

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN — POLONIA

VOL. XLIV/XLV, 10

SECTIO AA

1989/1990

Wydział Chemii UMCS
Zakład Stereo- i Spektrochemii

Ewa PAWŁOWSKA, Marian JANCZEWSKI

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

Kwasy 2,4-dibromofenylosulfinylooctowe i ich niektóre pochodne

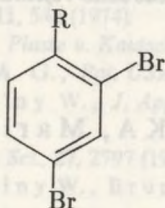
Effect of Molecular Structure on Optical Properties of Sulfoxide Systems. Part LXVI*.
2,4-Dibromophenylsulfinylacetic Acids and Some of Their Derivatives

Problem wpływu izomerii położenia atomów halogenu w pierścieniach arenowych na właściwości optyczne połączeń aromatyczno-tłuszczowych z sulfinylowymi węzłami chiralności, związanymi bezpośrednio z rdzeniem aromatycznym, studiowany jest w naszej pracowni obecnie w grupie połączeń o charakterze kwasów dibromofenylosulfinylooctowych. W poprzednim doniesieniu [1] opisana została synteza oraz podstawowe właściwości chiralooptyczne kwasów 2,5-dibromofenylosulfinylooctowych i niektórych ich pochodnych. Przedmiotem bieżącej publikacji są wyniki badań związanych z opracowaniem metody otrzymywania oraz określeniem zasadniczych cech stereochemicznych optycznie czynnych kwasów 2,4-dibromofenylosulfinylooctowych.

Produktem wyjściowym w podjętych badaniach był kwas 2,4-dibromofenyloctowy (3), który uzyskaliśmy z zadowalającą wydajnością, kondensując w środowisku alkalicznym 2,4-dibromotiofenol z kwasem chlorooctowym. 2,4-Dibromotiofenol otrzymywaliśmy metodą ksantogenianową z 2,4-dibromoaniliny, którą uzyskiwaliśmy w toku bezpośredniego bromowania acetyloaniliny [2] lub wolnej aniliny przy użyciu dibromodioksanu jako czynnika bromującego [3]. Widmo IR potwierdzające budowę kwasu (3) podane zostało w części

* Część LXV (Part LXV): Księżopolski J., Grzegórski S., Janczewski M., *Ann. UMCS, Sec. AA*, 41, 21 (1986).

doświadczalnej. Kwas 2,4-dibromofenyloctowy (3) scharakteryzowany został za pomocą amidu (4), N-metyloamidu (5) oraz estrów *p*-bromofenacylowego (6) i *p*-nitrobenzyloвого (7).



- | | |
|--|--|
| 1. R = NH ₂ | 13. R = $\overset{(\pm)}{\text{SO}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ |
| 2. R = SH | 14. R = $\overset{(-)}{\text{SO}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \cdot \text{Strych.}$ |
| 3. R = S · CH ₂ · COOH | 15. R = $\overset{(-)}{\text{SO}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ |
| 4. R = S · CH ₂ · CO · NH ₂ | 16. R = $\overset{(+)}{\text{SO}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \cdot \text{Bruc.}$ |
| 5. R = S · CH ₂ · CO · NH · CH ₃ | 17. R = $\overset{(+)}{\text{SO}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ |
| 5. R = S · CH ₂ · CO · OCH ₂ · CO · C ₆ H ₄ · Br | 18. R = $\overset{(+)}{\text{SO}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$ |
| 7. R = S · CH ₂ · CO · OCH ₂ · C ₆ H ₄ · NO ₂ | 19. R = $\overset{(+)}{\text{SO}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ |
| 8. R = $\overset{(\pm)}{\text{SO}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ | 20. R = $\overset{(+)}{\text{SO}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ |
| 9. R = $\overset{(\pm)}{\text{SO}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$ | 21. R = $\overset{(+)}{\text{SO}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$ |
| 10. R = $\overset{(\pm)}{\text{SO}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ | 22. R = $\overset{(+)}{\text{SO}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ |
| 11. R = $\overset{(\pm)}{\text{SO}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ | 23. R = $\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ |
| 12. R = $\overset{(\pm)}{\text{SO}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$ | |

Bruc. — brucyna

Strych. — strychnina

Racemiczny kwas 2,4-dibromofenylosulfinyloctowy (8) otrzymaliśmy utleniając nadtlaniem wodoru w temperaturze pokojowej w środowisku lodowatego kwasu octowego kwas 2,4-dibromofenyloctowy (3). Gdy użyto nadmiaru czynnika utleniającego i prowadzono reakcję w podwyższonej temperaturze, tworzył się z zadowalającą wydajnością sulfon (23). (Widma IR potwierdzające budowę obydwu produktów utleniania opisane zostały w części eksperymentalnej). Uzyskany sulfinyloctowy (8) scharakteryzowaliśmy za pomocą amidu (10), N-metyloamidu (11) oraz estrów: metylowego (9), *p*-bromofenacylowego (12) i *p*-nitrobenzylowego (13).

Racemiczny kwas (8) rozszczepiliśmy na enancjomery metodą tworzenia i krystalizacji związków diastereomerycznych z optycznie czynnymi zasadami. Najlepsze rezultaty uzyskaliśmy posługując się brucyną i strychniną. Obojętna sól brucyny podczas krystalizacji z metanolu wydzielala we frakcjach czołowych enancjomer prawoskrętny. Sól strychniny w toku krystalizacji z acetonu

separowała natomiast enancjomer lewoskrętny. Uwolnione od zasad alkaloidowych enancjomeryczne kwasy 2,4-dibromofenylosulfinylooctowe (15) i (17) wykazywały po krystalizacji z benzenu wysoką czynność optyczną ($\alpha_D^{20} = \pm 248,0^\circ$ (96% etanol).

Po zmieszaniu enancjomerów (15) i (17) w stosunku równomolowym i krystalizacji uzyskano kwas racemiczny (8). Temperatura topnienia racematu (8) jest znacznie wyższa ($\Delta t = +68^\circ\text{C}$) od temperatury topnienia enancjomerów (15) i (17). Widmo oscylacyjne kwasu racemicznego (8) wykazuje istotne różnice w rejonie $900\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ w stosunku do widm poszczególnych enancjomerów (15) i (17). Stosunkowo odporne rozszczepianie się kwasu optycznie biernego na enancjomery (15) i (17) oraz przedstawione właściwości fizyczne, jakie wykazują poszczególne indywidua, nasuwają przypuszczenie, iż kwas nieczynny przedstawia układ prawdziwego racematu.

