

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

Marian JANCZEWSKI, Władysław CHARMAS

Studia nad wpływem budowy cząsteczkowej na własności optyczne układów sulfotlenkowych. XXIII. Kwasy 4,4'-bromobifenylisulfinylooctowe i niektóre ich pochodne

Изучение воздействия строения молекулы на оптические свойства сульфинильных соединений. XXIII. 4,4'-бромдифенилсульфинилуксусные кислоты и некоторые их производные

Études de l'influence de la structure moléculaire sur les propriétés optiques des composés sulfoxydiques. XXIII. Acides 4,4'-bromobiphényllylsulfinylacétiques et quelques-uns de leurs dérivés

Poprzednio prowadzone w naszym laboratorium studia nad własnościami optycznymi i stereochemicznymi układów sulfotlenkowych w grupie naftalenu [1—6] upoważniają do stwierdzenia, że lewoskrętne kwasy 1-naftylosulfinylooctowe oraz 2,1-; 1,4- i 1,5-bromonaftylosulfinylooctowe mają tę samą konfigurację przestrzenną i wykazują w widzialnej części widma normalną dyspersję rotacyjną. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że kwas para ma z reguły wyższe, a kwasy ana i orto niższe wartości numeryczne rotacji cząsteczkowych aniżeli układ niepodstawiony. Zachowanie się optyczne halogenosulfinylokwasów uzasadniano zmianami gęstości naboju w pobliżu grupy sulfotlenkowej, wywołwanymi oddziaływaniem na swobodne elektrony II rdzenia aromatycznego dwu przeciwstawnych sobie efektów — mezomerycznego (+M) i indukcyjnego (−I), wzbudzanych przez atom halogenu związany bezpośrednio z pierścieniem naftalenowym. W układzie 1,4 efekt mezomeryczny wydaje się dominować nad efektem indukcyjnym, wywołując prawdopodobnie zagęszczenie ładunku w pobliżu asymetrycznej grupy sulfotlenkowej, co byłoby przyczyną wzrostu czynności optycznej. Przesunięcie atomu halogenu z położenia 4 do pozycji 5 nie osłabia w znaczny

sposób oddziaływania na wolne naboje efektu indukcyjnego, może natomiast w dużym stopniu stępiać działanie efektu mezomerycznego na skutek w mniejszym lub większym stopniu ograniczonej transmisji zaburzeń z jednego pierścienia naftalenowego do drugiego, co w konsekwencji prowadziłoby do obserwowanej dla kwasu orto obniżki wartości numerycznych rotacji cząsteczkowych. W przypadku kwasu orto efekt indukcyjny, którego moc wzrasta w miarę zmniejszania się odległości między grupą wzbudzającą a sulfinyłowym centrum asymetrii, działa z maksymalną siłą, stępując prawdopodobnie niemal zupełnie wpływ efektu mezomerycznego. Ogołocone ze swobodnych elektronów II sulfotlenkowe centrum asymetrii, zgodnie z poprzednio przedstawionymi wywodami [2, 3,5] traci moc skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego. Z uwagi na bardzo duży spadek rotacji cząsteczkowych wolnego kwasu 2,1-bromonaftylosulfinyłooctowego i jego pochodnych można byłoby jeszcze przypuszczać, że przeciwstawny efektowi indukcyjnemu ($-I$) efekt mezomeryczny ($+M$) może w cząsteczce rozpatrywanego układu być szczególnie słaby na skutek ewentualnego odchylenia (dewiacji) poza płaszczyznę rdzenia naftalenowego wiązania łączącego atom bromu z drugim atomem węgla (C_2) pierścienia, co byłoby podyktowane względami przestrzennymi z uwagi na dość dużą objętość podstawników (atom bromu, grupa sulfoksyłowa).

Zaobserwowane prawidłowości optyczne i stereochemiczne w grupie kwasów bromonaftylosulfinyłooctowych o chinoidowym rozmieszczeniu podstawników zachęciły nas do prześledzenia problemu zależności rotacji cząsteczkowych związków od ich struktury wewnątrzdrobinowej również na płaszczyźnie innych węglowodorów aromatycznych. Szczególnie interesujący wydaje się układ bifenyłu, którego wydłużona budowa cząsteczkowa stwarza dogodne warunki do śledzenia transmisji efektów — mezomerycznego i indukcyjnego.

Doświadczenia wstępne wykonane ostatnio w naszej pracowni [7] wykazały, że trzy izomeryczne kwasy bifenyłilosulfinyłooctowe (izomery orto, meta i para), które stanowią w naszych obecnych badaniach układy odniesienia, przejawiają w widzialnej części widma normalną dyspersję rotacyjną. Przy czym należy jeszcze nadmienić, że maksymalne wartości numeryczne skręcalności właściwych wykazuje kwas orto i jego pochodne, średnie kwas para, a najniższe związki szeregu meta, co wskazywałoby na pewien, być może niezupełnie przypadkowy, paralelizm między rotacjami cząsteczkowymi badanych sulfoksylołączeń a wielkościami wskaźników wolnych wartościowości, wyliczonymi dla poszczególnych położzeń niepodstawionego węglowodoru [8] metodą orbit molekularnych.

Przedmiotem niniejszej pracy są studia nad syntezą oraz dyspersją rotacyjną optycznie czynnych kwasów 4,4'-bromobifenylilosulfinylooctowych, ich amidów oraz estrów: metylowego, p-bromofenacylowego i p-nitrobenzylowego.

Materiałem wyjściowym w podjętych badaniach był chlorek kwasu 4,4'-bromobifenylisulfonowego, który otrzymaliśmy z dość dobrą wydajnością na drodze chlorosulfonowania 4-bromobifenylu, przygotowanego z p-bromoaniliny metodą Gomburga i Bachmanna [9]. Bromosulfochlorek zredukowany w środowisku wodnym za pomocą obojętnego siarczynu sodowego przekształcał się bez trudności w nietrwały i dość łatwo utleniający się na wolnym powietrzu kwas 4,4'-bromobifenylisulfinowy, który ogrzewany z jodkiem metylu, chlorkiem benzylu i 2,4-dwunitrochlorobenzenem przetwarzał się w dobrze krystalizujące sulfony. Przeróbka kwasu bromosulfinowego na bromomerkaptobifenyl niezbędny do syntezy kwasu tioglikolowego nie okazała się korzystna. Również niezadowalające rezultaty uzyskano prowadząc reakcję redukcji bromosulfochlorku za pomocą cyny metalicznej w stęż. kwasie solnym. Wysokie natomiast wydajności bromomerkaptowęglowodoru otrzymano dopiero po zastosowaniu jako czynnika redukującego chlorku cynawego w roztworze kwasu octowego lod. wysyconego suchym gazowym chlorowodorem. Niezmiernie nietrwały i łatwo utleniający się tiol scharakteryzowano w postaci następujących pochodnych: acetylowej, metylowej benzylowej i 2,4-dwunitrofenylowej. Kwas 4,4'-bromobifenylilotioglikolowy przyrządzono ogrzewając w alkoholowym roztworze wodnym bromomerkaptobifenyl z kwasem chlorooctowym. Otrzymały związek tworzył dość dobrze krystalizujący amid oraz ester metylowy — przygotowane zwykłymi metodami preparatywnymi.

Kwas 4,4'-bromobifenylilotioglikolowy przyrządzono również na innej drodze, a mianowicie bromując wolnym bromem kwas 4-bifenylilotioglikolowy w roztworze chlorobenzenowym, przy użyciu chlorku żelazowego jako katalizatora. Należy dodać, że układ niepodstawiony zsyntetyzowano metodą Gabriela i Deutscha [10]. Mieszanina bromokwasów otrzymanych na dwu różnych drogach nie wykazywała podczas ogrzewania depresji temp. topnienia, co z jednej strony wskazywałoby na identyczność ich budowy strukturalnej, a z drugiej dowodziłoby, że rzeczywiście atom bromu i reszta kwasu tioglikolowego związane są z rdzeniem bifenylowym w położeniach 4 i 4'. Fakt ten w sposób niezaprzeczalny określa również strukturę kwasu bromosulfonowego otrzymywanego bądź na drodze sulfonowania, bądź chlorosulfonowania 4-bromobifenylu, którego budowa, o ile nam wiadomo, nie była do chwili obecnej w sposób jednoznaczny i nie budzący zastrzeżeń udowodniona [11].

Niezbędny do dalszych badań racemiczny kwas 4,4'-bromobifenylilo-sulfinylooctowy otrzymano bez trudności na drodze utleniania w temp. pokojowej zawiesiny kwasu bromotiolglikolowego w kwasie octowym lod. 28 % wodą utlenioną. W temp. wrzenia rozpuszczalnika oraz przy stosowaniu nadmiaru czynnika utleniającego powstawał z dość dobrą wydajnością produkt wyżej utleniony, tj. kwas 4,4'-bromobifenylilosulfinylooctowy.

