanego i ogrzewanego do temperatury 40° roztworu 8,6 g bromku *o*-nitrobenzylowego (t_f 46–47°C; lit. [13] t_f 46–47,5°C) w 100 cm³ 96% etanolu wprowadzono 6 g kwasu 2-merkaptobenzoesowego (t_f 163–164°C; lit. [14] t_f 163–164°C) rozpuszczonego uprzednio w 50 cm³ wody i zobojętnionego 5 g Na₂CO₃. Ciecz mieszano mechanicznie przez 4 h utrzymując w reaktorze temperaturę w zakresie 40–50°C. Roztwór na koniec oziębiono do temperatury pokojowej, przesączono i zakwaszono (kongo) rozcieńczonym (1:1, v/v) kwasem solnym. Wydzielił się niezwłocznie drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono, przemyto wodą, suszono w temperaturze pokojowej (t_f 179–201°C) i krystalizowano (1 g subst. ze 110 cm³ rozpuszczalnika) z metanolu. Jasnożółte igły (10 g) o temperaturze topnienia 199–201°C. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu, 96% etanolu, acetonie i lodowatym kwasie octowym, nie rozpuszcza się w eterze i cykloheksanie.

Analiza:

Dla wzoru: C₁₄H₁₁NO₄S (289,3) obliczono: 58,2% C, 3,8% H, 4,8% N;

otrzymano: 57,9% C, 3,9% H, 5,0% N.

IR (cm⁻¹): 760, 1040, 1050, 1120, 1160 (δ C_{Ar}—H, subst. 1,2), 1580, 1610 (ν C_{Ar}=C_{Ar}), 1470 (δ CH, CH₂) 860 (ν C—N), 1340 (ν_s NO₂), 1540 (ν_{as} NO₂), 690 (ν C—S), 960 (δ OH), 1260, 1290, 1380, 1405 (δ OH i ν C—O), 1680 (ν C=O, COOH).

2. Ester metylowy kwasu 2-(2'-nitrobenzylotio)benzoesowego (2)

5 g kwasu 2-(2'-nitrobenzylotio)benzoesowego przerobiono na ester metylowy, jak w p. 6. Surowy produkt reakcji krystalizowano (1 g subst. z 58 cm³ rozpuszczalnika) z metanolu. Bezbarwne igły (4,2 g) o temperaturze topnienia 119–120°C. Ester łatwo rozpuszcza się w metanolu, 96% etanolu, acetonie i benzenie, nie rozpuszcza się w heksanie.

Analiza:

Dla wzoru: C₁₅H₁₃NO₄S (303,3) obliczono: 59,4% C, 4,3% H, 4,6% N;

otrzymano: 59,4% C, 4,6% H, 4,8% N.

3. Ester *p*-bromofenacylowy kwasu 2-(2'-nitrobenzylotio)benzoesowego (3)

1,44 g (0,005 mola) kwasu (1) i 1,38 g (0,005 mola) bromku *p*-bromofenacylowego przerobiono na ester. Reakcję prowadzono przez 2 h w 60 cm³ 92% etanolu. Produkt przemiany odsączono, suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano (1 g subst. z 258 cm³ rozpuszczalnika) z benzenu. Bezbarwne poznaczane igły (2 g) o temperaturze topnienia 149–151°C. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie, acetonie, butanolu i lodowatym kwasie octowym, nie rozpuszcza się w heksanie i eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru: C₂₂H₁₆BrNO₅S (486,3) obliczono: 54,3% C, 3,3% H, 2,9% N;
otrzymano: 54,1% C, 3,5% H, 3,0% N;

4. Ester *p*-nitrobenzylowy kwasu 2-(2'-nitrobenzylotio)benzoesowego (4)

1,44 g (0,005 mola) kwasu 2-(2'-nitrobenzylotio)benzoesowego (1) i 1,08 g (0,005 mola) bromku *p*-nitrobenzylowego przerobiono na ester. Proces estyfikacji prowadzono przez 3 h w 70 cm³ wrzącego 92% etanolu. Produkt przemiany odsączono i krystalizowano (1 g subst. z 27 cm³ rozpuszczalnika) z benzenu. Bezbarwne poznaczane igły (1,7 g) o temperaturze topnienia 137–139°C. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie, acetonie, butanolu i lodowatym kwasie octowym, nie rozpuszcza się w heksanie i eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru: C₂₁H₁₆N₂O₆S (424,4) obliczono: 59,4% C, 3,8% H, 6,6% N;
otrzymano: 59,7% C, 4,0% H, 6,8% N;

