

Wydział Chemii UMCS
Zakład Stereo- i Spektrochemii

Ewa PAWŁOWSKA, Marian JANCZEWSKI,
Stanisław GRZEGÓRSKI

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

Kwasy 3,4-dibromofenylosulfinylooctowe i ich niektóre pochodne

Effect of Molecular Structure on Optical Properties of Sulfoxide Systems. Part LXVII*.

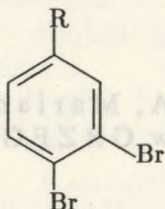
3,4-Dibromophenylsulfinylacetic Acids and Some of Their Derivatives

Zagadnienie wpływu izomerii położenia atomów halogenu w pierścieniach arenowych na właściwości optyczne połączeń aromatyczno-tłuszczowych z sulfinylowymi węzłami chiralności, związanymi bezpośrednio z rdzeniem aromatycznym, studiowane jest obecnie w naszej pracowni w grupie połączeń o charakterze kwasów dibromofenylosulfinylooctowych. W poprzednich doniesieniach opisane zostały syntezy oraz podstawowe właściwości chiralooptyczne kwasów 2,5- [1] i 2,4- [2] -dibromofenylosulfinylooctowych i ich niektórych pochodnych. Przedmiotem bieżącej publikacji są wyniki badań związanych z opracowaniem metody otrzymywania oraz określeniem podstawowych właściwości stereochemicznych optycznie czynnych kwasów 3,4-dibromofenylosulfinylooctowych.

Produktem wyjściowym w podjętych badaniach była 3,4-dibromoanilina, którą uzyskano z zadowalającą wydajnością w toku bromowania 3-bromoaniliny ulepszoną przez nas metodą Vorländera i Sieberta [3]. Uzyskaną 3,4-dibromoanilinę (1) przerobiono metodą ksantogenianową na dihalogenotiofenol (2), który skondensowany w środowisku alkalicznym z kwasem chlorooctowym tworzył z zadowalającą wydajnością kwas 3,4-dibromofenyloetioglikolo-

* Część LXVI: artykuł 10. w niniejszym tomie. Part LXVI: the paper no 10 is in the present volume.

wy (3). Widmo IR potwierdzające budowę kwasu (3) podane zostało w części doświadczalnej. Kwas 3,4-dibromofenylioglikolowy (3) scharakteryzowany został za pomocą N-metyloamidu (5) oraz estrów metylowego (4), *p*-bromofenacylowego (6) i *p*-nitrobenzylowego (7).



- 1: R = NH₂
- 2: R = SH
- 3: R = S · CH₂ · COOH
- 4: R = S · CH₂ · CO · OCH₃
- 5: R = S · CH₂ · CO · NH · CH₃
- 6: R = S · CH₂ · CO · OCH₂ · CO · C₆H₄ · Br
- 7: R = S · CH₂ · CO · OCH₂ · C₆H₄ · NO₂
- 8: R = SO · CH₂ · COOH
- 9: R = SO · CH₂ · CO · OCH₃
- 10: R = SO · CH₂ · CO · NH₂
- 11: R = SO · CH₂ · CO · NH · CH₃
- 12: R = SO · CH₂ · CO · OCH₂ · CO · C₆H₄ · Br
- 13: R = SO · CH₂ · CO · OCH₂ · C₆H₄ · NO₂
- 14: R = SO · CH₂ · COOH · cynch*
- 15: R = SO · CH₂ · COOH
- 16: R = SO · CH₂ · COOH · cynchnd**
- 17: R = SO · CH₂ · COOH
- 18: R = SO · CH₂ · CO · OCH₃
- 19: R = SO · CH₂ · CO · NH₂
- 20: R = SO · CH₂ · CO · NH · CH₃
- 21: R = SO · CH₂ · CO · OCH₂ · CO · C₆H₄ · Br
- 22: R = SO · CH₂ · CO · OCH₂ · C₆H₄ · NO₂
- 23: R = SO₂ · CH₂ · COOH

* Cynch. — cynchonina

** Cynchnd. — cynchonidyna

Racemiczny kwas 3,4-dibromofenylosulfinylooctowy (8) otrzymano utleniając nadtlaniem wodoru w temperaturze pokojowej w środowisku kwasu octowego lodowego kwas 3,4-dibromofenyloctowy (3). Gdy użyto nadmiaru czynnika utleniającego oraz prowadzono proces w podwyższonej temperaturze, utworzył się z zadowalającą wydajnością sulfon (23). (Widma IR potwierdzające budowę obydwu produktów utleniania podane zostały w części eksperymentalnej). Uzyskany sulfinylokwasy (8) scharakteryzowano za pomocą amidu (10), N-metyloamidu (11) oraz estrów: metylowego (9), *p*-bromofenacylowego (12) i *p*-nitrobenzyloвого (13).

Racemiczny kwas (8) rozszczepiono na enancjomery metodą tworzenia i krystalizacji związków diastereomerycznych z optycznie czynnymi zasadami. Najlepsze rezultaty uzyskano posługując się cynchoniną i cynchonidyną. Obojętna sól cynchoniny podczas krystalizacji z mieszaniny octanu etylu i metanolu wydzielala we frakcjach czołowych enancjomer lewoskrętny. Sól cynchonidyny w toku krystalizacji z tej samej mieszaniny rozpuszczalników separowała natomiast enancjomer prawoskrętny. Uwolnione od zasad alkaloidowych enancjomeryczne kwasy 3,4-dibromofenylosulfinylooctowe (15) i (17) wykazywały po krystalizacji z benzenu stosunkowo wysoką czynność optyczną $(\alpha)_D^{20} = \pm 120^\circ$ (96% etanol).

Po zmieszaniu enancjomerów (15) i (17) w stosunku równomolowym i krystalizacji uzyskano kwas racemiczny (8). Temperatura topnienia racematu (8) jest znacznie wyższa ($\Delta t = +21^\circ\text{C}$) od temperatury topnienia enancjomerów (15) i (17). Widmo oscylacyjne kwasu racemicznego (8) wykazuje w części „odcisku palca” znaczne różnice w stosunku do widm poszczególnych enancjomerów (15) i (17). Przedstawione właściwości fizyczne, jakie wykazują poszczególne indywidua, pozwalają przypuszczać, że kwas nieczynny (8) przedstawia układ prawdziwego racematu.

