

Marian JANCZEWSKI, Janina BISKUP
Stanisław GRZEGÓRSKI

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

Kwasy 3-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowe i ich niektóre pochodne.

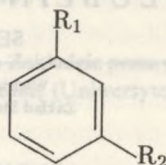
Effect of Molecular Structure on Optical Properties of Sulfoxide System. Part IV*.
3-(4'-Nitrobenzylsulfinyl)benzoic Acids and Some of Their Derivatives

Problem wpływu izomerii położenia grup nitrowych w pierścieniach arenowych na właściwości optyczne układów aromatyczno-tłuszczowych z heteroatomowymi węzłami chiralności odseparowanymi od arenowych fragmentów cząsteczek za pomocą grup metylenowych studiowany był w naszej pracowni na przykładzie izomerycznych kwasów 2-(nitrobenzylosulfinylo)benzoesowych. Uzyskane wyniki badań [1-3] zachęciły nas do rozszerzenia studiów na układy z grupą karboksylową zlokalizowaną w położeniu meta w stosunku do sulfinylowego węzła chiralności, tj. na izomeryczne kwasy 3-(nitrobenzylosulfinylo)benzoesowe. Przystudiowanie stosunków chiralooptycznych w tej grupie mało jeszcze poznanych połączeń może okazać się szczególnie interesujące i rozszerzyć w sposób zasadniczy nasze dotychczasowe obserwacje.

Przedmiotem bieżącego doniesienia są wyniki badań związanych z opracowaniem toku syntezy oraz określeniem podstawowych właściwości optycznych i stereochemicznych enancjomerycznych kwasów 3-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowych.

Produktem wyjściowym w podjętych badaniach był kwas 3-(4'-nitrobenzylo)benzoesowy (2), który uzyskaliśmy kondensując w środowisku alkalicznym kwas 3-merkaptobenzoesowy (1) z bromkiem para-nitrobenzylowym.

* Część III: art. 12. w niniejszym tomie. Part III: the paper no 12 is in the present volume.



- | | |
|---|--|
| 1: R ₁ = SH | R ₂ = COOH |
| 2: R ₁ = S·CH ₂ ·C ₆ H ₄ ·NO ₂ | R ₂ = COOH |
| 3: R ₁ = S·CH ₂ ·C ₆ H ₄ ·NO ₂ | R ₂ = CO·OCH ₂ ·C ₆ H ₄ ·NO ₂ (p) |
| 4: R ₁ = S·CH ₂ ·C ₆ H ₄ ·NO ₂ | R ₂ = CO·OCH ₂ ·CO·C ₆ H ₄ ·Br (p) |
| 5: R ₁ = SO·CH ₂ ·C ₆ H ₄ ·NO ₂ | R ₂ = COOH |
| 6: R ₁ = SO·CH ₂ ·C ₆ H ₄ ·NO ₂ | R ₂ = CO·OCH ₃ |
| 7: R ₁ = SO·CH ₂ ·C ₆ H ₄ ·NO ₂ | R ₂ = CO·NH·CH ₃ |
| 8: R ₁ = SO·CH ₂ ·C ₆ H ₄ ·NO ₂ | R ₂ = CO·OCH ₂ ·C ₆ H ₄ ·NO ₂ (p) |
| 9: R ₁ = SO·CH ₂ ·C ₆ H ₄ ·NO ₂ | R ₂ = CO·OCH ₂ ·CO·C ₆ H ₄ ·Br (p) |
| 10: R ₁ = SO·CH ₂ ·C ₆ H ₄ ·NO ₂ | R ₂ = COOH·Fen. (—) |
| 11: R ₁ = SO·C ₂ ·C ₆ H ₄ ·NO ₂ | R ₂ = COOH |
| 12: R ₁ = SO·CH ₂ ·C ₆ H ₄ ·NO ₂ | R ₂ = COOH·Fen. (+) |
| 13: R ₁ = SO·CH ₂ ·C ₆ H ₄ ·NO ₂ | R ₂ = COOH |
| 14: R ₁ = SO·CH ₂ ·C ₆ H ₄ ·NO ₂ | R ₂ = CO·OCH ₃ |
| 15: R ₁ = SO·CH ₂ ·C ₆ H ₄ ·NO ₂ | R ₂ = CO·NH·CH ₃ |
| 16: R ₁ = SO·CH ₂ ·C ₆ H ₄ ·NO ₂ | R ₂ = CO·OCH ₂ ·C ₆ H ₄ ·NO ₂ (p) |
| 17: R ₁ = SO·CH ₂ ·C ₆ H ₄ ·NO ₂ | R ₂ = CO·OCH ₂ ·CO·C ₆ H ₄ ·Br (p) |
| 18: R ₁ = SO ₂ ·CH ₂ ·C ₆ H ₄ ·NO ₂ | R ₂ = COOH |

(—) Fen. = (—)α-feniloetyloamina

(+) Fen. = (+)α-feniloetyloamina

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

Racemiczny kwas 3-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowy (5) otrzymano, utleniając w temperaturze pokojowej w środowisku lodowatego kwasu octowego związek (2) 30% nadtlaniem wodoru. Gdy użyto nadmiaru czynnika utleniającego i prowadzono reakcję w podwyższonej temperaturze, tworzył się z dość dobrą wydajnością sulfon (18). (Widma IR potwierdzające budowę

obydwu produktów utleniania podano w części eksperymentalnej). Uzyskany racemiczny sulfinylokwas (5) scharakteryzowano za pomocą metyloamidu (7) oraz estrów: metylowego (6), *p*-nitrobenzylowego (8) i *p*-bromofenacylowego (9).

Racemiczny kwas (5) rozszczepiono na enancjomery metodą tworzenia i krystalizacji związków diastereomerycznych z optycznie czynnymi zasadami. Najlepsze rezultaty uzyskano posługując się enancjomerycznymi α -fenyloetyloaminami. Obojętna sól prawoskrętnej α -fenyloetyloaminy podczys krystalizacji z acetonu wydzialała we frakcjach czołowych enancjomer prawoskrętny. Sól lewoskrętnej fenyloetyloaminy w toku krystalizacji z tego samego rozpuszczalnika separowała natomiast antymer lewoskrętny.

Uwolnione od zasad optycznie czynnych enancjomeryczne kwasy 3-(4'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowe (11) i (13) wykazywały po krystalizacji z 70% kwasu octowego wysoką czynność optyczną: $(\alpha)_D^{20} = \pm 265,0^\circ$ (metanol).