Optycznie czynne kwasy 2,4-dibromofenylosulfinylooctowe (17) i (15) 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 2,4-dibromofenylosulfinylooctowych badane były przez nas przy zastosowaniu jako rozpuszczalnika mieszaniny (6:5, v/v) dioksanu i kwasu solnego ($d = 1,18$). W tych warunkach racemizacja optycznie czynnych kwasów (15) i (17) zachodziła zgodnie z równaniem kinetycznym dla reakcji pierwszego rzędu $\left(K = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0}{\alpha}\right)$. Stałe racemizacji (K), entropie aktywacji ($\Delta S^\ddagger$) oraz entalpie aktywacji ($\Delta H^\ddagger$), określone w pięciu temperaturach przy uśrednieniu wyników pomiarów kinetycznych metodą najmniejszych kwadratów zestawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Charakterystyka termodynamiczna procesu racemizacji optycznie czynnych kwasów 2,4-dibromofenylosulfinylooctowych

Temp. pomiaru [$^\circ\text{C}$]	Stałe racemizacji [$\text{K} \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$]	Entropie aktywacji [$\Delta S^\ddagger$ eu]	Entalpie aktywacji [$\Delta H^\ddagger$ kcal/mol]
18	$12,01 \pm 0,01$	$-12,52 \pm 0,01$	$18,59 \pm 0,01$
20	$14,71 \pm 0,01$	$-12,54 \pm 0,01$	$18,58 \pm 0,01$
22	$20,50 \pm 0,02$	$-12,55 \pm 0,01$	$18,58 \pm 0,01$
24	$24,36 \pm 0,02$	$-12,56 \pm 0,01$	$18,58 \pm 0,01$
26	$28,26 \pm 0,03$	$-12,58 \pm 0,01$	$18,58 \pm 0,01$

Parametry aktywacji dla procesów racemizacyjnych obliczone zostały metodami kinetyki klasycznej na podstawie równania Eyringa [4]. Energia aktywacji (E_a) oraz czynnik przedwykładniczy ($A = K_{\text{max}}$) wyznaczone zostały

Ester <i>p</i> -bromofenacylowy prawoskrętnego kw., 2,4-dibromofenylosulfinylooctowego	E	0,1	776,2	1034,9	1078,1	1293,7	1520,1	1929,7	2608,9	2684,4
	M	0,1	431,0	873,2	1002,6	1164,3	1293,7	1703,3	2231,6	2317,8
	A	0,1	797,8	1056,5	1185,9	1412,3	1638,6	2069,9	2792,2	2856,9
	Ch	0,1	1013,4	1207,4	1261,3	1487,7	1692,6	2166,9	2932,3	3040,1
	D	0,1	668,4	1099,6	1153,5	1379,9	1584,7	2026,8	2727,5	2824,5
Amid prawoskrętnego kwasu 2,4-dibromofenylosulfinylooctowego	E	0,1	777,5	995,8	1029,9	1220,8	1391,3	1793,7	2387,1	2482,6
	M	0,1	791,2	1023,0	1057,1	1241,3	1439,1	1821,0	2400,7	2409,8
	A	0,1	852,5	1009,4	1063,9	1295,9	1473,2	1868,8	2489,4	2571,2
	Ch	0,1	593,4	832,1	845,7	1036,7	1173,1	1520,9	2052,9	2107,5
	D	0,1	654,7	934,4	1009,4	1159,4	1336,8	1705,1	2277,9	2339,4
Metyloamid prawoskrętnego kwasu 2,4-dibromofenylosulfinylooctowego	E	0,1	866,3	1121,9	1178,8	1398,9	1603,8	2037,9	2740,9	2833,3
	M	0,1	717,2	1065,2	1157,5	1356,3	1576,4	1988,3	2677,1	2755,2
	A	0,1	880,5	1136,2	1214,3	1448,6	1647,4	2087,7	2811,9	2897,2
	Ch	0,1	866,3	1050,9	1107,8	1306,6	1519,6	1945,7	2591,9	2669,9
	D	0,1	916,0	1029,6	1143,3	1320,8	1548,0	1981,2	2606,0	2698,4

E — etanol; M — metanol; A — aceton; Ch — chloroform; D — dioksan.

z empirycznego równania Arrheniusa ($K = A \cdot e^{-E_a/RT}$): $E_a = 19,17$ kcal/mol, $A = 3042,8 \cdot 10^7$ s⁻¹. Ujemne wartości entropii aktywacyjnej nasuwają przypuszczenie, że w stanie przejściowym tworzą się połączenia o charakterze addycyjnym lub związku pośrednie proponowane uprzednio dla sulfotlenków alkiloarylowych przez badaczy niemieckich [5, 6, 7] i amerykańskich [8, 9].

W celu uzyskania obszerniejszego materiału porównawczego do badań chiralooptycznych przygotowaliśmy następujące pochodne prawoskrętnego kwasu (17): amid (19), N-metyloamid (20) oraz estry: metylowy (18), *p*-bromofenacylowy (21) i *p*-nitrobenzylowy (22). Syntezy tych połączeń opracowane zostały najpierw na materiale optycznie biernym. Łagodne warunki, w jakich prowadzono reakcje pozwalają przypuszczać, że w toku przemian nie miały miejsca procesy racemizacyjne na asymetrycznym atomie siarki. Skręcalności cząsteczkowe zsyntetyzowanych połączeń chiralnych zestawione zostały w tabeli 2.

Z porównania wartości liczbowych podanych w tabeli 2 wynika, że na wielkość skręcalności cząsteczkowych umiarkowany wpływ wywiera charakter rozpuszczalnika. Szeregi rozpuszczalnikowe zestawione wg malejących wartości liczbowych rotacji molowych dla wolnego kwasu (17, I), jego amidu (17, II) oraz estrów: metylowego (18, III), *p*-bromofenacylowego (21, IV) i *p*-nitrobenzylowego (22, V) w widzialnej części widma wykazują następujące sekwencje — I: A ((CH₃)₂CO) > D (C₄H₈O₂) > M (CH₃OH) > E (C₂H₅OH); II: A > M > E > D > Ch (CHCl₃); III: A > Ch > D > E > M; IV: Ch > A > D > E > M; V: Ch > D > A > E > M.

