

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

Marian JANCZEWSKI, Maria WOJTAŚ

**O syntezie kwasów orto- i para-bifenylilotioglikolowych
i ich niektórych pochodnych**

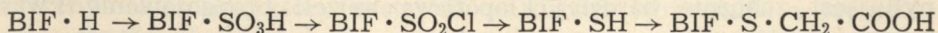
**О синтезе орто- и парадифенилтиогликолевых кислот
и некоторых их производных**

**Sur la synthèse des acides ortho- et para-biphénylithioglicoliques
et quelques-uns de leurs dérivés**

W latach 1958—1963 prowadzone były w Katedrze Chemii Organicznej UMCS obszerne badania nad wpływem izomerii położenia na własności optyczne układów sulfotlenkowych w grupie dwufenylu [1—3]. Produkty wyjściowe do syntezy studiowanych sulfoksyzwiązków stanowiły trzy izomeryczne kwasy bifenylilotioglikolowe, z których do r. 1960 opisany został w literaturze naukowej tylko jeden, a mianowicie układ para [4]. Ze względu na konieczność przygotowania do badań większych partii tych połączeń zmuszeni byliśmy prześledzić metody ich syntezy oraz opracować ich najekonomiczniejszą i najprostszą do wykonania w naszych warunkach laboratoryjnych preparatykę.

Przedmiotem bieżącej publikacji są wyniki doświadczeń związanych z syntezą kwasów orto- i para-bifenylilotioglikolowych.

Na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych oraz licznych prób porównawczych doszliśmy do wniosku, że dla obu izomerów najwłaściwszym tokiem syntezy będzie postępowanie przedstawione następującym uproszczonym schematem:



Trzeba dodać, że na naszą decyzję w dużym stopniu wpłynęła stosunkowo łatwa dostępność kwasów orto- i para-bifenylsulfonowych oraz odpowiadających im sulfochlorków.

Kwas orto-bifenylosulfonowy otrzymaliśmy metodą Courtois i Chaixa [5] z bardzo dobrą wydajnością na drodze stapiania S,S-dwutlenodwubenzotiofenu z ługiem sodowym w temp. 250°, a jego sulfochlorek w zwykłych warunkach działając na dwufenylosulfonian sodowy nadmiarem pięciochlorku fosforu. Spośród licznych metod redukcji chlorków kwasów sulfonowych do merkaptopochodnych najbardziej przydatny do naszych doświadczeń okazał się sposób, w którym jako czynnik redukujący zastosowaliśmy roztwór chlorku cynawego w lod. kwasie octowym wysyconym gazowym chlorowodorem. Wydajność otrzymanego na tej drodze orto-merkaptobifenylu wydawała się zadowalająca. Zsyntezowany tiol okazał się połączeniem niezmiernie nietrwałym, ulegającym nieodwracalnym przemianom już nawet pod działaniem tlenu powietrza. Celem bliższego scharakteryzowania go przyrządziliśmy następujące pochodne: metylową (blaszki o t. t. 52°), benzyłową (blaszki o t. t. 96—98°), 2,4-dwunitrofenylową (słupki o t. t. 129—131°) oraz dwusiarczek bis-2-bifenyliku (sztabki o t. t. 115—116°).

Siarczki metylowy [7, 8] i 2,4-dwunitrofenylowy [6, 8] oraz dwusiarczek bis-2-bifenyliku [6, 9, 10] były syntezowane również przez innych autorów. W części doświadczalnej pracy ze względu bądź na zbyt skąpe informacje literaturowe, bądź z uwagi na stosowanie przez nas odrębnych metod preparatynych, zamieściliśmy szczegółowy opis ich przyrządzania.

Według danych, zaczerpniętych z literatury fachowej, opisany przez nas orto-sulfhydrylodwufenyl otrzymany został również jeszcze na dwu innych drogach. W r. 1957 jego syntezę w oparciu o metodę Luckarta, stosując orto-aminodwufenyl jako produkt wyjściowy, opracowali Campaigne i Osborne [6]. Wysokie wydajności preparatu, sięgające 84% (w przeliczeniu na wolną aminę) uzyskano dzięki zastosowaniu do redukcji estru ksantogenowego wodorku glinowo-litowego. W 3 lata później drugą syntezę tiolu, polegającą na działaniu wolną siarką na jodek bifenyliomagnezowy, opisali Emrik i Truce [7]. Wydajności uzyskane przez wyżej wymienionych autorów amerykańskich [7] były również względnie wysokie i sięgały — w przeliczeniu na orto-halogenobifenyl — 57%.

Własności fizyczne (temp. topn., rozpuszczalność itp.) i chemiczne (m. in. identyczność niektórych pochodnych) orto-merkaptobifenyli otrzymanych trzema różnymi sposobami w zasadzie wydają się zgodne. Trzeba jednak dodać, że synteza czystego orto-jodobifenylu lub orto-aminobifenylu jest znacznie bardziej kłopotliwa aniżeli przygotowanie kwasu 2-bifenylosulfonowego, co w naszych warunkach było niezmiernie istotnym problemem.

Poszukiwany przez nas kwas orto-bifenyliotioglikowy (blaszki o t. t. 171—173°) otrzymaliśmy, kondensując w środowisku alkalicznym orto-

-merkaptobifenyl z kwasem chlorooctowym. Wydajność metody oraz czystość preparatu były najzupełniej zadowalające. Celem bliższego scharakteryzowania kwasu orto-bifenylilomerkaptooctowego przyrządziliśmy zwykłymi metodami (bliższe szczegóły podano w części doświadczalnej) jego ester metylowy (blaszki o t. t. 44—46°) oraz amid kwasowy (igły o t. t. 133—134°). Merkaptokwas utleniany we wrzącym lod. kwasie octowym nadmiarem 30% H_2O_2 przetwarzał się z dobrą wydajnością w pochodną sulfonylową (sztabki o t. t. 117—119°), którą można było w zwykły sposób przerabiać na ester metylowy (blaszki o t. t. 97—98°) oraz amid kwasowy (blaszki o t. t. 152—153°). Po zakończeniu przez nas doświadczeń wstępnych związanych z opracowaniem syntezy kwasu orto-bifenylilotioglikolowego ukazała się publikacja Emricka i Truce'a [7], w której podano sposób przyrządzania interesującego nas merkaptokwasu oraz jego niektórych pochodnych (sulfon, ester etylowy). Tok syntezy opisanej przez wymienionych autorów amerykańskich różni się jednak w sposób istotny od naszej metody postępowania.