Po zmieszaniu enancjomerów (11) i (13) w stosunku równomolowym i krystalizacji uzyskano kwas racemiczny (5). Temperatura topnienia kwasu racemicznego (5) jest nieznacznie niższa ($\Delta t = 4^\circ\text{C}$) od temperatury topnienia enancjomerów (13) i (11). Widmo oscylacyjne kwasu racemicznego (5) nie wykazuje w części „odcisku palca” istotnych różnic w stosunku do widm poszczególnych enancjomerów (11) i (13). Względnie łatwe rozszczepianie się kwasu optycznie biernego (5) na antypody (11) i (13) oraz przedstawione właściwości fizyczne, jakie wykazują poszczególne indywidua, pozwalają przypuszczać, iż kwas nieczynny (5) przedstawia układ racemicznego roztworu stałego.

Optycznie czynne kwasy 3-(4'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowe (11) i (13) wykazują umiarkowaną odporność na racemizację w środowisku alkalicznym, tracą natomiast dość szybko zdolność skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego w roztworach, w rozpuszczalnikach organicznych w obecności stężonego kwasu solnego.

W celu uzyskania obszerniejszego materiału porównawczego do badań chiralooptycznych przygotowano w warunkach wykluczających procesy racemizacyjne następujące pochodne lewoskrętnego kwasu (11): N-metyloamid (15) oraz estry metylowy (14), *p*-nitrobenzylowy (16) i *p*-bromofenacylowy (17). Wartości liczbowe skręcalności cząsteczkowych wyznaczone w rejonie $435,8 \leq \lambda \leq 623,4$ nm w metanolu (M), 96% etanolu (E), acetonie (A), dioksanie (D), chloroformie (Ch) i bromku etylu (B, ester 17) dla lewoskrętnego kwasu (11) i jego pochodnych (14), (15), (16) i (17) zestawiono w tabeli 1.

Z porównania wartości liczbowych wynika, że na wielkości skręcalności molowych znaczny wpływ wywiera charakter rozpuszczalnika. Szeregi rozpuszczalnikowe zestawione według malejących wartości liczbowych rotacji cząsteczkowych wykazują w widzialnej części widma następujące sekwencje: a) dla wolnego kwasu i jego estru metylowego: $D > \text{Ch} > A > E > M$; b) dla N-metylo-

Tab. 1. Dyspersja rotacyjna lewoskrętnego kwasu 3-(4-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego oraz niektórych jego pochodnych

Związek	Rozpuszczalnik	Rotacja molowa [nm]							
		$\lambda = 623,4$	$\lambda = 589,3$	$\lambda = 579,1$	$\lambda = 546,1$	$\lambda = 520,0$	$\lambda = 480,0$	$\lambda = 440,0$	$\lambda = 435,8$
Lewoskrętny kwas 3-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowy	A	-772,5 (-763,8)	-900,6 (-895,2)	-949,5 (-941,8)	-1129,6 (-1122,5)	-1312,8 (-1309,1)	-1706,6 (-1712,9)	-2353,9 (-2369,0)	-2445,5 (-2461,5)
	Ch	-793,8 (-796,7)	-940,3 (-927,9)	-989,2 (-974,0)	-1160,2 (-1151,9)	-1331,1 (-1333,7)	-1709,7 (-1721,4)	-2332,5 (-2338,8)	-2418,0 (-2424,8)
	D	-815,2 (-811,3)	-955,6 (-947,0)	-998,3 (-994,8)	-1190,7 (-1179,8)	-1370,8 (-1369,4)	-1770,7 (-1776,1)	-2414,9 (-2428,4)	-2509,6 (2519,7)
	E	-748,0 (-735,7)	-864,0 (-856,6)	-906,8 (-899,1)	-1062,5 (-1062,9)	-1230,4 (-1230,3)	-1581,5 (-1586,8)	-2143,2 (-2154,0)	-2222,6 (-2233,0)
	M	-693,0 (-686,4)	-809,1 (-799,6)	-842,6 (-839,5)	-995,3 (-993,3)	-1150,9 (-1150,4)	-1483,8 (-1485,9)	-2014,9 (-2020,7)	-2082,2 (-2095,3)
Ester metylowy lewoskrętnego kwasu 3-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego	A	-737,7	-865,4	-910,1	-1079,3	-1251,8	-1628,6	-2248,1	-2343,9
	Ch	-811,1	-926,1	-974,0	-1156,0	-1334,8	-1724,4	-2343,9	-2426,9
	D	-839,8	-970,8	-1021,9	-1203,9	-1392,3	-1794,6	-2442,9	-2535,5
	E	-702,5	-817,5	-852,6	-1002,7	-1162,4	-1491,3	-2021,4	-2101,2
	M	-648,2	-772,8	-801,5	-951,6	-1101,7	-1421,0	-1935,1	-2002,2
Metyloamid lewoskrętnego kwasu 3-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego	A	-897,7	-1018,7	-1076,0	-1267,0	-1464,4	-1871,9	-2572,2	-2674,1
	Ch	-713,1	-795,9	-827,7	-980,5	-1139,7	-1496,2	-2024,7	-2101,1
	D	-814,9	-929,6	-980,5	-1152,4	-1337,1	-1719,1	-2355,8	-2444,9
	E	-840,4	-986,9	-1044,2	-1222,4	-1426,2	-1820,9	-2489,5	-2585,0
	M	-738,6	-859,5	-897,7	-1063,3	-1228,8	-1559,9	-2120,2	-2209,3

Ester <i>p</i> -bromofenacylowy lewoskrętnego kwasu 3-(4-nitrobenzyl)sulfinylo)benzoesowego	A	-984,6	-1115,2	-1165,4	-1376,4	-1587,4	-2049,5	-2783,0	-2883,4
	Ch	-884,1	-1044,9	-1095,1	-1306,1	-1537,2	-1989,3	-2712,6	-2813,1
	D	-944,4	-1120,2	-1180,5	-1406,6	-1632,6	-2119,9	-2888,4	-3003,9
	B	-984,6	-1105,1	-1145,3	-1346,3	-1567,3	-2029,5	-2732,7	-2873,4
Ester <i>p</i> -nitrobenzylowy lewoskrętnego kwasu 3-(4-nitrobenzyl)sulfinylo)benzoesowego	A	-828,0	-951,3	-986,5	-1162,7	-1321,3	-1691,2	-2325,4	-2413,5
	Ch	-704,7	-872,0	-902,9	-1065,8	-1224,4	-1567,9	-2158,1	-2228,5
	D	-704,7	-850,0	-894,1	-1048,2	-1211,2	-1559,1	-2153,7	-2224,1
	E	-634,2	-757,5	-810,4	-933,7	-1074,6	-1374,1	-1867,4	-1937,9
	M	-823,6	-863,2	-933,7	-1039,4	-1197,9	-1497,4	-1955,5	-2008,3

Rozpuszczalnik: A = aceton, Ch = chloroform, D = dioksan, E = 96% etanol, M = metanol, B = bromek etylu.

amidu: $A > E > D > M > \text{Ch}$; c) dla estru *p*-bromofenacylowego: $D > A > B > \text{Ch}$; d) dla estru *p*-nitrobenzylowego: $A > \text{Ch} > D > M > E$.