Analiza danych liczbowych zestawionych w tabeli 2 wykazuje, że przebieg krzywych przedstawiających funkcje $\frac{1}{\alpha}(\lambda^2)$ w rejonie $423,0 \leq \lambda \leq 623,4$ nm dla prawoskrętnego kwasu (17) i jego pochodnych (18), (19), (21), (22) jest niemal prostoliniowy, co prowadzi do wniosku, że dyspersja skręcalności optycznej 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 2,4-dibromofenylosulfinylooctowemu (17) bezwzględną konfigurację R(+).

Wzorcami konfiguracyjnymi były prawoskrętne kwasy 4-bromo-1-fenylosulfinylooctowy [10], 4-bromo-1-naftylosulfinylooctowy [11], 4-metoksy-1-naftylosulfinylooctowy [12] oraz ich pochodne, jak również estry metylowe prawoskrętnych kwasów: 1-naftylosulfinylooctowego [13], 2-bromo-1-naftylosulfinylooctowego [14] i 6-bromo-2-naftylosulfinylooctowego [15] o strukturze przestrzennej R(+).

Tab. 3. Zestawienie rotacji cząsteczkowych (M_{389}^{20}) prawoskrętnych kwasów: 4-bromo-1-fenylosulfinylooctowego, 4-bromo-1-naftylosulfinylooctowego, 4-metoksy-1-naftylosulfinylooctowego i 2,4-dibromo-1-fenylosulfinylooctowego oraz ich niektórych pochodnych

Związek	Metanol			Etanol			Aceton			Dioksan		
	Ester <i>p</i> -nitro- ben- zylowy	Amid	Kwas	Ester <i>p</i> -nitro- ben- zylowy	Amid	Kwas	Ester <i>p</i> -nitro- ben- zylowy	Amid	Kwas	Ester <i>p</i> -nitro- ben- zylowy	Amid	Kwas
Kwas 4-bromo-1-fenylosulfinylooctowy	518,0	458,0	437,0	598,0	426,0	408,0	599,0	462,0	453,0	622,0	—	436,0
Kwas 4-bromo-1-naftylosulfinylooctowy	1291,0	1239,0	1112,0	1297,0	1230,0	1078,0	1399,0	—	1138,0	1412,0	1314,0	1163,0
Kwas 4-metoksy-1-naftylosulfinylooctowy	990,0	934,0	932,0	1009,0	960,0	929,0	1081,0	—	966,0	1250,0	1078,0	1040,0
Kwas 2,4-dibromo-1-fenylosulfinylooctowy	954,0	—	861,8	1021,0	995,8	848,2	1087,8	1009,4	950,8	1006,9	934,7	861,8

Tab. 4. Wpływ rozpuszczalnika na rotację estrów metylowych prawoskrętnych kwasów: 1-naftylosulfinylooctowego, 2-bromo-1-naftylosulfinylooctowego, 6-bromo-2-naftylosulfinylooctowego oraz 2,4-dibromo-1-fenylosulfinylooctowego

Rozpuszczalnik	$(M)_{589,3}^{20}$			
	Kwas 1	Kwas 2,1	Kwas 6,2	Kwas 2,4,1
Chloroform	1174,0	495,8	575,1	989,7
Dioksan	1110,5	466,0	565,2	975,5
Etanol	—	396,6	540,4	961,3
Metanol	1075,8	376,8	530,5	904,3

Wniosek ten wymaga potwierdzenia przy zastosowaniu innej metody korelowania konfiguracji.

Na podstawie zebranego w tabeli 2 materiału liczbowego wyznaczyliśmy w pięciu rozpuszczalnikach funkcje $(M)(\lambda)$ dla prawoskrętnego kwasu 2,4-dibromofenylosulfinylooctowego (17). Funkcje te mają charakter dwutermowych równań, które podajemy poniżej:

a) w metanolu

$$(M)^{20} = -\frac{3,558 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (215,0)^2} + \frac{5,815 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (254,0)^2};$$

b) w etanolu

$$(M)^{20} = -\frac{3,538 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (215,0)^2} + \frac{5,769 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (254,0)^2};$$

c) w acetonie

$$(M)^{20} = -\frac{4,145 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (215,0)^2} + \frac{6,546 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (254,0)^2};$$

d) w dioksanie

$$(M)^{20} = -\frac{4,572 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (215,0)^2} + \frac{6,752 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (254,0)^2};$$

e) w chloroformie

$$(M)^{20} = -\frac{4,183 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (215,0)^2} + \frac{6,357 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (254,0)^2}.$$

W tabeli 2 podano w nawiasach wartości rotacji molowych obliczone na podstawie powyżej zestawionych równań*. Zgodność wartości obliczonych ze znalezionymi jest bardzo dobra. Funkcje $(M)(\lambda)$ opisujące w prostokątnym

* Dwutermowe równania wyznaczone zostały metodą najmniejszych kwadratów z zastosowaniem algorytmu gradientów sprzężonych dla znalezienia funkcji wielu zmiennych. Maszyna cyfrowa Odra-1204.

układzie współrzędnych (λ — zmienna niezależna) właściwości optyczne prawoskrętnego kwasu 2,4-dibromofenylooctowego (17) zmieniają znak i mają po jednym maksimum lokalnym wewnątrz przedziału $215,0 \text{ nm} < \lambda < 254,0 \text{ nm}$. Asymptotami dla nich jest oś λ oraz proste prostopadłe do niej w punktach λ_1 (215,0 nm), λ_2 (254,0 nm), i λ_3 (0 nm).