Jeśli chodzi o interesujący nas drugi merkaptowęglowodór, to należy podać, że w literaturze fachowej opisanych zostało kilka metod jego syntezy. Po raz pierwszy uzyskał go Gabriel i Deutsch [4] na drodze redukcji para-bifenylilosulfochlorku cyną metaliczną i kwasem solnym. Bliższych szczegółów eksperymentalnych, niezmiernie istotnych dla tego rodzaju przemian, w pracy badaczy niemieckich jednak nie zamieszczono. Lester, Rodgers i Reid [11] zastosowali w r. 1944 do redukcji chlorku kwasu para-sulfonowego, zamiast polecanej przez Gabriela i Deutcha [4] cyny metalicznej, gąbczasty cynk amalgamowany uzyskując sulfhydrylowęglowodór z wydajnością ok. 60%. W kilka lat później badacze argentyńscy [12] i japońscy [13] niezależnie od siebie podali metodę przyrządzania para-merkaptodwufenylu z pochodnej aminowej, opracowaną na zasadzie reakcji Leuckarta. Opisaną przez nich syntezę trudno było jednak w sposób nie budzący zastrzeżeń ocenić, ponieważ w dostępnej literaturze brak danych informujących o wydajnościach poszczególnych etapów przemiany.

Zwracając uwagę metodę przyrządzania w małych ilościach para-tiolu podali w r. 1954 Kharasch i Swidler [14]. W pierwszym jej stadium uzyskuje się, działając na niepodstawiony węglowodór w obecności bezw. AlCl_3 chlorkiem 2,4-dwunitrobenzenosulfenylowym, dwunitrofenylobifenylilosiarceczek, który następnie na drodze ogrzewania z metanolem KOH rozszczepia się na dwunitrofenol (lub jego eter metylowy) oraz para-merkaptodwufenyl. Wydajność procesu jest wysoka i wynosi ok. 70%. Należy jeszcze wspomnieć o syntezie Tabourego [15], polegającej na działaniu wolnej siarki na jodek para-bifenylilomagnezowy.

Wydajności są tutaj jednak niezbyt wysokie na skutek zakłócenia reakcji głównej przez proces uboczny, w którego wyniku tworzą się znaczne ilości produktów dwusiarkowych.

W naszych doświadczeniach, podobnie jak w przypadku układu orto, syntezę para-merkaptobifenylu oparliśmy na reakcji redukcji chlorku kwasu sulfonowego chlorkiem cynawym w roztworze lod. kwasu octowego nasyconego gazowym chlorowodorem. Kwas para-bifenylosulfonowy i jego chlorek przygotowaliśmy metodą opisaną przez Pollaka i współprac. [16]. Ogólna wydajność procesu (materiał cyfrowy dla poszczególnych stadiów podano w części doświadczalnej) była zadowalająca. Uzyskany merkaptowęglowodór, podobnie jak układ orto, okazał się połączeniem nietrwałym, przejawiał jednak własności fizyczne i chemiczne zgodne z podanymi przez innych badaczy.

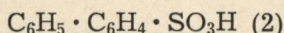
Celem bliższego scharakteryzowania 4-merkaptobifenylu przygotowaliśmy jego następujące pochodne: metylową (blaszki o t. t. 114—116°); 2,4-dwunitrofenylową (blaszki o t. t. 145—147°); acetylową (blaszki o t. t. 124—126°) oraz dwusiarczek (igły o t. t. 161°). Metylosiarczek, dwunitrofenylosiarczek i dwusiarczek były stosowane do charakteryzowania uzyskanego 4-merkaptowęglowodoru również przez innych badaczy. W części doświadczalnej przedstawiliśmy szczegółowy opis przyrządzania metylosiarczku oraz dwusiarczku, ponieważ połączenia te otrzymaliśmy obecnie w sposób odmienny aniżeli podano w literaturze.

Niezbędny, jako produkt wyjściowy, do wspomnianych na wstępie badań stereochemicznych, kwas para-bifenyliotoglikolowy otrzymaliśmy bez trudności kondensując w myśl wskazówek podanych przez Gabriela i Deutscha [4] tiolowęglowodór w środowisku alkalicznym z kwasem chlorooctowym. Produkt syntezy zwykłymi metodami można było przerobić na dobrze krystalizujące estry: metylowy (blaszki o t. t. 86—87°) i etylowy (blaszki o t. t. 61—62°) oraz amid kwasowy (blaszki o t. t. 186—187°). Ester metylowy para-merkaptokwasu utleniał się we wrzącym occie lodowym nadmiarem 30% wody utlenionej z dobrą wydajnością do sulfonu (igły o t. t. 124—126°), który poddany działaniu roztworu amoniaku w metanolu tworzył łatwo krystalizujący amid (igły o t. t. 203—204°). Wolny kwas 4-bifenylosulfonylooctowy (igły o t. t. 152—154°) można było uzyskać poprzez zmydlanie estru etylowego etanolowo-wodnym KOH.

Nie jest wykluczone, że niektóre pochodne kwasów orto- i para-bifenyliotiglikolowych będą wykazywać interesujące własności farmakologiczne.

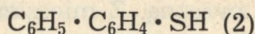
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Kwas 2-bifenylsulfonowy



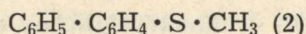
Kwas 2-bifenylsulfonowy i 2-bifenylsulfochlorurek syntezowano metodą Courtota i Chaixa [5]. Z 20 g S,S-dwutlenodwubenzotiofenu stopionego z 40 g NaOH i 8 ml wody otrzymano 16 g surowej soli sodowej. 60 g starannie wysuszonego bifenylsulfonianu sodowego schlorowano 110 g PCl_5 uzyskując 58 g sulfochlorureku, który po krystalizacji z lod. kwasu octowego (130 ml) z dodatkiem węgla kostnego przedstawiał dobrze wykształcone sztabki o t. t. $103\text{--}105^\circ$ (lit. [5] t. t. 103°).