Analiza danych liczbowych zestawionych w tabeli 1 wykazuje, że przebieg krzywych przedstawiających funkcje $\frac{1}{\alpha}(\lambda^2)$ w rejonie $435,8 \leq \lambda \leq 623,4$ nm jest niemal prostoliniowy, co prowadzi do wniosku, że dyspersja rotacji optycznych badanych związków w widzialnej części widma ma charakter dyspersji normalnej.

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

Tab. 2. Zestawienie rotacji cząsteczkowych ($M_{589,3}^{20}$) prawoskrętnych kwasów 2-(benzylosulfinylo)benzoesowego, 2-(2'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego, 2-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego i 3-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego i ich estrów *p*-bromofenacylowych i N-metyloamidów

Rozpuszczalnik	Dioksan			Chloroform		
Związek	Ester <i>p</i> -bromo- fenacylowy	Kwas	N-metylo- amid	Ester <i>p</i> -bromo- fenacylowy	Kwas	N-metylo- amid
Kwas 2-(benzylosulfinylo)benzoesowy	1390,6	1311,9	1278,4	1445,5	1108,3	717,6
Kwas 2-(2'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowy	1306,0	769,4	528,4	1356,2	—	636,6
Kwas 2-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowy	1818,4	1428,7	1171,4	1868,7	1404,4	1107,8
Kwas 3-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowy	1120,2	953,6	929,6	1044,9	940,3	795,9

Wzorcami konfiguracyjnymi były prawoskrętne kwasy 2-(benzylosulfinylo)benzoesowy [4], 2-(2'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowy [3] i 2-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowy [1], ich estry *p*-bromofenacylowe i N-metyloamidy oraz N-metyloamid kwasu 2-(2'-bromobenzylosulfinylo)benzoesowego [5]. Wniosek ten wymaga potwierdzenia przy zastosowaniu innej metody korelowania konfiguracji.

Tab. 3. Wpływ rozpuszczalnika na rotację N-metyloamidów prawoskrętnych kwasów 2-(benzylosulfinylo)benzoesowego, 2-(2'-bromobenzylosulfinylo)benzoesowego, 2-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego i 3-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego

Rozpuszczalnik	Rotacje cząsteczkowe $(M)_{589,3}^{20}$			
	N-Metyloamid kwasu 2-(benzylosulfinylo)benzoesowego	N-Metyloamid kwasu 2-(2'-bromobenzylosulfinylo)benzoesowego	N-Metyloamid kwasu 2-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego	N-Metyloamid kwasu 3-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego
Aceton	1076,4	1000,0	1324,2	1018,7
Etanol	1035,9	845,0	1273,3	986,9
Dioksan	960,6	712,0	1171,4	929,6
Chloroform	717,6	514,0	1107,8	795,9

Na podstawie zebranego w tabeli 1 materiału liczbowego ($435,8 \leq \lambda \leq 623,4$ nm) wyznaczono w pięciu rozpuszczalnikach funkcje $(M)(\lambda)$ dla prawoskrętnego kwasu 3-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego (13).

Funkcje te mają charakter następujących równań dwutermowych:

a) w metanolu:

$$(M)_{\lambda}^{20} = \frac{-1,530 \cdot 10^8}{\lambda^2 - 210,0^2} + \frac{3,507 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (280,0)^2};$$

b) w etanolu:

$$(M)_{\lambda}^{20} = \frac{-1,533 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (210,0)^2} + \frac{3,663 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (280,0)^2};$$

c) w acetonie:

$$(M)_{\lambda}^{20} = \frac{-2,769 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (210,0)^2} + \frac{4,463 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (280,0)^2};$$

d) w dioksanie:

$$(M)_{\lambda}^{20} = \frac{-2,161 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (210,0)^2} + \frac{4,463 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (280,0)^2};$$

e) w chloroformie:

$$(M)_{\lambda}^{20} = \frac{-1,715 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (210,0)^2} + \frac{4,016 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (280,0)^2}.$$

W tabeli 1 podano w nawiasach wartości rotacji molowych obliczone na podstawie powyżej zestawionych równań.* Zgodność wartości obliczonych ze

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

znalezionymi jest bardzo dobra. Funkcje $(M)(\lambda)$ opisujące w prostokątnym układzie współrzędnych (λ — zmienna niezależna) właściwości optyczne prawoskrętnego kwasu 3-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego (13) zmieniają znak i mają po jednym ekstremum w przedziale $210,0 < \lambda < 280,0$ nm. Asymptotami dla nich jest oś λ oraz proste prostopadłe do niej w punktach $\lambda_1 = 210,0$ nm i $\lambda_2 = 280,0$ nm.

Krzywa dichroizmu kołowego określona w metanolu dla lewoskrętnego kwasu 3-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego (11) wykazuje jedno mocne maksimum ujemne w rejonie $\lambda = 280,0$ nm ($\Theta_{280} = -25645,4$) i jedno mocne maksimum dodatnie dla $\lambda = 210,0$ nm ($\Theta_{210} = +34804,4$). Zarejestrowane na krzywej CD ekstrema pozwalają przypuszczać, że badany układ (11) 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 wyżej wymienionych równaniach są zgodne ze znakami odnotowanych efektów Cottona ($\lambda_1 = 210,0$ nm, $\lambda_2 = 280,0$ nm). W widmie elektronowym lewoskrętnego kwasu 3-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego (11) zmierzonym w metanolu pojawiają się dwa mocne pasma w rejonach $\lambda = 211$ nm ($\epsilon_{\text{mol}} = 23890,7$) i $\lambda = 280$ nm ($\epsilon_{\text{mol}} = 9594,0$). Długości pasm $\lambda = 211$ nm i 280 nm zgadzają się dobrze z długością maksimów występujących w widmie CD. Wymienione pasma korespondują również ze stałymi dyspersyjnymi pojawiającymi się w wyżej podanych dwutermowych równaniach przedstawiających funkcje $(M)(\lambda)$.