5. Racemiczny kwas 2-(2'-nitrobenzylotio)sulfinylo)benzoesowy (5)

30 g sproszkowanego kwasu 2-(2'-nitrobenzylotio)benzoesowego (1) zawieszono w 90 cm³ lodowatego kwasu octowego. Zawiesinę oziębiono do temperatury 0°C, wprowadzono 3 cm³ 30% H₂O₂ i wstrząsano mechanicznie w temperaturze pokojowej przez 20 h. Następnie dodano w odstępach dwunastogodzinnych 2 porcje po 3 i 4 cm³ 30% H₂O₂ i wstrząsano mechanicznie przez 20 h. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Produkt reakcji odsączono, przemyto wodą (20 cm³), suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano (1 g subst. z 77 cm³ rozpuszczalnika) z metanolu. Bezbarwne pryzmy (32 g) o temperaturze topnienia 207–209°C z rozkładem. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu, 96% etanolu, acetonie i lodowatym kwasie octowym, nie rozpuszcza się w cykloheksanie i toluenie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{14}H_{11}NO_5S$ (305,3) obliczono: 55,1% C, 3,6% H, 4,6% N;
otrzymano: 55,2% C, 3,8% H, 4,8% N.

IR(cm^{-1}): 740, 1060, 1130, 1170, ($\delta C_{Ar}-H$, subst. 1,2) 1460, 1580, 1600 ($\nu C_{Ar}=C_{Ar}$), 850 ($\nu C-N$), 1350 (νNO_2), 1520 (νNO_2), 680 ($\nu C-S$), 1100 (νSO), 970 (OH), 1270, 1300, 1370 (OH i $\nu C-O$), 1680 ($\nu C=O$, COOH).

6. *Ester metylowy racemicznego kwasu*
2-(2'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego (6)

Do oziębionej wodą z lodem zawiesiny 5 g racemicznego kwasu (5) w 50 cm^3 eteru wkraplano eterowy roztwór diazometanu przygotowany z 10 g N,N-nitrozometylomocznika do chwili uzyskania trwałego zabarwienia cieczy. Mieszaninę ogrzewano na łaźni wodnej przez 1 h pod chłodnicą zwrotną (rurka z $CaCl_2$). Rozpuszczalnik oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łaźnia wodna). Stałą pozostałość krystalizowano (1 g subst. z 35 cm^3 rozpuszczalnika) z metanolu. Bezbarwne igły (2 g) o temperaturze topnienia 115–116°C. Związek dość łatwo rozpuszcza się w benzenie, acetonie, metanolu i 96 % etanolu, nie rozpuszcza się w heksanie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{15}H_{13}NO_5S$ (319,3) obliczono: 56,4% C, 4,1% H, 4,4% N;
otrzymano: 56,4% C, 4,3% H, 4,4% N.

7. *N-Metyloamid racemicznego kwasu*
2-(2'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego (7)

1 g sproszkowanego estru metylowego (6) zawieszono w 10 cm^3 40% roztworu wodnego metyloaminy i wstrząsano mechanicznie w temperaturze pokojowej przez 4 h. Produkt przemiany odsączono, przemyto wodą (24 cm^3), suszono na powietrzu i krystalizowano (1 g subst. z 50 cm^3 rozpuszczalnika) z metanolu. Bezbarwne słupki (0,6 g) o temperaturze topnienia 196–197°C z rozkładem. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu i 96% etanolu, nie rozpuszcza się w cykloheksanie i eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{15}H_{14}N_2O_4S$ (318,3) obliczono: 56,6% C, 4,4% H, 8,8% N;
otrzymano: 56,4% C, 4,6% H, 8,5% N.