Optycznie czynne kwasy 3,4-dibromofenylosulfinylooctowe (15) i (17) wykazują znaczną odporność na racemizację w środowiskach alkalicznych, tracą natomiast dość szybko zdolność skręcania płaszczyzny światła spolaryzowane-

Tab. 1. Charakterystyka termodynamiczna procesu racemizacji optycznie czynnych kwasów 3,4-dibromofenylosulfinylooctowych

Temperatura pomiaru [$^\circ\text{C}$]	Stałe racemizacji [$K \times 10^5 \text{s}^{-1}$]	Entropie aktywacji [$\Delta S^\ddagger \text{eu}$]	Entalpie aktywacji [$\Delta H^\ddagger \text{kcal/mol}$]
18	$15,57 \pm 0,02$	$-18,02 \pm 0,01$	$16,82 \pm 0,01$
20	$22,36 \pm 0,02$	$-18,03 \pm 0,01$	$16,81 \pm 0,01$
22	$23,30 \pm 0,02$	$-18,05 \pm 0,01$	$16,81 \pm 0,01$
24	$32,33 \pm 0,03$	$-18,06 \pm 0,01$	$16,80 \pm 0,01$
26	$35,39 \pm 0,04$	$-18,07 \pm 0,01$	$16,80 \pm 0,01$

Tab. 2. Rotacje cząsteczkowe lewoskrętnego kwasu 3,4-dibromofenylo

Związek	Rozpl.	λ (nm)		
		623,4	589,3	579,1
Lewoskrętny kwas 3,4-dibromofenylo-sulfinylooctowy	E	359,1 (350,9)	410,4 (409,2)	430,9 (429,7)
	M	396,7 (393,8)	461,7 (457,9)	482,2 (480,4)
	A	402,7 (413,6)	489,1 (482,4)	509,6 (506,6)
	Ch	311,2 (309,9)	372,8 (364,4)	386,5 (383,7)
	D	441,2 (463,7)	530,1 (538,8)	554,0 (565,2)
Ester <i>p</i> -nitrobenzylowy lewoskrętnego kwasu 3,4-dibromofenylosulfinylooctowego	E	496,2	591,6	620,3
	M	520,0	629,8	658,3
	A	629,8	753,8	791,9
	Ch	515,3	620,2	648,9
	D	610,7	744,3	763,4
Ester <i>p</i> -bromofenacylowy lewoskrętnego kwasu 3,4-dibromofenylosulfinylooctowego	E	172,5	194,1	215,6
	M	291,1	355,8	366,5
	A	366,5	398,9	409,7
	Ch	107,8	161,7	172,5
	D	312,1	463,6	485,1
Ester metylowy lewoskrętnego kwasu 3,4-dibromofenylosulfinylooctowego	E	420,1	519,8	534,0
	M	441,5	526,9	555,4
	A	448,6	541,2	562,5
	Ch	356,0	405,9	434,3
	D	455,7	534,0	569,6
Amid lewoskrętnego kwasu 3,4-dibromofenylosulfinylooctowego	E	371,7	426,3	443,3
	M	422,8	504,7	518,3
	A	456,9	511,5	554,4
	Ch	286,4	334,2	368,3
	D	354,6	422,8	450,1
Metyloamid lewoskrętnego kwasu 3,4-dibromofenylosulfinylooctowego	E	396,6	475,8	511,3
	M	489,9	539,7	575,2
	A	497,1	582,3	603,6
	Ch	482,9	575,2	596,8
	D	461,6	568,0	624,9

Rozpl. = rozpuszczalnik; E = etanol; M = metanol; A = aceton; Ch = chloroform; D = dioksan.

sulfinylooctowego oraz jego niektórych pochodnych

$\lambda(\text{nm})$				
546,1	520,0	480,0	440,0	435,8
513,0	591,7	755,8	1022,6	1056,8
(508,6)	(589,1)	(759,7)	(1027,7)	(1064,7)
557,5	656,6	834,4	1121,8	1155,9
(566,7)	(654,2)	(838,7)	(1125,9)	(1165,3)
605,3	697,7	899,5	1203,8	1255,1
(599,9)	(695,1)	(897,1)	(1214,7)	(1258,5)
458,3	533,5	704,5	964,4	1005,5
(458,8)	(536,3)	(703,4)	(971,9)	(1009,3)
656,6	766,1	988,4	1344,1	1391,9
(666,3)	(768,7)	(984,3)	(1319,4)	(1365,3)
738,8	877,9	1125,9	1507,6	1555,3
791,9	906,5	1135,5	1517,2	1564,9
982,8	1125,9	1431,3	1956,1	1975,2
736,4	877,9	1125,9	1488,6	1545,8
906,5	1040,1	1335,9	1803,4	1879,8
258,7	312,6	409,7	582,2	614,5
420,4	495,9	603,7	840,9	884,0
456,9	571,4	733,1	1013,4	1056,5
215,6	280,3	334,2	495,9	528,2
592,9	689,9	862,4	1175,1	1196,6
640,8	749,7	932,8	1267,4	1303,0
655,1	761,9	961,3	1281,7	1324,4
662,2	769,0	982,6	1312,3	1359,9
512,7	612,4	797,5	1096,5	1139,3
669,3	772,5	989,7	1331,5	1374,2
521,7	606,9	784,3	1063,9	1104,8
620,6	709,3	893,4	1200,3	1241,2
613,8	702,5	920,7	1248,1	1268,5
429,7	511,5	661,5	913,2	954,8
531,9	606,9	794,9	1111,7	1145,8
596,5	688,8	894,7	1228,5	1271,0
667,5	781,1	1001,2	1363,4	1405,9
724,3	845,0	1072,3	1441,5	1491,2
710,1	823,7	1065,2	1427,3	1484,1
781,1	908,9	1086,5	1469,9	1519,6

go w rozpuszczalnikach organicznych w obecności stężonego kwasu solnego. Procesy racemizacyjne kwasów 3,4-dibromofenylosulfinylooctowych badano stosując jako rozpuszczalnik mieszaninę (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 ($K \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0}{\alpha}$). 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.