Efekty optyczne wywołane przez przemieszczenie grupy 4-nitrobenzylosulfinylowej z położenia orto w cząsteczce kwasu benzoesowego do położenia meta, tj. związane z przejściem od układu kwasu 2-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego do układu kwasu 3-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego w rejonie takich długości fal, dla których dyspersja skręcalności optycznej ma charakter dyspersji normalnej, są mimo dość znacznego oddziaływania rozpuszczalników nietrudne do określenia. Prawoskrętny kwas 3-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowy (13) i jego pochodne wykazują mianowicie znacznie mniejsze (uśrednione) wartości liczbowe rotacji molowych aniżeli układ orto, tj. kwas 2-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowy i jego pochodne. Względne (uśrednione) procentowe obniżki rotacji cząsteczkowych ($\Delta\%R_{cz}$) wynoszą dla: a) wolnego kwasu — 39,63%, b) metyloamidu — 28,93%, c) estru *p*-bromofenacylowego — 45,12%.

Przejście zatem od układów szeregu orto do układów szeregu meta, pomimo wysokiej czynności optycznej połączeń szeregu orto, wywołuje znaczną obniżkę rotacji molowych. Jednoznaczne uzasadnienie odnotowanych obserwacji będzie możliwe po zebraniu znacznie obszerniejszego materiału eksperymentalnego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

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

1. Kwas 3-merkaptobenzoesowy (1)

20 g kwasu 3-aminobenzoesowego wprowadzono do 30 g drobno pokruszonego lodu i zakwaszono 30 cm³ stężonego HCl. Do mieszaniny oziębionej do temperatury 0–5°C wkroplono 11 g Na NO₂ rozpuszczonego w 25 cm³ wody. Uzyskany roztwór soli diazoniowej wkroplono do oziębionego do temperatury 10°C roztworu 28 g ksantogenu etylu w 36 cm³ wody. Reagującą mieszaninę turbinowano przez 3 h podnosząc stopniowo temperaturę w reaktorze do 20°C. Po zaprzestaniu wydzielania się azotu produkt reakcji odsączono, przemyto na sączku wodą, suszono w temperaturze pokojowej i rozpuszczono w 150 cm³ 96% etanolu. Roztwór ogrzano do wrzenia i zadano 37 g stałego KOH, wprowadzając ług w wolnym tempie. Reagującą mieszaninę ogrzewano następnie przez 5 h do wrzenia pod chłodnicą zwrotną i pozostawiono na 12 h w temperaturze pokojowej. Na koniec oddestylowano 120 cm³ etanolu. Pozostałość zadano 100 cm³ wody. Uzyskany roztwór ekstrahowano eterem (3 × 50 cm³) i zakwaszono (kongo) 10% HCl. Wydzielił się niezwłocznie bezpostaciowy osad. Związek odsączono i zawieszono w 150 cm³ kwasu octowego. Do ogrzewanej (6 h) do wrzenia pod chłodnicą zwrotną zawiesiny wprowadzono porcjami 10 g pyłu cynkowego i 150 cm³ stężonego HCl. Z uzyskanego roztworu oddestylowano 100 cm³ kwasu octowego. Pozostałość wlało do 100 cm³ wody i ekstrahowano eterem (4 × 50 cm³). Ekstrakt eterowy przemyto wodą (3 × 20 cm³) i suszono bezwodnym MgSO₄. Po oddestylowaniu eteru otrzymano 20 g kwasu 3-merkaptobenzoesowego o temperaturze topnienia 145–147°C (lit. [6] t_f 147–148°C).

2. Kwas 3-(4'-nitrobenzylotio)benzoesowy (2)

Do energicznie mieszanego i ogrzewanego do temperatury 45–50°C roztworu 7 g (0,032 mola) bromku *p*-nitrobenzylowego w 100 cm³ metanolu wprowadzono porcjami 5 g (0,032 mola) kwasu 3-merkaptobenzoesowego (1) rozpuszczonego w 40 cm³ wody i zubożonego 3,4 g (0,032 mola) Na₂CO₃. Mieszaninę turbinowano przez 4 h w temperaturze pokojowej. Wydzielony

osad odsączono. Przesącz wiano do 60 cm³ wody i zakwaszono ostrożnie 3% HCl. Wydzielił się niezwłocznie produkt reakcji. Związek odsączono, suszono na powietrzu i krystalizowano z 70% acetonu (1 g substancji z 12 cm³ rozpuszczalnika). Bezbarwne igły (8,5 g) o temperaturze topnienia 164–165°C. Kwas łatwo rozpuszcza się w acetonie, dioksanie, eterze dietylowym i chloroformie, trudno w metanolu, 96% etanolu i kwasie octowym.

Analiza:

Dla wzoru: C₁₄H₁₁NO₄S (289,3) obliczono: 58,1% C, 3,8% H, 4,8% N;
otrzymano: 58,3% C, 4,0% H, 5,0% N.

IR (cm⁻¹): 720, 740, 890, 1100, 1190 (δ C_{Ar}—H, subst. 1,3), 800, 1130, 1230 (δ C_{Ar}—H subst. 1,4), 1010, 1070 (δ C_{Ar}—H, subst. 1,3 i 1,4), 1570, 1600 (ν C_{Ar}=C_{Ar}), 820 (ν C—N), 1350 (ν ,NO₂), 1520 (ν _{as}NO₂), 700 (ν C—S), 940 (δ OH), 1270, 1310, 1420 (δ OH i ν C—O), 1690 (ν C=O, COOH).

3. Ester *p*-nitrobenzylowy kwasu 3-(4'-nitrobenzylotio)benzoesowego (3)

1,45 g (0,005 mola) kwasu 3-(4'-nitrobenzylotio)benzoesowego (2) i 1,8 g (0,005 mola) bromku *p*-nitrobenzylowego przerobiono na ester. Proces estyfikacji prowadzono przez 2 h w 25 cm³ wrzącego 98% metanolu. Roztwór poreakcyjny trzymano przez 24 h w temperaturze pokojowej, po czym oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg) rozpuszczalnik. Suchą pozostałość przemyto na sączku wodą, suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z 70% acetonu (1 g substancji z 15 cm³ rozpuszczalnika). Jasnożółte igły (1,5 g) o temperaturze topnienia 120–122°C. Ester łatwo rozpuszcza się w acetonie, dioksanie i chloroformie, trudno w eterze dietylowym, metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru: C₂₁H₁₆N₂O₆S (424,1) obliczono: 59,4% C, 3,8% H, 6,6% N;
otrzymano: 59,3% C, 4,0% H, 6,6% N.