Otrzymany sulfinylokwas scharakteryzowano za pomocą pochodnej amidowej oraz dość dobrze krystalizujących estrów — metylowego, p-bromofenacylowego i p-nitrobenzylowego. Wymienione połączenia otrzymane zostały z dobrą wydajnością zwykłymi metodami preparatywnymi.

Racemiczny sulfotlenek rozszczepiono na antypody optyczne na zasadzie różnych rozpuszczalności diastereomerycznych, obojętnych soli — cynchoninowej i cynchonidynowej. Inne sole alkaloidowe jakkolwiek były również łatwo dostępne, to jednak nie okazały się dostatecznie przydatne do wydzielenia poszczególnych enancjomerów. Cynchonina, tworząc w suchym acetonie sól trudniej rozpuszczalną z antypodem lewoskrętnym, separowała antymery bardzo energicznie. Już po dwukrotnie powtórzonym zabiegu krystalizacyjnym otrzymano optycznie czystą sól lewoskrętnego sulfinylokwasu. Enancjomer prawoskrętny uzyskano najszybciej łącząc z cynchonidyną kwas wydzielony z ługów pokrystalizacyjnych, uzyskanych po pierwszej frakcji soli cynchoninowej. Po dwukrotnej krystalizacji tak przygotowanej soli w metanolu otrzymano układ optycznie jednorodny. Wydzielone w zwykły sposób z soli alkaloidowych enancjomeryczne kwasy 4,4'-bromobifenylilosulfinylooctowe, po oczyszczeniu na drodze krystalizacji z rozc. metanolu, wykazywały dość silną czynność optyczną $[\alpha]_D^{20} = \pm 125,76^\circ$. Na podstawie porównania niektórych własności fizycznych (temp. topn., rozpuszczalność) antypodów i kwasu racemicznego można przypuszczać, że ostatnio wymieniony przedstawia układ prawdziwego racematu.

Celem uzyskania obszerniejszego materiału porównawczego do badań optycznych przyrządzono następujące pochodne lewoskrętnego kwasu 4,4'-bromobifenylilosulfinylooctowego: amid kwasowy oraz estry — metylowy, p-bromofenacylowy i p-nitrobenzylowy. Metody syntezy wymienionych pochodnych opracowano najpierw na materiale optycznie biernym. Łagodne warunki, w jakich prowadzono reakcje pozwalają przypuszczać, że w toku przeróbek lewoskrętny kwas 4,4'-bromobifenylilosulfinylooctowy nie ulegał żadnym przemianom racemizacyjnym.

Pomiary rotacji cząsteczkowych lewoskrętnego kwasu, jego amidu i estrów metylowego, p-bromofenacylowego i p-nitrobenzylowego wykonane zostały na aparaturze opisanej poprzednio [2] w następujących

rozpuszczalnikach: chloroformie, dioksanie, lod. kwasie octowym oraz N,N-dwumetyloformamidzie (jedynie w przypadku amidu i estru p-bromofenacylowego z uwagi na zbyt małą rozpuszczalność trzeba było pominać chloroform) dla długości fal świetlnych $\lambda = 6234, 5893, 5791, 5461$ i 4358 \AA . Uzyskane wyniki zestawiono w tab. 1.

Z porównania stabulowanych danych numerycznych wynika, że na wielkość rotacji cząsteczkowych duży wpływ wywiera rozpuszczalnik. Szereg rozpuszczalnikowy, zestawiony w myśl zasady zmniejszających się wartości numerycznych rotacji cząsteczkowych, dla lewoskrętnego kwasu 4,4'-bromobifenylosulfinylooctowego i wszystkich (z wyjątkiem estru metylowego) badanych przez nas jego pochodnych przedstawia się następująco: chloroform > N,N-dwumetyloformamid > dioksan > lod. kwas octowy. Maksymalne wartości skręcalności właściwych występują, jak widać, w roztworach chloroformowych, minimalne natomiast w lod. kwasie octowym. Należy zanotować, że obniżki wartości numerycznych rotacji cząsteczkowych przy przejściu w szeregu rozpuszczalnikowym od chloroformu do N,N-dwumetyloformamidu są nieznaczne, gwałtowny ich skok obserwuje się natomiast dopiero w grupie końcowych rozpuszczalników, tj. dioksanie i lod. kwasie octowym. Zależność rotacji cząsteczkowych od długości fal świetlnych można opisać z dużym przybliżeniem za pomocą jednotermowego równania Drudego, co wskazywałoby, że dyspersja rotacyjna badanych połączeń ma charakter dyspersji normalnej. Maksymalne przesunięcia rotacji cząsteczkowych w stosunku do wolnego kwasu zanotowano dla estru p-nitrobenzylowego oraz amidu, średnie dla estru metylowego, a minimalne dla estru p-bromofenacylowego.

Różnice pomiędzy wielkościami rotacji cząsteczkowych (określonych w chloroformie i dioksanie dla długości fali świetlnej $\lambda_2 = 5893 \text{ \AA}$) lewoskrętnego kwasu 4,4'-bromobifenylosulfinylooctowego oraz jego estru metylowego i p-nitrobenzylowego mają taki sam znak jak odpowiadające im wielkości obliczone dla pochodnych kwasu 4-bifenylosulfinylooctowego. Zgodność kierunków przesunięć rotacyjnych pozwala przypuszczać, że obydwie lewoskrętne kwasy mają tę samą konfigurację przestrzenną. Hipoteza ta wymaga jednak jeszcze dalszego potwierdzenia, tak na drodze badań przesunięć rotacyjnych w innych rozpuszczalnikach, jak również w oparciu o wyniki syntezy asymetrycznej, którą mamy zamiar przeprowadzić w najbliższej przyszłości.

W chwili obecnej trudno jest jeszcze w sposób nie budzący zastrzeżeń określić, jaki wpływ na rotację cząsteczkową kwasu 4-bifenylosulfinylooctowego ma wprowadzenie do jego molekuly atomu bromu w położenie 4'. Optycznie czynne bromopochodne okazały się na tyle trudniej rozpuszczalne od połączeń macierzystych, że trzeba było zmienić w sposób zasadniczy zestaw rozpuszczalników, w których dotychczas

Tab. 1. Dyspersja rotacyjna lewoskrętnego kwasu 4,4'-bromobifenyllosulfinylo octowego i niektórych jego pochodnych

Z w i ą z e k	Rozpuszczalnik	Stężenie g/100 ml	Skrećalność cząsteczkowa $\frac{1}{100} (M) \lambda^{20}$				
			$\lambda_1 = 6234$	$\lambda_2 = 5893$	$\lambda_3 = 5791$	$\lambda_4 = 5461$	
Kwas 4,4' — brom bifenyllosulfinylo- octowy	Chloroform	0,17	421,30	503,39	534,26	616,68	1336,15
	N,N - dwumetyloformamid	0,33	411,12	488,12	508,82	601,08	1320,54
	Dioksan	0,33	364,65	457,42	492,26	570,48	1264,24
	K.w. octowy lod.	0,33	241,52	339,21	359,56	426,39	894,16
Ester metylowy kwasu 4,4' — bromobi- fenyllosulfinylooctowego	Chloroform	0,33	481,46	583,19	620,64	717,07	1482,18
	N,N - dwumetyloformamid	0,33	476,16	572,60	593,79	700,82	1476,88
	Dioksan	0,33	524,48	545,90	604,78	615,74	1503,92
	K.w. octowy lod.	0,33	326,39	395,98	417,17	470,86	973,87
Amid kwasu 4,4' — bromobifenyllosul- finylooctowego	N,N - dwumetyloformamid	0,33	630,12	706,89	712,30	804,30	1147,60
	Dioksan	0,33	445,78	558,41	594,26	660,89	1137,45
	K.w. octowy lod.	0,33	435,30	507,34	532,71	604,41	1127,31
Ester p-nitrobenzylowy, kwasu 4,4'-bromobifenyllosulfinylooctowego	Chloroform	0,33	689,67	783,12	819,16	897,60	1753,12
	N, N-dwumetyloformamid	0,33	632,28	776,00	790,23	862,33	1738,89
	Dioksan	0,33	618,05	725,72	732,84	812,05	1667,26
	K.w. octowy lod.	0,33	344,84	474,33	509,90	589,12	1228,51
Ester p-bromofenylowy kwasu 4,4'-bromobifenyllosulfinylooctowego	N, N-dwumetyloformamid	0,33	446,85	519,94	553,33	674,06	1519,18
	Dioksan	0,33	357,46	446,85	487,45	649,93	1405,50
	K.w. octowy lod.	0,33	186,83	235,57	251,82	308,71	738,95

wykonywano pomiary dyspersji rotacyjnych. Wspólne dla obu szeregów związków pozostały jedynie dwa rozpuszczalniki, a mianowicie chloroform i dioksan. W pierwszym z nich rotacje cząsteczkowe kwasu 4,4'-bromobifenylosulfinylooctowego i jego estrów w dużym stopniu przewyższają odpowiednie wielkości wyznaczone dla układów niepodstawionych. W drugim natomiast rozpuszczalniku różnice wartości numerycznych rotacji cząsteczkowych obu szeregów związków są jedynie nieznaczące. W takim stanie rzeczy konieczne wydaje się określenie dyspersji rotacyjnej układu niepodstawionego i jego pochodnych w nowym zestawie rozpuszczalników. Uzyskane na tej drodze dodatkowe dane numeryczne pozwolą dopiero na sformułowanie ostatecznych wniosków.