Parametry aktywacji dla procesów racemizacyjnych obliczone zostały metodami kinetyki klasycznej na podstawie równania Eyringa [4]. Energia aktywacji (E_a) oraz czynnik przedwykładniczy ($A = K_{max}$) wyznaczone zostały z empirycznego równania Arrheniusa ($K = A \cdot e^{-E_a/RT}$); $E_a = 17,39$ kcal/mol, $A = 1912,1 \cdot 10^6$ s⁻¹. Ujemne wartości entropii aktywacji ($\Delta S^\ddagger < 0$) nasuwają przypuszczenie, że w stanie przejściowym tworzą się połączenia o charakterze addycyjnym lub związku pośrednie proponowane uprzednio dla sulfotlenków alkiloarylowych przez badaczy niemieckich [5–7] i amerykańskich [8, 9]. Należy podkreślić, że badane przez nas uprzednio izomeryczne kwasy bromofenylosulfinylooctowe (izomery orto [10], meta [12] i para [11]), jak również kwasy 2,4-dibromofenylosulfinylooctowe [2] wykazywały w procesach racemizacyjnych również ujemne wartości entropii aktywacji o podobnym rzędzie wielkości.

W celu uzyskania obszerniejszego materiału porównawczego do badań chiralooptycznych przygotowano następujące pochodne lewoskrętnego kwasu (15): 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. Dane dotyczące skręcalności cząsteczkowych zsyntetyzowanych połączeń chiralnych zestawione zostały w tabeli 2.

Z porównania wartości liczbowych podanych w tabeli 2 wynika, że na wielkości rotacji molowych znaczny wpływ wywiera charakter rozpuszczalnika. Szeregi rozpuszczalnikowe zestawione według malejących wartości liczbowych rotacji molowych dla wolnego kwasu (15, I), jego amidów (19, II i 20, III) oraz estrów: metylowego (18, VI), *p*-bromofenacylowego (21, V) i *p*-nitrobenzylowego (23, VI) w widzialnej części widma wykazują następujące sekwencje: I: D (C₄H₈O₂) > A ((CH₃)₂CO) > M (CH₃OH) > E (C₂H₅OH) > Ch (CHCl₃); II: A > M > D > E > Ch; III: D > A > Ch > M > E; IV: D > A > M > E > Ch; V: D > A > M > E > Ch; VI: A > D > M > Ch > E. Obniżki wartości skręcalności

Tab. 3. Zestawienie rotacji cząsteczkowych ($M_{589,3}^{20}$) prawoskrętnych kwasów: fenylosulfinylooctowego, 3-bromofenylosulfinylooctowego, 4-bromofenylosulfinylooctowego, 2,4-dibromofenylosulfinylooctowego i 3,4-dibromofenylosulfinylooctowego oraz ich niektórych pochodnych

Rozpuszczalnik	Metanol			Etanol			Aceton			Chloroform		
	Ester <i>p</i> -nitro- benzylowy	Amid	Kwas	Ester <i>p</i> -nitro- benzylowy	Amid	Kwas	Ester <i>p</i> -nitro- benzylowy	Amid	Kwas	Ester <i>p</i> -nitro- benzylowy	Amid	Kwas
Kwas fenylosulfinylooctowy	463,0	407,7	377,6	455,0	380,2	353,7	518,9	411,1	383,2	475,0	361,8	375,4
Kwas 3-bromofenylosulfinylooctowy	433,1	387,4	—	443,0	347,8	331,5	522,6	399,5	—	472,9	343,4	297,3
Kwas 4-bromofenylosulfinylooctowy	518,0	458,0	437,0	548,0	426,0	408,0	462,0	462,0	453,0	548,0	399,0	358,0
Kwas 2,4-dibromofenylosulfinylooctowy	954,0	—	861,0	1021,0	995,8	848,2	1087,8	1009,4	950,8	1173,7	832,1	—
Kwas 3,4-dibromofenylosulfinylooctowy	629,8	504,7	461,7	591,6	426,3	410,4	752,8	511,5	489,1	620,2	334,2	—

cząsteczkowych przy zmianie rozpuszczalników w kolejności podanej w poszczególnych szeregach są umiarkowane.

Analiza danych liczbowych zestawionych w tabeli 2 wykazuje, że przebieg krzywych przedstawiających funkcje $\frac{1}{\alpha}(\lambda^2)$ w zakresie $435,8 < \lambda < 623,4$ nm dla lewoskrętnego kwasu (15) i jego pochodnych (18), (19), (20), (21) i (22) jest niemal prostoliniowy, co prowadzi do wniosku, że dyspersja skręcalności optycznej badanych związków ma w widzialnej części widma 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 3,4-dibromofenylosulfinylooctowemu (17) bezwzględną konfigurację R (+).

Tab. 4. Wpływ rozpuszczalnika na rotacje estrów *p*-bromofenacylowych prawoskrętnych kwasów 1-naftylosulfinylooctowego, fenylosulfinylooctowego, 2-bromofenylosulfinylooctowego i 3,4-dibromofenylosulfinylooctowego

Rozpuszczalnik	$(M)_{589,3}^{20}$			
	Ester kw. 1-naftylosulfinylooctowego	Ester kw. fenylosulfinylooctowego	Ester kw. 2-bromofenylosulfinylooctowego	Ester kw. 3,4-dibromofenylosulfinylooctowego
Dioksan	1290,9	428,9	1150,4	463,6
Aceton	1213,3	400,3	1115,9	398,9
Metanol	1155,5	386,0	1104,4	355,8
Etanol	954,1	343,2	1073,7	194,1

Wzorcami konfiguracyjnymi były prawoskrętne kwasy: fenylosulfinylooctowy [12] 3-bromofenylosulfinylooctowy [12], 4-bromofenylosulfinylooctowy [11] i 2,4-dibromofenylosulfinylooctowy [2] oraz ich pochodne, jak również estry *p*-bromofenacylowe prawoskrętnych kwasów 1-naftylosulfinylooctowego [13], fenylosulfinylooctowego [12] i 2-bromofenylosulfinylooctowego [10] o strukturze przestrzennej R (+). Wniosek ten wymaga potwierdzenia, gdy zastosujemy inną metodę korelowania konfiguracji.