Krzywa dichroizmu kołowego określona w metanolu dla prawoskrętnego kwasu 2,4-dibromofenylosulfinylooctowego (17) wykazuje jedno maksimum dodatnie w rejonie $\lambda = 254,0 \text{ nm}$ ($\Theta_{254} = +7353,0$) oraz jedno maksimum ujemne przy $\lambda = 215,0 \text{ nm}$ ($\Theta_{215} = -5472,0$). Odnotowane na krzywej CD ekstrema pozwalają przypuszczać, że badany układ (17) przejawia jeden dodatni oraz jeden ujemny efekt Cottona. Wymienione efekty Cottona zlokalizowane są w rejonach absolutnie zgodnych z wyznaczonymi przez stałe dyspersyjne występujące w dwuczłonowych równaniach określających funkcje $(M)(\lambda)$. Należy również zaznaczyć, że znaki stałych rotacyjnych w powyżej wymienionych równaniach są zgodne ze znakami odnotowanych efektów Cottona ($\lambda_1 = 215,0 \text{ nm}$ i $\lambda_2 = 254,0 \text{ nm}$). W widmie elektronowym prawoskrętnego kwasu 2,4-dibromofenylosulfinylooctowego (17) pomierzonym w metanolu pojawiają się dwa mocne pasma zlokalizowane w rejonach $\lambda = 214,0 \text{ nm}$ ($\epsilon_{214} = 78\,170$) i $\lambda = 254,0 \text{ nm}$ ($\epsilon_{254} = 36\,519$). Długości pasm $\lambda = 214,0 \text{ nm}$ i $254,0 \text{ nm}$ zgadzają się dobrze z długościami maksimów występujących w widmie CD. Wymienione pasma również korespondują ze stałymi dyspersyjnymi występującymi w wyżej podanych dwutermowych równaniach przedstawiających funkcje $(M)(\lambda)$.

Efekty optyczne wywołane przez wprowadzenie do cząsteczki kwasu fenylsulfinylooctowego atomów bromu w położenia 2 i 4 (orto i para), w zakresie takich długości fal świetlnych dla których dyspersja skręcalności optycznych ma charakter dyspersji normalnej, są mimo dość zróżnicowanego oddziaływania rozpuszczalników nietrudne do określenia. Prawoskrętny kwas 2,4-dibromofenylosulfinylooctowy (17) i jego amid wykazują we wszystkich stosowanych do pomiarów rozpuszczalnikach znacznie większe wartości liczbowe skręcalności molowych aniżeli układ niepodstawiony w pierścieniu benzenowym atomami bromu i jego amid [16]. Względne $\% \Delta R_{cz}$ dla wolnego kwasu wynoszą 138,6%, a dla amidu 142,4%. Należy również podkreślić, iż rotacje cząsteczkowe prawoskrętnego kwasu 2,5-dibromofenylosulfinylooctowego [1] są we wszystkich stosowanych do pomiarów rozpuszczalnikach niższe aniżeli prawoskrętnego kwasu 2,4-dibromofenylooctowego (17). Względne procentowe obniżki rotacji cząsteczkowych ($\% \Delta R_{cz}$) dla wolnego kwasu wynoszą 24,7%. Odnotowane prawidłowości są zgodne z dotychczasowymi obserwacjami [16, 17].

Jednoznaczne ich uzasadnienie wymaga jednak zebrania znacznie obszerniejszego materiału doświadczalnego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Temperatur topnienia (t_f) nie korygowano. Pomiary polarymetryczne wykonano na spektropolarymetrze Perkin-Elmer 241-MC w rozpuszczalnikach wymienionych w tekście. Widma IR i UV określono za pomocą spektrofotometrów SP-200 i SP-700. Pomiary CD przeprowadzono na aparacie JASCO model ORD/CD. Związki analizowano w postaci zawiesiny w oleju parafinowym (IR) oraz w roztworach podanych w tekście (UV, CD).

2,4-Dibromo-N-acetyloanilinę otrzymywaliśmy wg [2]. Bezbarwne igły z acetonu o temperaturze topnienia 145°C (lit. [2] temperatura topnienia $145,4^\circ\text{C}$). 2,4-Dibromoanilinę syntetyzowaliśmy wg [2, 3]. Bezbarwne igły z rozcieńczonego metanolu o temperaturze topnienia 80°C (lit. [2, 3] temperatura topnienia $79,5^\circ\text{C}$, $79\text{--}80^\circ\text{C}$).

1. Kwas 2, 4-dibromofenyloetioglikolowy (3)

29,4 g 2,4-dibromoaniliny rozpuszczono w 50 cm^3 eteru dietylowego. Roztwór wysycono w temperaturze pokojowej osuszonym (płuczka z H_2SO_4) chlorowodorem. Wydzielony chlorowodorek 2,4-dibromoaniliny odsączono i wprowadzono do 250 cm^3 wody zakwaszonej $12,5\text{ cm}^3$ stężonego HCl. Do tak przygotowanego i oziębionego do temperatury $0\text{--}5^\circ\text{C}$ roztworu wkroplono roztwór $8,5\text{ g NaNO}_2$ w 20 cm^3 wody. Reagującą mieszaninę turbinowano przez 1 h, po czym wprowadzono ją do ogrzanego do temperatury 70°C roztworu $33\text{ g Na}_2\text{CO}_3$ i $29,2\text{ g}$ ksantogenianu etylowo-potasowego w 80 cm^3 wody. Reagującą mieszaninę turbinowano przez 0,5 h, po czym zakwaszono (kongo) rozcieńczonym (1:1, v/v) kwasem siarkowym. Wydzielił się jasnobrązowy olej. Produkt reakcji podjęto eterem (2 razy po 50 cm^3). Oleistą pozostałość, po oddestylowaniu eteru, rozpuszczono w 100 cm^3 96% etanolu i zalkalizowano 16 cm^3 35% roztworu NaOH. Mieszaninę pozostawiono najpierw przez 12 h w temperaturze pokojowej, a następnie ogrzewano przez 4 h na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z roztworu poreakcyjnego oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg , łaźnia wodna) etanol. Pozostałość rozpuszczono w 350 cm^3 wrzącej wody. Roztwór przesączono i zakwaszono (kongo) rozcieńczonym (1:2, v/v) kwasem solnym. Wydzielony, niemal bezbarwny olej ekstrahowano eterem (2 razy po 60 cm^3). Roztwór eterowy przemyto wodą (2 razy po 50 cm^3) i suszono bezwodnym MgSO_4 . Stałą pozostałość po oddestylowaniu eteru (łaźnia wodna) krystalizowano z eteru naftowego (25 cm^3). Jasnożółte płytki (8 g) o temperaturze topnienia 38°C , łatwo rozpuszczalne w metanolu, trudno w benzenie i lodowatym kwasie octowym. $7,2\text{ g}$ ($0,017\text{ mola}$) tak przygotowanego 2,4-dibromotiofenolu zawieszono w 50 cm^3 96% etanolu, zalkalizowano 24 cm^3 35% NaOH i zadano $15,9\text{ g}$ ($0,017\text{ mola}$) kwasu chlorooctowego rozpuszczonego w 5 cm^3 wody i zobojętnionego (fenolo-