Badania nad wpływem budowy cząsteczkowej na własności optyczne układów z heteroatomowymi centrami asymetrii będą kontynuowane.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. 4-Bromobifenyl

43 g p-bromoaniliny zawieszono w 20 ml H_2O , zakwaszono 50 ml 35 % HCl i ogrzewano do momentu uzyskania klarownego roztworu. Otrzymaną ciecz energicznie mieszając szybko oziębiono. Wydzieloną, drobnokrystaliczną zawiesinę chlorowodoru p-bromoaniliny zdwuazowano w temp. 0° 18 g $NaNO_2$ rozpuszczonego w 36 ml H_2O . Roztwór soli dwuazoniowej wiano do 300 ml starannie oczyszczonego i oziębionego do temp. 5° benzenu, uruchomiono energicznie działające mieszadło i wkroplono w ciągu 1 godz. 23 g NaOH rozpuszczonego w 116 ml H_2O . W czasie wprowadzania ługu, temp. wewnątrz reaktora utrzymywano w granicach od 0° do $+5^\circ$. Na koniec mieszaninę poreakcyjną zakwaszono na kongo stęż. HCl i pozostawiono w temp. pokojowej przez kilka godzin. Po rozwarstwieniu się cieczy, benzenowy roztwór oddzielono i przemyto starannie wodą. Pozostałość po odpędzeniu na łaźni wodnej benzenu przedestylowano z parą wodną, ogrzewając kolbę z oczyszczaną substancją na łaźni olejowej o temp. 170° . Wydajność surowego produktu 24 g. Związek (24 g) po krystalizacji z 96 % etanolu (125 ml) przedstawiał dobrze wykształcone blaszki o t. t. $89-90^\circ$ (lit. [12] t. t. $89,5-90^\circ$). Wyd. 19 g.

2. Chlorek kwasu 4,4'-bromobifenylosulfonowego

W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz, termometr i rurkę do odprowadzania gazów (zabezpieczoną przed dostępem wilgoci rurką z $CaCl_2$) umieszczono roztwór 30 g 4-bromobifenyłu w 30 ml świeżo oczyszczonego $CHCl_3$. Do chłodzonej z zewnątrz wodą

z lodem do temp. 0° cieczy wkraplało mieszając w ciągu 1,5 godz. 86 ml kwasu chlorosulfonowego. Zawartość kolby mieszano następnie 1 godz. w temp. pokojowej po czym wlało na drobno stłuczony lód (700 g). Mieszaninę zadano 700 ml CHCl_3 i po stopieniu się lodu usunięto warstwę wodną. Roztwór chloroformowy przemyto dokładnie zimną wodą (3×200 ml) i suszono bezwodnym MgSO_4 . Z zagęszczonego pod zm. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna) do objętości 200 ml i oziębionego wodą lodową roztworu wydzielił się drobnokrystaliczny osad sulfochlorku. Związek (32 g) odsączono i krystalizowano z lod. kwasu octowego (140 ml). Dobrze wykształcone pryzmy o t. t. $125\text{--}126^{\circ}$. Wyd. 29 g.

3. Sól sodowa kwasu 4,4'-bromobifenylosulfinowego

Do ogrzanego do wrzenia roztworu 30 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i 1 g NaOH w 200 ml H_2O wprowadzono małymi porcjami, energicznie mieszając, 10 g drobno utartego chlorku kwasu 4,4'-bromobifenylosulfinowego. Po zupełnym przereagowaniu sulfochlorku (ok. 45 min.) dodano 1500 ml gorącej wody i zawartość kolby ogrzewano do wrzenia jeszcze 10—15 min. Z przesączonego na gorąco roztworu wykrystalizowała niebawem sól sodowa kwasu 4,4'-bromobifenylosulfinowego. Drobne, lśniące blaszki. Wyd. 6 g. Związek poddany działaniu atmosferyliów dość szybko utleniał się i ulegał rozkładowi.

A. 4,4'-Bromobifenyliłometylosulfon: gorący roztwór 1,5 g soli sodowej kwasu 4,4'-bromobifenylosulfinowego w 20 ml wody i 5 ml 96 % etanolu zadano 4 ml CH_3J w 10 ml alkoholu i ogrzewano do wrzenia 30 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Następnie wprowadzono jeszcze 1 ml CH_3J rozc. 2 ml alkoholu i kontynuowano ogrzewanie przez 1 godz. Z pozostawionej w temp. pokojowej cieczy poreakcyjnej wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad. Związek (1,4 g) odsączono i po przemyciu wodą i etanolem krystalizowano z metanolu (70 ml). Blaszki o t. t. $181\text{--}182^{\circ}$. Wyd. 1,1 g. Bromometylosulfon dobrze rozpuszcza się w chloroformie i dioksanie, miernie w metanolu i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BrO}_2\text{S}$ (311,20) obliczono: 50,13 % C, 3,56 % H;

otrzymano: 50,27 % C, 3,35 % H.

B. 4,4'-Bromobifenyliłobenzylosulfon: do gorącego roztworu 1,3 g soli sodowej kwasu 4,4'-bromobifenylosulfinowego w 20 ml wody i 5 ml 96 % etanolu wprowadzono 1,5 ml chlorku benzylu rozcieńczonego 10 ml alkoholu i ogrzewano 30 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Następnie dodano jeszcze 1 ml chlorku benzylu w 2 ml etanolu i kontynuowano ogrzewanie przez 1 godz. Z roztworu poreakcyjnego pozosta-

wionego w temp. pokojowej wydzielił się niebawem osad sulfonu. Związek odsączono (1,2 g), przemyto wodą oraz alkoholem i krystalizowano z 96 % etanolu (110 ml). Dobrze wykształcone płytki o t. t. 205—206°. Wyd. 0,7 g. Bromobenzylsulfon rozpuszcza się dobrze w chloroformie, metanolu, etanolu i dioksanie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{19}H_{15}BrO_2S$ (387,29) obliczono: 58,94 % C, 3,90 % H;
otrzymano: 58,92 % C, 3,72 % H.

C. 4,4'-Bromobifenylo-2'',4''-dwunitrofenylosulfon: 1,6 g soli sodowej kwasu 4,4'-bromobifenylosulfonowego rozpuszczono na gorąco w 15 ml wody i 5 ml alkoholu, zadano roztworem 1,4 g 2,4-dwunitrochlorobenzenu w 10 ml etanolu i ogrzewano 1 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Wydzielony, żółty osad (1,1 g) sulfonu odsączono i krystalizowano z pirydyny (15 ml) i 96 % etanolu (20 ml). Lekko żółte płytki o t. t. 213—214°. Wyd. 0,7 g. Bromodwunitrofenylosulfon dobrze rozpuszcza się w pirydynie, bardzo trudno w metanolu, etanolu i chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{18}H_{11}BrN_2O_6S$ (463,27) obliczono: 6,05% N;
otrzymano: 6,09% N.

4. 4,4'-Bromomerkaptobifenyl

180 g drobno utartego $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ zawieszono w 640 ml lod. kwasu octowego i przepuszczano strumień suchego HCl do chwili zupełnego rozpuszczenia się soli. Do tak przygotowanej, oziębionej do temp. 0° cieczy redukcyjnej wrzucono 30 g drobno sproszkowanego chlorku kwasu 4,4'-bromobifenylosulfonowego i wstrząsano mechanicznie w temp. pokojowej 5 godz. Na koniec mieszaninę poreakcyjną podgrzano na łaźni wodnej do temp. 85° i po odsączeniu na gorąco małej ilości nie rozpuszczonego osadu wiano do 650 ml ciepłego, 36% HCl. Wydzielony bromomerkaptowęglowodór odsączono po 2 godz. i suszono w eksykatorze próżniowym nad stałym KOH. Wydajność surowego produktu 24 g. Związek pozostawiony na powietrzu szybko utlenia się żółknąc.

A. 4,4'-Bromoacetylomerkaptobifenyl: 2 g surowego 4,4'-bromomerkaptobifenylu rozpuszczono w 15 ml gorącego lod. kwasu octowego, dodano 1,8 ml bezwodnika kwasu octowego oraz kilka kropli stęż. H_2SO_4 i ogrzewano na łaźni piaskowej do wrzenia przez 30 min. Z odbarwionego węglem kostnym roztworu poreakcyjnego wydzielił się niebawem lekko żółty osad. Związek (1,2 g) odsączono i krystalizowano z chloroformu (15 ml). Drobne płytki o t. t. 173—175°. Wyd. 0,7 g. Bromoacetylomer-

kaptozwiązek rozpuszcza się dobrze w lod. kwasie octowym i chloroformie, trudno w metanolu i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{11}BrOS$ (307,21) obliczono: 54,73 % C, 3,61 % H;
otrzymano: 54,47 % C, 3,33 % H.