Na podstawie zebranego w tabeli 2 materiału liczbowego ($435,8 \leq \lambda \leq 623,4$ nm) wyznaczyliśmy w pięciu rozpuszczalnikach funkcje $(M)(\lambda)$ dla

prawoskrętnego kwasu 3,4-dibromofenylosulfinylooctowego (17). Funkcje te mają charakter następujących równań dwutermowych:

a) w metanolu

$$(M)_{\lambda}^{20} = \frac{-2,505 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (215,0)^2} + \frac{3,647 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (254,0)^2};$$

b) w etanolu

$$(M)_{\lambda}^{20} = \frac{-2,677 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (215,0)^2} + \frac{3,672 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (254,0)^2};$$

c) w acetonie

$$(M)_{\lambda}^{20} = \frac{-3,218 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (215,0)^2} + \frac{4,387 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (254,0)^2};$$

d) w dioksanie

$$(M)_{\lambda}^{20} = \frac{-2,833 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (215,0)^2} + \frac{4,184 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (254,0)^2};$$

e) w chloroformie

$$(M)_{\lambda}^{20} = \frac{-3,537 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (215,0)^2} + \frac{4,352 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (254,0)^2}.$$

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 układzie współrzędnych (λ — zmienna niezależna) właściwości optyczne prawoskrętnego kwasu 3,4-dibromofenylosulfinylooctowego (17) zmieniają znak i mają po jednym ekstremum w przedziale $215 < \lambda < 254$ nm. Asymptotami dla nich jest oś λ oraz proste prostopadłe do niej w punktach λ oraz proste prostopadłe do niej w punktach $\lambda_1 = 215$ nm i $\lambda_2 = 254$ nm.

Krzywa dichroizmu kołowego określona w metanolu dla lewoskrętnego kwasu 3,4-dibromofenylosulfinylooctowego (15) wykazuje jedno mocne maksimum ujemne w rejonie $\lambda = 254$ nm ($\Theta_{254} = -67030,0$) i jedno mocne maksimum dodatnie dla $\lambda = 215$ nm ($\Theta_{215} = +62926,2$). Zarejestrowane na krzywej CD ekstrema wskazują, że badany układ (15) przejawia jeden dodatni oraz jeden ujemny efekt Cottona. Wymienione efekty Cottona zlokalizowane są w rejonach zgodnych z wyznaczonymi przez stałe dyspersyjne występujące w dwuczłonowych równaniach określających funkcje $(M)(\lambda)$. Znaki stałych rotacyjnych w wyżej wymienionych równaniach są zgodne ze znakami odnotowanych efektów Cottona ($\lambda_1 = 254$, $\lambda_2 = 215$ nm). W widmie elektronowym lewoskręt-

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

nego kwasu 3,4-dibromofenylosulfinylooctowego (15) zmierzonym w metanolu pojawiają się dwa pasma w rejonach $\lambda = 211$ nm ($\epsilon_{mol} = 25470,3$) i $\lambda = 255$ nm ($\epsilon_{mol} = 6171,7$). Długości pasm $\lambda = 211$ i $\lambda = 255$ nm zgadzają się dobrze z długościami maksimów występujących w widmie CD. Wymienione pasma korespondują również ze stałymi dyspersyjnymi pojawiającymi się w równaniach przedstawiających funkcje $(M)(\lambda)$.

Efekty optyczne wywołane przez wprowadzenie do cząsteczki kwasu fenylosulfinylooctowego dwóch atomów bromu w położeniach 3 i 4 (meta i para) w zakresie takich długości fal świetlnych, dla których dyspersja skręcalności optycznej ma charakter dyspersji normalnej, są mimo zróżnicowanego oddziaływania rozpuszczalników możliwe do określenia. Prawoskrętny kwas 3,4-dibromofenylosulfinylooctowy (17) wykazuje we wszystkich stosowanych do pomiarów rozpuszczalnikach większe wartości liczbowe skręcalności molowych aniżeli układ niepodstawiony w rdzeniu benzenowym atomami bromu oraz układy z atomem bromu w położeniu meta i para w stosunku do grupy sulfinylowej. Procentowe względne przyrosty rotacji molowych dla wolnego kwasu 3,4-dibromofenylosulfinylooctowego wynoszą — w stosunku do układu niepodstawionego: $\% \Delta R_{cz} \approx 18,4\%$, w stosunku do układu podstawionego w położeniu meta: $\% \Delta R_{cz} \approx 32,8\%$, a w stosunku do układu podstawionego atomem bromu w położeniu para: $\% \Delta R_{cz} \approx 9,5\%$. Odnotowane prawidłowości nie są zgodne z dotychczas poczynionymi obserwacjami [1]. Jednoznaczne ich uzasadnienie wymaga zebrania znacznie obszerniejszego materiału eksperymentalnego.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Temperatur topnienia (t_f) nie korygowano, pomiary polarymetryczne wykonano na spektropolarymetrze Perkin-Elmer 241 MC w rozpuszczalnikach podanych w niniejszym 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).

1. 3,4-Dibromoanilina (1)

8,6 g (0,05 mola) 3-bromoaniliny rozpuszczono w 10,8 g (0,1 mola) bezwodnika kwasu octowego. Roztwór ogrzewano do wrzenia przez 3,5 h pod chłodnicą zwrotną. Dodano 40 cm³ lodowatego kwasu octowego i ogrzewając ciecz na łaźni wodnej wkroplono 3,9 g (0,05 mola) bromu. Po wprowadzeniu całej ilości bromu kontynuowano ogrzewanie jeszcze przez 20 min. Wydzielił się krystaliczny osad. Związek odsączono, przemyto lodowatym kwasem octowym

($2 \times 10 \text{ cm}^3$) i zawieszono w 16 cm^3 wody. Do zawiesiny dodano 4 g KOH, ogrzewano do wrzenia przez 10 min i na koniec produkt reakcji oddestylowano z parą wodną. Uzyskaną dibromoanilinę odsączono (5,8 g) i krystalizowano z 50% metanolu (30 cm^3). Bezbarwne igły (3,6 g) o temperaturze topnienia 81°C (lit. [3]: t_f 81°C).