4. Ester *p*-bromofenacylowy kwasu 3-(4'-nitrobenzylotio)benzoesowego (4)

1,45 g (0,005 mola) kwasu 3-(4'-nitrobenzylotio)benzoesowego (2) i 1,39 g (0,005 mola) bromku *p*-bromofenacylowego przerobiono na ester. Reakcję prowadzono przez 2 h w 30 cm³ wrzącego 96% metanolu. Roztwór poreakcyjny pozostawiono na 24 h w temperaturze pokojowej. Produkt przemiany odsączono, suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z metanolu (1 g

substancji z 9 cm³ rozpuszczalnika). Bezbarwne igły (1,7 g) o temperaturze topnienia 101–102°C. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, dioksanie i chloroformie, trudno w eterze dietylowym, metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

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

5. Racemiczny kwas 3-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowy (5)

10 g sproszkowanego kwasu 3-(4'-nitrobenzyliotio)benzoesowego (2) zawieszono w 50 cm³ lodowatego kwasu octowego. Do wstrząsanej mechanicznie w temperaturze pokojowej zawiesiny dodano najpierw kilka kropli stężonego H₂SO₄, a następnie w odstępach dwudziestoczworogodzinnych wprowadzono 3 porcje 30% H₂O₂: pierwszą w ilości 2 cm³, drugą i trzecią — po 1 cm³. W miarę postępu reakcji wydzieliał się drobnokrystaliczny osad. Po 72 h reagowania produkt przemiany odsączono, przemyto na sączku wodą (2 × 10 cm³), suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano (1 g substancji z 5 cm³ rozpuszczalnika) z 70% kwasu octowego. Bezbarwne pryzmy (7 g) o temperaturze topnienia 196–198°C z rozkładem. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu, 96% etanolu, dioksanie i eterze dietylowym, trudno w chloroformie, acetonie i kwasie octowym.

Analiza:

Dla wzoru: C₁₄H₁₁NO₅S (305,3) obliczono: 55,1% C, 3,6% H, 4,6% N;
otrzymano: 55,2% C, 3,8% H, 4,6% N.

IR (cm⁻¹): 680, 745, 870, 1095, 1160 ($\delta C_{Ar}-H$, subst. 1,3), 860, 1120 ($\delta C_{Ar}-H$, subst. 1,4), 1060 ($\delta C_{Ar}-H$, subst. 1,3 i 1,4), 1465, 1590 ($\nu C_{Ar}=C_{Ar}$), 825 ($\nu C-N$), 1340 ($\nu_s NO_2$), 1520 ($\nu_{as} NO_2$), 685 ($\nu C-S$), 1000 (νSO), 940 (δOH), 1260, 1300, 1400 (δOH , $\nu C-O$), 1700 ($\nu C=O$, COOH).

**6. Ester metylowy racemicznego kwasu
3-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego (6)**

Do zawiesiny 2 g racemicznego kwasu 3-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego w 30 cm³ eteru dietylowego wkraplano, energicznie mieszając eterowy roztwór diazometanu [7] do chwili uzyskania trwałego zabarwienia cieczy. Reagującą mieszaninę pozostawiono na 24 h w temperaturze pokojowej. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono i krystalizowano z metanolu (1 g substancji z 20 cm³ rozpuszczalnika). Bezbarwne igły (1,7 g)

o temperaturze topnienia 126–128°C. Ester łatwo rozpuszcza się w acetonie, dioksanie, kwasie octowym i chloroformie, trudno w eterze dietylowym, metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{15}H_{13}NO_5S$ (319,3) obliczono: 56,4% C, 4,1% H, 4,4% N;
otrzymano: 56,6% C, 4,3% H, 4,2% N.

Analiza:

7. *N*-Metyloamid racemicznego kwasu

3-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego (7)

1 g sproszkowanego estru metylowego (6) zawieszono w 5 cm³ wody i zadano 10 cm³ 30% roztworu wodnego metyloaminy. Zawiesinę wstrząsano mechanicznie przez 3 h w temperaturze pokojowej, a następnie pozostawiono w tej temperaturze przez 5 dni. Produkt przemiany odsączono, suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano (1 g substancji z 8 cm³ rozpuszczalnika) z mieszaniny (3:1) acetonu i metanolu. Bezbarwne igły (1 g) o temperaturze topnienia 183–185°C. Związek łatwo rozpuszcza się w 96% etanolu, metanolu i dioksanie, trudno w chloroformie, eterze dietylowym i acetonie.

Analiza:

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

8. Ester *p*-nitrobenzylowy racemicznego kwasu

3-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego (8)

1,52 g (0,005 mola) racemicznego kwasu (5) i 1,08 g (0,005 mola) bromku *p*-nitrobenzylowego przerobiono na ester. Proces estryfikacji prowadzono przez 3 h w 30 cm³ wrzącego 95% metanolu. Z roztworu poreakcyjnego pozostawionego w temperaturze pokojowej wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono po 24 h, suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano (1 g substancji z 10 cm³ rozpuszczalnika) z mieszaniny (1:1:1) acetonu, metanolu i chloroformu. Bezbarwne igły (1,2 g) o temperaturze topnienia 180–181°C. Ester łatwo rozpuszcza się w chloroformie, trudno w acetonie, metanolu, 96% etanolu, dioksanie i eterze dietylowym.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{21}H_{16}N_2O_7S$ (440,4) obliczono: 57,3% C, 3,7% H, 6,4% N;
otrzymano: 57,5% C, 3,6% H, 6,1% N.

9. *Ester p-bromofenacylowy racemicznego kwasu
3-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego (9)*

1,53 g (0,005 mola) racemicznego kwasu (5) i 1,38 g (0,005 mola) bromku p-bromofenacylowego przerobiono na ester. Proces estryfikacji prowadzono przez 3 h w 30 cm³ wrzącego 96% metanolu. Z roztworu poreakcyjnego pozostawionego przez 24 h w temperaturze pokojowej wydzielił się drobnokryształiczny osad. Związek odsączono, przemyto na sączku wodą (2 × 5 cm³), suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano (1 g substancji z 15 cm³ rozpuszczalnika) z acetonu. Bezbarwne igły (2 g) o temperaturze topnienia 168–170°C. Związek łatwo rozpuszcza się w dioksanie, trudno w eterze dietylowym, benzenie, chloroformie, acetonie, metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru: C₂₂H₁₆BrNO₆S (502,3) obliczono: 52,6% C, 3,2% H, 2,8% N;
otrzymano: 52,5% C, 3,3% H, 2,5% N.