B. 4,4'-Bromometylomerkaptobifenyl: 2 g 4,4'-bromomerkaptobifenylu wrzucono do roztworu 5 g KOH w 20 ml H_2O , dodano 2 ml siarczanu dwumetylu i ogrzewano 1 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Wydzielony, bezbarwny osad odsączono (1,8 g), przemyto wodą i po wysuszeniu krystalizowano z chloroformu (5 ml) i metanolu (20 ml). Dobrze wykształcone płytki o t. t. 148—150°. Wyd. 1,2 g. Bromometylosiarczek dobrze rozpuszcza się w lod. kwasie octowym i chloroformie, bardzo trudno w metanolu i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{13}H_{11}BrS$ (279,20) obliczono: 55,56 % C, 3,97 % H;
otrzymano: 55,76 % C, 3,99 % H.

C. 4,4'-Bromobenzylomerkaptobifenyl: 1,7 g 4,4'-bromomerkaptobifenylu rozpuszczono w 30 ml 96 % etanolu, dodano roztwór 1 g KOH w 10 ml H_2O i po wprowadzeniu 5 ml chlorku benzylu rozcieńczonego 5 ml alkoholu ogrzewano 1 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z mieszaniny poreakcyjnej pozostawionej w temp. pokojowej wydzielił się bezbarwny osad bromobenzylosiarczku. Związek (1,7 g) po krystalizacji z chloroformu (50 ml) i etanolu (120 ml) przedstawiał dobrze wykształcone płytki o t. t. 147—148°. Wyd. 1,3 g. Bromobenzylosiarczek dobrze rozpuszcza się w chloroformie, trudno w metanolu i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{19}H_{15}BrS$ (355,29) obliczono: 64,23 % C, 4,26 % H;
otrzymano: 64,40 % C, 4,22 % H.

D. 4-Bromo-4,4'-(2'',4'')-dwunitrofenylomerkapto)-bifenyl: zalkalizowany ługiem potasowym (1 g KOH w 10 ml H_2O) roztwór 1 g 4,4'-bromomerkaptobifenylu w 30 ml 96 % etanolu zadano 1,4 g 2,4-dwunitrochlorobenzenu rozpuszczonego w 15 ml alkoholu i ogrzewano 1 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z cieczy poreakcyjnej, pozostawionej w temp. pokojowej, wydzielił się niebawem żółty, drobnokrystaliczny osad. Związek (1,9 g) odsączono, przemyto alkoholem i krystalizowano z pirydyny (20 ml) i 96 % etanolu (25 ml). Żółte, dość dobrze wykształcone płytki o t. t. 212—213°. Wyd. 0,9 g. Siarczek rozpuszcza się dobrze w pirydynie, bardzo trudno w metanolu i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{18}H_{11}BrN_2O_4S$ (431,27) obliczono: 6,49 % N;
otrzymano: 6,21 % N.

5. Kwas 4,4'-bromobifenylilotioglikolowy

A. Do 500 ml 96 % etanolu wrzucono 24 g surowego 4,4'-bromomerkaptobifenylu i ogrzewano do wrzenia 20 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Związek początkowo tworzył olej, a następnie przechodził do roztworu. Roztwór wraz z małą ilością nie rozpuszczonego żółtego oleju zadano ostrożnie najpierw 19 g NaOH rozpuszczonego w 10 ml wody, a następnie 15 g kwasu chlorooctowego zubożonego wodnym stęż. roztworem NaHCO_3 . Reagującą ciecz wraz z wydzielającym się osadem mieszano energicznie i ogrzewano do wrzenia 2 godz. Mieszaninę poreakcyjną oziębiono, a następnie odsączono wydzieloną sól sodową kwasu bromobifenylilotioglikolowego. Celem wydzielenia wolnego kwasu sól rozpuszczono w 1500 ml wrzącej wody i po przesączeniu gorącą ciecz zakwaszono na kongo stęż. HCl. Wydzielili się niezwłocznie blaszkowaty osad (30 g), który odsączono i krystalizowano z lod. kwasu octowego (300 ml). Bezbarwne, dość dobrze wykształcone blaszki o t. t. 160—161°. Wyd. 25 g. Wolny kwas 4,4'-bromobifenylilotioglikolowy dobrze rozpuszcza się w metanolu, etanolu i acetonie, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BrO}_2\text{S}$ (323,21) obliczono: 52,02 % C, 3,43 % H;
otrzymano: 51,99 % C, 3,54 % H.

B. W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz oraz chłodnicę zwrotną zamkniętą rurką z CaCl_2 umieszczono roztwór 3 g kwasu 4-bifenylilotioglikolowego (t. t. 170—171°, lit. t. t. 172° [7], 170° [10]) i 0,02 g bezw. FeCl_3 w 15 ml suchego chlorobenzenu. Do ogrzanej do temp. 60° i energicznie mieszanej cieczy wkroplono powoli 1,3 g suchego bromu. Reagujący roztwór wraz z wydzielającym się w miarę postępu reakcji osadem mieszano następnie 12 godz., utrzymując wewnątrz naczynia temp. w granicach 60—70°. Po oziębieniu produkt reakcji odsączono i przemyto na sączku suchym chlorobenzenem (50 ml). Związek (3 g) krystalizowano z lod. kwasu octowego (15 ml). Jednorodne, dobrze wykształcone blaszki o t. t. 160—161°. Wyd. 2,5 g. Mieszanina tak przygotowanego preparatu z kwasem 4,4'-bromobifenylilotioglikolowym otrzymanym metodą opisaną w p. 5A nie wykazywała podczas ogrzewania depresji temp. topnienia.

6. Ester metylowy kwasu 4,4'-bromobifenylilotioglikolowego

Do oziębionej wodą z lodem (temp. wewnątrz cieczy 8°) zawiesiny 4 g starannie oczyszczonego i drobno utartego kwasu 4,4'-bromobifenylilotioglikolowego w 25 ml eteru dwuetylowego wkraplano, energicznie mie-

szając, eterowy roztwór dwuazometanu (przygotowany [13] z 6 g nitrozometylomocznika) do chwili uzyskania trwałego zabarwienia cieczy. Następnie mieszaninę ogrzewano do wrzenia 1 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z zagęszczonego do ok. 10 ml roztworu poreakcyjnego po oziębieniu wydzielił się drobnokrystaliczny osad estru. Związek odsączono (3 g) i krystalizowano z metanolu (70 ml). Dobrze wykształcone płytki o t. t. 89—91°. Wyd. 2,2 g. Ester łatwo rozpuszcza się w eterze i etanolu, miernie w metanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{15}H_{13}BrO_2S$ (337,24) obliczono: 53,41 % C, 3,88 % H;
otrzymano: 53,63 % C, 3,69 % H.

7. Amid kwasu

4,4'-bromobifenylilotioglikolowego

1 g drobno utartego estru metylowego kwasu 4,4'-bromobifenylilotioglikolowego zawieszono w 30 ml wysyconego gazowym amoniakiem etanolu i wstrząsano mechanicznie 16 godz. Ester bardzo wolno przetwarzał się w trudno rozpuszczalny amid kwasowy. Produkt syntezy (0,6 g) odsączono, przemyto alkoholem etylowym, wysuszono i krystalizowano z metanolu (70 ml). Dość dobrze wykształcone płytki o t. t. 206—207°. Wyd. 0,4 g. Związek rozpuszcza się łatwo w dioksanie i N,N-dwumetyloformamidzie, miernie w metanolu i etanolu, trudno w acetonie i chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{12}BrNOS$ (322,23) obliczono: 4,35 % N;
otrzymano: 4,48 % N.