2. 2-Merkaptobifenyl



250 g drobno utartego $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zawieszono w 65 ml lod. kwasu octowego i przepuszczono strumień suchego HCl do chwili zupełnego rozpuszczenia się soli. Do tak przygotowanej i oziębionej do temp. 0° cieczy redukcyjnej wrzucano porcjami 30,5 g sproszkowanego chlorureku kwasu 2-bifenylsulfonowego. Zawiesinę wstrząsano mechanicznie w temp. pokojowej 5 godz. Mieszaninę poreakcyjną poddano destylacji z parą wodną. Zebrany destylat rozcieńczono dwukrotną ilością wody. Wydzielony jasnożółty olej podjęto eterem (3×90 ml). Ekstrakt eterowy dokładnie wymyto wodą i suszono bezw. MgSO_4 . Pozostałość po odpędzeniu eteru stanowił niemal bezbarwny olej, który niebawem zakrystalizował. Surowy produkt topił się w temp. $40\text{--}42^\circ$ (lit. [7, 8] t. t. $39\text{--}40^\circ$, $35\text{--}36^\circ$; lit. [6] t. wrz. $104\text{--}105^\circ/0,5$ mm Hg). Wyd. 14 g. Merkaptobifenyl rozpuszcza się bardzo łatwo w eterze dwuetylowym, benzenie i chloroformie, miernie w metanolu i etanolu.

a) 2-Metylmerkaptobifenyl



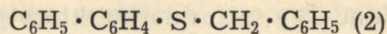
2 g surowego 2-merkaptobifenylu rozpuszczono w 10 ml 20% roztworu wodnego NaOH, dodano 2,5 g świeżo przedestylowanego siarczanu dwumetylu i mieszając ogrzewano 2 godz. na wrzącej łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z pozostawionej w temp. pokojowej mieszaniny poreakcyjnej wydzielił się gęsty olej, który niebawem zakrzepł. Związek odsączono i przemyto najpierw wodą, a następnie małą ilością metanolu. Surowy metylosiarczek (1,5 g) krystalizowano dwukrotnie z 96% etanolu.

Czworokątne blaszki o t. t. 52° (w temp. $39\text{--}41^{\circ}$ subst. mięknie, lit. [8] t. wrz. $174\text{--}175^{\circ}/20\text{ mm Hg}$). Wyd. 1 g. 2-Metylomerktobifenyl łatwo rozpuszcza się w benzenie, acetonie i etanolu, miernie w chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{S}$ (200,24) obliczono: 77,95% C, 6,04% H;
otrzymano: 77,69% C, 5,93% H.

b) 2-Benzylomerktobifenyl

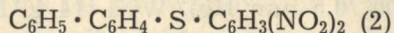


2,3 g 2-merktobifenylu rozpuszczono w 30 ml gorącego 96% etanolu, dodano roztwór 1,5 g NaOH w 25 ml wody i po wprowadzeniu 9 ml chlorku benzylu rozcieńczonego 25 ml alkoholu ogrzewano 1 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z mieszaniny poreakcyjnej pozostawionej w temp. pokojowej wydzielił się drobnokrystaliczny osad benzylosiarczku. Związek (2,9 g) po dwukrotnej krystalizacji z 96% etanolu (1 g subst. z 8 ml rozpl.) przedstawiał dobrze wykształcone blaszki o t. t. $96\text{--}98^{\circ}$. Wyd. 2,1 g. Benzylomerktobifenyl łatwo rozpuszcza się w eterze naftowym, benzenie, dioksanie, chloroformie i acetonie, miernie w etanolu i metanolu.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{S}$ (276,38) obliczono: 82,56% C, 5,83% H;
otrzymano: 82,70% C, 5,72% H.

c) 2-(2',4'-Dwunitrofenylomerktobifenyl

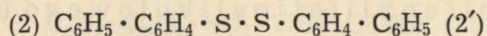


Zawiesinę 4 g 2-merktobifenylu i 2,98 g 2,4-dwunitrochlorobenzenu w 48 ml 96% etanolu ogrzewano do wrzenia 30 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z pozostawionego w temp. pokojowej roztworu wydzielił się po kilku godz. drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (5,6 g) i krystalizowano z mieszaniny pirydyny (16 ml) i 96% etanolu (20 ml). Żółte słupki o t. t. $129\text{--}131^{\circ}$ (lit. [8, 6] t. t. $138\text{--}139$; $132,5\text{--}133^{\circ}$). Wyd. 4 g. Dwunitrosiarczek rozpuszcza się łatwo w toluenie, chloroformie i pirydynie, miernie w acetonie, bardzo trudno w etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (352,35) obliczono: 7,95% N;
otrzymano: 7,90% N.

3. Dwusiarczek-bis-2-bifenylilu



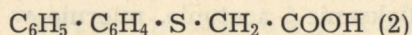
1,5 g 2-merkaptobifenylu rozpuszczono w 110 ml 96% etanolu. Do energicznie mieszanej i ogrzewanej na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną cieczy wkraplano roztwór 2 g jodu w 100 ml 96% etanolu do chwili, kiedy mieszanina przybrała zabarwienie lekko brunatne, nieprzemijające podczas dalszego 1,5 godz. ogrzewania. Z roztworu po reakcyjnego, pozostawionego 12 godz. w temp. pokojowej, wydzielił się drobno-krystaliczny osad. Związek (1,1 g) odsączono i krystalizowano dwukrotnie z 96% etanolu (1 g subst. z 60 ml rozpl.). Bezbarwne, lśniące sztabki o t. t. 115—116° (lit. [9] t. t. 116°). Wyd. 0,7 g. Dwusiarczek rozpuszcza się bardzo łatwo w eterze naftowym, benzenie, chloroformie i acetonie, łatwo w metanolu i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{S}_2$ (370,50) obliczono: 77,79% C, 4,90% H;

otrzymano: 77,90% C, 5,16% H.

4. Kwas 2-bifenylilotioglikolowy



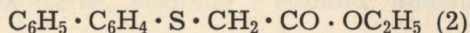
Do grubościennnej butelki z doszlifowanym korkiem, wypełnionej gazem obojętnym, wprowadzono najpierw ostudzony do temp. 0° i szybko przesączony na lejku Schotta roztwór 24 g 2-merkaptobifenylu w 150 ml 20% NaOH, a następnie zobojętniony stałym NaHCO_3 roztwór 36 g kwasu chlorooctowego w 350 ml wody. Mieszaninę wraz z wydzielającym się osadem wstrząsano mechanicznie 3 godz. w temp. pokojowej, po czym sól sodową kwasu 2-bifenylilotioglikolowego odsączono. Związek rozpuszczono w 1,2 l wrzącej wody. Z przesączonego i zakwaszonego na kongo steż. HCl (200 ml) roztworu wydzielił się drobnokrystaliczny osad kwasu 2-bifenylilotioglikolowego. Odsączono go i krystalizowano dwukrotnie z 96% etanolu (1 g subst. z 9 ml rozpl.). Bezbarwne blaszki o t. t. 171—173° (lit. [7] t. t. 169—170°). Wyd. 19 g. Tiokwas rozpuszcza się łatwo w benzenie, chloroformie, etanolu i lod. kwasie octowym, nie rozpuszcza się w eterze naftowym i dwusiarczku węgla.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (244,30) obliczono: 68,82% C, 4,95% H;

otrzymano: 68,67% C, 4,92% H.

