

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Organicznej
Kierownik: prof. dr Marian Janczewski

Marian JANCZEWSKI

**Z badań nad syntezą i własnościami kwasów arylosulfonowych.
XI. O niektórych pochodnych kwasu 1,4-bromonaftalenosulfonowego**

Из исследований над синтезом и свойствами арилосульфоновых кислот.
XI. О некоторых производных 1,4-бромонафталеносульфоновой кислоты

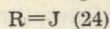
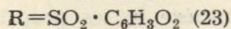
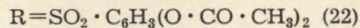
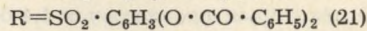
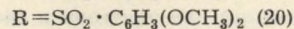
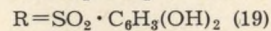
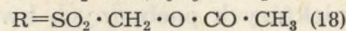
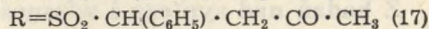
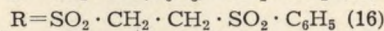
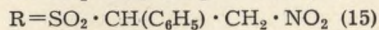
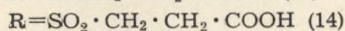
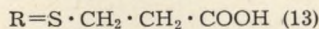
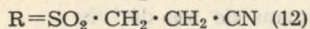
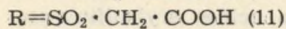
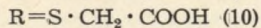
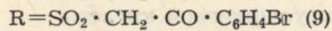
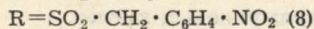
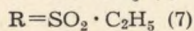
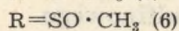
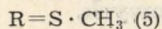
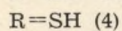
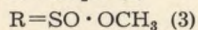
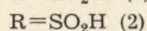
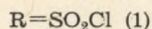
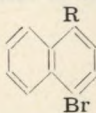
Recherches sur la synthèse et les propriétés chimiques des acides arylsulfoniques.
XI. Acide 1,4-bromonaphtalènesulfonique et quelques-uns de ses dérivés

Z grupy siedmiu izomerycznych kwasów bromo-naftaleno-1-sulfonowych opisane zostały dotychczas tylko cztery izomery, a mianowicie, kwasy — orto [1, 2], para [3, 4] i meta [5] i kato [6]. Zapodania literaturowe ograniczają się jednak wyłącznie do ogólnego określenia procesów syntezy [1—6] oraz zasadniczych stałych fizycznych wolnych kwasów [2, 4—6]. Doniesień natomiast związanych z badaniami podstawowych własności chemicznych poszczególnych indywiduów brak do chwili obecnej. W związku z prowadzonymi w naszej pracowni w okresie ostatnich kilku lat [2, 4—8] obszernymi studiami nad wpływem izomerii położenia atomu halogenu w rdzeniu arenowym na własności optyczne pochodnych naftalenu z sulfonowymi ośrodkami chiralności zmuszeni byliśmy zainteresować się chemią izomerycznych kwasów bromonaftaleno-1-sulfonowych.

Przedmiotem bieżącego doniesienia są wyniki doświadczeń związanych z syntezą i określeniem podstawowych własności chemicznych kwasu 1,4-bromonaftalenosulfonowego.

Substancją wyjściową w podjętych badaniach był chlorek kwasu 1,4-bromonaftalenosulfonowego (1), który otrzymano na drodze chlorosulfonowania α -bromonaftalenu w warunkach podanych przez Huntressa i Cartena [9] oraz Janczewskiego [4]. Kwas 1,4-bromonaftaleno-

sulfinowy (2) uzyskany został z najlepszą wydajnością metodą redukcji sulfochlorku 1 siarczynem sodowym, stosowaną z powodzeniem podczas syntezy kwasów naftalenodwusulfinowych z odpowiednio zbudowanych chlorków kwasów dwusulfonowych [10].



Wolny kwas bromosulfinowy (2), podobnie jak jego krewniaki w szeregu naftalenowym [10] i bifenylowym [11], okazał się układem nietrwałym i ulegającym szybkim zmianom pod działaniem atmosferyliów. Znacznie odporniejsze na procesy oksydacyjne były jego sole sodowa i benzyloizotiomocznikowa, których przygotowanie i oczyszczenie nie sprawiało trudności. Analogiczne własności wykazywał również ester metylowy (3), dostępny na drodze działania na wolny kwas dwuazometanem w środowisku eterowym.

Na podkreślenie zasługuje łatwość wchodzenia w reakcje 1,4-bromonaftalenosulfonianu sodowego (2) z halogenozwiązkami. W tego typu przemianach powstają zazwyczaj połączenia o charakterze sulfonów. Aby wykazać, że reakcje te zachodzą w sposób jednoznaczny przygotowano sulfon metylowy (6) dwoma metodami, a mianowicie na drodze utleniania metylosiarczku (5) 30% wodą utlenioną w lod. kwasie octowym oraz przez działanie jodkiem metylu na sól sodową sulfinokwasu 2. Produkty obu reakcji zgodnie z przewidywaniem okazały się połączeniami identycznymi. Opisane w części doświadczalnej sulfony: metylowy (6), etylowy (7), p-nitrobenzylowy (8) oraz p-bromofenacylowy (9) przedstawiają dobrze krystalizujące i trwałe układy, które mogą służyć do charakteryzowania i identyfikacji kwasu 1,4-bromonaftalenosulfinowego (2).

Jeśli chodzi o zdolność wchodzenia w reakcje kwasu 1,4-bromonaftalenosulfonowego (2) z halogenopojączeniami organicznymi, to należy jeszcze odnotować, że nie ulega on, wbrew oczekiwaniom, przemianie Gabriella, w której toku winien tworzyć się bromonaftylokarboksymetylosulfon (11). Celem uzyskania niezbędnego materiału porównawczego do badań sulfon ten (11) otrzymaliśmy na drodze utleniania kwasu 1,4-bromonaftylioglikolowego (10) metodą poprzednio opisaną [4].

Widma podczerwone (podano je w części doświadczalnej) zsyntezowanych po raz pierwszy sulfonów najzupełniej potwierdzają ich budowę. Nie jest wykluczone, że niektóre połączenia z tej grupy będą przejawiały interesujące własności farmakologiczne.

W następnym etapie badań zainteresowano się reakcjami kwasu 1,4-bromonaftalenosulfonowego (2) z układami α , β -nienasyconymi. Wykonane doświadczenia wykazały, że kwas 2 wiąże się bez trudności z cyjankiem winylu, tworząc z zadowalającą wydajnością β -cyjanoetylosulfonylobromonaftalen (12). Produkt syntezy ogrzewany w mieszaninie kwasów octowego i rozc. siarkowego przekształcał się w kwas β -(4-bromo-1-naftylo-sulfonylo)-propionowy (14). Ten ostatni (14) przygotowany został również na drodze sprzęgania w środowisku alkalicznym 1,4-bromomerkaptonaftalenu (4) z solą sodową kwasu β -chloropropionowego i utleniania 30% H_2O_2 powstałego karboksyetylosiarczku (13) do pochodnej sulfonylowej. Mieszanina obydwu otrzymanych na dwu różnych drogach karboksyetylosulfonylobromonaftalenów nie wykazywała podczas ogrzewania depresji temp. topn., co wskazywałoby na niezbieżność, że kwas 4-bromo-1-naftalenosulfonowy (2) wiąże się z atomem węgla β cząsteczki cyjanku winylu. Dowodzi to, że proces addycji przebiega zgodnie z mechanizmem reakcji przyłączania 1,4. Widma podczerwone (podane w części eksperymentalnej) cyjanoetylosulfonylobromonaftalenu (12) oraz kwasów 4-bromo-1-naftylomerkaptopropionowego (13) i 4-bromo-1-naftylosulfonylopropionowego (14), potwierdzają ich budowę cząsteczkową.