8. Rac. kwas

4,4'-bromobifenylilosulfinylooctowy

Do umieszczonej w grubościennej butelce z szczelnie doszlifowanym korkiem i wstrząsanej mechanicznie zawiesiny 28g starannie oczyszczonego i drobno utartego kwasu 4,4'-bromobifenylilotioglikolowego w 135 ml lod. kwasu octowego wprowadzono w odstępach 12 godz. 4 porcje 28 % H_2O_2 : pierwszą w ilości 4,7 ml, drugą — 1,8 ml, trzecią — 1,6 ml i czwartą — 1,9 ml. Po dodaniu ostatniej porcji czynnika utleniającego reagującą mieszaninę wstrząsano jeszcze 14 godz. Jeśli temperatura w przestrzeni reakcyjnej podnosiła się powyżej 30° zawartość naczynia chłodzono z zewnątrz wodą lodową. W miarę postępu reakcji kwas bromobifenylilotioglikolowy przechodził do roztworu, a produkt utleniania wydzielał się w postaci drobnych, dobrze wykształconych igieł. Sulfinylozwiązek na

koniec odsączono, przemyto lod. kwasem octowym i suszono w eksykatrze próżniowym wypełnionym stałym KOH. Celem oddzielenia ubocznych produktów reakcji surowy produkt zawieszono w 350 ml ciepłej wody i zalkalizowano na fenolftaleinę (barwa blad różowa) 5 % KOH. Po oddzieleniu zanieczyszczeń ciepły roztwór zakwaszono na kongo ogrzonym 5 % HCl. Wydzielony sulfoksykwas (19 g) odsączono i przekryształizowano najpierw z lod. kwasu octowego (85 ml), a następnie z metanolu (15 g subst. z 130 ml rozpl.). Drobne dobrze wykształcone słupki o t. t. 159—160° z rokł. Wyd. 13 g. Kwas bromobifenylilosulfinylooctowy łatwo rozpuszcza się w etanolu i chloroformie, miernie w metanolu i lod. kwasie octowym, trudno w dioksanie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{11}BrO_3S$ (339,21) obliczono: 49,57 % C, 3,27 % H;
otrzymano: 49,44 % C, 3,31 % H.

9. Ester metylowy rac. kwasu 4,4'-bromobifenylilosulfinylooctowego

5 g starannie wysuszonego i drobno utartego rac. kwasu 4,4'-bromobifenylilosulfinylooctowego zawieszono w 30 ml eteru dwuetylowego. Do ziębionej wodą lodową (temp. wewnątrz cieczy 3°) zawiesiny wkraplano, energicznie mieszając, eterowy roztwór dwuazometanu (przygotowany [13] z 10 g nitrozometylomocznika) do chwili uzyskania trwałego zabarwienia cieczy. Na koniec reagującą mieszaninę ogrzewano do wrzenia (1 godz.) na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Produkt reakcji (4 g) odsączono i po wysuszeniu krystalizowano z metanolu (40 ml). Bezbarwne płytki o t. t. 123—124°. Wyd. 3 g. Ester łatwo rozpuszcza się w etanolu, acetonie i chloroformie, miernie w metanolu, bardzo trudno w eterze dwuetylowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{15}H_{13}BrO_3S$ (353,24) obliczono: 50,99 % C, 3,71 % H;
otrzymano: 50,84 % C, 3,72 % H.

10. Amid rac. kwasu 4,4'-bromobifenylilosulfinylooctowego

1 g dokładnie sproszkowanego estru metylowego rac. kwasu 4,4'-bromobifenylilosulfinylooctowego zawieszono w 20 ml 14 % amoniaku i wstrząsano mechanicznie 10 godz. Ester bardzo powoli przetwarzał się w amid. Produkt reakcji (0,9 g) odsączono, przemyto wodą i krystalizowano z 96% etanolu (320 ml). Dobrze wykształcone blaszki o t. t. 246—247°.

Wyd. 0,7 g. Amid bardzo łatwo rozpuszcza się w dioksanie i N,N-dwumetyloformamidzie, trudno w metanolu, etanolu i chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{12}BrNO_2S$ (338,23) obliczono: 4,14 % N;

otrzymano: 4,06 % N.

11. Ester p-bromofenacylowy rac. kwasu 4,4'-bromobifenylicosulfinylooctowego

2 g starannie oczyszczonego rac. kwasu 4,4'-bromobifenylicosulfinylooctowego zawieszono w 20 ml gorącej wody i zobojętniono na lakmus 5% roztworem KOH. Do ogrzanego roztworu soli potasowej dodano 1,4 g bromku p-bromofenacylowego w 50 ml metanolu i ogrzewano do wrzenia 1 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z pozostawionej w temp. pokojowej cieczy poreakcyjnej wydzielili się niebawem osad estru. Związek odsączono (2,2 g) i krystalizowano z lod. kwasu octowego (10 ml). Drobne płytki o t. t. 181—183°. Wyd. 1,5 g. Ester rozpuszcza się dobrze w lod. kwasie octowym, miernie w N,N-dwumetyloformamidzie i dioksanie, bardzo trudno w etanolu i chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{22}H_{16}Br_2O_4S$ (536,25) obliczono: 49,27 % C, 3,01 % H;

otrzymano: 49,48 % C, 2,95 % H.

12. Ester p-nitrobenzylowy rac. kwasu 4,4'-bromobifenylicosulfinylooctowego

2 g kwasu 4,4'-bromobifenylicosulfinylooctowego zawieszono w 20 ml ciepłej wody, zobojętniono na lakmus 5% roztworem KOH, dodano 1,3 g bromku p-nitrobenzylowego rozpuszczonego w 45 ml gorącego metanolu i ogrzewano do wrzenia 1 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z pozostawionego w temp. pokojowej roztworu wydzielili się niebawem osad estru. Związek (2,4 g) po krystalizacji z metanolu (120 ml) przedstawiał blaszki o t. t. 143—144°. Wyd. 2 g. Rac. nitroester łatwo rozpuszcza się w N,N-dwumetyloformamidzie i lod. kwasie octowym, miernie w dioksanie, trudno w metanolu i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{21}H_{16}BrNO_5S$ (474,33) obliczono: 2,95 % N;

otrzymano: 3,13 % N.

13. Sól cynchoniny lewoskrętnego kwasu 4,4'-bromobifenylicosulfinylooctowego

11 g (0,03 mola) drobno utartego rac. kwasu 4,4'-bromobifenylicosulfinylooctowego i 9,55 g (0,03 mola) świeżo oczyszczonej cynchoniny rozpu-

szczono w 180 ml wrzącego acetonu. Z przesączonego i pozostawionego w temp. pokojowej roztworu wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono po 72 godz. Dość dobrze wykształcone płytki (10,4 g) o $[\alpha]_D^{20} = +75,00^\circ$ ($c = 0,4$, $d = 2$, $\alpha = +0,60^\circ$) w 96% etanolu i t. t. 170—174°. 10 g soli rozpuszczono następnie w 420 ml gorącego acetonu. Uzyskany roztwór zagęszczono do objętości 300 ml i pozostawiono w temp. pokojowej do krystalizacji. Drugą frakcję soli odsączono po 36 godz. Otrzymano 6 g związku o nie zmieniających się już po dalszej krystalizacji własnościach fizycznych. Dobrze wykształcone płytki o t. t. 184—186° i $[\alpha]_D^{20} = +62,50^\circ$ ($c = 0,4$, $d = 2$, $\alpha = +0,50^\circ$) w 96% etanolu. Sól cynchoniny antypodu lewoskrętnego dość łatwo rozpuszcza się w metanolu i etanolu, miernie w acetonie i chloroformie, dość trudno w dioksanie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{33}H_{33}BrO_4N_2S$ (633,59) obliczono: 4,42 % N;
otrzymano: 4,29 % N.

14. Lewoskrętny kwas

4,4'-bromobifenylicosulfinylooctowy

0,9 g drobno utartej soli cynchoninowej lewoskrętnego antypodu ($[\alpha]_D^{20} = +62,50$, t. t. 184—186°) wrzucono porcjami energicznie mieszając do 60 ml rozc. (1 : 1) kwasu solnego. Wydzielony wolny kwas lewoskrętny odsączono, zawieszono w 100 ml wody i zalkalizowano na fenolfaleinę 1 n KOH. Celem usunięcia resztek alkaloidu roztwór wodny wyekstrahowano chloroformem (2×20 ml). Alkaliczną ciecz, po oddestylowaniu pod zm. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna) rozpuszczonego w niej chloroformu, zakwaszono (kongo) 5 % HCl. Wydzielił się krystaliczny osad antypodu lewoskrętnego. Związek po krystalizacji z 50 % metanolu (25 ml) przedstawiał dobrze wykształcone igły o t. t. 153—154° z rozkł. i $[\alpha]_D^{20} = -125,76^\circ$ ($c = 0,33$, $d = 2$, $\alpha = -0,83^\circ$) w 96 % etanolu. Antypod lewoskrętny łatwo rozpuszcza się w metanolu i etanolu, miernie w chloroformie, trudno w benzenie i eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{11}BrO_3S$ (339,21) obliczono: 49,57 % C, 3,27 % H;
otrzymano: 49,76 % C, 3,09 % H.