8. *Ester p-bromofenacylowy racemicznego kwasu
2-(2'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego (8)*

1,5 g (0,005 mola) racemicznego kwasu (5) i 1,4 g (0,005 mola) bromku *p*-bromofenacylowego przerobiono na ester. Proces estyfikacji prowadzono przez 2 h w 60 cm³ wrzącego 92% etanolu. Produkt przemiany odsączono i krystalizowano (1 g subst. ze 114 cm³ rozpuszczalnika) z benzenu. Bezbarwne pozrastane igielki (1,7 g) o temperaturze topnienia 191–192°C. Ester łatwo rozpuszcza się w chloroformie, butanolu i lodowatym kwasie octowym, nie rozpuszcza się w heksanie i eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru: C₂₂H₁₆BrNO₆S (502,3) obliczono: 52,6% C, 3,2% H, 2,8% N;
otrzymano: 52,4% C, 3,3% H, 3,1% N.

9. *Ester p-nitrobenzylowy racemicznego kwasu
2-(2'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego (9)*

1,5 g (0,005 mola) racemicznego kwasu (5) i 1,08 g (0,005 mola) bromku *p*-nitrobenzylowego przerobiono na ester. Proces estyfikacji prowadzono przez 4 h w 70 cm³ wrzącego 92% etanolu. Produkt reakcji odsączono i krystalizowano (1 g subst. z 70 cm³ rozpuszczalnika) z benzenu. Bezbarwne igielki (1,4 g) o *t*_f 179–181°C. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie, acetonie, butanolu i lodowatym kwasie octowym, nie rozpuszcza się w heksanie.

Analiza:

Dla wzoru: C₂₁H₁₆N₂O₇S (440,4) obliczono: 57,3% C, 3,7% H, 6,4% N;
otrzymano: 57,5% C, 3,4% H, 6,6% N.

10. *Sól brucyny lewoskrętnego kwasu
2-(2'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego (10)*

9,15 g (0,03 mola) racemicznego kwasu (5) zmieszano z 11,82 g (0,03 mola) brucyny i rozpuszczono w 750 cm³ wrzącego acetonu. Gorący roztwór przesączono i pozostawiono w temperaturze pokojowej do krystalizacji. Po 18 h odsączono pierwszą frakcję soli. Jasnożółte słupki (9 g) o temperaturze topnienia 121–123°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = -156,0^\circ$ (*c*=0,1, *d*=0,5, $\alpha = -0,078^\circ$) w chloroformie. Po trzykrotnie powtórzonej krystalizacji z acetonu frakcji pierwszej (I: 20,97 g, 750 cm³, 9,0 g, $-156,0^\circ$, 121–123°C; II: 9,700, 8,1–166,0, 121–123; III: 8,600, 7,4, $-174,0^\circ$, 123–124; IV: 7,3, 580, 6,6, $-174,0^\circ$, 123–124).

Otrzymano sól o nie zmieniających się już podczas prób dalszego oczysz-

czania właściwościach fizycznych. Jasnożółte słupki (6,6 g) o temperaturze topnienia 123–124°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = -174,0^\circ$, ($c=0,01$, $d=0,5$, $\alpha = -0,087^\circ$) w chloroformie. Sól łatwo rozpuszcza się w metanolu, acetonie i chloroformie, nie rozpuszcza się w eterze dietylowym i heksanie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{37}H_{37}N_3O_9S$ (699,8) obliczono: 63,5% C, 5,3% H, 6,0% N;
otrzymano: 63,3% C, 5,4% H, 5,8% N.

11. Lewoskrętny kwas 2-(2'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowy (11)

7,0 g sproszkowanej soli brucyny (10) zawieszono w 15 cm³ wody i energicznie mieszając zakwaszono ($pH=6,5$) 5% kwasem solnym. Wydzielił się niezwłocznie drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono i rozpuszczono w 40 cm³ 5% NaOH. Roztwór przesączono i ekstrahowano (3 razy po 40 cm³) chloroformem. Alkaliczną ciecz po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łaźnia wodna o temperaturze 40°C) rozpuszczonego w niej chloroformu, zakwaszono (kongo) 3% kwasem solnym. Wydzielony osad odsączono, suszono na powietrzu i krystalizowano (1 g subst. z 220 cm³ rozpuszczalnika) z metanolu. Bezbarwne pryzmy (2 g) o temperaturze topnienia 212–214°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = -400,0^\circ$ ($c=0,1$, $d=0,5$, $\alpha = -0,200^\circ$) w metanolu. Związek miernie rozpuszcza się w metanolu, 96% etanolu i acetonie, nie rozpuszcza się w eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{14}H_{11}NO_5S$ (305,3) obliczono: 55,1% C, 3,6% H, 4,6% N;
otrzymano: 54,8% C, 3,6% H, 4,4% N.