W dalszej serii doświadczeń stwierdzono, że kwas 1,4-bromonaftalenosulfonowy (2) przyłącza się również bez trudności do ω -nitrostyrenu, fenylowinylosulfonu, bezylidenoacetonu oraz formaldehydu. Otrzymane na tej drodze sulfony: 4-bromo-1-(1'-fenylo-2'-nitro-etylosulfonylo)-naftalen (15), 4-bromo-1-(2'-fenylosulfonylo-etylosulfonylo)-naftalen (16), 4-bromo-1-(1'-fenylo-1'-acetylo-metylosulfonylo)-naftalen (17) oraz 4-bromo-1-(acetyksymetylosulfonylo)-naftalen (18) przedstawiają dobrze krystalizujące układy o ostrych i stosunkowo wysokich temp. topn., które mogą być przydatne do charakteryzowania kwasu sulfonowego (2).

W toku dalszych studiów w zakresie reakcji kwasu 1,4-bromonaftalenosulfonowego (2) z układami nienasyconymi stwierdzono, że podobnie jak pokrewne mu układy w szeregu naftalenowym [12] i bifenylowym [11]

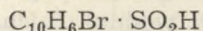
wiąże się on niezmiernie łatwo z p-benzochinonem, tworząc z dość dobrą wydajnością 4-bromo-1-(2',5'-dwyhydroksyfenylosulfonylo)-naftalen (19). Działając w środowisku alkalicznym (w łagodnych warunkach) siarczanem dwumetylu na dwyhydroksyfenylosulfonyłowęgłowodór (19) uzyskano jego dwumetylową pochodną (20), która okazała się połączeniem trwałym i charakteryzującym się wysoką temp. topn. (157—168°). Również reakcje benzoilowania i acetylowania, w czasie których tworzyły się dwubenzoksy i dwuacetoksy-fenylosulfonylo-bromonaftaleny (21 i 22) przebiegały z zadowalającą wydajnością. Doświadczenia związane z ustaleniem warunków prowadzenia reakcji utleniania dwyhydroksyfenylosulfonylobromonaftalenu (19) do chinonsulfonyłowęgłowodoru (23) przyniosły pozytywne rezultaty. Przemiana zachodziła z najlepszą wydajnością przy zastosowaniu jako czynnika utleniającego świeżo strąconego tlenku srebra w suchym eterze dwuetylowym. Chinonosulfon 23 okazał się połączeniem nietrwałym, zabarwionym na kolor żółtobrazowy i dość wysoko topiącym się (145—148°). Intermolekularnego chinhydronu, pomimo przeprowadzenia licznych prób syntezy, nie powiodło się uzyskać. Struktury wewnątrzcząsteczkowe dwyhydroksyfenylosulfonylo-bromo-naftalenu (19), jego dwuacetylowej pochodnej (20) oraz chinonosulfonu (23) potwierdzone zostały bez zastrzeżeń na drodze badania widm oscylacyjnych (pasma charakterystyczne podane zostały w części doświadczalnej).

Ostatnim problemem, jakim zainteresowano się, było zbadanie możliwości przeróbki kwasu 1,4-bromonaftalenosulfinowego (2) na bromojodonaftalen (24). Wyniki przeprowadzonych doświadczeń wstępnych okazały się pozytywne. Sól sodowa sulfinokwasu (2) poddana w środowisku wodnym działaniu chlorku rtęciowego przetwarzała się bez trudności z wydzielaniem dwutlenku siarki w 1-chlorortęcio-4-bromonaftalen. Wyodrębnienie halogenortęciowęgłowodoru w stanie analitycznie czystym jednak nie powiodło się; prawdopodobnie na skutek ograniczonej rozpuszczalności związku w cieczach organicznych oraz trudności związanych z jego krystalizacją. Próby przeprowadzenia symetryzacji chlorortęciobromonaftalenu nie przyniosły również oczekiwanych rezultatów. Przeróbka surowego produktu przemiany Petersa na jodobromowęgłowodór (24) zachodziła z wynikiem pozytywnym. Reakcję wykonano w środowisku etanowym, stosując jako czynnik halogenujący roztwór Lugola. Wydajność (około 41%) uzyskanego na tej drodze 1,4-bromojodonaftalenu (24) wydaje się najzupełniej zadowalająca. Należy podkreślić, że dotychczas stosowane metody syntezy 1,4-bromojodonaftalenu polegające bądź na bromowaniu jodonaftalenu [13], bądź na wymianie grupy aminowej w cząsteczce 1,4-bromonaftylaminy na jod [14], bądź wreszcie na jodowaniu bromku 1-bromo-4-naftylomagnezowego [15] są uciążliwe pod względem preparatyw-

nym i nie zapewniają lepszych wydajności. Dalsze badania w zakresie chemii kwasów bromonaftalenosulfinowych będą kontynuowane.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1a. Kwas 1,4-bromonaftalenosulfinowy (2)



Związek syntezowano metodą poprzednio opisaną [4]. Z 10 g chlorku kwasu 1,4-bromonaftalenosulfonowego (1, t.t. 99—100°) otrzymano 8 g surowego produktu. Związek po krystalizacji z 96% etanolu przedstawiał bezbarwne płytki o t.t. 109—111° (lit. [4] t.t. 109—111°). Wyd. 6,8 g.

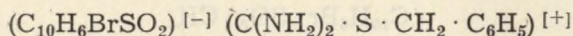
Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrO}_2\text{S}$ (271,14) obliczono: 44,29% C, 2,60% H;

otrzymano: 44,19% C, 2,45% H.

IR: 760, 1040, 1075, 1120, 1195 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1,2); 840 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1,2,3,4); 1465, 1565, 1580 cm^{-1} $\nu\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$; 670 cm^{-1} $\nu\text{C}-\text{Br}$; 690 cm^{-1} $\nu\text{C}-\text{S}$; 1040 cm^{-1} $\nu\text{S}=\text{O}$ (SO_2H); 2880 cm^{-1} $\nu\text{O}-\text{H}$ (SO_2H).

1b. Sól benzyloizotiomocznikowa kwasu 1,4-bromonaftalenosulfinowego



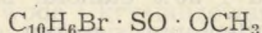
4 g soli sodowej kwasu 1,4-bromonaftalenosulfinowego (2) rozpuszczono w 35 ml 96% etanolu i zadano gorącym, alkoholowym (15 ml) roztworem chlorowodorku benzyloizotiomocznika (4 g). Reagującą mieszaninę ogrzewano 5 min. do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Z pozostawionego w temp. pokojowej roztworu wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (4 g) i krystalizowano z 96% (40 ml) etanolu. Lśniące, bezbarwne płytki o t.t. 192—193°. Wyd. niemal ilościowa. Sól rozpuszcza się łatwo w metanolu, trudniej w 96% etanolu, miernie w benzenie i chloroformie, bardzo trudno w acetonie.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (437,38) obliczono: 6,40% N;

otrzymano: 6,43% N.