5. Ester etylowy kwasu 2-bifenyliłotioglikolowego (2)

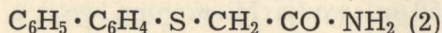


8 g drobno utartego kwasu 2-bifenyliłotioglikolowego rozpuszczono w ciepłym roztworze ługu potasowego (2 g KOH w 15 ml H_2O). Wydzieloną na zimno sól potasową odsączono (7 g), przemyto na lejku 96% etanolem, starannie wysuszono i po sproszkowaniu wprowadzono małymi porcjami do 20 ml świeżo oczyszczonego i oziębionego do temp. 0° chlorku tionylu. Celem zakończenia w pierwszej fazie egzotermicznej reakcji chlorowania, zawiesinę ogrzewano 30 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną zamkniętą rurką z CaCl_2 . Nadmiar SOCl_2 odpędzono w eksyktorze próżniowym wypełnionym stałym KOH. Suchą pozostałość (bezszałtana masa) zadano 80 ml bezwodnego etanolu. Ciecz poreakcyjną rozcieńczono 20 ml absolutnego alkoholu, ogrzano do wrzenia i po odsączeniu KCl zagęszczono pod zm. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna) do objętości 50 ml. Z roztworu pozostawionego w temp. pokojowej wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad estru. Związek odsączono (4,9 g) i krystalizowano kilkakrotnie z etanolu (1 g subst. z 9 ml rozpl.). Sześciokątne blaszki o t. t. $44\text{--}46^\circ$ (lit. [7] t. wrz. $205\text{--}208^\circ/16$ mm Hg). Wyd. 3 g. Ester rozpuszcza się bardzo łatwo w eterze naftowym, benzenie, chloroformie, dioksanie i acetonie, miernie w metanolu i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ (272,75) obliczono: 70,55% C, 5,92% H;
otrzymano: 70,38% C, 5,72% H.

6. Amid kwasu 2-bifenyliłotioglikolowego

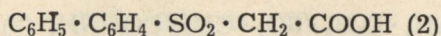


Chlorek kwasu 2-bifenyliłotioglikolowego otrzymany z 1,5 g soli potasowej metodą opisaną w p. 5 zadano nadmiarem (20 ml) 20% amoniaku. Wytworzony w wyniku egzotermicznej reakcji oleisty amid kwasowy niebawem zakrzepł na masę drobnokrystaliczną. Związek odsączono, drobno utarto i dokładnie przemyto wodą. Surowy produkt po wysuszeniu (1,1 g) krystalizowano kilkakrotnie z benzenu (1 g subst. z 6,5 ml rozpl.). Grube igły o t. t. $133\text{--}134^\circ$. Wyd. 0,7 g. Amid rozpuszcza się łatwo w chloroformie, dioksanie i acetonie, miernie w eterze naftowym, benzenie, metanolu i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NOS}$ (243,31) obliczono: 5,76% N;
otrzymano: 5,97% N.

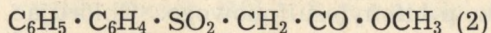
7. Kwas 2-bifenylilosulfonylooctowy



6 g kwasu 2-bifenylilotioglikolowego zawieszono w 300 ml lod. kwasu octowego, dodano 14 ml 30% H_2O_2 i ogrzewano 2 godz. do wrzenia na łaźni olejowej pod chłodnicą zwrotną. Do ostudzonej cieczy reakcyjnej wprowadzono jeszcze 7 ml 30% H_2O_2 i kontynuowano ogrzewanie 1 godz. Odbarwiony węglem kostnym roztwór poreakcyjny rozcieńczono 150 ml gorącej wody i pozostawiono do krystalizacji w temp. pokojowej. Po 12 godz. odsączono wydzielony osad. Związek (4,5 g) po krystalizacji z rozc. kwasu octowego (12 ml kw. i 130 ml H_2O) przedstawiał dobrze wykształcone sztabki o t. t. 117—119° (lit. [7] t. t. 119—120°). Wyd. 2,9 g. Sulfonylokwas rozpuszcza się łatwo w dioksanie, acetonie, metanolu i lod. kwasie octowym, miernie w benzenie i toluenie, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$ (276,30) obliczono: 60,85% C, 4,38% H;
otrzymano: 60,71% C, 4,14% H.

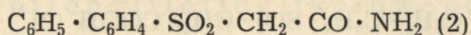
8. Ester metylowy kwasu
2-bifenylilosulfonylooctowego

Do oziębionej wodą z lodem zawiesiny 2,7 g starannie oczyszczonego i drobno utartego kwasu 2-bifenylilosulfonylooctowego w 20 ml eteru dwuetylowego wkraplano, energicznie mieszając, eterowy roztwór dwuazometanu (przygotowany [20] z 4 g nitrozometylomocznika) do chwili uzyskania trwałego zabarwienia cieczy. Następnie reagującą mieszaninę ogrzewano 10 min. do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika (łaźnia wodna) pozostał gęsty olej, który niebawem zakrzepł. Ester po dwukrotnej krystalizacji z 96% etanolu (1 g subst. z 6 ml rozpl.) przedstawiał prostokątne blaszki o t. t. 97—98°. Wyd. 1,7 g. Związek bardzo łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie, dioksanie i acetonie, miernie w eterze naftowym i metanolu.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ (290,32) obliczono: 62,05% C, 4,86% H;
otrzymano: 62,12% C, 4,67% H.

9. Amid kwasu 2-bifenylosulfonylooctowego

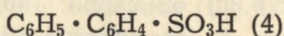


Zawiesinę 1 g drobno sproszkowanego estru metylowego kwasu 2-bifenylosulfonylooctowego w 55 ml metanolu, wysyconego gazowym amoniakiem, wytrząsano mechanicznie 12 godz. Z zagęszczonego pod zmniejsz. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna) do niewielkiej objętości (5 ml) roztworu poreakcyjnego wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (0,9 g), przemyto wodą i krystalizowano dwukrotnie z 96% etanolu (7,5 ml). Blaszki o t. t. 152—153°. Wyd. 0,4 g. Amid bardzo łatwo rozpuszcza się w chloroformie, dioksanie i acetonie, dobrze w benzenie i etanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

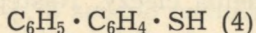
Dla wzoru $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$ (275,31) obliczono: 5,09% N
otrzymano: 5,11% N.