ftaleina) 35% roztworem NaOH. Reagującą mieszaninę ogrzewano na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną przez 4 h. Pozostałość po oddestylowaniu, pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łaźnia wodna), etanolu rozpuszczono w 220 cm³ wody. Roztwór przesączono i zakwaszono (kongo) 5% HCl. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (12 g) i krystalizowano z wody (4 l). Bezbarwne igły (8 g) o temperaturze topnienia 140°C (lit. [18] temperatura topnienia 139–140°C). Kwas 2,4-dibromofenyliotioliglikolowy łatwo rozpuszcza się w metanolu, 96% etanolu i cykloheksanie, trudno w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru: C₈H₆Br₂O₂S (326,0) obliczono: 29,5% C, 1,9% H, 49,0% Br; otrzymano: 29,6% C, 2,1% H, 49,2% Br.

IR (cm⁻¹): 860, 895, 1020, 1110, 1120, 1190 (δ_{Ar} —H, subst. 1, 2, 4), 1460, 1540, 1560, 1600 ($\nu_{C_{Ar}=C_{Ar}}$), 750 (ν_{C-S}), 980 (δ_{OH}), 1190, 1300, 1410 (δ_{OH} i ν_{C-O}), 1700 ($\nu_{C=O(COOH)}$).

2. Amid kwasu 2,4-dibromofenyliotioliglikolowego (4)

2 g sproszkowanego kwasu (3) zadano 5 cm³ chlorku tionylu i ogrzewano na łaźni wodnej (temperatura łaźni 40°C) pod chłodnicą zwrotną przez 10 min. Nadmiar chlorku tionylu oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łaźnia wodna o temperaturze 40°C). Oleistą pozostałość zadano 15 cm³ 25% amoniaku i ogrzewano na łaźni wodnej (temperatura łaźni 40°C) przez 15 min. Produkt reakcji odsączono (1,7 g), przemyto wodą, suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z rozcieńczonego (1:1, v/v) metanolu (50 cm³). Jasnożółte igły (0,7 g) o temperaturze topnienia 142°C. Amid łatwo rozpuszcza się w chloroformie, miernie w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru: C₈H₇Br₂NOS (325,0) obliczono: 29,6% C, 2,9% H, 4,3% N; otrzymano: 29,7% C, 3,1% H, 4,3% N.

3. N-Metyloamid kwasu 2,4-dibromofenyliotioliglikolowego (5)

2 g kwasu (3) przerobiono na chlorek kwasowy, jak w p. 2. Oleistą pozostałość, uzyskaną po oddestylowaniu chlorku tionylu, zadano 15 cm³ 25% roztworu wodnego metyloaminy i ogrzewano na łaźni wodnej (temperatura łaźni 40°C) przez 15 min. Wydzielony produkt reakcji odsączono, suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z rozcieńczonego (1:1, v/v) metanolu (120 cm³). Bezbarwne płytki (1,1 g) o temperaturze topnienia 146°C. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie, miernie w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru: $C_9H_9Br_2NOS$ (339,1) obliczono: 31,9% C, 2,7% H, 4,1% N;
otrzymano: 32,0% C, 2,7% H, 4,4% N.

4. *Ester p-bromofenacylowy kwasu 2,4-dibromofenyliotioliglikolowego (6)*

1,6 g (0,005 mola) kwasu (3) i 1,5 g bromku *p*-bromofenacylowego (0,005 mola) przerobiono na ester. Reakcję prowadzono przez 1 h w 55 cm³ wrzącego 94% metanolu. Wydzielony produkt przemiany odsączono (2 g), suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z metanolu (200 cm³).

Bezbarwne igły (1 g) o temperaturze topnienia 125°C. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie, trudno w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{16}H_{11}Br_3O_3S$ (523,1) obliczono: 36,7% C, 2,1% H;
otrzymano: 36,8% C, 2,4% H.

5. *Ester p-nitrobenzylowy kwasu 2,4-dibromofenyliotioliglikolowego (7)*

1,6 g (0,005 mola) kwasu (3) i 1,1 g (0,005 mola) bromku *p*-nitrobenzylowego przerobiono na ester. Reakcję prowadzono przez 2 h w 45 cm³ wrzącego 90% metanolu. Produkt przemiany odsączono (1,1 g), suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z metanolu (120 cm³). Bezbarwne igły (0,6 g) o temperaturze topnienia 124°C. Ester łatwo rozpuszcza się w chloroformie, trudno w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{15}H_{11}Br_2NO_4S$ (461,1) obliczono: 39,1% C, 2,4% H, 3,0% N;
otrzymano: 39,2% C, 2,3% H,
3,3% N.

6. *Racemiczny kwas 2,4-dibromofenylosulfinylooctowy (8)*

Do oziębionego do temperatury 0°C roztworu 3,3 g (0,01 mola) kwasu (3) w 40 cm³ lodowatego kwasu octowego wkroplono w wolnym tempie energicznie mieszając 1,1 cm³ (0,01 mola) 30% wody utlenionej. Następnie reagujący roztwór wstrząsano mechanicznie w temperaturze pokojowej przez 48 h, zadano 20 cm³ wody i zagęszczono pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łaźnia wodna) do objętości 20 cm³. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (2,5 g), suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z benzenu (90 cm³). Bezbarwne płytki (1,5 g) o temperaturze topnienia 148°C z rozkładem. Sulfotlenek łatwo rozpuszcza się w 96% etanolu i chloroformie, trudno w cykloheksanie i benzenie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_8H_6Br_2O_3S$ (342,0) obliczono: 28,1% C, 1,8% H, 46,7% Br;
otrzymano: 28,2% C, 2,0% H, 46,5% Br.