2. Ester metylowy kwasu 1,4-bromonaftalenosulfinowego (3)



Do oziębionej wodą z lodem zawiesiny 2 g drobno utartego kwasu 1,4-bromonaftalenosulfinowego (2) w 50 cm^3 eteru dwuetylowego wkrap-

lano, energicznie mieszając, eterowy roztwór dwuazometanu [16] do chwili uzyskania trwałego zabarwienia cieczy. Reagującą mieszaninę pozostawiono 1 godz. w temp. pokojowej, a następnie ogrzewano do wrzenia 30 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Roztwór eterowy przemyto najpierw 5% Na_2CO_3 ($3 \times 20 \text{ cm}^3$), a następnie wodą ($2 \times 20 \text{ cm}^3$) i na koniec suszono bezw. Na_2SO_4 . Rozpuszczalnik oddestylowano pod zmn. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna). Suchą pozostałość krystalizowano z metanolu (1 g subst. z 15 ml rozpl.). Bezbarwne blaszki o t.t. $95-96^\circ$. Wyd. 1,6 g. Ester łatwo rozpuszcza się w benzenie, eterze dwuetylowym, chloroformie i metanolu, miernie w kwasie mrówkowym i lod. kwasie octowym.

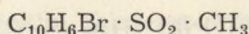
Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{BrO}_2\text{S}$ (285,16) obliczono: 46,32% C, 3,18% H;

otrzymano: 46,20% C, 3,07% H.

IR: 755, 1045, 1080, 1120, 1200 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1,2); 845 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1,2,3,4); 1460, 1510, 1590, 1620 cm^{-1} $\nu\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$; 670 cm^{-1} $\nu\text{C}-\text{Br}$; 680 cm^{-1} $\nu\text{C}-\text{S}$; 1120 cm^{-1} $\nu\text{S}=\text{O}$ ($\text{SO} \cdot \text{OCH}_3$); 2880 cm^{-1} $\nu\text{C}-\text{H}$ ($\text{O}-\text{CH}_3$).

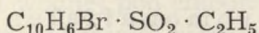
3. 1-Metylosulfonylo-4-bromonaftalen (6)



2 g 1,4-bromomerkaptonaftalenu (4) przyrządzonego metodą poprzednio opisaną [4], wrzucono do 20 ml 96% etanolu i zalkalizowano roztworem 1 g NaOH w 7 ml wody. Alkaliczną ciecz zadano 3,5 g jodku metylu i ogrzewano 1,5 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Wydzielony żółty olej oddzielono w lejku rozdzielczym i rozpuszczono w 50 ml lod. kwasu octowego. Do roztworu wprowadzono 4 ml 30% H_2O_2 i ogrzewano 20 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Reagującą mieszaninę ostudzono do temp. pokojowej dodano jeszcze 3 ml 30% H_2O_2 i ogrzewano ponownie 10 min. Roztwór poreakcyjny wlało do 250 ml wody i ekstrahowano eterem dwuetylowym ($3 \times 100 \text{ ml}$). Wyciąg eterowy przemyto wodą ($3 \times 20 \text{ ml}$) i suszono bezw. Na_2SO_4 . Suchą pozostałość po oddestylowaniu (łaźnia wodna) eteru, krystalizowano z 96% etanolu (1 g subst. z 20 ml rozpl.). Dobrze wykształcone sztabki o t.t. 149° (lit. [4] t.t. 149°). Wyd. 2,1 g. Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie i acetonie, miernie w metanolu i 96% etanolu. Mieszanina sulfonów — a) otrzymanego na drodze utleniania siarczku oraz b) uzyskanego przez metylowanie kwasu 1,4-bromonaftalenosulfonowego [4] — nie wykazywała podczas ogrzewania depresji temp. topn.

IR: 755, 1038, 1140, 1200 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1,2); 845 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1,2,3,4); 1457, 1510, 1580 cm^{-1} $\nu\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$; 660 cm^{-1} $\nu\text{C}-\text{Br}$; 725 cm^{-1} $\nu\text{C}-\text{S}$; 1123 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$ i 1322 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$.

4. 1-Etylosulfonylo-4-bromonaftalen (7)



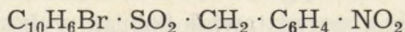
3 g soli sodowej kwasu 1,4-bromonaftalenosulfonowego (2) rozpuszczono w 4 ml gorącej wody. Do roztworu dodano najpierw 5 ml 96% etanolu, a następnie 4 ml jodku etylu rozcieńczonego 20 ml alkoholu etylowego i ogrzewano 30 min. do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Do reagującej cieczy wprowadzono jeszcze 2 ml jodku etylu w 3 ml 96% etanolu i kontynuowano ogrzewanie przez 1 godz. Mieszaninę poreakcyjną pozostawiono przez kilka godz. w temp. pokojowej. Wydzielony drobnokrystaliczny osad odsączono i przemyto najpierw 96% etanolem, a następnie wodą. Związek (2 g) krystalizowano z 96% etanolu (25 ml). Dobrze wykształcone sztabki o t.t. 104–105°. Wyd. 2 g. Sulfon łatwo rozpuszcza się w benzenie, acetonie, metanolu i etanolu, miernie w czterochlorku węgla, kwasie mrówkowym i lod. kwasie octowym, nie rozpuszcza się w eterze dwuetylowym.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{BrO}_2\text{S}$ (299,19) obliczono: 48,17% C, 3,70% H;
otrzymano: 47,93% C, 3,42% H.

IR 758, 1040, 1058, 1150, 1200 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1,2); 850 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1,2,3,4); 1460, 1510, 1585 cm^{-1} $\nu\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$; 660 cm^{-1} $\nu\text{C}-\text{Br}$; 722 cm^{-1} $\nu\text{C}-\text{S}$; 1125 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$; 1315 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$.

5. 1-(4'-Nitrobenzylosulfonylo)-4-bromonaftalen (8)

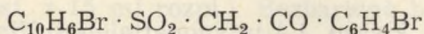


2,07 g soli sodowej kwasu 1,4-bromonaftalenosulfonowego (2) rozpuszczono w 60 ml gorącego 96% etanolu. Ciecz zadano 1,5 g bromku p-nitrobenzylowego rozpuszczonego w 15 ml 96% etanolu i ogrzewano 2 godz. do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Roztwór poreakcyjny pozostawiony w temp. pokojowej wypełnił się niebawem drobnokrystalicznym osadem. Związek odsączono (2,5 g), przemyto najpierw 96% etanolem, a następnie wodą i krystalizowano z 96% etanolu (400 ml). Bezbarwne igły o t.t. 150°. Wyd. 2 g. Nitrosulfon dość łatwo rozpuszcza się w chloroformie i lod. kwasie octowym, trudno w benzenie, czterochlorku węgla, metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{17}H_{12}BrNO_4S$ (406,26) obliczono: 3,45% N;
otrzymano: 3,44% N.

6. 1-(4'-Bromofenacylosulfonylo)-
-4-bromonaftalen (9)

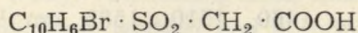


2,44 g soli sodowej kwasu 1,4-bromonaftalenosulfinowego (2) rozpuszczono w 50 ml 96% etanolu. Ciecz zadano 2 g bromku p-bromofenacylu rozpuszczonego w 20 ml wrzącego alkoholu i ogrzewano 1 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Roztwór poreakcyjny pozostawiono w temp. pokojowej. Wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad. Produkt reakcji odsączono i przemyto najpierw 96% etanolem, a następnie wodą. Związek (2,5 g) krystalizowano z lod. kwasu octowego (75 ml). Igły o t.t. 167—168°. Wyd. 2 g. Bromosulfon rozpuszcza się miernie w benzenie, chloroformie i lod. kwasie octowym, trudno w acetonie, metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{18}H_{12}Br_2O_3S$ (468,17) obliczono: 46,18% C, 2,58% H;
otrzymano: 45,98% C, 2,58% H.