**12. Sól strychniny prawoskrętnego kwasu
2-(2'-nitrobenzylsulfinylo)-benzoesowego (12)**

Ługi acetonowe uzyskane po odsączeniu pierwszej frakcji soli brucyny lewoskrętnego kwasu 2-(2-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowego (p. 10) zagęszczono pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łaźnia wodna o temperaturze 40°C) do suchości. Uzyskaną suchą pozostałość przerobiono na wolny kwas. Otrzymano 6 g związku o temperaturze topnienia 207–210°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = +242,0^\circ$ w metanolu. 3,0 g (0,01 mola) uzyskanego na tej drodze kwasu zmieszano z 3,3 g (0,01 mola) strychniny i rozpuszczono w 430 cm³ wrzącego octanu etylu. Gorący roztwór przesączono, zagęszczono (pod zmniejszonym ciśnieniem 12 mm Hg) do objętości 286 cm³ (2/3 objętości początkowej) i pozostawiono w temperaturze pokojowej do krystalizacji. Po 48 h odsączono pierwszą frakcję soli. Bezbarwne pryzmy (4,3 g) o temperaturze topnienia

125–129°C i $(\alpha)_D^{20} = +136,0^\circ$ ($c=0,1$, $d=0,5$, $\alpha = +0,068^\circ$) w chloroformie. Po trzykrotnie powtórzonej w tych samych warunkach krystalizacji frakcji pierwszej z octanu etylu otrzymano sól o nie zmieniających się już podczas prób dalszego oczyszczania właściwościach. Bezbarwne pryzmy (1,5 g) o temperaturze topnienia 128–130°C i $(\alpha)_D^{20} = +140,0^\circ$ ($c=0,1$, $d=0,5$, $\alpha = +0,070^\circ$) w chloroformie. Związek miernie rozpuszcza się w octanie etylu, acetonie i metanolu, nie rozpuszcza się w heksanie i eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{35}H_{33}N_3O_7S$ (639,7) obliczono: 65,7% C; 5,2% H, 6,6% N;
otrzymano: 65,9% C, 5,4% H, 6,7% N.

13. Prawoskrętny kwas 2-(2'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowy (13)

5 g soli strychniny (12) przerobiono na wolny kwas, jak w p. 11. Związek krystalizowano (1 g subst. z 235 cm³ rozpuszczalnika) z metanolu. Bezbarwne pryzmy (2 g) o temperaturze topnienia 112–214°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = +400,0^\circ$ ($c=0,1$, $d=0,5$, $\alpha = +0,200^\circ$) w metanolu. Lewoskrętny enancjomer łatwo rozpuszcza się w metanolu, 96% etanolu, acetonie i dioksanie, nie rozpuszcza się w eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{14}H_{11}NO_5S$ (305,3) obliczono: 55,1% C, 3,6% H, 4,6% N;
otrzymano: 55,3% C, 3,9% H, 4,7% N.

IR(cm⁻¹): 750, 980, 1040, 1060, 1140, 1180 ($\delta C_{Ar}-H$, subst. 1,2), 1580, 1610, ($\nu C_{Ar}=C_{Ar}$), 860 ($\nu C-N$), 1360 ($\nu_s NO_2$), 1530 ($\nu_{as} NO_2$), 690 ($\nu C-S$), 1100 ($\nu S=O$), 890 (δOH), 1270, 1380 (δOH i $\nu C=O$), 1680 ($\nu C=O$, COOH).