10. Kwas 4-bifenylosulfonowy



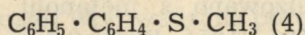
Kwas p-bifenylosulfonowy oraz p-bifenylosulfochlorek syntezowano wg Pollaka i współprac. [6]. Z 100 g bifenyłu zsulfonylowanego w 375 ml nitrobenzeniu za pomocą 143 g stęż. H_2SO_4 otrzymano 110 g soli sodowej kwasu p-bifenylosulfonowego. Chlorując 75 g 4-bifenylosulfonianu sodowego 100 g PCl_5 uzyskano 48 g 4-bifenylosulfochlorku, który po krystalizacji z lod. kwasu octowego (80 ml) przedstawiał dobrze wykształcone płytki (30 g), topiące się w temp. 121—123° (lit. [16] t. t. 114°).

11. 4-Merkaptobifenyl



25,5 g chlorku kwasu 4-bifenylosulfonowego przerobiono na merkaptowęglowodór w warunkach opisanych w p. 2. Z mieszaniny poreakcyjnej tiol odpędzono z parą wodną. Wydzielony z destylatu rozcieńczonego podwójną ilością wody 4-merkaptobifenyl odsączono, przemyto wodą i suszono nad CaCl_2 w eksykatorze próżniowym wypełnionym gazem obojętnym. Surowy produkt topił się w temp. 114—116° (lit. [4, 14, 15, 13] t. t. 110—111°, 107—110°, 111—112°, 108—110°). Wyd. 17 g. Tiol rozpuszcza się bardzo łatwo w eterze dwuetylowym, benzenie, chloroformie i acetonie, miernie w metanolu i etanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

a) 4-Metylomerktobifenyl

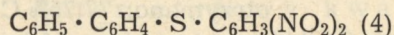


1,6 g 4-merkaptobifenylu wrzucono do ciepłego roztworu 1 g NaOH w 17 ml wody, dodano 4 ml CH_3J rozcieńczonego 30 ml 96% etanolu i ogrzewano 0,5 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Następnie wprowadzono jeszcze 2 ml CH_3J w 3 ml 96% etanolu i kontynuowano ogrzewanie przez 1 godz. Z roztworu poreakcyjnego pozostawionego w temp. pokojowej wydzielił się niebawem bezbarwny osad produktu syntezy. Związek odsączono i przemyto najpierw alkoholem, a następnie wodą. Metylosiarczek (1,5 g) po krystalizacji z 96% etanolu (52 ml rozpl.) przedstawiał dobrze wykształcone blaszki o t. t. 114—116° (lit. [17, 18] t. t. 107°, 108°). Wyd. 0,9 g. Metylozwiązek rozpuszcza się bardzo łatwo w eterze naftowym, benzenie, chloroformie, acetonie i dioksanie, miernie w metanolu i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{S}$ (200,29) obliczono: 77,95% C, 6,04% H;
otrzymano: 77,81% C, 6,07% H.

b) 4-(2',4'-Dwunitrofenylomerktobifenyl)

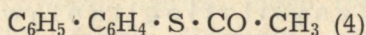


Otrzymany w zwykły sposób [19] z 2 g 4-merkaptobifenylu i 2,3 g 2,4-dwunitrochlorobenzenu dwunitrofenylomerktobifenyl przedstawiał po kilkakrotnej krystalizacji z 96% etanolu dobrze wykształcone blaszki o t. t. 145—147° (lit. [14, 19] t. t. 146—147°, 146°). Związek rozpuszcza się bardzo łatwo w eterze naftowym, benzenie, chloroformie, dioksanie i acetonie, miernie w metanolu i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (304,31) obliczono: 7,95% N;
otrzymano: 8,18% N.

c) 4-Acetylomerktobifenyl



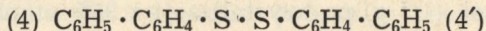
2 g surowego 4-merkaptobifenylu zawieszono w 5 ml bezwodnika octowego, dodano 0,03 ml stęż. H_2SO_4 i ogrzewano 30 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z pozostawionego w temp. pokojowej roztworu poreakcyjnego wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad.

Związek odsączono (2,75 g), przemyto na lejku niewielką ilością lod. kwasu octowego i krystalizowano z metanolu (60 ml rozpl.). Lśniące, jasnożółte blaszki o t. t. 124—125°. Wyd. 0,9 g. Acetylomerkaptobifenyl rozpuszcza się bardzo łatwo w eterze naftowym, benzenie, chloroformie i acetonie, miernie w metanolu, etanolu i lod. kwasie octowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{12}OS$ (228,30) obliczono: 73,65% C, 5,29% H;
otrzymano: 73,39% C, 5,01% H.

12. Dwusiarczek bis-4-bifenylilu

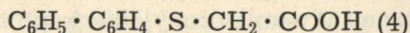


1,5 g 4-merkaptobifenylu przerobiono na dwusiarczek-bis-bifenylilowy metodą opisaną w p. 3. Związek (1,2 g) po dwukrotnej krystalizacji z 96% etanolu przedstawiał długie, dobrze wykształcone igły o t. t. 161° (w temp. 157° subst. mięknie; lit. [4] t. t. 148—150°). Dwusiarczek bardzo łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie i dioksanie, trudno w eterze naftowym, metanolu i etanolu.

Analiza:

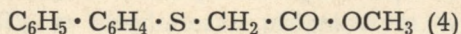
Dla wzoru $C_{24}H_{18}S_2$ (370,50) obliczono: 77,79% C, 4,90% H;
otrzymano: 77,75% C, 4,98% H.

13. Kwas 4-bifenylilotioglikolowy



Kwas bifenylilotioglikolowy syntezowano wg Gabriela i Deutscha [4]. Z 31 g 4-merkaptobifenylu i 31 g kwasu chlorooctowego otrzymano 35 g surowego produktu. Związek po krystalizacji z lod. kwasu octowego przedstawiał bezbarwne blaszki o t. t. 171—172° (lit. [4] t. t. 169—170°). Wyd. 25,5 g. Tiokwas bardzo łatwo rozpuszcza się w eterze i acetonie, miernie w chloroformie, metanolu, etanolu i lod. kwasie octowym.