7. Kwas 1,4-bromonaftylosulfonylooctowy (11)



2 g kwasu 1,4-bromonaftyliotoglikolowego [4] (10) przerobiono metodą poprzednio opisaną [4] na sulfonylową pochodną. Surowy produkt reakcji oczyszczano przez krystalizację z lod. kwasu octowego (1 g subst. z 30 ml rozpl.). Związek przedstawiał dobrze wykształcone blaszki o t.t. 138° (lit. [4] t.t. 138°).

Analiza:

Dla wzoru $C_{12}H_9O_4BrS$ (329,18) obliczono: 43,78% C, 2,76% H;
otrzymano: 43,78% C, 2,55% H.

IR: 760, 1038, 1105, 1200 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2); 820 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2,3,4); 1465, 1510, 1585, 1630 cm^{-1} $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$; 560 cm^{-1} $\nu C-Br$; 670 cm^{-1} $\nu C-S$; 1123 cm^{-1} $\nu_s SO_2$ i 1335 cm^{-1} $\nu_{as} SO_2$; 925 cm^{-1} $\delta OH(COOH)$; 1240, 1285, 1420 cm^{-1} δOH i $\nu C-O(COOH)$; 1760, 1718 cm^{-1} $\nu C=O(COOH)$; 2700 cm^{-1} $\nu OH(COOH)$.

8. 1-(2'-Cyjano-etylosulfonylo)-4-bromonaftalen (12)
 $C_{10}H_6Br \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$

6 g starannie oczyszczonego kwasu 1,4-bromonaftalenosulfonowego (2) rozpuszczono w 50 ml rozc. metanolu (30:20 v/v metanol-woda). Gorącą ciecz zadano 6 g cyjanku winylu rozcieńczonego 10 ml metanolu i ogrzewano 3 godz. do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z przesączonego i pozostawionego w temp. pokojowej roztworu poreakcyjnego wydzielili się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (4 g) i krystalizowano z metanolu (20 ml). Igły o t.t. 120—122°. Wyd. 4 g. Cyjanoetylosulfon łatwo rozpuszcza się w benzenie i 96% etanolu, miernie w chloroformie i metanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{13}H_{10}BrNO_2S$ (324,20) obliczono: 4,32% N;
otrzymano: 4,51% N.

IR: 765, 1020, 1038, 1148, 1200 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2) 840 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2,3,4); 1430, 1510, 1585, 1620 cm^{-1} $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$; 678 cm^{-1} $\nu C-Br$; 1120 cm^{-1} $\nu_s SO_2$; 1312 cm^{-1} $\nu_{as} SO_2$; 2270 cm^{-1} $\nu C \equiv N$;

9. Kwas β -(4-bromo-1-naftylomerkapt)-
-propionowy (13)
 $C_{10}H_6 \cdot Br \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$

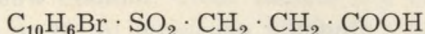
15 g chlorku kwasu 1,4-bromonaftalenosulfonowego (1) zredukowano do merkaptozwiązku metodą opisaną poprzednio [4]. Uzyskany bromotiol wrzucano do 150 ml 96% etanolu i ogrzewano na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną do wrzenia około 15 min. Związek początkowo zolejał się, a następnie powoli przechodził do roztworu. Ciecz wraz z małą ilością żółtego oleju zadano ostrożnie najpierw roztworem 8 g NaOH w 10 ml wody, a następnie 9,2 g kwasu β -chloropropionowego rozpuszczonego w 12 ml wody i zubożonego stałym $NaHCO_3$. Reagujący roztwór wraz z wydzielającym się osadem mieszano energicznie i ogrzewano do wrzenia 1 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Dodano 250 ml wody i oddestylowano etanol z łaźni wodnej. Pozostały roztwór przesączono i zakwaszono (kongo) rozc. (1:1 v/v) HCl. Wydzielony merkaptokwas odsączono i rozpuszczono w 23 ml gorącego 10% roztworu NaOH. Pozostawiona w temp. pokojowej ciecz wypełniła się niebawem drobnokrystalicznym osadem. Sól odsączono i przerobiono na wolny kwas. Związek (8 g) krystalizowano z lod. kwasu octowego (300 ml). Bezbarwne blaszki o t.t. 142—143°. Wyd. 5 g. Kwas β -(4-bromo-1-naftylomerkapt)-propionowy łatwo rozpuszcza się w 96% etanolu i lod. kwasie octowym, trudno w benzenie i eterze dwuetylowym, nie rozpuszcza się w czterochlorku węgla i acetonie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{13}H_{11}BrO_2S$ (311,20) obliczono: 50,17% C, 3,56% H;
otrzymano: 49,98% C, 3,55% H.

IR: 755, 1035, 1055, 1120, 1205 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2); 810 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ subst. 1,2,3,4); 1455, 1500, 1575, 1615 cm^{-1} $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$; 670 cm^{-1} $\nu C-Br$; 700 cm^{-1} $\nu C-S$; 920 cm^{-1} $\delta OH(COOH)$; 1265, 1320, 1415 cm^{-1} δOH i $\nu C-O(COOH)$; 1710 cm^{-1} $\nu C=O(COOH)$; 2680 cm^{-1} $\nu O-H(COOH)$.

10. Kwas β -(4-bromo-1-naftylosulfonylo)-
-propionowy (14)



a) 5,27 g kwasu β -(4-bromo-1-naftylomerkpto)-propionowego (13) rozpuszczono w 50 cm^3 lod. kwasu octowego, dodano 4 ml 30% H_2O_2 i ogrzewano 20 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Ciecz ostudzono, dodano ponownie 3 ml 30% H_2O_2 i ogrzewano jeszcze 10 min. w tych samych warunkach. Na koniec roztwór poreakcyjny wiano do 250 ml wody. Mieszaninę ekstrahowano (3×100 ml) eterem dwuetylowym. Przemyty wodą (3×20 ml) wyciąg eterowy suszono bezw. Na_2SO_4 . Suchą pozostałość (2 g) po odpędzeniu eteru pod zm. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna) krystalizowano z lod. kwasu octowego (15 ml). Bezbarwne sztabki o t.t. 147—148°. Wyd. 1,5 g. Sulfonylokwas łatwo rozpuszcza się w 96% etanolu i lod. kwasie octowym, miernie w benzenie, acetonie i metanolu, nie rozpuszcza się w czterochlorku węgla i chloroformie.

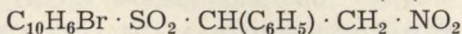
b) 5,49 g 1-(2'-cyanoetylosulfonylo)-4-bromonaftalenu (12) zawieszono w mieszaninie składającej się z: 18 ml lod. kwasu octowego, 18 ml 96% kwasu siarkowego i 23 ml wody. Zawiesinę ogrzewano 2 godz. na łaźni olejowej (temp. łaźni 130—140°) pod chłodnicą zwrotną. Roztwór poreakcyjny wiano do 50 ml wody. Wydzielony sulfonylokwas (3 g) odsączono i krystalizowano z 96% etanolu (90 ml). Bezbarwne sztabki o t.t. 147—148°. Mieszanina sulfonylokwasów otrzymanych wg 10a i 10b nie wykazywała podczas ogrzewania depresji temp. topn.