2. Kwas 3,4-dibromofenyliotioglikolowy (3)

12,5 g (0,05 mola) sproszkowanej 3,4-dibromoaniliny zawieszono w 30 cm^3 stężonego HCl, mieszaninę oziębiono do temperatury $0-5^\circ\text{C}$ i energicznie turbinując wkroplono do niej w ciągu 2 h roztwór 4 g NaNO_2 w 9 cm^3 wody. Uzyskaną sól diazoniową wprowadzono porcjami do ogrzanego do temperatury 70°C roztworu 16 g Na_2CO_3 i 15 g ksantogenu etylowo-potasowego w 40 cm^3 wody. Reagującą mieszaninę turbinowano przez 20 min i na koniec zakwaszono (kongo) rozcieńczonym (1:1 v/v) kwasem siarkowym. Wydzielił się gęsty olej. Produkt reakcji wyekstrahowano eterem ($2 \times 100 \text{ cm}^3$). Z roztworu eterowego oddestylowano rozpuszczalnik (łaźnia wodna). Do olejistej pozostałości dodano 50 cm^3 96% etanolu i 8 cm^3 35% roztworu wodnego NaOH. Mieszaninę ogrzewano przez 4 h do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Uzyskany roztwór zadano 8 g kwasu chlorooctowego rozpuszczonego w 10 cm^3 wody i zobojętnionego (fenoloftaleina) 30% roztworem NaOH. Reagującą mieszaninę ogrzewano przez 6 h na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z mieszaniny poreakcyjnej oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łaźnia wodna) etanol. Pozostałość zadano 150 cm^3 wody, ogrzano do wrzenia z węglem aktywnym, przesączono, ochłodzono do temperatury pokojowej i zakwaszono (kongo) rozcieńczonym (1:1 v/v) kwasem solnym. Wydzielił się bezbarwny olej, który niebawem zakrystalizował. Związek (8,5 g) odsączono, suszono na powietrzu i krystalizowano z cykloheksanu (140 cm^3). Długie bezbarwne igły (4,5 g) o temperaturze topnienia $91-92^\circ\text{C}$. Kwas dobrze rozpuszcza się w metanolu, acetonie i chloroformie, trudno w benzenie i wodzie.

Analiza:

Dla wzoru: $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}$ (326,0) obliczono: 29,5% C, 1,9% H, 49,0% Br;
otrzymano: 29,3% C, 2,1% H, 48,9% Br.

IR (cm^{-1}): 790, 860, 1010, 1100, 1145, 1200 ($\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$, subst. 1,2,4), 1540, 1560 ($\nu\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$), 720 ($\nu\text{C}-\text{S}$), 940 (δOH), 1260, 1320, 1440, (δOH i $\nu\text{C}-\text{O}$), 1700 ($\nu\text{C}=\text{O}$, COOH).

3. *N*-Metyloamid kwasu 3,4-dibromofenyliotioglikolowego (5)

Do roztworu 6 g kwasu 3,4-dibromofenyliotioglikolowego (3) w 40 cm³ eteru dietylowego wkrapłano, mieszając, eterowy roztwór diazometanu (przygotowany z 5 g N,N-nitrozometylomocznika (14) do chwili uzyskania trwałego zabarwienia cieczy. Następnie reagującą mieszaninę ogrzewano do łagodnego wrzenia (łaźnia wodna) pod chłodnicą zwrotną (rurka z CaCl₂) do zaniku żółtej barwy cieczy (6 h). Rozpuszczalnik oddestylowano (łaźnia wodna o temperaturze 40°C). Pozostałość stanowił jasnożółty olej (5,2 g). 1,7 g oleistego estru zadano 8 cm³ 40% roztworu metyloaminy i mieszano energicznie przez 2 h w temperaturze pokojowej. Produkt przemiany odsączono (1,5 g), przemycyło wodą i krystalizowano z 50% (100 cm³) metanolu. Bezbarwne igły (1 g) o temperaturze topnienia 97–98°C. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie i acetonie, trudno w benzenie.

Analiza:

Dla wzoru: C₉H₉Br₂NOS (339,1) obliczono: 31,9%, 2,7% H, 4,1% N;
otrzymano: 31,8% C, 2,8% H, 4,1% N.

4. *Ester p*-bromofenacylowy kwasu 3,4-dibromofenyliotioglikolowego (6)

1,6 g (0,005 mola) kwasu (3) zawieszono w 5 cm³ wody i zobojętniono (fenoloftaleina) 3% roztworem NaOH. Do ogrzanego do temperatury 80°C roztworu soli sodowej wprowadzono 1,4 g (0,005 mola) bromku *p*-bromofenacylowego rozpuszczonego w 120 cm³ metanolu i mieszaninę ogrzewano przez 2,5 h na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Wydzielony drobnokrystaliczny produkt reakcji odsączono (1,1 g) i krystalizowano z metanolu (80 cm³). Bezbarwne blaszki (0,6 g) o temperaturze topnienia 84–85°C. Ester łatwo rozpuszcza się w acetonie, chloroformie i benzenie, trudno w metanolu.

Analiza:

Dla wzoru: C₁₆H₁₁Br₃O₃S (523,0) obliczono: 36,7% C, 2,1% H;
otrzymano: 36,6% C, 2,4% H.

5. *Ester p*-nitrobenzylowy kwasu 3,4-dibromofenyliotioglikolowego (7)

1,6 g (0,005 mola) kwasu (3) zawieszono w 5 cm³ wody i zobojętniono (fenoloftaleina) 3% roztworem NaOH. Do ogrzanego do temperatury 80°C roztworu soli sodowej wprowadzono 1,1 g (0,005 mola) bromku *p*-nitrobenzylowego rozpuszczonego w 80 cm³ metanolu i mieszaninę ogrzewano przez 2,5 h do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Wydzielony produkt przemiany (1,1 g) odsączono i krystalizowano z cykloheksanu (30 cm³). Bezbarwne igły

(0,6 g) o temperaturze topnienia 96–97°C. Ester łatwo rozpuszcza się w acetonie, chloroformie i benzenie, trudno w metanolu.

Analiza:

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

6. *Racemiczny kwas 3,4-dibromofenylosulfinylooctowy (8)*

Do oziębionego do temperatury 0°C roztworu 3,2 g kwasu 2,4-dibromofenyliotiolglikolowego w 20 cm³ lodowatego kwasu octowego wprowadzono energicznie mieszając 0,6 cm³ 30% wody utlenionej. Reagujący roztwór wstrząsano mechanicznie w temperaturze pokojowej przez 12 h. Następnie wprowadzono w odstępach 12 h dwie porcje po 0,3 cm³ wody utlenionej i mieszaninę wstrząsano przez 24 h w temperaturze pokojowej. Z roztworu w miarę postępu procesu utleniania wydzielal się drobnokrystaliczny osad. Produkt przemiany odsączono (3 g), przemyto wodą, suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z lodowatego kwasu octowego (15 cm³). Bezbarwne płytki (1,9 g) o temperaturze topnienia 163–164°C. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, trudno w metanolu, chloroformie i benzenie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_8H_6Br_2O_3S$ (342,0) obliczono: 28,1% C, 1,8% H, 46,7% Br;
otrzymano: 28,3% C, 2,0% H, 46,5% Br.