IR (cm^{-1}): 820, 870, 1010, 1100, 1150, 1195, ($\delta C_{Ar}-H$, subst. 1,2,4) 1460, 1560, ($\nu C_{Ar}=C_{Ar}$), 730, ($\nu C-S$), 1025 (νSO), 905 (δOH), 1240, 1300, 1375 (δOH i $\nu C-O$), 1720 ($\nu C=O$, $COOH$).

7. *Ester metylowy racemicznego kwasu*
2,4-dibromofenylosulfinylooctowego (9)

Do zawiesiny 6 g racemicznego kwasu (8) w 300 cm^3 eteru dietylowego wkraplano, energicznie mieszając, eterowy roztwór diazometanu (przygotowany z 7 g N,N-nitrozometylomocznika) do chwili uzyskania trwałego zabarwienia cieczy. Następnie mieszaninę ogrzewano do łagodnego wrzenia (łaźnia wodna) pod chłodnicą zwrotną (rurka z $CaCl_2$) do zaniku żółtej barwy cieczy (8 h). Rozpuszczalnik oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łaźnia wodna). Pozostałość (4,5 g) krystalizowano z cykloheksanu (60 cm^3). Bezbarwne płytki (2,1 g) o temperaturze topnienia 88°C. Ester łatwo rozpuszcza się w metanolu i benzenie, miernie w cykloheksanie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_9H_8Br_2O_3S$ (356,0) obliczono: 30,4% C, 2,3% H;
otrzymano: 30,6% C, 2,5% H.

8. *Amid racemicznego kwasu 2,4-dibromofenylosulfinylooctowego (10)*

1,4 g sproszkowanego estru (9) zawieszono w 2,5 cm^3 wody, dodano 20 cm^3 25% amoniaku i wstrząsano mechanicznie w temperaturze pokojowej przez 2 h. Produkt przemiany odsączono (1 g), suszono na powietrzu i krystalizowano z metanolu (80 cm^3). Bezbarwne igły (0,3 g) o temperaturze topnienia 217–218°C. Amid łatwo rozpuszcza się w metanolu, miernie w chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_8H_7Br_2NO_2S$ (341,0) obliczono: 28,2% C, 2,1% H, 4,1% N;
otrzymano: 28,0% C, 2,3% H, 4,1% N.

9. *N-Metyloamid racemicznego kwasu*
2,4-dibromofenylosulfinylooctowego (11)

1,4 g sproszkowanego estru (9) zawieszono w 2,5 cm^3 wody, dodano 20 cm^3 25% roztworu metyloaminy i wstrząsano mechanicznie w temperaturze poko-

jowej przez 0,5 h. Produkt reakcji odsączono (1,3 g), suszono na powietrzu i krystalizowano z metanolu (50 cm³). Bezbarwne igły (0,4 g) o temperaturze topnienia 199°C. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie, trudno w metanolu.

Analiza:

Dla wzoru: $C_9H_9Br_2NO_2S$ (355,0) obliczono: 30,5% C, 2,6% H, 3,9% N;
otrzymano: 30,7% C, 2,5% H, 3,7% N.

10. *Ester p-bromofenacylowy racemicznego kwasu
2,4-dibromofenylosulfinylooctowego (12)*

1,7 g (0,005 mola) racemicznego kwasu (8) i 1,5 g bromku p-bromofenacylowego (0,005 mola) przerobiono na ester. Reakcję prowadzono przez 2 h w 55 cm³ wrzącego 91% metanolu. Roztwór oziębiono. Wydzielony produkt reakcji odsączono (1,5 g), suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z metanolu (120 cm³). Bezbarwne igły (1 g) o temperaturze topnienia 149°C. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie i acetonie, trudno w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{16}H_{11}Br_3O_4S$ (539,1) obliczono: 35,6% C, 2,1% H;
otrzymano: 35,6% C, 2,3% H.

11. *Ester p-nitrobenzylowy racemicznego kwasu
2,4-dibromofenylosulfinylooctowego (13)*

1,7 g (0,005 mola) racemicznego kwasu (8) i 1,1 g (0,005 mola) bromku p-nitrobenzylowego przerobiono na ester. Reakcję prowadzono przez 2 h w 45 cm³ wrzącego (80%) metanolu. Wydzielony produkt przemiany odsączono (1 g), suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z metanolu (100 cm³). Bezbarwne igły (0,8 g) o temperaturze topnienia 138°C. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie i acetonie, trudno w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{15}H_{11}Br_2NO_5S$ (477,2) obliczono: 37,7% C, 2,3% H, 2,9% N;
otrzymano: 37,5% C, 2,2% H,
3,0% N.

12. Sól strychniny lewoskrętnego kwasu
2,4-dibromofenylosulfinylooctowego (14)

17,1 g (0,05 mola) racemicznego kwasu (8) zmieszano z 16,5 g (0,05 mola) strychniny i rozpuszczono w 1,1 l wrzącego acetonu. Gorący roztwór przesączono i pozostawiono w temperaturze pokojowej do krystalizacji. Po 24 h odsączono pierwszą frakcję soli. Bezbarwne płytki o temperaturze topnienia 163°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = -125,0^{\circ}$ ($c=0,4$, $d=2$, $\alpha = -1,0^{\circ}$) w metanolu. Po dwukrotnie powtórzonej krystalizacji pierwszej frakcji z acetonu (I: 33,6 g, 1150 cm^3 , 12 g, $-125,0^{\circ}$, 163°C ; II: 5,1, 450, 6,5, $-131,2$, 164 ; III: 6,5, 300, 4,0, $-136,2$, 170) otrzymano sól o niezmieniających się już podczas prób dalszego oczyszczania właściwościach fizycznych. Bezbarwne płytki (4 g) o temperaturze topnienia 170°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = -136,2^{\circ}$ ($c=0,4$, $d=2$, $\alpha = -1,09^{\circ}$) w metanolu. Sól łatwo rozpuszcza się w chloroformie, metanolu i 96% etanolu, trudno w benzenie, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru: $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ (676,4) obliczono: 4,1% N;

otrzymano: 3,9% N.