14. Ester metylowy kwasu 4-bifenylilotioglikolowego



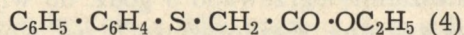
4 g drobno utartego kwasu 4-bifenylilotioglikolowego zawieszono w 50 ml wody, zalkalizowano ługiem potasowym (1g KOH w 10 ml wody) i mieszając ogrzewano 5 min. do wrzenia. Utworzoną sól odsączono na

zimno, przemyto 96% etanolem i suszono kilka godz. w temp. 110° . 3,2 g sproszkowanej soli potasowej wprowadzono porcjami do świeżo oczyszczonego i ostudzonego wodą lodową chlorku tionylu (8 ml). Celem zakończenia reakcji chlorowania mieszaninę ogrzewano 30 min. na łaźni wodnej (temp. łaźni 50°) pod chłodnicą zwrotną zamkniętą rurką z CaCl_2 . Nadmiar SOCl_2 odpędzono w eksykatorze próżniowym wypełnionym stałym KOH. Mazistą pozostałość zadano 25 ml bezw. metanolu i ogrzewano do wrzenia 15 min. na łaźni wodnej. Z przesączonego i pozostawionego w temp. pokojowej roztworu poreakcyjnego niebawem wydzielił się osad estru. Związek odsączono i krystalizowano kilkakrotnie z 96% etanolu (1 g subst. z 7 ml rozpl.). Drobne blaszki o t. t. $86\text{--}87^{\circ}$. Ester krystalizuje z 1 cz. wody, którą traci podczas kilku godz. suszenia nad P_2O_5 . w temp. 56° pod ciśn. 20 mm Hg. Związek rozpuszcza się bardzo łatwo w eterze naftowym, benzenie, chloroformie, dioksanie i acetonie, miernie w metanolu i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (258,32) obliczono: 69,73% C, 5,46% H;
otrzymano: 69,66% C, 5,42% H.

15. Ester etylowy kwasu
4-bifenylilotioglikolowego

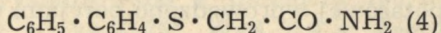


10 g soli potasowej kwasu 4-bifenylilotioglikolowego przerobiono na chlorek kwasowy jak w p. 14. Mazistą pozostałość po odpędzeniu nadmiaru SOCl_2 , w eksykatorze próżniowym wypełnionym stałym KOH zadano 100 ml bezwodnego etanolu i celem zakończenia reakcji ekstrakcji ogrzewano 15 min. do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną zamkniętą rurką z CaCl_2 . Gorący roztwór przesączono i zagęszczono pod zm. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna) do niewielkiej objętości. Wydzielony ester (6,5 g) odsączono i krystalizowano z 96% etanolu (1 g subst. z 4 ml rozpl.). Dobrze wykształcone blaszki o t. t. $61\text{--}62^{\circ}$. Wyd. 6,1 g. Związek bardzo łatwo rozpuszcza się w eterze naftowym, benzenie, chloroformie, dioksanie i acetonie, miernie w metanolu i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ (272,35) obliczono: 70,55% C, 5,92% H;
otrzymano: 70,38% C, 5,72% H.

16. Amid kwasu 4-bifenylilotioglikolowego

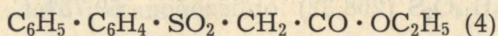


1,5 g soli potasowej kwasu 4-bifenylilotioglikolowego przerobiono na chlorek kwasowy jak w p. 14. Mazistą pozostałość po odpędzeniu nadmiaru chlorku tionylu w eksykatorze próżniowym wypełnionym stałym KOH zadano 15 ml 20% amoniaku. Wytworzony osad amidu kwasowego odsączono (1,6 g), przemyto starannie wodą i krystalizowano z metanolu (65 ml). Wydłużone blaszki o t. t. 186—187°. Wyd. 1,1 g. Związek rozpuszcza się łatwo w benzenie, chloroformie, acetonie i dioksanie, miernie w metanolu i etanolu, trudno w eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NOS}$ (243,31) obliczono: 5,76% N;
otrzymano: 5,82% N.

17. Ester etylowy kwasu 4-bifenylilosulfonylooctowego

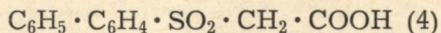


3,4 g starannie oczyszczonego estru etylowego kwasu p-bifenylilotioglikolowego rozpuszczono w 15 ml lod. kwasu octowego. Do cieczy wprowadzono w odstępach jednogodzinnych 3 porcje po 4 ml (3×4 ml) 30% H_2O_2 . Reagującą mieszaninę ogrzewano 3 godz. do wrzenia na łaźni olejowej pod chłodnicą zwrotną. Każdorazowo przed wprowadzeniem czynnika utleniającego kolbę usuwano z łaźni i roztwór studzono z zewnątrz wodą lodową. Po zakończeniu reakcji gorącą ciecz przesączono i pozostawiono do krystalizacji w temp. pokojowej. Niebawem wydzielił się sulfonyloester. Związek odsączono i krystalizowano dwukrotnie z 96% etanolu (1 g subst. z 6 ml rozpl.). Dobrze wykształcone igły o t. t. 124—126°. Wyd. 1,5 g. Sulfonyloester bardzo łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie, dioksanie i acetonie, miernie w eterze naftowym, metanolu i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$ (303,35) obliczono: 63,13% C, 5,09% H;
otrzymano: 62,92% C, 5,03% H.

18. Kwas 4-bifenylilosulfonylooctowy



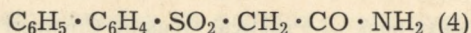
Do 12,5 ml wodnoetanolowego roztworu KOH (1,25 g KOH, 6,25 ml H_2O , 6,25 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) wrzucono 0,4 g drobno utartego estru etylowego kwasu

4-bifenylilosulfonylooctowego i ogrzewano 5 min. na łaźni wodnej (temp. łaźni 50°). Wydzieloną po ostudzeniu sól potasową sulfonylokwasu odsączono i ponownie rozpuszczono w 85 ml wrzącej wody. Z przesączonego i zakwaszonego na kongo rozc. (1 : 1) HCl roztworu niebawem wykrystalizował wolny sulfonylokwas. Związek odsączono (0,32 g) i oczyszczono z 50% etanolu (5 ml). Dobrze wykształcone igły o t. t. 152—154°. Wolny kwas krystalizuje z 1 cz. wody krystalizacyjnej. Wyd. 0,2 g. Karboksylsulfon rozpuszcza się bardzo łatwo w chloroformie, dioksanie, acetonie i lod. kwasie octowym, miernie w eterze naftowym i benzenie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{12}O_4S$ (276,30) obliczono: 60,85% C, 4,49% H;
otrzymano: 60,76% C, 4,24% H.