IR(cm⁻¹): 820, 1010, 1110, 1150, 1180 ($\delta C_{Ar}-H$, subst. 1,2,4), 1560, 1630 ($\nu C_{Ar}=C_{Ar}$), 680 ($\nu C-S$), 1030 (νSO), 900 (δOH), 1250, 1295, 1420 (δOH , $\nu C-O$), 1720 ($\delta C=O$, COOH).

7. *Ester metylowy racemicznego kwasu 3,4-dibromofenylosulfinylooctowego (9)*

Do zawiesiny 6,4 g sproszkowanego kwasu (8) w 400 cm³ eteru dietylowego wkraplano, energicznie mieszając, eterowy roztwór diazometanu (przygotowany z 8 g N,N-nitrozometylomocznika [14]) do chwili uzyskania trwałego zabarwienia cieczy. Reagującą mieszaninę ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną (rurka z CaCl₂) do zaniku żółtej barwy cieczy (około 6 h). Rozpuszczalnik oddestylowano. Pozostałość (7 g) krystalizowano z cykloheksanu (270 cm³). Bezbarwne igły (5,6 g) o temperaturze topnienia 63–64°C. Ester łatwo rozpuszcza się w metanolu, acetonie, chloroformie i benzenie.

Analiza

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

8. Amid racemicznego kwasu 3,4-dibromofenylosulfinylooctowego (10)

1,7 g sproszkowanego estru (9) zawieszono w 2 cm³ wody, dodano 25 cm³ 25% amoniaku i wstrząsano mechanicznie w temperaturze pokojowej przez 12 h. Produkt przemiany odsączono (1,3 g), suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z metanolu (70 cm³). Bezbarwne igły (1 g) o temperaturze topnienia 187°C. Amid trudno rozpuszcza się w metanolu, chloroformie i acetonie, nie rozpuszcza się w benzenie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_8H_7Br_2NO_2S$ (341,0) obliczono: 28,2% C, 2,1% H, 4,1% N;
otrzymano: 28,3% C, 2,3% H, 3,9% N.

**9. N-Metyloamid racemicznego kwasu
3,4-dibromofenylosulfinylooctowego (11)**

1,7 g sproszkowanego estru (9) zawieszono w 2,5 cm³ wody, dodano 10 cm³ 40% roztworu metyloaminy i wstrząsano mechanicznie w temperaturze pokojowej przez 12 h. Produkt reakcji odsączono (1,3 g), suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z metanolu (100 cm³). Igły (1 g) o temperaturze topnienia 175°C. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie i benzenie, trudno w metanolu.

Analiza:

Dla wzoru: $C_9H_9Br_2NO_2S$ (355,1) obliczono: 30,5% C, 2,6% H, 4,0% N;
otrzymano: 30,2% C, 2,7% H, 4,1% N.

**10. Ester p-bromofenacylowy racemicznego kwasu
3,4-dibromofenylosulfinylooctowego (12)**

1,7 g (0,005 mola) racemicznego kwasu (8) zawieszono w 5 cm³ wody i zobojętniono (fenoloftaleina) 3% roztworem NaOH. Do ogrzanego do temperatury 80°C roztworu soli sodowej wprowadzono 1,4 g (0,005 mola) bromku p-bromofenacylowego rozpuszczonego w 40 cm³ metanolu i mieszaninę ogrzewano (2,5 h) na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Wydzielony produkt reakcji (1 g) odsączono, suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z metanolu (90 cm³). Bezbarwne igły (0,8 g) o temperaturze topnienia 148–149°C. Ester łatwo rozpuszcza się w acetonie, chloroformie i benzenie, trudno w metanolu.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{16}H_{11}Br_3O_4S$ (536,0) obliczono: 35,7% C, 2,1% H;
otrzymano: 35,9% C, 2,3% H.

11. *Ester p-nitrobenzylowy racemicznego kwasu
3,4-dibromofenylosulfinylooctowego (13)*

1,7 g (0,005 mola) racemicznego kwasu (8) zawieszono w 5 cm³ wody i zobojętniono (fenoloftaleina) 3% roztworem NaOH. Do roztworu soli sodowej wprowadzono 1,1 g (0,05 mola) bromku p-nitrobenzylowego rozpuszczono w 40 cm³ metanolu. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia przez 2,5 h pod chłodnicą zwrotną. Wydzielony produkt reakcji (0,6 g) odsączono, suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z metanolu (35 cm³). Bezbarwne sztabki (0,4 g) o temperaturze topnienia 115–116°C. Ester łatwo rozpuszcza się w acetonie, chloroformie i benzenie, trudno w metanolu.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{15}H_{11}Br_2NO_5S$ (477,1) obliczono: 37,8% C, 2,3% H, 2,9% N;
otrzymano: 37,6% C, 2,2% H,
2,9% N.

12. *Sól cynchoniny lewoskrętnego kwasu
3,4-dibromofenylosulfinylooctowego (14)*

6,8 g (0,02 mola) racemicznego kwasu (8) zmieszano z 5,9 g (0,02 mola) cynchoniny i rozpuszczono w 360 cm³ mieszaniny (4:1 v/v) octanu etylu i metanolu. Gorący roztwór przesączono i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej. Po 24 h odsączono pierwszą frakcję soli. Bezbarwne igły (2,7 g) o temperaturze topnienia 196–198°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = +74,0^\circ$ ($c=0,25$, $d=2$, $\alpha = +0,37^\circ$) w metanolu. Po ponownej krystalizacji frakcji pierwszej (2,7 g) z mieszaniny (4:1 v/v) octanu etylu i metanolu (150 cm³) otrzymano sól o nie zmieniających się już podczas prób dalszego oczyszczania właściwościach fizycznych. Igły (1,3 g) o temperaturze topnienia 198°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = +76,0^\circ$ ($c=0,25$, $d=2$, $\alpha = +0,38^\circ$) w metanolu. Sól łatwo rozpuszcza się w metanolu, trudno w acetonie i chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{27}H_{28}Br_2N_2O_4S$ (636,4) obliczono: 4,4% N;
otrzymano: 4,7% N.