15. Sól cynchonidyny prawoskrętnego kwasu 4,4'-bromobifenylicosulfinylooctowego

Z ługów pokryształizacyjnych po pierwszej frakcji soli cynchoninowej kwasu lewoskrętnego (10,4g; $[\alpha]_D^{20} = +75,00^\circ$) oddestylowano aceton. Suchą pozostałość zakwaszono nadmiarem (200 ml) 5 % HCl. Wydzielony

sulfoksykwas zawieszono w 250 ml wody i zalkalizowano na fenolftaleinę 5 % KOH. Alkaliczną ciecz celem usunięcia resztek cynchoniny wyekstrahowano (3×20 ml) chloroformem. Roztwór po odpędzeniu pod zm. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna) rozpuszczonego w nim chloroformu zakwaszono (kongo) 5 % HCl. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad sulfoksykwasu skręcający płaszczyznę światła spolaryzowanego wyraźnie na prawo. Zebrany z dwu rzutów krystalizacyjnych soli cynchoninowej sulfoksykwas (10 g) po oczyszczeniu z 75 % etanolu (180 ml) przedstawiał drobne igiełki (8,3 g) o t. t. $156\text{--}158^\circ$ i $[\alpha]_D^{20} = +81,25^\circ$ ($c = 0,4$, $d = 2$, $\alpha = +0,65^\circ$) w 96% etanolu. 8 g (0,02 mola) w ten sposób przygotowanego sulfinylozwiązku (t. t. $156\text{--}158^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +81,25^\circ$) zmieszano z 6,94 g (0,02 mola) cynchonidyny i rozpuszczono w 45 ml wrzącego metanolu. Z przesączonej i pozostawionej w temp. pokojowej cieczy wydzielił się niebawem blaskowaty osad. Pierwszą frakcją soli cynchonidynowej odsączono po 10 godz. Płytki (10,2 g) o t. t. $175\text{--}176^\circ$ i $[\alpha]_D^{20} = -25,00^\circ$ ($c = 0,4$, $d = 2$, $\alpha = -0,20^\circ$) w 96% etanolu. 10 g soli z pierwszej frakcji rozpuszczono następnie w 40 ml wrzącego metanolu. Wydzielony osad, z pozostawionego w temp. pokojowej roztworu, odsączono po 6 godz. Otrzymano 7 g soli o nie zmieniających się już po dalszej krystalizacji własnościach fizycznych. Dość dobrze wykształcone płytki o t. t. $183\text{--}184^\circ$ i $[\alpha]_D^{20} = -12,50^\circ$ ($c = 0,4$, $d = 2$, $\alpha = 0,10^\circ$) w 96% etanolu. Sól cynchonidyny antypodu prawoskrętnego łatwo rozpuszcza się w metanolu, etanolu i acetonie, dość trudno w chloroformie i dioksanie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{33}H_{33}BrO_4N_2S$ (633,59) obliczono: 4,42 % N;

otrzymano: 4,58 % N.

16. Prawoskrętny kwas

4,4'-bromobifenylilosulfinylooctowy

0,4 g drobno utartej soli cynchonidynowej antypodu prawoskrętnego ($[\alpha]_D^{20} = -12,50^\circ$, t. t. $183\text{--}184^\circ$) wrzucono do 30 ml rozc. (1 : 1) HCl i mieszano przez 15 min. Wydzielony, drobnokrystaliczny osad odsączono, zawieszono w 60 ml wody i zalkalizowano na fenolftaleinę 1n KOH. Celem oddzielenia resztek cynchonidyny roztwór wyekstrahowano (2×15 ml) chloroformem. Alkaliczną ciecz po oddestylowaniu pod zm. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna) rozpuszczonego w niej chloroformu zakwaszono (kongo) rozc. (1 : 1) kwasem solnym. Wypadł osad kwasu prawoskrętnego. Związek odsączono i krystalizowano z 50 % (15 ml) metanolu. Dość dobrze wykształcone igły o t. t. $153\text{--}154^\circ$ z rozkł. i $[\alpha]_D^{20} = +125,76^\circ$ ($c = 0,33$, $d = 2$, $\alpha = +0,83^\circ$) w 96% etanolu. Wyd. 0,14 g. Prawoskrętny kwas 4,4'-bromobifenylilosulfinylooctowy łatwo rozpuszcza się

w metanolu i etanolu, miernie w chloroformie, trudno w benzenie i eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{11}BrO_3S$ (339,21) obliczono: 49,57 % C, 3,27 % H;
otrzymano: 49,55 % C, 3,07 % H.

17. Ester metylowy lewoskrętnego kwasu 4,4'-bromobifenylilosulfinylooctowego

2,5 g drobno utartego lewoskrętnego kwasu 4,4'-bromobifenylilosulfinylooctowego (t. t. 153—154° z rozkł., $[\alpha]_D^{20} = -125,76^\circ$) zawieszono w 20 ml eteru dwuetylowego i przerobiono na ester metylowy jak w p. 9. Odsączony z mieszaniny poreakcyjnej surowy ester (2,3 g) po krystalizacji z metanolu (13 ml) przedstawiał drobne płytki o t. t. 113—114° i $[\alpha]_D^{20} = -154,54^\circ$ ($c=0,33$, $d=2$, $\alpha = -1,02^\circ$) w dioksanie. Wyd. 1,7 g. Optycznie czynny ester rozpuszcza się łatwo w metanolu, etanolu, chloroformie i acetonie, miernie w eterze dwuetylowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{15}H_{13}BrO_3S$ (353,24) obliczono: 50,99 % C, 3,71 % H;
otrzymano: 50,86 % C, 3,63 % H.

18. Amid lewoskrętnego kwasu 4,4'-bromobifenylilosulfinylooctowego

0,75 g estru metylowego lewoskrętnego kwasu 4,4'-bromobifenylilosulfinylooctowego przerobiono na amid kwasowy jak w p. 10. Surowy produkt (0,6 g) po krystalizacji z 96 % etanolu (180 ml) przedstawiał dobrze wykształcone blaszki (0,5 g) o t. t. 210—211° i $[\alpha]_D^{20} = -165,15^\circ$ ($c = 0,33$, $d = 2$, $\alpha = -1,09^\circ$) w dioksanie. Optycznie czynny amid łatwo rozpuszcza się w dioksanie i N,N-dwumetyloformamidzie, miernie w metanolu, etanolu i chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{12}BrNO_2S$ (338,23) obliczono: 4,14 % N;
otrzymano: 4,12 % N.

19. Ester p-bromofenacylowy lewoskrętnego kwasu 4,4'-bromobifenylilosulfinylooctowego

1 g lewoskrętnego kwasu 4,4'-bromobifenylilosulfinylooctowego (t. t. 153—154° z rozkł., $[\alpha]_D^{20} = -125,76^\circ$) przerobiono na ester p-bromofenacylowy jak w p. 11. Wydzielony z mieszaniny poreakcyjnej ester (1,3 g) odsączono i krystalizowano z 96 % etanolu (200 ml). Dobrze wy-

kształcone blaszki (0,8 g) o t. t. 176—178° i $[\alpha]_D^{20} = -83,33^\circ$ ($c = 0,33$, $d = 2$, $\alpha = -0,55^\circ$) w dioksanie. Optycznie czynny ester p-bromofenacylowy dość łatwo rozpuszcza się w dioksanie i N,N-dwumetyloformamidzie, trudno w metanolu i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{22}H_{16}Br_2O_4S$ (536,25) obliczono: 49,27 % C, 3,01 % H;
otrzymano: 49,11 % C, 2,89 % H.

20. Ester p-nitrobenzylowy lewoskrętnego kwasu 4,4'-bromobifenylilosulfinylooctowego

1 g lewoskrętnego kwasu 4,4'-bromobifenylilosulfinylooctowego (t. t. 153—154° z rozkł., $[\alpha]_D^{20} = -125,76^\circ$) przerobiono na ester p-nitrobenzylowy jak w p. 12. Surowy ester (1,2 g) odsączono, przemyto wodą i krystalizowano z metanolu (70 ml). Drobne blaszki (0,6 g) o t. t. 139—140° i $[\alpha]_D^{20} = -153,03^\circ$ ($c = 0,33$, $d = 2$, $\alpha = -1,01^\circ$) w dioksanie. Optycznie czynny ester p-nitrobenzylowy łatwo rozpuszcza się w dioksanie i N,N-dwumetyloformamidzie, trudno w metanolu, etanolu i chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{21}H_{16}BrNO_5S$ (474,33) obliczono: 2,95 % N;
otrzymano: 3,02 % N.

21. Kwas 4,4'-bromobifenylilosulfonylooctowy

1,7 g kwasu 4,4'-bromobifenylilotioglikolowego rozpuszczono w 20 ml lod. kwasu octowego, dodano 1,8 ml 30 % H_2O_2 i ogrzewano 15 min. do wrzenia na łaźni olejowej pod chłodnicą zwrotną. Następnie wprowadzono jeszcze 1 ml 30 % H_2O_2 i kontynuowano ogrzewanie przez 10 min. Z roztworu poreakcyjnego pozostawionego w temp. pokojowej wykryształizował niebawem sulfonylokwas. Związek odsączono (1 g) i krystalizowano z lod. kwasu octowego (15 ml). Drobne słupki o t. t. 203—204° z rozkł. Wyd. 0,5 g. Kwas 4,4'-bromobifenylilosulfonylooctowy rozpuszcza się łatwo w etanolu i metanolu, miernie w acetonie i lod. kwasie octowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{11}BrO_4S$ (355,21) obliczono: 47,33 % C, 3,12 % H;
otrzymano: 47,24 % C, 3,20 % H.