19. Amid kwasu 4-bifenylilosulfonylooctowego



0,5 g estru etylowego kwasu 4-bifenylilosulfonylooctowego drobno utarto, wrzucono do 40 ml metanolu wysyconego gazowym amoniakiem i wstrząsano mechanicznie 8 godz. W miarę postępu reakcji ester przechodził do roztworu, a amid kwasowy wypadał w postaci drobnokrystalicznego osadu. Produkt reakcji odsączono, a przesącz zagęszczono pod zm. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna) do niewielkiej objętości. Wydzieliła się druga frakcja amidu kwasowego. Połączono ją z pierwszą (0,25 g) i krystalizowano dwukrotnie z 96% etanolu (1 g subst. z 56 ml rozpl.). Długie igły o t. t. 203—204°. Wyd. 0,12 g. Amid rozpuszcza się łatwo w dioksanie, trudno w benzenie, chloroformie i acetonie, nie rozpuszcza się w eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{13}NO_3$ (275,31) obliczono: 5,09% N;
otrzymano: 5,32% N.

PIŚMIENNICTWO

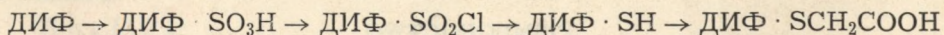
1. Janczewski M., Wojtaś M.: *Roczniki Chem.*, **35**, 1155 (1961).
2. Janczewski M., Wojtaś M.: *Bull. Acad. Polon. Sci.*, cl. III, **12**, 25 (1964).
3. Janczewski M., Wojtaś M.: *Roczniki Chem.*, **39**, 569 (1965).
4. Gabriel S., Deutsch A.: *Ber.*, **13**, 386 (1880).
5. Courtot Ch., Chaix, *Compt. rend.*, **192**, 1767 (1931).
6. Campaigne E., Osborn S. W.: *J. Org. Chem.*, **22**, 561 (1957).
7. Emrick D. D., Truce W. E.: *J. Org. Chem.*, **25**, 1103 (1960).
8. Cerniani A., Passerini R.: *Boll. Sci. fac. chim. ind. Bologna*, **14**, 102 (1956); *Chem. Abs.*, **53**, 286 (1959).

9. Schönberg A., Vargha L., Paul W.: *Ann.*, **483**, 107 (1930).
10. Bottino F., Passerini R.: *Boll. sedute. accad. Goenia Sci. nat. Catania* (4) **3**, 471 (1957); *Chem. Abs*, **52**, 9997 (1958).
11. Lester Ch. T., Rodgers G. F., Reid E. E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1674 (1944).
12. Novelli A., Zweig J.: *Anales asoc. quim. argentina*, **32**, 89 (1944); *Chem. Abs*, **39**, 1409 (1945).
13. Niwa A.: *Tohoku Jakka Daigaku Kiyō*, **4**, 19 (1957); *Chem. Abs*, **52**, 7234 (1958).
14. Kharasch N., Swidler R.: *J. Org. Chem.*, **19**, 1704 (1954).
15. Taboury: *Ann. Chim.*, (8) **15**, 5; *Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie*, H. VI, 674 (1930).
16. Pollak J., Heinberg-Krauss M., Katscher E., Lustig O.: *Monatsh.*, **55**, 358 (1930); *Chem. Zentr.*, **1930**, II, 567.
17. Obermayer J.: *Ber.*, **20**, 2927 (1887).
18. Supniewski J., Rogoź F., Krupińska J.: *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Biol.*, **9**, 235 (1961); *Chem. Abs*, **56**, 1376 (1962).
19. Bost R. W., Turner J. O., Norton R. D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1985 (1932).
20. Vogel A. J.: *A text-book of Practical Organic Chemistry*, London **1946**, s. 844.

РЕЗЮМЕ

В 1958—63 гг. на кафедре органической химии Университета им. Марии Кюри-Склодовской в Люблине проводились обширные исследования по влиянию изомерии положения на оптические свойства сульфоксидных систем в группировке дифенила [1—3]. Исходными продуктами для синтеза изучаемых сульфоксидных систем были три изомерные дифенилтиогликолевые кислоты. Так как для проведения исследований потребовалось большое количество указанных кислот, то была разработана рациональная методика их получения.

В настоящей статье приведены результаты опытов по синтезу орто- и парадифенилмеркаптоуксусной кислоты. На основании проведенных предварительных исследований выяснено, что наиболее удобным является следующий ход синтеза:



Ортодифенилсульфоновая кислота и ее хлорид получались с довольно хорошим выходом по методу Кортота и Шайке [5]. Ортосульфохлорид восстанавливался до меркаптоуглеводорода раствором SnCl_2 в ледяной уксусной кислоте, насыщенной газовым хлороводородом. Неустойчивый ортомеркаптодифенил (т. п. 40—42°) охарактеризован с помощью следующих производных: метиловой (четыреугольные пластинки т. п. 52°), бензиловой (пластинки т. п. 96—98°), 2',4'-динитрофениловой (желтые столбики т. п. 129—131°), а также

дисульфида (столбики т. п. 115—116°). Тиогликолевая кислота (пластинки т. п. 171—173°) получалась конденсацией в щелочной среде меркаптоуглеводорода с хлоруксусной кислотой. Меркаптокислоту переработали обычным методом на этиловый эфир (шестиугольные пластинки т. п. 44—46°) и амид (иголки т. п. 133—134°). Ортосоединение, окисленное избытком 30%-ной окиси водорода, в кипящей ледяной уксусной кислоте превращалось с хорошей производительностью в производную сульфоновую (столбики т. п. 117—119°), охарактеризованную с помощью метилового эфира (прямоугольные пластинки т. п. 97—99°), а также амида (пластинки т. п. 151—153°).