Analiza:

Dla wzoru $C_{13}H_{11}BrO_4S$ (343,20) obliczono: 45,49% C, 3,23% H;
otrzymano: 45,76% C, 3,32% H.

IR: 758, 1035, 1055, 1155, 1200 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2); 845 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2,3,4); 1450, 1510, 1580, 1620 cm^{-1} $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$; 670 cm^{-1} $\nu C-Br$; 720 cm^{-1} $\nu C-S$; 1120 cm^{-1} $\nu_s SO_2$; 1318 cm^{-1} $\nu_{as} SO_2$; 920 cm^{-1} $\delta OH(COOH)$; 1265, 1320, 1418 cm^{-1} δOH ; $\nu C-O(COOH)$; 1710 cm^{-1} $\nu C=O(COOH)$; 2680 cm^{-1} $\nu O-H(COOH)$.

11. 1-(1'-Fenylo-2'-nitro-etylosulfonylo)-4-bromonaftalen (15)



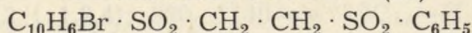
Do gorącego roztworu 2,5 g kwasu 1,4-bromonaftalenosulfonowego (2) w 25 ml 96% etanolu wprowadzono, energicznie mieszając, 2,5 g ω -nitrostyrenu rozpuszczonego w 10 ml 96% alkoholu etylowego. Reagującą ciecz ogrzewano na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną 20 min. Z pozostawionego w temp. pokojowej roztworu poreakcyjnego wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (2 g) i krystalizowano z lod. kwasu octowego (20 ml). Igły o t.t. 170—172°. Wyd. 1,2 g. Nitrosulfon łatwo rozpuszcza się w chloroformie, acetonie i lod. kwasie octowym, trudno w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{BrNO}_4\text{S}$ (420,28) obliczono: 3,33% N;
otrzymano: 3,08% N.

IR: 698, 1090, 1150 cm^{-1} $\delta_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$ (subst. 1); 745, 765, 1005, 1035, 1055 cm^{-1} $\delta_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$ (subst. 1 i 1,2); 1160, 1200 cm^{-1} $\delta_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$ (subst. 1,2); 845 cm^{-1} $\delta_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$ (subst. 1,2,3,4); 1460, 1505, 1600 cm^{-1} $\nu_{\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}}$; 665 cm^{-1} $\nu_{\text{C}-\text{Br}}$; 698 cm^{-1} $\nu_{\text{C}-\text{S}}$; 1125 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$; 1318 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$; 860 cm^{-1} $\nu_{\text{C}-\text{N}}$; 1338 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$; 1565 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$.

12. 1-(2'-Fenylosulfonylo-etylosulfonylo)-4-bromonaftalen (16)



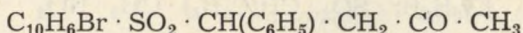
Do ogrzanego roztworu 3,1 g kwasu 1,4-bromonaftalenosulfonowego (2) w 25 ml metanolu wprowadzono 2 g fenyłowinylosulfonu rozpuszczonego w 10 ml alkoholu metylowego i ogrzewano 3 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z pozostawionego w temp. pokojowej roztworu poreakcyjnego wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (3 g), przemyto małą ilością metanolu i krystalizowano z lod. kwasu octowego (200 ml). Grube igły o t.t. 163—164°. Wyd. 2 g. Dwusulfon miernie rozpuszcza się w benzenie i lod. kwasie octowym, bardzo trudno w chloroformie, metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BrO}_4\text{S}_2$ (439,35) obliczono: 49,20% C, 3,44% H;
otrzymano: 49,12% C, 3,45% H.

IR: 680, 1110, 1145 cm^{-1} $\delta_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$ (subst. 1); 748, 760, 1038, 1085 cm^{-1} $\delta_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$ (subst. 1 i 1,2); 1200 cm^{-1} $\delta_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$ (subst. 1,2); 845 cm^{-1} $\delta_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$ (subst. 1,2,3,4); 1450, 1510, 1580, 1620 cm^{-1} $\nu_{\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}}$; 670 cm^{-1} $\nu_{\text{C}-\text{Br}}$; 698 cm^{-1} $\nu_{\text{C}-\text{S}}$; 1125 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$; 1310 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$.

13. 1-(1'-Fenylo-1'-acetonylo-metylosulfonylo)-4-bromonaftalen (17)



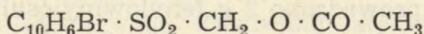
4 g kwasu 1,4-bromonaftalenosulfinowego (2) rozpuszczono w 20 ml 96% etanolu. Do energicznie mieszanej cieczy wkroplono roztwór 4 g benzylidenoacetonu w 5 ml alkoholu etylowego i ogrzewano 2 godz. do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Ciecz poreakcyjną pozostawiono w temp. pokojowej 12 godz., a następnie zagęszczono pod zm. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna) do niewielkiej objętości. Wydzielił się niemal bezbarwny olej, który niebawem zakrzystalizował. Związek odsączono (4 g) i krystalizowano z 96% etanolu (30 ml). Bezbarwne płytki o t.t. 118—119°. Wyd. 2,8 g. Fenylosulfon łatwo rozpuszcza się w benzenie, czterochlorku węgla, chloroformie, acetonie, metanolu, 96% etanolu i lod. kwasie octowym.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{BrO}_3\text{S}$ (417,32) obliczono: 57,56% C, 4,10% H;
otrzymano: 57,76% C, 3,99% H.

IR: 698, 1085, 1145 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1); 730, 768, 1020, 1030, 1050 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1 i 1,2); 1198 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1,2); 840 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1,2,3,4); 1458, 1505, 1585, 1618 cm^{-1} $\nu\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$; 670 cm^{-1} $\nu\text{C}-\text{Br}$; 690 cm^{-1} $\nu\text{C}-\text{S}$; 1125 cm^{-1} $\nu_{\text{S}}\text{SO}_2$; 1310 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$; 1720 cm^{-1} $\nu\text{C}=\text{O}$.

14. 1-(Acetoksymetylosulfonylo)-4-bromonaftalen (18)

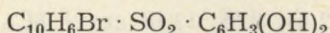


5 g drobno utartego kwasu 1,4-bromonaftalenosulfinowego (2) wrzucono do 7 ml ogrzanego do temp. 60° 40% roztworu wodnego formaldehydu. Reagującą mieszaninę ogrzewano na łaźni olejowej (temp. łaźni 90°) przez 10 min. Z roztworu pozostawionego w temp. pokojowej wydzielił się niebawem bezpostaciowy osad. Związek odsączono (5 g) i suszono na powietrzu. Surowy hydroksymetylosulfon zawieszono w 5 ml bezwodnika octowego i ogrzewano ostrożnie do momentu rozpuszczenia się związku. Roztwór poreakcyjny pozostawiony w temp. pokojowej wypełnił się niebawem drobnokrystalicznym osadem. Związek odsączono (3 g), przemyto niewielką ilością bezwodnika kwasu octowego i krystalizowano z lod. kwasu octowego. Lśniące blaszki o t.t. 132—133°. Acetoksymetylosulfon łatwo rozpuszcza się w benzenie, czterochlorku węgla, chloroformie i lod. kwasie octowym, trudno w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{13}H_{11}BrO_4S$ (343,20) obliczono: 45,49% C, 3,23% H;
otrzymano: 45,67% C, 3,01% H.