**14. Ester metylowy lewoskrętnego kwasu
2-(2'-nitrobenzylsulfinylo)-benzoesowego (14)**

3 g lewoskrętnego kwasu (11) przerobiono na ester metylowy, jak w p. 6. Produkt przemiany krystalizowano (1 g subst. z 13 cm³ rozpuszczalnika) z metanolu. Bezbarwne igły (2 g) o temperaturze topnienia 103–105°C i $(\alpha)_D^{20} = -422,0^\circ$ ($c=0,1$, $d=0,5$, $\alpha = -0,211^\circ$) w metanolu. Ester łatwo rozpuszcza się w metanolu, acetonie i chloroformie, trudno w eterze dietylowym i heksanie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{15}H_{13}NO_5S$ (319,3) obliczono: 56,4% C, 4,1% H, 4,1% N;
otrzymano: 56,3% C 4,0% H, 4,3% N.

15. *N-Metyloamid lewoskrętnego kwasu*
2-(2'-nitrobenzylosulfinylo)-benzoesowego (15)

1 g estru metylowego (14) przerobiono na metyloamid, jak w p. 7. Produkt przemiany krystalizowano (1 g subst. z 50 cm³ rozpuszczalnika) z metanolu. Bezbarwne słupki (0,4 g) o temperaturze topnienia 182–183°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = -412,0^\circ$ ($c=0,1$, $d=0,5$, $\alpha = -0,206^\circ$) w metanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu, 96% etanolu, dioksanie i chloroformie, trudno w eterze dietylowym i cykloheksanie.

Analiza:

Dla wzoru: C₁₅H₁₄N₂O₄S (318,3) obliczono: 56,% C, 4,4% H, 8,8% N;
otrzymano: 56,8% C, 4,2% H, 8,8% N.

16. *Ester p-bromofenacylowy lewoskrętnego kwasu*
2-(2'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego (16)

1,5 g (0,005 mola) lewoskrętnego kwasu (11) i 1,3 g (0,005 mola) bromku *p*-bromofenacylowego przerobiono na ester. Reakcję prowadzono przez 2,5 h w 60 cm³ 95% metanolu. Wydzielony z roztworu poreakcyjnego produkt przemiany odsączono, przemyto wodą (20 cm³), suszono na powietrzu i krystalizowano (1 g subst. z 260 cm³ metanolu i 30 cm³ dioksanu) z mieszaniny metanolu i dioksanu. Bezbarwne, pozrastane igły (1,3 g) o temperaturze topnienia 183–185°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = -260,0^\circ$ ($c=0,1$, $d=0,5$, $\alpha = -0,130^\circ$) w dioksanie. Związek miernie rozpuszcza się w acetonie, metanolu, dioksanie i chloroformie, nie rozpuszcza się w cykloheksanie i eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru: C₂₂H₁₆BrNO₆S (502,3) obliczono: 52,6% C, 3,2% H, 2,8% N;
otrzymano: 52,6% C, 3,4% H, 2,8% N.

17. *Ester p-nitrobenzylowy lewoskrętnego kwasu*
2-(2'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego (17)

1,5 g (0,005 mola) lewoskrętnego kwasu (17) i 1,08 g (0,005 mola) bromku *p*-nitrobenzylowego przerobiono na ester. Reakcję prowadzono przez 3 h w 60 cm³ 95% metanolu. Wydzielony z roztworu poreakcyjnego produkt przemiany odsączono, przemyto wodą (15 cm³), suszono na powietrzu i krystalizowano (1 g subst. ze 150 cm³ rozpuszczalnika) z metanolu. Bezbarwne igły (0,6 g) o temperaturze topnienia 167–168°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = -172,0^\circ$ ($c=0,1$, $d=0,5$, $\alpha = -0,086^\circ$) w dioksanie. Związek łatwo rozpuszcza się

w dioksanie, acetonie i chloroformie, nie rozpuszcza się w cykloheksanie i eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{21}H_{16}N_2O_7S$ (440,4) obliczono: 57,3% C, 3,9% H, 6,4% N;
otrzymano: 57,4% C, 3,8% H, 6,4% N.

18. Kwas 2-(2'-nitrobenzylsulfonylo)benzoesowy (18)

5 g kwasu 2-(2'-nitrobenzylotio)benzoesowego (1) zawieszono w 25 cm³ lodowatego kwasu octowego, dodano 10 cm³ 30% H₂O₂ i ogrzewano do łagodnego wrzenia przez 4 h pod chłodnicą zwrotną. Z roztworu poreakcyjnego pozostawionego w temperaturze pokojowej wydzielił się krystaliczny osad sulfonu. Związek odsączono, suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano (1 g subst. z 4 cm³ rozpuszczalnika) z metanolu. Bezbarwne słupki (4,8 g) o temperaturze topnienia 202–204°C. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu, 96% etanolu i lodowatym kwasie octowym, nie rozpuszcza się w toluenie i eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{14}H_{11}NO_6S$ (321,3) obliczono: 52,3% C, 3,4% H, 4,4% N;
otrzymano: 52,1% C, 3,6% H, 4,6% N.