10. *Sól lewoskrętnej α-feniloetyloaminy lewoskrętnego kwasu
3-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego (10)*

18,5 g (0,06 mola) racemicznego kwasu (5) rozpuszczono w 150 cm³ wrzącego acetonu i zmieszano z roztworem 7,4 g (0,06 mola) lewoskrętnej α-feniloetyloaminy w 50 cm³ acetonu. Uzyskany roztwór soli ogrzewano przez 15 min do wrzenia, przesączono i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej. Po 24 h odsączono pierwszą frakcję soli. Bezbarwne igły (12,7 g) o temperaturze topnienia 181–185°C i $(\alpha)_D^{20} = -192,0^\circ$ ($c=0,2$, $d=0,5$, $\alpha = -0,192^\circ$) w metanolu. Po pięciokrotnie powtórzonej krystalizacji z acetonu frakcji pierwszej (I: 25,9 g, 200 cm³, 12,7 g, -192,0°, 181–185°C; II: 12,7, 300, 8,3, -210,0, 182–186; III: 8,3, 250, 7,4, -222,0, 185–189; IV: 7,4, 200, 5,8, -230,0, 188–190; V: 5,8, 170, 4,5, -237,0, 192–193; VI: 4,5, 150, 3,8, -237,0 192–193) otrzymano sól o nie zmieniających się już podczas prób dalszego oczyszczania właściwościach fizycznych. Bezbarwne igły (3,8 g) o temperaturze topnienia 192–193°C i $(\alpha)_D^{20} = -237,0^\circ$ ($c=0,2$, $d=0,5$, $\alpha = -0,237^\circ$) w metanolu. Sól łatwo rozpuszcza się w metanolu, 96% etanolu, trudno w eterze dietylowym, chloroformie, dioksanie i acetonie.

Analiza:

Dla wzoru: C₂₂H₂₂N₂O₅S (426,5) obliczono: 61,9% C, 5,2% H, 6,6% N;
otrzymano: 61,8% C, 5,1% H, 6,4% N.

11. Lewoskrętny kwas 3-(4'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowy (11)

3 g drobno utartej soli lewoskrętnej fenyloetyloaminy enancjomeru lewoskrętnego (10) zawieszano w 10 cm³ wody, zakwaszono ostrożnie 20 cm³ 3% HCl i mieszano przez 1 h w temperaturze pokojowej. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono, przemyto na sączku wodą, suszono w temperaturze pokojowej i dwukrotnie krystalizowano z 70% kwasu octowego. Bezbarwne pryzmy (1,2 g) o temperaturze topnienia 200–202°C i $(\alpha)_D^{20} = -265,0^\circ$ ($c=0,2$, $d=0,5$, $\alpha = -0,265^\circ$) w metanolu. Lewoskrętny enancjomer łatwo rozpuszcza się w metanolu, 96% etanolu, dioksanie i chloroformie, trudno w eterze dietylowym, acetonie i kwasie octowym.

Analiza:

Dla wzoru: C₁₄H₁₁NO₅S (305,3) obliczono: 55,1% C, 3,6% H, 4,6% N; otrzymano: 54,9% C, 3,3% H, 4,5% N.

IR (cm⁻¹): 700, 760, 890, 1100, 1180, ($\delta C_{Ar}-H$, subst. 1,3), 865, 1130 ($\delta C_{Ar}-H$, subst. 1,4), 1080 ($\delta C_{Ar}-H$, subst. 1,3 i 1,4), 1470, 1600 ($\nu C_{Ar}=C_{Ar}$), 680 ($\nu C-S$), 1020 (νSO), 840 ($\nu C-N$), 1350 (νNO_2), 1520 ($\nu_{as} NO_2$), 940 (δOH), 1280, 1420 (δOH i $\nu C-O$), 1710 ($\nu C=O$, COOH).

12. Sól prawoskrętnej α -fenyloetyloaminy prawoskrętnego kwasu 3-(4'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowego (12)

9,16 g (0,03 mola) racemicznego kwasu (5) rozpuszczono w 70 cm³ wrzącego acetonu i mieszało z roztworem 3,63 g (0,03 mola) prawoskrętnej α -fenyloetyloaminy w 30 cm³ acetonu. Uzyskany roztwór soli ogrzewano do wrzenia przez 15 min, przesączono i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej. Po 24 h odsączono pierwszą frakcję soli. Bezbarwne igły (6 g) o temperaturze topnienia 180–186°C i $(\alpha)_D^{20} = +164,0^\circ$ ($c=0,2$, $d=0,5$, $\alpha = +0,164^\circ$) w metanolu. Po czterokrotnie powtórzonej krystalizacji z acetonu frakcji pierwszej (I: 12,75 g, 100 cm³, 6 g, +164,0°, 180–186°C; II: 6,0, 150, 4,8, +210,0, 185–188; III: 4,8, 120, 3,6, +228,0, 187–189; IV: 3,6, 80, 2,3, 238,0, 190–192; V: 2,3, 40, 1,5, +238,0, 190–192) otrzymano sól o nie zmieniających się już podczas prób dalszego oczyszczania właściwościach fizycznych. Bezbarwne igły (1,5 g) o temperaturze topnienia 190–192°C i $(\alpha)_D^{20} = +238,0^\circ$ ($c=0,2$, $d=0,5$, $\alpha = +0,238^\circ$) w metanolu. Sól łatwo rozpuszcza się w 96% etanolu i metanolu, trudno w eterze dietylowym, chloroformie, dioksanie i acetonie.

Analiza:

Dla wzoru: C₂₂H₂₂N₂O₅S (426,5) obliczono: 61,9% C, 5,2% H, 6,6% N; otrzymano: 62,1% C, 5,4% H, 6,7% N.

13. Prawoskrętny kwas 3-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowy (13)

1,2 g drobno utartej soli prawoskrętnej α -fenyloetyloaminy enancjomeru prawoskrętnego (12) zawieszono w 10 cm³ wody, zakwaszono 10 cm³ 3% HCl i mieszano przez 0,5 h w temperaturze pokojowej. Wydzielony drobnokrystaliczny osad odsączono, przemyto wodą (2 × 5 cm³), suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z 70% kwasu octowego. Bezbarwne pryzmy (0,5 g) o temperaturze topnienia 200–202°C i $(\alpha)_D^{20} = +265,0^\circ$ ($c=0,2$, $d=0,5$, $\alpha = +0,265^\circ$) w metanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie, dioksanie, metanolu i 96% etanolu, trudno w acetonie i kwasie octowym.