15. 1-(2',5'-Dwuhydroksyfenylosulfonylo)-4-bromonaftalen (19)



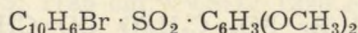
10 g kwasu 1,4-bromonaftalenosulfonowego (2) rozpuszczono w 200 ml 96% etanolu. Do ostudzonej do temp. 20° cieczy wprowadzono porcjami, energicznie mieszając, 8 g świeżo oczyszczonego p-benzochinonu. Po rozpuszczeniu się całej ilości chinonu, ciemnobrunatną ciecz ogrzewano do wrzenia 3—5 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Roztwór po reakcyjny przesączono i wiano do 400 ml gorącej wody. W miarę stygnięcia ciecz wypełniła się drobnokrystalicznym osadem. Produkt reakcji odsączono i przemyto niewielką ilością 96% etanolu. Związek (5 g) krystalizowano z 96% etanolu (150 ml). Lśniące blaszki o t.t. 185—186°. Dwuhydroksyfenylosulfon dość łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu i 96% etanolu, trudno w benzenie, czterochlorku węgla i chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{16}H_{11}BrO_4S$ (379,23) obliczono: 50,67% C, 2,92% H;
otrzymano: 50,49% C, 2,99% H.

IR: 750 cm^{-1} $\delta_{Ar}-H$ (subst. 1,2); 1040, 1050, 1100, 1165, 1205 cm^{-1} $\delta_{Ar}-H$ (subst. 1,2 i 1,2,4); 880, 1140 cm^{-1} $\delta_{Ar}-H$ (subst. 1,2,4); 825, 835 cm^{-1} $\delta_{Ar}-H$ (subst. 1,2,4 i 1,2,3,4); 1470, 1510, 1520, 1605 cm^{-1} $\nu_{Ar}=C_{Ar}$; 670 cm^{-1} $\nu C-Br$; 700 cm^{-1} $\nu C-S$; 1125 cm^{-1} $\nu_s SO_2$; 1320 cm^{-1} $\nu_{as} SO_2$; 1400 cm^{-1} δOH i $\nu C-O(=C-OH)$; 3250 cm^{-1} $\nu O-H (=C-OH)$.

16. 1-(2',5'-Dwumetoksy-fenylosulfonylo)-4-bromonaftalen (20)



3,5 g (1-(2',5'-dwyhydroksy-fenylosulfonylo)-4-bromonaftalenu (19) rozpuszczono w temp. pokojowej w 25 ml 5% NaOH. Ciemnowiśniową ciecz zadano 5 ml siarczanu dwumetylu i wstrząsano mechanicznie przez 45 min. Początkowo reakcja metylowania przebiegała egzotermicznie. W miarę jej postępu ciecz odbarwiała się i wypadał bezpostaciowy osad. Produkt przemiany odsączono i przemywano na sączku wodą do chwili, kiedy przesącz nie wykazywał już odczynu alkalicznego (fenoloftaleina). Surowy związek (3 g) krystalizowano z 96% etanolu (60 ml). Drobne, bezbarwne blaszki o t.t. 167—168°. Dwumetoksyfenylosulfonylobromonaftalen dość

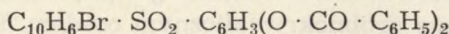
łatwo rozpuszcza się w chloroformie, metanolu i 96% etanolu, miernie w benzenie i acetonie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{18}H_{15}BrO_4S$ (407,28) obliczono: 53,08% C, 3,71% H;
otrzymano: 52,89% C, 3,83% H.

IR: 745 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2); $1020, 1030, 1040, 1100, 1180, 1200\text{ cm}^{-1}$ $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2 i 1,2,4); $875, 1148\text{ cm}^{-1}$ $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2,4); $805, 845\text{ cm}^{-1}$ $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2,4 i 1,2,3,4); $1450, 1500, 1580, 1618\text{ cm}^{-1}$ $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$; 668 cm^{-1} $\nu C-Br$; 698 cm^{-1} $\nu C-S$; 1130 cm^{-1} $\nu_s SO_2$; 1320 cm^{-1} $\nu_{as} SO_2$; 1278 cm^{-1} $\nu C-O(=C-O)$; 2850 cm^{-1} $\nu C-H(OCH_3)$.

17. 1-(2',5'-Dwubenzoksy-fenylosulfonylo)-4-bromonaftalen (21)

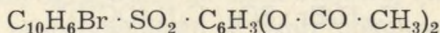


3 g 1-(2',5'-dwydroksy-fenylosulfonylo)-4-bromonaftalenu (19) rozpuszczono w temp. pokojowej w 30 ml 5% NaOH. Ciemnoczerwoną ciecz zadano po kropli, energicznie mieszając, 4 ml chlorku benzoulu. W miarę postępu reakcji roztwór odbarwiał się, jednocześnie wypadał drobnokryształiczny osad. Produkt reakcji odsączono, utarto w moździerzu i przemyto najpierw wodą, a następnie 96% etanolem. Związek (3 g) krystalizowano z chloroformu (30 ml). Bezbarwne blaszki o t.t. 170° . Wyd. 1,8 g. Dwubenzoksyfenylosulfon łatwo rozpuszcza się w chloroformie, miernie w benzenie, trudno w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{30}H_{19}BrO_6S$ (537,43) obliczono: 61,33% C, 3,26% H;
otrzymano: 61,59% C, 2,97% H.

18. 1-(2',5'-dwaacetoksyfenylosulfonylo)-4-bromonaftalen (22)

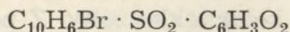


3 g drobno utartego 1-(2',5'-dwydroksyfenylosulfonylo)-4-bromonaftalenu (19) zawieszono w 5 ml bezwodnika octowego i zadano 0,03 ml stęż. H_2SO_4 . Związek niezwłocznie przeszedł do roztworu. Niemal klarowną ciecz, celem zakończenia reakcji podgrzano do wrzenia i pozostawiono w temp. pokojowej. Wydzielony krystaliczny osad odsączono po kilku godz. i przemyto niewielką ilością lod. kwasu octowego. Związek (4 g) krystalizowano z 96% etanolu. Bezbarwne blaszki o t.t. $188-190^\circ$. Wyd. 2,5 g. Sulfon łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie i acetonie, trudno w metanolu i 96% etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{20}H_{15}BrO_6S$ (463,30) obliczono: 51,84% C, 3,26% H;
otrzymano: 52,02% C, 2,98% H.

19. 1-(2',5'-Benzochinono-sulfonylo)-4-bromonaftalen (23)



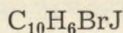
Do zawiesiny 3 g 1-(2',5'-dwyhydroksyfenylosulfonylo)-4-bromonaftalenu (19) w 80 ml (destylowanego znad sodu) eteru dwuetylowego wprowadzono 3 g świeżo otrzymanego i przemityego najpierw absolutnym alkoholem, a następnie suchym eterem tlenku srebra oraz 10 g bezw. siarczany sodu. Reagującą mieszaninę wstrząsano mechanicznie 7 godz. w temp. pokojowej. Wydzielony osad sulfonylochinonu wraz z połączeniami nieorganicznymi odsączono i ekstrahowano (2×70 ml) gorącym, suchym chloroformem. Przesączony roztwór chloroformowy zagęszczono pod zmn. ciśn. (12 mm Hg, temp. łaźni 30°) do objętości 20 ml, zadano 20 ml wrzącego eteru dwuetylowego i pozostawiono w temp. pokojowej. Niebawem wydzielił się drobnokrystaliczny żółtobrazowy osad. Związek odsączono (2,5 g) i krystalizowano z mieszaniny chloroformu (18 ml) i eteru dwuetylowego (18 ml). Żółtobrazowe płytki wielościennie o t.t. 145–148°. Chinonosulfon łatwo rozpuszcza się w chloroformie, benzenie, acetonie i lod. kwasie octowym, trudno w czterochlorku węgla, metanolu i 96% etanolu, bardzo trudno w eterze dwuetylowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{16}H_9BrO_4S$ (377,21) obliczono: 50,94% C, 2,40% H;
otrzymano: 50,78% C, 2,59% H.