13. Lewoskrętny kwas 3,4-dibromofenylosulfinylooctowy (15)

3 g sproszkowanej soli (14) zawieszono w 20 cm³ wody, zakwaszono (kongo) rozcieńczonym (1:1 v/v) kwasem solnym i mieszano przez 2 h w temperaturze pokojowej. Wydzielony wolny kwas lewoskrętny odsączono i przemyto wodą. Związek zawieszono w 45 cm³ wody i zalkalizowano (fenoloftaleina) 3% roztworem NaOH. Roztwór ekstrahowano chloroformem (3 × 10 cm³). Alkaliczną ciecz po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łaźnia wodna) rozpuszczonego w niej chloroformu zakwaszono (kongo) rozcieńczonym (1:1 v/v) kwasem solnym. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (1,1 g), przemyto wodą, suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z benzenu (240 cm³). Bezbarwne płytki (0,8 g) o temperaturze topnienia 142°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = -120,0^\circ$ ($c=0,1$, $d=0,5$, $\alpha=-0,60^\circ$) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu i acetonie, trudno w chloroformie i benzenie.

IR (cm⁻¹): 820, 1050, 1080, 1120 ($\delta C_{Ar}-H$, subst. 1,2,4), 1540, 1560, 1660 ($\nu C_{Ar}=C_{Ar}$), 720 ($\nu C-S$), 1010 (νSO), 985 (δOH), 1250, 1320, 1405 (δOH , $\nu C-O$), 1720 ($\nu C=O$, $COOH$).

Analiza:

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

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

14. Sól cynchonidyny prawoskrętnego kwasu 3,4-dibromofenylosulfinylooctowego (16)

17,1 g (0,05 mola) racemicznego kwasu (8) mieszało z 14,5 g (0,05 mola) cynchonidyny i rozpuszczono we wrzącej mieszaninie (850 cm³) octanu etylu i metanolu (10:1 v/v). Gorący roztwór przesączono i pozostawiono w temperaturze pokojowej do krystalizacji. Po 24 h odsączono pierwszą frakcję soli. Bezbarwne igły (5 g) o temperaturze topnienia 163°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = -36,0^\circ$ ($c=0,5$, $d=1$, $\alpha=-18,0^\circ$) w metanolu. Po powtórnej krystalizacji z tego samego rozpuszczalnika (100 cm³) sól nie zmieniała już swych właściwości fizycznych podczas prób dalszego oczyszczania. Bezbarwne igły (3 g) o temperaturze topnienia 169°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = -18,0^\circ$ ($c=0,5$, $d=1$, $\alpha=-0,09^\circ$) w metanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu i chloroformie, trudno w acetonie.

Analiza:

Dla wzoru: C₂₇H₂₈Br₂N₂O₄S (636,4) obliczono: 4,4% N;

otrzymano: 4,2% N.

15. Prawoskrętny kwas 3,4-dibromofenylosulfinylooctowy (17)

2,1 g sproszkowanej soli (16) zawieszono w 15 cm³ wody, mieszano i zakwaszono (kongo) rozcieńczonym (1:1 v/v) kwasem solnym. Roztwór wraz z wydzielającym się osadem wolnego kwasu mieszano jeszcze przez 1 h w temperaturze pokojowej. Wydzielony kwas odsączono, zawieszono w 35 cm³ wody i zalkalizowano (fenoloftaleina) 3% NaOH. Roztwór ekstrahowano chloroformem (4 × 10 cm³). Alkaliczną ciecz, po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łaźnia wodna) rozpuszczonego w niej chloroformu, zakwaszono (kongo) rozcieńczonym (1:1 v/v) kwasem solnym. Wydzielił się niezwłocznie drobnokrystaliczny osad. Związek (0,8 g) odsączono, przemyto wodą, suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z benzenu (130 cm³). Bezbarwne płytki (0,5 g) o temperaturze topnienia 142°C z rozkładem i $(\alpha)_D^{20} = +120,0^\circ$ ($c=0,1$, $d=0,5$, $\alpha = +0,60^\circ$) w 96% etanolu. Enancjomer prawoskrętny łatwo rozpuszcza się w metanolu, acetonie i dioksanie, trudno w chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru: C₈H₆Br₂O₃S (342,0) obliczono: 28,1% C, 1,8% H;
otrzymano: 27,9% C, 2,0% H.

16. Ester metylowy lewoskrętnego kwasu 3,4-dibromofenylosulfinylooctowego (18)

Do zawiesiny 5,1 g lewoskrętnego kwasu (15) w 450 cm³ eteru dietylowego wkraplano, energicznie mieszając, eterowy roztwór diazometanu przygotowany z 6 g N,N-nitrozometylomocznika [14] do chwili uzyskania trwałego zabarwienia cieczy. Mieszaninę ogrzewano do łagodnego wrzenia (łaźnia wodna) pod chłodnicą zwrotną (rurka z CaCl₂) do zaniku żółtej barwy cieczy. Rozpuszczalnik oddestylowano. Pozostałość (5,0 g) krystalizowano z cykloheksanu (150 cm³). Bezbarwne igły (3,3 g) o temperaturze topnienia 89°C i $(\alpha)_D^{20} = -146,0^\circ$ ($c=0,1$, $d=0,5$, $\alpha = -0,73^\circ$) w 96% etanolu. Ester łatwo rozpuszcza się w metanolu, acetonie, dioksanie i chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru C₉H₈Br₂O₃S (356,0) obliczono: 30,4% C, 2,3% H;
otrzymano: 30,5% C, 2,0% H.

17. Amid lewoskrętnego kwasu 3,4-dibromofenylosulfinylooctowego (19)

1,7 g sproszkowanego estru (18) zawieszono w 2 cm³ wody, dodano 15 cm³ 25% roztworu amoniaku i wstrząsano mechanicznie w temperaturze pokojowej przez 5 h. Produkt przemiany odsączono (1,3 g), suszono w temperaturze

pokojoyej i krystalizowano z metanolu (60 cm³). Bezbarwne igły (0,8 g) o temperaturze topnienia 204–205°C i $(\alpha)_D^{20} = -125^\circ$ ($c=0,2$, $d=0,5$, $\alpha = -0,125^\circ$) w 96% etanolu. Amid łatwo rozpuszcza się w acetonie i dioksanie, trudno w metanolu i chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru: C₈H₇Br₂NO₂S (341,0) obliczono: 28,2% C, 2,1% H, 4,1% N;
otrzymano: 28,0% C, 2,3% H, 4,3% N.