IR(cm⁻¹): 760, 1000, 1050, 1070, 1110, 1220 ($\delta C_{Ar}-H$, subst. 1,2) 1465, 1570, 1610 ($\nu C_{Ar}=C_{Ar}$) 2950 (νCH_2), 2950 (νCH_2), 710 ($\nu C-S$), 1120 ($\nu_s SO_2$), 1320 ($\nu_{as} SO_2$), 860 ($\nu C-N$), 1410 ($\nu S-CH_2$) 1350 ($\nu_s NO_2$), 1540 ($\nu_{as} NO_2$), 900 (δOH), 1260, 1290, 1380 (δOH i $\nu C-O$), 1720 ($\nu C=O$, COOH).

19. Racemiczny 3-(2'-nitrofenylo)-4-tiaizochroman-1-on (19)

5 g sproszkowanego racemicznego kwasu (5) wrzucono do 125 cm³ świeżo przedestylowanego bezwodnika kwasu octowego i ogrzewano na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną (rurka z CaCl₂) przez 4 h. Z roztworu poreakcyjnego pozostawionego w temperaturze pokojowej wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono i krystalizowano (1 g subst. z 10 cm³ rozpuszczalnika) z lodowatego kwasu octowego. Bezbarwne igły (4,5 g) o temperaturze topnienia 175–177°C (lit. [15] temperatura topnienia 177–179°C). Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, octanie etylu i lodowatym kwasie octowym, nie rozpuszcza się w cykloheksanie i eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{14}H_9NO_4S$ (287,3) obliczono: 58,5% C, 3,1% H, 4,9% N;
otrzymano: 58,3% C, 3,1% H, 4,6% N.

IR (cm^{-1}): 740, 955, 1020, 1040, 1100, 1210 ($\delta C_{Ar}-H$, subst. 1,2) 1460, 1580 ($\nu C_{Ar}=C_{Ar}$), 680 ($\nu C-S$), 840 ($\nu C-N$), 1350 ($\nu_s NO_2$), 1530 ($\nu_{as} NO_2$), 1240, 1280 ($\nu C-O$, δ lakt.) 1710 ($\nu C=O$, δ lakt.).

20. Lewoskrętny 3-(2'-nitrofenylo)-4-tiaizochroman-1-on (20)

Do zawiesiny 1 g sproszkowanego lewoskrętnego kwasu (11) w 25 cm^3 benzenu wkropiono 8 cm^3 bezwodnika kwasu octowego. Mieszaninę ogrzewano przez 5 h na łaźni wodnej (temperatura łaźni 50°C) pod chłodnicą zwrotną (rurka z $CaCl_2$). Z zagęszczonego pod zmniejszonym ciśnieniem do objętości 5 cm^3 (12 mm Hg, temperatura łaźni 50°C) i pozostawionego w temperaturze pokojowej roztworu wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono i suszono w temperaturze pokojowej. Drobne pryzmy (0,5 g) o temperaturze topnienia 173–175°C i $(\alpha)_D^{20} = -10,0^\circ$ ($c=0,1$, $d=0,5$, $\alpha = -0,005^\circ$) w chloroformie. Związek krystalizowano z benzenu (1 g substancji z 20 cm^3 rozpuszczalnika). Bezbarwne postrastane pryzmy (0,3 g) o temperaturze topnienia 173–175°C i $(\alpha)_D^{20} = -10,0^\circ$ ($c=0,1$, $d=0,5$, $\alpha = -0,005^\circ$) w chloroformie. Związek rozpuszcza się w benzenie, chloroformie i kwasie octowym, nie rozpuszcza się w eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{14}H_9NO_4S$ (287,3) obliczono: 58,5% C, 3,1% H, 4,9% N;
otrzymano: 58,7% C, 3,3% H, 5,0% N.