Analiza:

Dla wzoru: C₁₄H₁₁NO₅S (305,3) obliczono: 55,1% C, 3,6 % H, 4,6% N;
otrzymano: 54,9% C, 3,8% H, 4,4% N.

14. Ester metylowy lewoskrętnego kwasu 3-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego (14)

1 g lewoskrętnego kwasu (11) zawieszono w 15 cm³ eteru dietylowego i przerobiono na ester metylowy, jak w p. 6. Produkt przemiany krystalizowano (1 g substancji z 20 cm³ rozpuszczalnika) z metanolu. Bezbarwne igły (0,8 g) o temperaturze topnienia 120–122°C i $(\alpha)_D^{20} = -242,0^\circ$ ($c=0,2$, $d=0,5$, $\alpha = -0,242^\circ$) w metanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, dioksanie i chloroformie, trudno w eterze dietylowym, metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru: C₁₅H₁₃NO₅S (319,3) obliczono: 56,4% C, 4,1% H, 4,4% N;
otrzymano: 56,2% C, 4,2% H, 4,3% N.

15. N-Metyloamid lewoskrętnego kwasu 3-(4'-nitrobenzylosulfinylo)benzoesowego (15)

0,5 g sproszkowanego estru metylowego (14) zawieszono w 5 cm³ wody i zadano 10 cm³ 30% roztworu wodnego metyloaminy. Zawiesinę wstrząsano mechanicznie przez 1 h w temperaturze pokojowej, a następnie pozostawiono w tej temperaturze przez 3 dni. Produkt przemiany odsączono, przemyto wodą (2 × 5 cm³), suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano (0,5 g substancji z 5 cm³ rozpuszczalnika) z acetonu. Bezbarwne igły (0,3 g) o temperaturze topnienia 158–160°C i $(\alpha)_D^{20} = -270,0^\circ$ ($c=0,2$, $d=0,5$, $\alpha = -0,270^\circ$) w metanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu, 96% etanolu i dioksanie, trudno w eterze dietylowym, chloroformie i acetonie.

Analiza:

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

16. *Ester p-nitrobenzylowy lewoskrętnego kwasu*
3-(4'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowego (16)

0,76 g (0,0025 mola) lewoskrętnego kwasu (11) i 0,54 g (0,0025 mola) bromku p-nitrobenzylowego przerobiono na ester. Proces estryfikacji prowadzono przez 2 h w 20 cm³ wrzącego 95% metanolu. Z roztworu poreakcyjnego pozostawionego w temperaturze pokojowej wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono po 24 h, przemyto wodą (2 × 5 cm³), suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano dwukrotnie z acetonu (1 g substancji z 15 cm³ rozpuszczalnika). Bezbarwne igły (0,3 g) o temperaturze topnienia 163–164°C i $(\alpha)_D^{20} = -196,0^\circ$ ($c=0,2$, $d=0,5$, $\alpha=-0,196^\circ$) w metanolu. Ester łatwo rozpuszcza się w chloroformie, trudno w eterze dietylowym, acetonie, dioksanie, metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{21}H_{16}N_2O_7S$ (440,4) obliczono: 57,3% C, 3,7% H, 6,4% N;
otrzymano: 57,3% C, 3,5% H, 6,3 % N.

17. *Ester p-bromofenacylowy lewoskrętnego kwasu*
3-(4'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowego (17)

0,76 g (0,0025 mola) lewoskrętnego kwasu (11) i 0,69 g (0,0025 mola) bromku p-bromofenacylowego przerobiono na ester. Proces estryfikacji prowadzono przez 2 h w 20 cm³ wrzącego 96% metanolu. Z roztworu poreakcyjnego pozostawionego w temperaturze pokojowej wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono po 24 h, przemyto na sączku wodą (2 × 5 cm³), suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano (1 g substancji z 8 cm³ rozpuszczalnika) z mieszaniny (3:1) acetonu i chloroformu. Bezbarwne igły (0,4 g) o temperaturze topnienia 186–187°C i $(\alpha)_D^{20} = -220,0^\circ$ ($c=0,1$, $d=0,5$, $\alpha=-0,111^\circ$) w acetonie.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{22}H_{16}BrNO_6S$ (502,3) obliczono: 52,6% C, 3,2% H, 2,8% N;
otrzymano: 52,4% C, 3,3% H, 2,6% N.

18. *Kwas 3-(4'-nitrobenzylsulfonylo)benzoesowy (18)*

2 g kwasu 3-(4'-nitrobenzylotio)benzoesowego (2) zawieszono w 200 cm³ lodowatego kwasu octowego, dodano 3 cm³ 30% H₂O₂ i ogrzewano do

łagodnego wrzenia przez 0,5 h pod chłodnicą zwrotną. Z roztworu poreakcyjnego pozostawionego przez 3 dni w temperaturze pokojowej wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono, przemyto wodą ($2 \times 10 \text{ cm}^3$) na sączku, suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano (1 g substancji z 5 cm^3 rozpuszczalnika z mieszaniny (2:1) metanolu i chloroformu. Bezbarwne płytki (1,3 g) o temperaturze topnienia $238\text{--}240^\circ\text{C}$. Sulfon łatwo rozpuszcza się w chloroformie i acetonie, trudno w eterze dietylowym, metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru: $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_6\text{S}$ (321,3) obliczono: 52,3% C, 3,5% H, 4,4% N;
otrzymano: 52,2% C, 3,7% H, 4,5% N.

IR (cm^{-1}): 740, 750, 1120 ($\delta\text{C}_{\text{Ar}}\text{—H}$, subst. 1,3), 820, 1080 ($\delta\text{C}_{\text{Ar}}\text{—H}$, subst. 1,4), 990, 1010 ($\delta\text{C}_{\text{Ar}}\text{—H}$, subst. 1,3 i 1,4), 1465, 1530, 1600 ($\nu\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$), 660 ($\nu\text{C—S}$), 1150 ($\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$), 1310 ($\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$), 865 ($\nu\text{C—N}$), 1350 ($\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$), 1520 ($\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$), 920 (δOH), 1290, 1420 (δOH i $\nu\text{C—O}$), 1690 ($\nu\text{C=O}$, COOH).