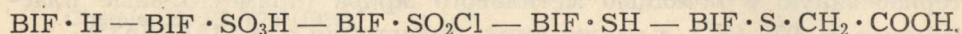
Второй изомерический исходный продукт, т. е. парадифенилсульфоновую кислоту и ее хлорид получили по методу Полляка и сотрудников [16]. 4-Меркаптодифенил (т. п. 114—116°) получали, как и в случае изомера орто-, восстанавливая парасульфохлорид, т. е. раствором SnCl_2 в ледяной уксусной кислоте, насыщенной газовым HCl . Быстро окисляющийся на воздухе тиол охарактеризовали с помощью следующих производных: метиловой (пластинки т. п. 114—116°), 2,4-динитрофениловой (пластинки т. п. 145—147°), ацетиловой (пластинки т. п. 124—126°), а также дисульфида (иголки т. п. 161°). 4-Дифенилтиогликолевая кислота (пластинки т. п. 171—172°) получена с хорошим выходом конденсацией по Габриелю и Дойче [4] в щелочной среде 4-меркаптодифенила с хлоруксусной кислотой. 4-Дифенилмеркаптоуксусную кислоту переработали обычным способом на эфиры: метиловый (пластинки т. п. 86—87°), этиловый (пластинки т. п. 61—62°), а также амид (пластинки т. п. 186—187°). Этиловый эфир, окисленный избытком 30% H_2O_2 в кипящей ледяной уксусной кислоте образовывал с довольно хорошим выходом сульфоновую производную. Сульфонилэфир (иголки т. п. 124—126°) обычным путем можно было переработать на свободную 4-дифенилсульфонилуксусную кислоту (иголки т. п. 152—154°), а также амид (иголки т. п. 203—204°).

Не исключено, что некоторые из новосинтезированных производных орто- и парадифенилтиогликолевых кислот имеют интересные фармакологические свойства.

RÉSUMÉ

De 1958 à 1964, dans le Laboratoire de Chimie Organique de l'Université M. Curie-Skłodowska, on menait les recherches concernant l'influence de l'isomérisation de position sur les propriétés optiques des composés sulfinyl en groupe du biphenyle [1—3]. Les produits de départ pour la

synthèse des sulfoxycomposés en question c'étaient trois acides biphénylilthioglicoliques isomériques. Vu la nécessité de préparer des parties du matériel plus grandes servant aux examens, on s'est occupé de l'élaboration des méthodes de leur synthèse les plus pratiques dans les conditions de laboratoire. L'objet de cette note ce sont les résultats des expériences liées avec la synthèse des acides ortho- et para-biphénylilmercaptoacétiques. À base des recherches préliminaires et des essais comparatifs on a admis pour le plus profitable le cours de la synthèse suivant:



L'acide ortho-biphénylsulfonique et son chlorure ont été préparés avec bon rendement selon la méthode de Courtot et Chaix [5]. L'ortho-sulfochlorure a été réduit à l'ortho-mercaptohydrocarbure à l'usage du SnCl_2 dans l'acide acétique glacial saturé avec HCl gazeux. L'ortho-mercaptobiphényle instable (F. 40—42°) a été caractérisé par les dérivés suivants: méthylique (lamelles rectangulaires, F. 52°), benzylique (lamelles, F. 96—98°), 2',4'-dinitrophénylique (prismes jaunes, F. 129—131°) et disulfide (lamelles, F. 115—116°). En condensant le 2-mercaptobiphényle avec l'acide chloracétique en milieu alcalin on a obtenu l'acide 2-biphénylilthioglicolique (lamelles, F. 171—173°). Le mercaptoacide a été transformé, à l'usage des méthodes ordinaires, en éther éthylique (lamelles hexagonales, F. 44—46°) et en amide (aiguilles, F. 133—134°). L'orthocomposé oxydé avec l'excès du 30% H_2O_2 dans l'acide acétique bouillant se transformait avec bon rendement en sulfone (lamelles, F. 117—119°) qui a été caractérisé à l'aide d'éther méthylique (lamelles rectangulaires, F. 97—99°) et d'amide (lamelles, F. 152—153°).

Le deuxième produit de départ isomérique c.-à-d. l'acide para-biphénylsulfonique et son chlorure a été préparé selon Pollak et coll. [16]. Le 4-mercaptobiphényle (F. 114—116°) a été synthétisé par réduction du parasulfochlorure également comme en cas d'isomère ortho- avec SnCl_2 dans l'acide acétique glacial saturé avec HCl gazeux. Le thiol s'oxydant très vite sous l'action de l'air atmosphérique a été caractérisé par les dérivés suivants: méthylique (lamelles, F. 114—116°), 2',4'-dinitrophénylique (lamelles, F. 145—147°), acétylique (lamelles, F. 124—126°) et disulfide (aiguilles, F. 161°). L'acide 4-biphénylilthioglicolique (lamelles, F. 171—172°) a été obtenu avec bon rendement par condensation du 4-mercaptobiphényle avec l'acide chloracétique en milieu alcalin. L'acide 4-biphénylilmercaptoacétique a été transformé, par les méthodes généralement appliquées, en éthers: méthylique (lamelles, F. 86—87°) et éthylique (lamelles, F. 61—62°), de même qu'en amide (lamelles, F. 186—187°). L'éther éthylique oxydé par l'excès du 30% H_2O_2 dans l'acide acétique

glacial bouillant formait, avec bon rendement, le sulfone correspondant. Ce sulfone (aiguilles, F. 124—126°) pouvait être saponifié ordinairement en acide 4-biphénylilsulfonylacétique libre (aiguilles, F. 152—154°) et transformé en amide (aiguilles, F. 203—204°).

Il n'est pas exclu que certains dérivés des acides ortho- et para-biphénylithioglicoliques qui viennent d'être synthétisés puissent posséder des propriétés pharmacologiques intéressantes.

Stanisław SZPIKOWSKI, Anna MAZUR-GOEBEL

Matrix Elements of the Pairing Hamiltonian for the $D(1, 0)$
Representation of the R_5 Group in the (n, T, T_3) Basis

Elementy macierzowa hamiltonianu pairing dla reprezentacji
grupy R_5 w bazie (n, T, T_3)

Матричные элементы гамильтониана паринга
представлений для представлений группы R_5 в базисе (n, T, T_3)

1. INTRODUCTION

It is well known [1] that the orthogonal group in the five-dimensional quasi-spin space plays an important role in the pairing nuclear forces. Pairing Hamiltonian, which can be written in jj coupling as

$$H = -G \left[S_+^n S_-^n + S_+^p S_-^p + \frac{1}{2} S_+^{np} S_-^{np} \right] \quad (1)$$

although noninvariant under the transformation of the R_5 group, has definite transformation property, as the operators in (1) are at the same time the generators of the transformations of the group R_5 .

The question arises whether the pairing interaction is more or less real as a residual interaction between the nucleons. The answer depends also on the assumption about the pairing correlation between the same kind of nucleons or, in addition, between the two kinds of them. We will not, however, discuss this question here, stressing only the possibility of considering the pairing correlations between protons and, separately,