13. Lewoskrętny kwas 2,4-dibromofenylosulfinylooctowy (15)

3 g sproszkowanej soli (14) zawieszono w 60 cm^3 wody, zakwaszono (kongo) rozcieńczonym HCl (1:1, v/v) i mieszano przez 1 h w temperaturze pokojowej. Wydzielony wolny kwas lewoskrętny odsączono i przemyto wodą. Związek zawieszono w 50 cm^3 wody i zalkalizowano (fenoloftaleina) 3% roztworem NaOH . Roztwór ekstrahowano chloroformem (3 razy po 10 cm^3). Alkaliczną ciecz, po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łaźnia wodna o temperaturze 45°C) rozpuszczonego w niej chloroformu, zakwaszono (kongo) rozcieńczonym kwasem solnym. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (1 g), przemyto wodą, suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z benzenu (40 cm^3). Bezbarwne płytki (0,7 g) o temperaturze topnienia $79\text{--}80^{\circ}\text{C}$ z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = -248,0^{\circ}$ ($c=0,1$, $d=0,5$, $\alpha = -0,124^{\circ}$) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie i dioksanie, miernie w chloroformie, metanolu i 96% etanolu, trudno w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru: $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_3\text{S}$ (342,0) obliczono: 28,1% C, 1,8% H;

otrzymano: 28,1% C, 1,9% H.

14. Sól brucyny prawoskrętnego kwasu
2,4-dibromofenylosulfinylooctowego (16)

3,4 g (0,01 mola) racemicznego kwasu (8) mieszało z 3,9 g (0,01 mola) brucyny i rozpuszczono w 180 cm³ wrzącego metanolu. Gorący roztwór przesączono i pozostawiono w temperaturze pokojowej do krystalizacji. Po 24 h odsączono pierwszą frakcję soli. Bezbarwne płytki (1,2 g) o temperaturze topnienia 201–202°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = +160,9^\circ$ ($c=0,2$, $d=2$, $\alpha = +0,64^\circ$) w metanolu. Sól po powtórnej krystalizacji z metanolu (1,1 g soli ze 150 cm³ rozpuszczalnika) nie zmieniała już swych właściwości fizycznych podczas prób dalszego oczyszczania. Bezbarwne płytki (0,7 g) o temperaturze topnienia 203°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = +165,0^\circ$ ($c=0,2$, $d=2$, $\alpha = +0,66^\circ$) w metanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie i 96% etanolu, trudno w chloroformie i acetonie, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru: C₃₁H₃₂Br₂N₂O₇S obliczono: 3,8% N;

otrzymano: 3,6% N.

15. Prawoskrętny kwas 2,4-dibromofenylosulfinylooctowy (17)

2 g sproszkowanej soli (16) zawieszono w 70 cm³ wody i mieszając zakwaszono (kongo) rozcieńczonym (1:1 v/v) kwasem solnym. Roztwór wraz z wydzielającym się osadem wolnego kwasu mieszało przez 0,5 h w temperaturze pokojowej. Wydzielony kwas odsączono, zawieszono w 20 cm³ wody i zalkalizowano (fenoloftaleina) 3% NaOH. Roztwór estrahowano chloroformem (4 razy po 10 cm³). Alkaliczną ciecz, po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łożnia wodna o temperaturze 45°C) rozpuszczonego w niej chloroformu, zakwaszono (kongo) rozcieńczonym (1:1 v/v) kwasem solnym. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (0,9 g), przemyto wodą, suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z benzenu (15 cm³). Bezbarwne płytki (0,6 g) o temperaturze topnienia 79–80°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = +248,0^\circ$ ($c=0,1$, $d=0,5$, $\alpha = +0,124^\circ$) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w dioksanie i acetonie, miernie w metanolu i chloroformie, trudno w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru: C₈H₆Br₂O₃S (342,0) obliczono: 28,1% C, 1,8% H;

otrzymano: 27,9% C, 2,0% H.

IR (cm⁻¹): 840, 870, 1020, 1120, (δC_{Ar} —H, subst. 1,2,4); 1460, 1560, 1630

($\nu C_{Ar}=C_{Ar}$); 750 ($\nu C-S$), 1075 (νSO), 910 (δOH), 1280, 1380 (δOH i $\nu C-O$), 1700 ($\nu C=O$, $COOH$).

16. *Ester metylowy prawoskrętnego kwasu
2,4-dibromofenylosulfinylooctowego (18)*

3,4 g prawoskrętnego kwasu (17) przerobiono na ester metylowy, jak w p. 7. Produkt reakcji (2,9 g) krystalizowano z cykloheksanu (80 cm³). Bezbarwne igły (2,2 g) o temperaturze topnienia 75–76°C i $(\alpha)_D^{20} = +270,0^\circ$ ($c=0,1$, $d=0,5$, $\alpha = +0,135^\circ$) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie, acetonie i metanolu, trudno w cykloheksanie i eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru: $C_9H_8Br_2O_3S$ (356,0) obliczono: 30,4% C, 2,3% H;
otrzymano: 30,6% C, 2,5% H.

17. *Amid prawoskrętnego kwasu 2,4-dibromofenylosulfinylooctowego (19)*

0,9 g sproszkowanego estru (18) zawieszono w 1 cm³ wody, dodano 10 cm³ 25% amoniaku i mieszano przez 1 h w temperaturze pokojowej. Produkt reakcji odsączono (0,7 g), suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z metanolu (55 cm³). Drobne igielki (0,4 g) o temperaturze topnienia 222–223°C i $(\alpha)_D^{20} = +292,0^\circ$ ($c=0,1$, $d=0,5$, $\alpha = +0,146^\circ$) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie i dioksanie, miernie w chloroformie i metanolu.

Analiza:

Dla wzoru: $C_8H_7Br_2NO_2S$ (341,0) obliczono: 28,2% C, 2,1% H, 4,1% N;
otrzymano: 28,3 C, 2,2% H, 4,4% N.

18. *N-Metyloamid prawoskrętnego kwasu
2,4-dibromofenylosulfinylooctowego (20)*

0,9 g estru metylowego (18) zawieszono w 1 cm³ wody, dodano 10 cm³ 30% roztworu metyloaminy i mieszano w temperaturze pokojowej przez 1 h. Produkt reakcji odsączono (0,8 g), przemyto wodą i krystalizowano z metanolu (10 cm³). Bezbarwne płytki (0,5 g) o temperaturze topnienia 195°C i $(\alpha)_D^{20} = +316,0^\circ$ ($c=0,1$, $d=0,5$, $\alpha = +0,158^\circ$) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu i chloroformie, trudno w benzenie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_9H_9Br_2NO_2S$ (355,1) obliczono: 30,4% C, 2,5% H, 3,9% N;
otrzymano: 30,3% C, 2,5% H, 3,8% N.