IR: 758, 1038, 1052, 1090, 1200 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2); 830 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2,3,4); 1470, 1510, 1590, 1600 cm^{-1} $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$; 670 cm^{-1} $\nu C-Br$; 700 cm^{-1} $\nu C-S$; 1125 cm^{-1} $\nu_s SO_2$; 1320 cm^{-1} $\nu_{as} SO_2$; 1665 cm^{-1} $\nu C=O$;

20. 1,4-Jodobromonaftalen (24)



Do energicznie mieszanego roztworu 5 g chlorku rtęciowego i 0,1 g kwaśnego węglanu sodu w 100 ml wody wprowadzono 6 g soli sodowej kwasu 1,4-bromonaftalenosulfonowego (2) rozpuszczonej w 40 ml wrzącej wody. Niezwłocznie wydzielił się bezbarwny, serowaty osad. Mieszaninę ogrzewano na siatce do wrzenia około 2 godz., tj. do chwili zaprzestania

wydzielania się dwutlenku siarki. Bezbarwny, serowaty osad 1-bromo-4-chlorortęcionaftalenu odsączono, przemyto najpierw gorącą wodą, następnie gorącym alkoholem etylowym i na koniec wrzucono do 140 ml 96% etanolu. Do ogrzewanej na łaźni wodnej do wrzenia i energicznie mieszanej zawiesiny wkraplano powoli roztwór jodu w jodku potasu (przygotowany z 5,2 g KJ i 8 g J_2 rozpuszczonych w 8 ml wody) do momentu zupełnego rozpuszczenia się bromochlorortęciowęglowodoru. Roztwór po reakcyjny zabarwił się na kolor lekko żółty. Z pozostawionej w temp. pokojowej cieczy wydzielił się drobnokrystaliczny osad jodobromonaftalenu, zanieczyszczony jodkiem rtęciowym. Związek odsączono, utarto w moździerzu i w celu usunięcia HgJ_2 przemywano najpierw stęż. roztworem wodnym KJ (do zaniku czerwonego zabarwienia), a następnie kilkakrotnie wodą. Jodobromonaftalen (3 g) krystalizowano z 96% etanolu (40 ml). Dobrze wykształcone igły o t.t. $89-90^\circ$ (lit. [13, 14] t.t. $85,5^\circ$). Jodobromonaftalen łatwo rozpuszcza się w metanolu, 96% etanolu, acetonie, chloroformie, benzenie i eterze dwuetylowym, trudno w lod. kwasie octowym, nie rozpuszcza się w kwasie mrówkowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{10}H_6BrJ$ (332,97) obliczono: 36,07% C, 1,82% H;
otrzymano: 35,88% C, 2,07% H.

IR: 765, 1035, 1130, 1200 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2); 819 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1,2,3,4); 1495, 1580 cm^{-1} $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$; 660 cm^{-1} $\nu C-Br$.

Paniom L. Woźniak oraz mgr S. Sadowskiej wyrażam najlepsze podziękowania za łaskawą pomoc w wykonaniu niektórych doświadczeń, a Panu A. Hoffmanowi za wykonanie oznaczeń analitycznych.

PIŚMIENNICTWO

1. Mercanton R., Goldstein H.: *Helv.* **28**, 533 (1945).
2. Janczewski M.: *Roczniki Chem.* **39**, 391 (1965).
3. Otto R., Möries G.: *Ann.* **147**, 183 (1868).
4. Janczewski M.: *Roczniki Chem.* **35**, 601 (1961).
5. Janczewski M., Bilczuk L., Bartnik T., Szczeklik H.: *Roczniki Chem.* **38**, 399 (1964).
6. Janczewski M., Maziarczyk H.: *Roczniki Chem.* **42**, 657 (1968).
7. Janczewski M.: *Roczniki Chem.*: **33**, 857 (1959); **35**, 585 (1961).
8. Janczewski M., Egier S.: *Roczniki Chem.*, **35**, 1159 (1961); **37**, 647 (1963); **41**, 945 (1967).
9. Huntress E., Carten F.: *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 511 (1940).
10. Janczewski M.: *Roczniki Chem.* **27**, 74 (1953).
11. Janczewski M., Rusek A.: *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA*, **XXI**, **6**, 50 (1966).

12. Janczewski M., Prajer L.: *Roczniki Chem.* **28**, 152 (1954); **29**, 343 (1955).
13. Hirtz H.: *Ber.*, **29**, 1404 (1896).
14. Meldola: *J. Chem. Soc.*, **47**, 497 (1885); *Elsevier's Encyclopaedia of Organic Chemistry* **12B**, 308 (1948).
15. Bodroux R.: *Compt. rend.* **136**, 1138 (1903).
16. Vogel A.: *A Text-Book of Practical Organic Chemistry*. London 1946, 844.

РЕЗЮМЕ

Из группы семи изомерических кислот бромонафталено-1-сульфиновых были описаны до сих пор в научной литературе только четыре изомера, а именно кислоты — орто [1, 2], пара [3, 4], ана [5] и ката [6]. Литературные данные относятся только к общему определению процессов синтеза [1—6] и к основным физическим постоянным свободных кислот [2, 4, 5, 6]. Нет ещё данных связанных с исследованиями основных химических свойств отдельных индивидуумов. В связи с проведенным в нашей лаборатории обширным изучением хироптических свойств галогеновых производных нафталена с сульфинильными центрами хиральности [2, 4—8] мы вынуждены были заинтересоваться химией изометрических бромонафталено-1-сульфиновых кислот.

В данной работе представлено результаты исследований связанных с синтезом и определением основных химических свойств 1,4-бромонафталено-1-сульфиновой [2] кислоты.

Исследованное расположение [2] получено путём редукции хлорида 1,4-бромонафталено-1-сульфиновой кислоты (1, т. пл. 99—100°) сульфитом натрия в вышепредставленных условиях [1]. Для более точной характеристики бромосульфоновой кислоты [2] приготовлено ее соль с бензилоизотиомочевинной (т. пл. 192—193°) и метиловый эфир (3, т. пл. 95—96°).

Действуя в водно-алкогольной среде на натриевую соль 1,4-бромонафталено-1-сульфиновой кислоты [2] галогеносоединениями, получили следующие неописанные в научной литературе сульфоны: метиловый (6, т. пл. 149°), этильный (7, т. пл. 104—105°), п-нитробензиловый (8, т. пл. 150°) и п-бромобензиловый (9, т. пл. 167—168°). Показано, что реакция Габрелля в случае исследованной сульфоновой кислоты (2) не проходит с положительными результатами.