**18. N-Metyloamid lewoskrętnego kwasu
3,4-dibromofenylosulfinylooctowego (20)**

1,7 g sproszkowanego estru (18) zawieszono w 3,5 cm³ wody, dodano 10 cm³ 40% roztworu metyloaminy i wstrząsano mechanicznie przez 4 h w temperaturze pokojowej. Produkt reakcji odsączono (1,4 g), suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z metanolu (50 cm³). Bezbarwne igły (0,8 g) o temperaturze topnienia 205°C i $(\alpha)_D^{20} = -134,0^\circ$ ($c=0,1$, $d=0,5$, $\alpha = -0,67^\circ$) w 96 % etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie, trudno w metanolu i acetonie.

Analiza:

Dla wzoru: C₉H₉Br₂NO₂S (355,1) obliczono: 30,5% C, 2,6% H, 4,0% N;
otrzymano: 30,2% C, 2,8% H, 3,9% N.

**19. Ester p-bromofenacylowy lewoskrętnego
kwasu 3,4-dibromofenylosulfinylooctowego (21)**

0,85 g (0,0025 mola) lewoskrętnego kwasu (15) zawieszono w 2,5 cm³ wody i zobojętniono (fenoloftaleina) 3% NaOH. Ogrzany do temperatury 80°C roztwór soli sodowej zadano 0,7 g (0,0025 mola) bromku p-bromofenacylowego rozpuszczonego w 30 cm³ wrzącego metanolu i mieszaninę ogrzewano na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną 2,5 h. Wydzielony produkt reakcji odsączono (0,7 g), suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z metanolu (40 cm³). Sztabki (0,5 g) o temperaturze topnienia 127–128°C i $(\alpha)_D^{20} = -36,0^\circ$ ($c=0,1$, $d=0,5$, $\alpha = -0,18^\circ$) w 96% etanolu. Ester łatwo rozpuszcza się w acetonie, dioksanie i chloroformie, trudno w metanolu.

Analiza:

Dla wzoru: C₁₆H₁₁Br₃O₄S (536,0) obliczono: 35,7% C, 2,1% H;
otrzymano: 35,5% C, 2,3% H.

20. *Ester p-nitrobenzylowy lewoskrętnego kwasu
3,4-dibromofenylosulfinylooctowego (22)*

0,85 g (0,0025 mola) lewoskrętnego kwasu (15) przerobiono na sól sodową, jak w p. 19. Ogrzany do temperatury 80°C roztwór soli sodowej zadano 0,55 g (0,0025 mola) bromku *p*-nitrobenzylowego rozpuszczonego w 30 cm³ wrzącego metanolu. Mieszaninę ogrzewano na łaźni wodnej (2,5 h) pod chłodnicą zwrotną. Z roztworu poreakcyjnego pozostawionego w temperaturze pokojowej wydzielił się niebawem krystaliczny osad. Związek odsączono (0,5 g), suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z metanolu (24 cm³). Bezbarwne igły (0,4 g) o temperaturze topnienia 148°C i $(\alpha)_D^{20} = -124,0^\circ$ ($c=0,1$, $d=0,5$, $\alpha = -0,62^\circ$) w 96% etanolu. Ester łatwo rozpuszcza się w acetonie i chloroformie, trudno w metanolu.

Analiza:

Dla wzoru: C₁₅H₁₁Br₂NO₅S (477,1) obliczono: 37,8% C, 2,3% H, 2,9% N;
otrzymano: 37,9% C, 2,1% H,
3,1% N.

21. *Kwas 3,4-dibromofenylosulfonylooctowy (23)*

3,2 g kwasu 3,4-dibromofenyliotoglikolowego (3) rozpuszczono w 10 cm³ lodowatego kwasu octowego. Do ogrzanego do temperatury 80°C roztworu wkroplono 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. Z roztworu poreakcyjnego oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łaźnia wodna) 10 cm³ rozpuszczalnika. Z uzyskanego roztworu poreakcyjnego wydzielił się niebawem produkt przemiany. Związek odsączono (2 g), suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z benzenu (240 cm³). Bezbarwne igły (1,6 g) o temperaturze topnienia 172°C. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu i acetonie, trudno w chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru: C₈H₆Br₂O₄S (358,0) obliczono: 26,8% C, 1,7% H, 44,6% Br;
otrzymano: 26,9% C, 1,9% H, 44,4% Br.

IR (cm⁻¹): 840, 885, 1020, 1090, 1110, ($\delta C_{Ar}-H$, subst. 1,2,4), 1470, 1570 ($\nu C_{Ar}=C_{Ar}$), 710 ($\nu C-S$), 1150 ($\nu_s SO_2$) 1330 ($\nu_{as} SO_2$), 920 (δOH), 1225, 1275, 1430 (δOH i $\nu C-O$), 1720 ($\nu C=O$, COOH).

PODZIĘKOWANIE

Analizy elementarne wykonane zostały w naszym Zakładzie przez mgra Antoniego Hoffmana. Widma DC zmierzone zostały przez mgr Elwirę Gwizdałę (Uniwersytet Gdański).

LITERATURA

- [1] Książkowski J., Grzegórski S., Janczewski M., *Ann. UMCS, Sec. AA*, **41**, 21 (1986).
- [2] Pawłowska E., Janczewski M., *Ann. UMCS, Sec. AA*, **44/45**, 10 (1989/1990).
- [3] Vorlander D., Siebert M., *Ber.*, **52**, 291 (1910).
- [4] Glasstone S., Laidler I., Eyring H., *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., Tzsach 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., *Ann. UMCS, Sec. AA*, **35**, 19 (1980).
- [11] Janczewski M., Najda T., Wojno W., *Polish J. Chem.*, **55**, 303 (1981).
- [12] Janczewski M., Najda T., Jabłońska-Pikus T., *Polish J. Chem.*, **56**, 1297 (1982).
- [13] Janczewski M., *Roczniki Chem.*, **35**, 585 (1961).
- [14] Vogel A., *Preparatyka Organiczna*, PWNT, Warszawa 1985 (1964).

SUMMARY

The synthesis and principal properties of 3,4-dibromophenylsulfinyl and sulfonylacetic acids are described. Racemic sulfoxide was resolved by fractional crystallization of its cinchonine and cinchonidine diastereometric salts. The absolute configurations of the enantiomers were elucidated. Optical rotatory dispersion of the laevorotatory enantiomer and its derivatives 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 constant (K) and activation parameters (E_a , $\Delta S^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$) of racemization of optically active 3,4-dibromophenylsulfinylacetic acids were determined by the classical kinetic methods.