IR (cm^{-1}): 740, 1000, 1030, 1050, 1100, 1220 ($\delta C_{Ar}-H$, subst. 1,2), 1470, 1580 ($\nu C_{Ar}=C_{Ar}$), 700 ($\nu C-S$), 870 ($\nu C-N$), 1360 ($\nu_s NO_2$), 1530 ($\nu_{as} NO_2$), 1250, 1280 ($\nu C-O$, δ lakt.), 1710 ($\nu C=O$, δ lakt.).

PODZIĘKOWANIE

Praca była częściowo finansowana przez PAN w ramach CPBP 01.13. Widma CD pomierzone zostały przez mgr Elżbietę Gwizdałę (Uniwersytet Gdański).

Funkcje (M) (λ) wyznaczone zostały w naszym laboratorium przez dr. Stanisława Grzegórkę, (Instytut Matematyki UMCS).

Analizy elementarne wykonane zostały w naszym laboratorium przez mgr. Antoniego Hoffmana.

LITERATURA

- [1] Janczewski M., Radkiewicz S., *Polish J. Chem.*, **63**, 439 (1989).
- [2] Janczewski M., Radkiewicz S., *Ann. UMCS, Sec. AA*, **42/43**, 79 (1987/1988).
- [3] Glasstone S., Laidler K., Eyring H., *The Theory of Rate Processes*, New York 1941.
- [4] Fries W., Vogt W., *Ann.*, **381**, 337 (1911).
- [5] Fromm E., *Ann.*, **396**, 75 (1913).
- [6] Issleib K., Tzschach M., *Z. Anorg. Chem.*, **305**, 198 (1960).
- [7] Mislow K., Simons T., Melillo T., Ternay J., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1452 (1964).
- [8] Rayner D., Gordon M., Mislow K., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4854 (1968).
- [9] Janczewski M., Majewski W., Jurczak J., *Ann. UMCS, Sec. AA*, **38**, 67 (1983).
- [10] Janczewski M., Jurczak J., Majewski W., *Polish J. Chem.*, **57**, 1205 (1983).
- [11] Kozioł A., Majewski W., Janczewski M., *Acta Crystallogr.*, **C41**, 144 (1985).
- [12] Janczewski M., Majewski W., Radkiewicz S., Grzegórski J., *Ann. UMCS, Sec. AA*, **37**, 1 (1983).
- [13] Daub G., Castle R., *J. Org. Chem.*, **19**, 1571 (1954).
- [14] Allan C., McKay D., *Org. Syntheses. Coll. Vol.*, **2**, 580 (1968).
- [15] Sennig A., Lawesson S., *Arch. Kemi.*, **17**, 261 (1961).
- [16] Janczewski M., Majewski W., Biskup J., *Polish J. Chem.*, **60**, 775 (1986).

SUMMARY

The synthesis and principal properties of 2-(2'-nitrobenzylsulfinyl- and sulfonyl)benzoic acids are described. Racemic sulfoxide was resolved by fractional crystallization of its brucine and strychnine diastereometric salts. The absolute configurations of the enantiomers were elucidated. Optical rotatory dispersion of the laevorotatory enantiomer, its methylamide and esters in the region $435.8 \leq \lambda \leq 623.4$ nm was determined. Two term equations describing optical rotation of the dextrorotatory enantiomer in the spectral region studied were derived. Racemization constants (K) and activation parameters (E_a , $\Delta S^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$) of racemization were determined by the classical kinetic methods. A rearrangement of racemic as well as laevorotatory 2-(2'-nitrobenzylsulfinyl)benzoic acid to racemic and to laevorotatory 3-(2'-nitrophenyl)-iso-4thiachroman-1-one is described.

Produktom wyjściowym w podjętych badaniach było 3,4-dibromoanilina, którą uzyskano z zadowalającą wydajnością w toku bromowania 3-bromoaniliny ulepszoną przez nas metodą Vortlandera i Sieberta [3]. Uzyskaną 3,4-dibromoanilinę (I) przerobiono metodą katalizatorską na dihalogenotiofenol (2), który skondensowany w środowisku etylanym z kwasem chloroocetowym tworzył z zadowalającą wydajnością kwas 3-(2'-nitrofenylotio)glikolo-