Mgr B. Dziurzyńskiej za wykonanie preparatów 1—5 autorzy składają najlepsze podziękowanie.

PIŚMIENNICTWO

1. Janczewski M.: Roczniki Chem., **33**, 857 (1959).
2. Janczewski M.: Roczniki Chem., **35**, 585 (1961).
3. Janczewski M.: Roczniki Chem., **35**, 601 (1961).
4. Janczewski M., Bartnik T.: Bull. Acad. Polon. Sci., cl. III, **10**, 271 (1962).
5. Janczewski M., Bilczuk L., Bartnik T., Szczeklik H.: Roczniki Chem., **38**, 399 (1964).
6. Janczewski M.: Roczniki Chem., **39**, 391 (1965).
7. Janczewski M., Wojtaś M.: Bull. Acad. Polon. Sci., cl. III, **12**, 25 (1964).
8. Pullman B., Pullman A.: Les théories électroniques de la chimie organique. Paris 1952.
9. Gomberg M., Bachman W.: J. Am. Chem. Soc., **46**, 2343 (1924).
10. Gabriel S., Deutsch A.: Ber., **13**, 386 (1880).
11. Schultz R.: J. Org. Chem., **26**, 5195 (1961).
12. Organic Syntheses Coll., vol. I, New York 1948.
13. Vogel A.: A Text-book of Practical Organic Chemistry, London 1948.

РЕЗЮМЕ

Выполненные раньше в нашей лаборатории изучения оптических и стереохимических свойств систем сульфоксидных в группе нафта-лена [1—6] дают право утверждать, что левовращающие 1-нафтил-сульфинилуксусная а также 2,1-; 1,4-; 1,5-бромнафтилсульфинил-уксусные кислоты имеют ту же самую пространственную конфигу-рацию и проявляют в видимой части спектра нормальную ротацион-ную дисперсию.

Надо особенно подчеркнуть факт, что кислота пара имеет как правило высшую, а кислота орто и ана нисшие нумеричные стои-мости молекулярных ротаций чем система неподставленная.

Оптическое поведение халогеносульфинильных кислот мотиви-ровано изменением густоты снаряда вблизи группы сульфинильной, вызванным воздействием на свободные электроны Π ароматического кольца двух противоположных эффектов мезомеричного ($+M$) и ин-дукционного ($-I$), возбужденных атомом халогена непосредственно связанного с кольцом молекулы нафтадена.

Замеченные оптические и стереохимические закономерности у ки-слот бромнафтилсульфинилуксусных с хиноидным расположением заместителей, поощрили нас к прослежению проблемы зависимости молекулярной ротации систем от их внутримолекулярной структуры тоже в группе других ароматических углеводородов.

Особенно интересной кажется нам система двуфенила, которого удлиненное молекулярное строение частицы дает выгодные условия к прослеживанию трансмиссии мезомеричного и индукционного эф-фекта.

Вступительные опыты, проведенные тоже в нашей лаборатории [7] показали, что три изомерные кислоты дифенилсульфинилуксусные (изомеры орто, мета и пара), которые составляют в наших настоящих исследованиях стандартные системы проявляют в видимой части спектра нормальную ротационную дисперсию. Предметом настоящей работы является изучение синтеза и ротационной дисперсии оптически действующих кислот; 4,4'-бромдифенилсульфинилуксусных их амидов и эфиров: метилового, р-бромфенацилового и нитробензилового.

Исходным материалом излагаемых исследований является 4,4'-бромдифенилсульfoxлорид (призматические кристаллы с уксусной кислотой о.т.п. 125—126°) полученной с хорошим выходом путем хлорсульфирования 4-бромдифенила приготовленного с 4-броманилина по методу Гомберга и Бахмана [9]. Бромсульfoxлорид редуцированный при помощи Na_2SO_3 превращался в неустойчивую 4,4'-бромдифенилсульфинилуксусную кислоту, которая обогретая с метилхлоридом, бензилхлоридом и 2,4-динитрохлорбензолом превращалась в хорошо кристаллизирующиеся сульфоны. (4,4'-бромдифенилметилсульфон пластинки из метанола о т.п. 181—182°; 4,4'-бромдифенилбензилсульфон — пластинки из метанола о т.п. 205—206°; 4,4'-бромдифенил-2',4'-динитрофенилсульфон — желтые пластинки из этанола о т.п. 213—214°).

4,4'-броммеркаптодифенил получено с довольно хорошим исходом действуя на бромсульfoxлорид при помощи насыщенного газового HCl раствором $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в ледяной уксусной кислоте.

Чрезмерно быстро окисляющиеся меркаптан характеризуется в виде следующих производных; ацетиленовой (пластинки из хлороформа о т.п. 173—175°) метиловой (пластинки из хлороформа и метанола о т.п. 148—150°) бензиловой (пластинки из хлороформа и этанола о т.п. 147—148°) и 2,4-динитрофениловой (желтые пластинки из пиридыны и этанола о т.п. 212—213°).

4,4'-бромдифенилтиогликоловая кислота (пластинки из ледяной уксусной кислоты о т.п. 160—161°) приготовлено связывая в щелочном водянном растворе броммеркаптодифенила с хлороуксусной кислотой. Полученное соединение давало хорошо кристаллизирующийся амид (пластинки из этанола о т.п. 206—207°) а тоже метиловый эфир (пластинки и метанола о т.п. 89—91°). 4,4'-бромдифенилтиогликоловую кислоту приготовлено тоже путем бромирования 4-дифенилтиогликоловой кислоты в хлорбензоле пользуясь безводным FeCl_3 в качестве катализатора. Смесь бромкислот полученных двумя разными путями не проявляла во время обогривания депрессии температуры плавления, что с одной стороны показывало бы на

идентичность их структурального строения, а с другой доказывало бы что действительно атом брома и остаток тиогликоловой кислоты связаны с кольцом дифенила в положениях 4 и 4'. Этот факт определяет также структуру бромсульфоновой кислоты полученной путем сульфирования или хлорсульфирования 4-бромдифенила II).

Рацемичный сульфоксид (столбики из метанола о т.п. 154—160° с разложением) получено без затруднений путем окисления в комнатной температуре в виде эмульсии бромтиогликоловой кислоты в ледяной уксусной кислоте 28 %-ной H_2O_2 . Во время ведения реакции в температуре кипячения растворителя в связи с избытком окисляющего фактора образовался с хорошим выходом продукт выше окисленный т.е. 4,4'-бромдифенилсульфинилуксусная кислота (столбики из ледяной уксусной кислоты о т.п. 203—204°). Бромсульфинилуксусную кислоту характеризовано при помощи следующих производных: а) амида (пластинки из 96 %-го этанола о т.п. 246—247°), б) метилового эфира (пластинки из метанола о т.п. 123—124°), в) р-бромфенацилового эфира (пластинки из ледяной уксусной кислоты о т.п. 181—183°) а также г) эфира р-нитробензилового (пластинки из метанола о т.п. 143—144°).

Рацемичный сульфоксид расщеплено на оптические антиподы методом фракционной кристаллизации диастереомерифных солей с цинхонином и цинхонидином. Цинхонин давал в сухом ацетоне соль труднее растворимую с антиподом левовращающим. После двукратного повторения кристаллизации получено оптически чистую соль левовращающей кислоты (пластинки о т.п. 184—185° и $[\alpha]_D^{20} = +62,50^\circ$ в 96 %-ом этаноле). Выделенную с послекристаллизационных щелочей после первой фракции солей цинхониновой свободную 4,4'-бромдифенилсульфинилуксусную кислоту связано с цинхонидиной в метаноле и произведено фракционную кристаллизацию. Уже другая фракция цинхонидиновой солей представляла собой систему оптически однородную (пластинки о т.п. 183—184° и $[\alpha]_D^{20} = -12,50^\circ$ в 96 %-ом этаноле).

Выделенные обычным путем с солей алкалоидных энантиомеричные 4,4'-бромдифенилсульфинилуксусные кислоты после очищения путем кристаллизации с разбавленного метанола плавилась в температуре 153—154° с распадом и проявляли удельное вращение $[\alpha]_D^{20} = \pm 125,76^\circ$ ($c=0,33$; $d=2$, $\alpha = -0,83^\circ$) в 96%-ном этаноле. Целью получения более широкого сравнительного материала для оптических изучений приготовлено следующие производные левовращающей 4,4'-бромдифенилсульфинилуксусной кислоты а) амид (пластинки с этанола о т.п. 210—211° и $[\alpha]_D^{20} = -165,15^\circ$ в диоксане); б) метилового эфира (пластинки из метанола о т.п. 113—114° $[\alpha]_D^{20} = -154,54^\circ$

в диоксане); в) эфир р-бромфенациловый (пластинки из этанола о т.п. 176—178° и $[\alpha]_D^{20} = -83,33^\circ$ в диоксане) а также г) эфир р-нитробензиловый (пластинки из метанола о т.п. 139—140° и $[\alpha]_D^{20} = -153,03^\circ$ в диоксане).