19. *Ester p-bromofenacylowy prawoskrętnego kwasu
2,4-dibromofenylosulfinylooctowego (21)*

0,85 g (0,0025 mola) prawoskrętnego kwasu (17) i 0,75 g (0,0025 mola) bromku *p*-bromofenacylowego przerobiono na ester. Reakcję prowadzono przez 2 h w 31,5 cm³ wrzącego 94% metanolu. Wydzielony drobnokrystaliczny produkt przemiany odsączono (0,8 g), suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z metanolu (90 cm³). Bezbarwne płytki (0,6 g) o temperaturze topnienia 158°C i $(\alpha)_D^{20} = +192,0^\circ$ ($c=0,1$, $d=0,5$, $\alpha = +0,096^\circ$) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie i acetonie, trudno w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru: C₁₆H₁₁Br₃O₄S (539,0) obliczono: 35,6% C, 2,1% H;
otrzymano: 35,4% C, 2,3% H.

20. *Ester p-nitrobenzylowy prawoskrętnego kwasu
2,4-dibromofenylosulfinylooctowego (22)*

0,85 g (0,0025 mola) prawoskrętnego kwasu (17) i 0,55 g (0,0025 mola) bromku *p*-nitrobenzylowego przerobiono na ester. Reakcję prowadzono przez 2 h w 11,5 cm³ wrzącego 87% metanolu. Wydzielony produkt przemiany odsączono (0,7 g), przemycano wodą i krystalizowano z metanolu (10 cm³). Bezbarwne igły (0,4) o temperaturze topnienia 103°C i $(\alpha)_D^{20} = +214,0^\circ$ ($c=0,1$, $d=0,5$, $\alpha = 0,107^\circ$) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w dioksanie, metanolu 96% etanolu i acetonie, miernie w chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru: C₁₅H₁₁Br₂NO₅S (461,1) obliczono: 37,7% C, 2,3% H, 2,9% N;
otrzymano: 37,5% C, 2,3% H,
2,9% N.

21. *Kwas 2,4-dibromofenylosulfonylooctowy (23)*

3,2 g (0,01 mola) kwasu 2,4-dibromofenyliotiolglikolowego (3) rozpuszczono w 10 cm³ kwasu octowego. Do ogrzewanego roztworu wkropiono w ciągu 20 min roztwór 4 cm³ 30% wody utlenionej w 5 cm³ lodowatego kwasu octowego. Po wprowadzeniu całej ilości wody utlenionej reagującą mieszaninę ogrzewano i turbinowano jeszcze przez 10 min. Roztwór zagęszczono do suchości w temperaturze pokojowej (eksykator próżniowy, wypełniony stałym KOH). Uzyskany produkt reakcji (2,8 g) krystalizowano z benzenu (180 cm³).

Bezbarwne płytki (1,5 g) o temperaturze topnienia 163°C. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu, 96% etanolu i eterze, trudno w benzenie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_8H_6Br_2O_4S$ (358,0) obliczono: 26,9% C, 1,7% H, 44,6% Br;
otrzymano: 26,6% C, 1,8% H, 44,6 Br.

IR (cm^{-1}): 825, 880, 1020, 1095, 1105, 1195, ($\delta C_{Ar}-H$, subst 1,2,4), 1460, 1550, 1565 ($\nu C_{Ar}=C_{Ar}$); 700 ($\nu C-S$), 1160 ($\nu_s SO_2$), 1320, $\nu_{as} SO_2$), 900 (δOH), 1195, 1250, 1370 (δOH i $\nu C-O$) 1735 ($\nu C=O$, COOH).

PODZIĘKOWANIE

Analizy elementarne oraz widma IR Wykonane zostały w Zakładzie Stereo- i Spektrochemii UMCS przez mgr. Antoniego Hoffmana.

Widma CD określone zostały przez mgr Elwirę Gwizdałę (Uniwersytet Gdański).

Funkcje $(M)(\lambda)$ wyznaczone zostały przez dr. Stanisława Grzegórskiego (Instytut Matematyki UMCS).

LITERATURA

- [1] Książkowski J., Grzegórski S., Janczewski M., *Ann. UMCS, Sec. AA*, **41**, 21 (1986).
- [2] Grieffs P., *Ann.*, **121**, 266 (182).
- [3] Tierientiew A., Belenkij L., Janowskaja L., *Ż. Obszcz. Chim.*, **24**, 1265 (1974).
- [4] Glastone S., Laidler I., Eyring A., *The Theory of Rate Processes*, New York 1941.
- [5] Fries K., Vogt W., *Ann.*, **381**, 337 (1911).
- [6] Fromm E., *Ann.*, **396**, 75 (1913).
- [7] Issleib K., Tzschach M., *Z. anorg. Chem.*, **305**, 198 (1960).
- [8] Mislow K., Simmons T., Melillo T., Ternay I., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1452 (1964).
- [9] Rayner D., Gordon A., Mislow K., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4854 (1968).
- [10] Janczewski M., Najda T., Wojno W., *Polish J. Chem.*, **55**, 303 (1981).
- [11] Janczewski M., *Roczniki Chem.*, **33**, (1959); **35**, 601 (1961).
- [12] Janczewski M., Bartnik T., *Roczniki Chem.*, **37**, 1105 (1963).
- [13] Janczewski M., *Roczniki Chem.*, **35**, 585 (1961).
- [14] Janczewski M., *Roczniki Chem.*, **39**, 391 (1965).
- [15] Janczewski M., Sadowska S., *Roczniki Chem.*, **49**, 715 (1975).
- [16] Janczewski M., Najda S., Jabłońska-Pikus T., *Polish J. Chem.*, **56**, 1297 (1982).
- [17] Janczewski M., Najda S., *Ann. UMCS, Sec. AA*, **35**, 19 (1980).
- [18] Oksengendler G., Gerasimienko J., *Ż. Obszcz. Chim.*, **27**, 3214 (1957).