PODZIĘKOWANIE

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

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

LITERATURA

- [1] Janczewski M., Radkiewicz S., *Polish J. Chem.*, **63**, 439 (1989).
- [2] Janczewski M., Radkiewicz S., *Ann. UMCS, Sec. AA*, **42/43**, 79 (1987/1988).
- [3] *Ibid.*
- [4] Janczewski M., Majewski W., Radkiewicz S., Grzegórski S., *Ann. UMCS, Sec. AA*, **37**, 1 (1983).
- [5] Janczewski M., Majewski W., Jurczak J., Biskup J., *Polish J. Chem.*, **60**, 775 (1986).
- [6] Kresze G., Wustrow B., *Chem. Ber.*, **95**, 2657 (1962).
- [7] Vogel A., *Preparatyka organiczna*, Warszawa 1964, 985.

SUMMARY

The synthesis and principal properties of 3-(4'-nitrobenzylosulfinyl and sulfonyl) benzoic acids are described. Racemic sulfoxide was resolved by fractional crystallization of its phenylethylamine diastereometric salts. The absolute configurations of the enantiomers were elucidated. Optical rotatory dispersion of the laevorotatory enantiomer and its methylamide and esters in the region $435.8 \leq \lambda \leq 623.4 \text{ nm}$ was determined. Two term equations describing optical rotation of the dextrorotatory enantiomer in the spectral region studied were derived.

ANNALES UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA

Druk: Zakład Poligrafii Wydawnictwa UMCS, ul. Radziszewskiego 11, Lublin,
nakład 300 egzemplarzy

71

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN — POLONIA

VOL. XLII/XLIII

SECTIO AA

1987/1988

8. M. Janczewski, S. Radkiewicz: Wpływ budowy cząsteczkowej na własności optyczne układów sulfotlenkowych. II. Kwasy 2-(3'-nitrobenzylsulfinyl)benzoesowe i ich niektóre pochodne.
Effect of Molecular Structure on Optical Properties of Sulfoxide Systems. Part II. 2-(3'-Nitrobenzylsulfinyl)benzoic Acids and Some of Their Derivatives.
9. E. Pawłowska, M. Janczewski: Wpływ budowy cząsteczkowej na własności optyczne układów sulfotlenkowych. Kwasy 2-dibenzofurylometylosulfinylooctowe i ich niektóre pochodne. IV.
Effect of Molecular Structure on Optical Properties of Sulphoxide Systems. 2-Dibenzofurylmethylsulphinylacetic Acids and Some of Their Derivatives. Part IV.
10. T. Jabłońska-Pikus, M. Janczewski: Wpływ budowy cząsteczkowej na właściwości optyczne układów sulfotlenkowych. Kwasy 2-(3'-metylobenzylsulfinyl)benzoesowe i ich niektóre pochodne. Część II.
Effect of Molecular Structure on Optical Properties of Sulphoxide Systems. 2-(3'-Methylbenzylsulphinyl)benzoic Acids and Some of Their Derivatives. Part II.
11. T. Jabłońska-Pikus, K. Kurys, M. Janczewski: Effect of Molecular Structure on Optical Properties of Sulphoxide Systems. 2-(4'-Methylbenzylsulphinyl)benzoic Acids and Some of Their Derivatives. Part I.
Wpływ budowy cząsteczkowej na właściwości optyczne układów sulfotlenkowych. Kwasy 2-(4'-metylobenzylsulfinyl)benzoesowe i ich niektóre pochodne. Część I.
12. W. Podkościelny, H. Maziarczyk, B. Dziurzyńska, B. Tarasiuk, A. Kultys, I. Bakuniak, Z. Zimińska: Synteza, struktura i właściwości mono- i di-ftalimidometylo-, ftalimidometylotio- i ftalimidometylotiometylowęglowodorów.
Synthesis, Structure and Properties of Mono- and Di-phthalimidomethyl-, Phthalimidomethylthio- and Phthalimidomethylthiomethylhydrocarbons.
13. W. Podkościelny, W. Kowalewska, B. Dziurzyńska, M. Podgórski, W. Rudź, B. Morytz, Z. Zimińska: Synteza, struktura i właściwości mono- i bis-4,6-dimetoksy-1,3,5-triazyno-2-oksy-węglowodorów.
Synthesis, Structure and Properties of Mono- and Bis-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazino-2-oxo-hydrocarbons.
14. W. Podkościelny: Liniowe politioestry. XVI. Produkty polikondensacji na granicy faz 1,3- i 1,4-di(merkaptometylo)benzenu z niektórymi alifatycznymi i aromatycznymi dichlorkami kwasowymi.
Linear Polythioesters. XVI. Products of Interfacial Polycondensation of 1,3- and 1,4-Di(mercaptomethyl)benzene with Some Aliphatic and Aromatic Acid Dichlorides.

ANNA
UNIVERSITATIS MARIAE
LUBLIN —

VOL. XLII/XLIII

SECTIO

Biblioteka Uniwersyteku
MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
w Lublinie

4051
1989/90
44/45
BIBLIOTHECA

15. W. Podkościelny: Liniowe politioestry. XVII. Produkty polikondensacji di(merkaptometylo)benzenu i jego metylowych pochodnych z niektórymi alifatycznymi i aromatycznymi dichlorkami kwasowymi.
Lineař Polythioesters. XVII. Products of Interfacial Polycondensation Di(mercaptomethyl)benzene and Its Methyl Derivatives with Some Aliphatic and Aromatic Acid Dichlorides.
16. S. Zaręba: Pochodne triazolowe jako odczynniki analityczne. Część I. Właściwości analityczne pirokatechinoazo- i rezorcynoazotriazolu (TRIAP, TRIAR).
Triazole Derivatives as Analytic Reagents. Part I. Analytic Properties of Pyrocatechinoazo- and Rezorcynoazotriazole (TRIAP, TRIAR).
17. B. Modzelewska: Reakcja *p*-fenyleno-bis- N^3 -2-pikolinamidrazonu z różnymi izotiocyanianami z dwusiarczkiem węgla.
The Reaction of *p*-Phenyleno-bis- N^3 -2-picolinamidrasone with Different Isothicyanates and Carbon Disulphide.
18. T. Otto-Jaworska: Reakcja bezwodnika 3-nitroftalowego oraz 1,8-naftalowego z estrem metylowym.
Reaction of 3-Nitrophthalic and 1,8-Naphthalic Anhydride with Methyl Ester of Dithiocarbamic Acid.

Adresse:

UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
WYDAWNICTWO

Pl. M. Curie-Skłodowskiej 5

20-031 LUBLIN

POLOGNE