В связи с исследованиями проведенными в предмете реакции между арилосульфоновыми кислотами и α , β -ненасыщенными соединениями, установлено, что 1,4-бромонафталено-1-сульфиновая кислота (2) связывается без трудностей с цианидом винила, ω -нитростиролом, винилофенилосульфидом и с бензилиденоацетоном, творя с хорошей производительностью 1-(2'-цианэтиосульфидо)-4-бромонафтален (12)

т. пл. 120—122°), 1-(1'-фенил-2'-нитро-этилсульфонил)-4-бромнафтален (15, т. пл. 170—172°), 1-(2'-фенилсульфонил-этилсульфонил)-4-бромнафтален (16, т. пл. 163—164°) и 1-(1'-фенил-1'-ацетонилметилсульфонил)-4-бромнафтален (17, г. пл. 118—119°).

1-(2'-цианэтилсульфонил)-4-бромнафтален (12) подогретый в смеси разбавленной уксусной и серной кислоты преобразовался с хорошей производительностью в β -(4-бром-1-нафтилсульфонил) — пропионовую кислоту (14, т. пл. 147—148°), которую можно получить также путём окисления пергидролом в ледяной уксусной кислоты β -(4-бром-1-нафтилмеркапто)-пропионовую кислоту (13). Меркаптокислоту (13, т. пл. 142—143°) приготовлено конденсируя в щелоческой среде 1,4-бромтиолонафтален с β -хлорпропионовой кислотой.

На следующем этапе исследований показано, что 1,4-бромнафталеносульфиновая кислота (2) подобным образом как и ее родственные в нафталенном [12] и бифениловом [11] ряду вступают легко в реакцию с п-бензохиноном, творя 1(2',5-дигидрокси-фенилосульфоново)-4-бромонафтален (19, т. пл. 185—186°). Дигидроксифенилосульфоново-соединение (19) поддано реакции метилирования, ацетилирования и бензоилирования преобразовывался без трудностей в следующие производные: а) диметилловое (20, т. пл. 167—168°), б) диацетилловое (22, т. пл. 188—190°) и в) дибензоилловое (21, т. пл. 170°). Гидрохиноносульфон (19) окисляющий окисью серебра в сухом диэтиловом эфире образовывал цветной п-бензохиноносульфоново-бромонафтален (23, т. пл. 145—148°).

Следует подчеркнуть, что 1,4-бромонафталеносульфиновую кислоту (2) можно с хорошей производительностью преобразовать используя 1-бromo-4-хлорортутнонафтален в качестве косвенного продукта, на всё ещё труднодоступный другим способом 1,4-бромойодонафтален (24, т. пл. 88—90°).

Не исключается, что некоторые новосинтезированные сульфоны могут проявлять интересные фармакологические свойства.

Уточняя проведенные синтетические исследования, определено спектры колебания для некоторых соединений. Спектры эти хорошо обосновывают молекулярные структуры отдельных расположений, которые были им приписаны опираясь на результаты проведенных основных химических изменений.

R É S U M É

Du groupe de sept acides bromonaphtalène-1-sulfiniques ont été examinés jusqu'aujourd'hui uniquement les isomères ortho [1, 2], para [3, 4],

ana [5] et cata [6]. Mais les rapports de littérature se limitent seulement à la description générale des méthodes de synthèse [1—6] et mentionnent exclusivement de quelques constantes physiques des acides libres [2, 4, 5, 6]. Cependant les informations concernant les propriétés chimiques des isomères particuliers manquent jusqu'à présent. Par suite de recherches des propriétés chirooptiques de simples dérivés halogénés de naphthalène construits dissymétriquement nous nous sommes intéressés à la chimie des acides bromonaphtalène-1-sulfoniques isomériques.

L'objet de cette publication ce sont les résultats des expériences liées avec l'élaboration de la synthèse et la définition des propriétés chimiques fondamentales de l'acide 1,4-bromonaphtalène-sulfonique (2).

L'acide sulfonique en question (2) a été synthétisé par la réduction du chlorure (1, F. 99—100°) d'acide 1,4 bromonaphtalènesulfonique avec Na_2SO_3 dans les conditions précédemment données dans une autre publication [10]. Pour mieux caractériser le produit de la synthèse (2) on a préparé son sel avec la benzyl-iso-thiourée (F. 192—193°) et son éther méthylique (3, F. 95—96°).

Par l'action, en milieu d'éthanol dilué, des halogenoalcanes sur le sel sodique de l'acide 1,4-bromonaphtalènesulfonique on a obtenu les sulfones suivants, non décrits jusqu'à présent dans la littérature scientifique: méthylique (6, F. 149°), éthylique (7, F. 104—105°), p-nitrobenzylique (8, F. 150°) et p-bromophénacylique (9, F. 167—168°). On a démontré que la réaction de Gabriel en cas d'acide actuellement examiné ne se passe pas avec un résultat positif.

Faisant suite aux recherches précédentes du domaine des réactions entre les acides arylsulfoniques et les composés, α , β -non saturés, on pouvait constater que l'acide 1,4-bromonaphtalènesulfonique (2) se lie sans difficultés avec le cyanure de vinyl, le ω -nitrostyrène, la vinylphénylsulfone et la benzylidèneacétone formant, avec bon rendement: 1-(2'-cyano-éthylsulfonyl)-4-bromonaphtalène (12, F. 120—122°), 1-(1'-phényl-2'-nitro-éthylsulfonyl)-4-bromo-naphtalène (15, F. 170—172°), 1-(2'-phénylsulfonyl-éthylsulfonyl)-4-bromo-naphtalène (16, F. 163—164°) et 1-(1'-phényl-1'-acétonylméthyl-sulfonyl)-4-bromonaphtalène (17, F. 118—119°).

Le 1-(2'-cyano-éthylsulfonyl)-4-bromo-naphtalène (12), chauffé dans le mélange des acides acétique dilué et sulfurique, se transformait avec bon rendement, en acide β -(4-bromo-1-naphtylsulfonyl)-propionique (14, F. 147—148°) qui pouvait être obtenu aussi par l'oxydation de l'acide β -(4-bromo-1-naphtylmercapto)-propionique (13). Le mercaptoacide (13, F. 142—143°) a été synthétisé par condensation du 1,4-bromo-thiolonaphtalène en milieu alcalin avec l'acide β -chloropropionique.

On a constaté que l'acide 1,4-bromo-naphtalènesulfonique pareillement que les composés qui lui correspondent en groupe de naphtalène [12], et le diphényle [11] se met assez facilement en réaction avec la p-benzoquinone, formant le 1-(2',5'-dihydroxyphényl-sulfonyl)-4-bromonaphtalène (19, F. 185—186°). Le dihydroxyphénylsulfonylcomposé méthylé, acétylé et benzoilé se transformait sans difficultés en dérivé a) diméthylque (20, F. 167—168°), b) diacétylique (22, F. 188—190°) et c) dibenzoïque (21, F. 170°). Le hydroquinonosulfone (19) oxydé à l'usage de Ag_2O dans éther diéthylique sec, formait la p-benzoquinonesulfonylbromonaphtalène coloré (23, F. 145—148°).

Il faut souligner que l'acide 1,4-bromonaphtalènesulfonique (2) pouvait être transformé, à base du chloromercurebromonaphtalène comme produit intermédiaire, avec assez bon rendement, en 1,4-bromiodonaphtalène (24, F. 88—90°) qui est encore jusqu'à présent difficile à obtenir par un autre cours de synthèse.

Il n'est pas exclu que quelques-uns des sulfones nouvellement synthétisés puissent présenter des propriétés pharmacologiques intéressantes.

Pour rendre plus complètes les recherches synthétiques on a défini l'absorption infrarouge de quelques composés. Les spectres infrarouges confirment assez bien les structures moléculaires des composés particuliers, leur données à base des transformations chimiques principales.