Измерения молекулярной ротации левовращающей кислоты, его амида и эфиров метилового, р-бромфенацитилового и р-нитробензилового проведено на аппаратах описанных раньше в следующих растворителях: в ледяной кислоте, хлороформе, диоксане и N,N-диметилформамиде для длины световой волны $\lambda = 6234, 5393, 5791, 5461$ и 4358 \AA .

Со сравнения полученных нумерических данных возникает, что на величину молекулярной ротации основное влияние имеет растворитель. Максимальные величины вращения свойственных для всех изучаемых, оптически действующих соединений в группе производных 4,4-бромдифенилсульфинилуксусной кислоты выступают в хлороформных растворах, вместо того в уксусной кислоте было оно минимальным. Зависимость молекулярной ротации от длины световой волны описать можно однотермовым уравнением Друдега, из чего возникает, что ротационная дисперсия имеет характер дисперсии нормальной. Со сравнения ротационных перемещений некоторых производных левовращающей 4,4'-бромдифенилсульфинилуксусной кислоты с аналогичными перемещениями в системе неподставленной возникает, что левовращающие кислоты 4,4'-бромдифенилсульфинилуксусная и 4-дифенилсульфинилуксусная имеют ту же самую пространственную конфигурацию. Подробное обсуждение результатов касающихся влияния атома брома введенного в молекулу 4-дифенилсульфинилуксусной кислоты в положение 4 на его оптическую ротацию проведено будет после выполнения дополнительных измерений.

RÉSUMÉ

Les études précédemment faites dans notre laboratoire sur les propriétés optiques et stéréochimiques des composés sulfinyl en groupe du naphthalène [1—6] nous permettent la conclusion que les acides lévogyres 1-naphtylsulfinylacétique et 2,1-, 1,4- et 1,5-bromonaphtylsulfinylacétiques possèdent la même configuration spatiale et démontrent, dans la partie visible du spectre, la dispersion rotatoire normale. On doit souligner spécialement le fait que l'acide para possède en règle les valeurs numériques des rotations moléculaires plus hautes et les acides ortho et ana — plus basses que l'acide non substitué (c.-à-d. l'acide 1-naphtylsulfinylacétique). Les propriétés optiques des acides halogénosulfinylacétiques ont été

interprétées par les changements de la densité de la charge électronique en proximité des groupes sulfoxydiques, provoqués par l'action sur les électrons Π libres du noyau aromatique des deux effets contradictoires: mésomérique (+ M) et inductif ($-I$) excités par l'atome d'halogène lié directement avec le noyau naphthalénique.

Les régularités optiques et stéréochimiques observées parmi les acides bromonaphtylsulfinylacétiques à dislocation quinoïdique des substituants nous ont encouragés à étudier le problème de la dépendance des rotations moléculaires des composés de leur structure intramoléculaire aussi en groupe d'autres hydrocarbures aromatiques. Ce qui nous intéressait spécialement c'était le système du biphényle dont la structure moléculaire allongée donne les conditions favorables pour l'étude de la transmission de l'effet mésomérique et inductif. Les expériences préliminaires faites dernièrement dans notre laboratoire [7] ont démontré que trois acides isomériques biphénylsulfinylacétiques (isomères ortho, méta et para), qui fonctionnent dans nos études actuelles comme systèmes standard (systèmes de comparaison), démontrent, dans la partie visible du spectre, la dispersion rotatoire normale.

L'objet de cette note ce sont les études sur la synthèse et la dispersion rotatoire des acides 4,4'-bromobiphénylsulfinylacétiques optiquement actifs, de leurs amides et éthers: méthylique, p-bromophénacylique et p-nitrobenzylique.

Le produit de départ dans nos études était le chlorure de l'acide 4,4'-biphénylsulfonique (prismes de l'acide acétique glacial, f. à 125—126°) synthétisé avec bon rendement par voie de chlorosulfonation du 4-bromobiphényle préparé de la p-bromoaniline selon la méthode de Gomberg et Bachmann [9]. Le bromosulfochlorure réduit à l'usage de Na_2SO_3 se transformait en acide 4,4'-bromobiphénylsulfonique peu durable qui, chauffé avec le méthyl iodure, le benzylchlorure et le 2,4-dinitrochlorobenzène se transformait en sulfones bien cristallisants (4,4'-bromobiphénylméthylsulfone — lamelles du méthanol, f. à 181—182°; 4,4'-bromobiphénylbenzylsulfone — lamelles du méthanol, f. à 205—206°; 4,4'-bromobiphényl-2''-4''-dinitrophénylsulfone — lamelles jaunes de l'éthanol, f. à 213—214°).

Le 4,4'-bromomercaptobiphényle a été synthétisé avec bon rendement pendant la réduction du bromosulfochlorure à l'usage de la solution du $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans l'acide acétique saturé avec HCl gazeux. Le thiol, qui s'oxydait rapidement, a été caractérisé sous forme de dérivés suivants: acétylique (lamelles du chloroforme, f. à 173—175°), méthylique (lamelles du chloroforme et du méthanol, f. à 148—150°), benzylique (lamelles du chloroforme et du méthanol, f. à 147—148°) et 2,4-dinitrophénylique (lamelles jaunes de la piridine et de l'éthanol, f. à 212—213°).

L'acide 4,4'-bromobiphénylylthioglicolique (lamelles de l'acide acétique glacial, f. à 160—161°) a été obtenu pendant la condensation en milieu alcalin du bromothiobiphényle avec l'acide chloracétique. Le thioacide ainsi synthétisé formait l'amide (lamelles de l'éthanol, f. à 206—207°) et l'éther méthylique (lamelles du méthanol, f. à 89—91°) bien cristallisants. L'acide 4,4'-bromobiphénylylthioglicolique a été synthétisé aussi par bromuration directe catalysée par FeCl_3 anhydre de l'acide 4-biphénylylthioglicolique en milieu chlorobenzénique. Le mélange de deux bromoacides synthétisés par deux méthodes différentes ne démontrait pas, pendant le chauffage, la dépression de la temp. de fusion. Cela montre d'un côté, que la structure intramoléculaire de ces deux corps est identique et, de l'autre, que les substituants (c.-à-d. l'atome du brome et le reste thioglicolique) sont liés sans doute avec le noyau biphénylique en position 4 et 4'. Ce fait définit aussi la structure intramoléculaire de l'acide bromosulfonique synthétisé par sulfonation ou chlorosulfonation du 4-bromobiphényle [11].

Le sulfoxyde racémique (prismes du méthanol, f. à 159—160°) a été obtenu facilement par l'oxydation dans la temp. ord. de la suspension de l'acide bromothioglicolique dans l'acide acétique glacial à l'usage de 28 % H_2O_2 . Pendant la réaction menée dans la temp. d'ébullition du solvant et à l'usage d'excès d'agent d'oxydation se formation un produit plus haut oxydé, c.-à-d. l'acide 4,4'-bromobiphénylylsulfonylacétique (prismes de l'acide acétique glacial, f. à 203—204°). L'acide bromosulfinylacétique a été caractérisé par les dérivés suivants: a) amide (lamelles de l'éthanol 96 %, f. à 246—247°), b) éther méthylique (lamelles du méthanol, f. à 123—124°), c) éther p-bromophénacylique (lamelles de l'acide acétique glacial, f. à 181—183°) et d) éther p-nitrobenzylique (lamelles du méthanol, f. à 143—144°).

Le sulfoxyde racémique a été dédoublé aux antipodes optiques à base des solubilités diverses des sels diastéréomériques neutres de cinchonine et de cinchonidine. La cinchonine formait dans l'acétone sec le sel moins soluble avec l'antipode lévogyre. La cristallisation fractionnée répétée deux fois nous a donné le sel optiquement pur de l'acide lévogyre (lamelles, f. à 184—186° et $[\alpha]_D^{20} = +62,50^\circ$ dans l'éthanol 96 %). L'acide 4,4'-bromobiphénylylsulfinylacétique isolé des eaux-mères après la première fraction du sel cynchoninique a été lié avec la cynchonidine et cristallisé dans le méthanol. C'était déjà la deuxième fraction du sel cynchonidique qui présentait le composé optiquement pur (lamelles, f. à 183—184° et $[\alpha]_D^{20} = -12,50^\circ$ dans l'éthanol 96 %).

Les acides 4,4'-bromobiphénylylsulfinylacétiques, isolés des sels alcaloïdiques par la méthode ordinaire, après la purification du méthanol dilué, se fondaient à 153—154° avec déc. et démontraient le pouv. rot.

spéc. $[\alpha]_D^{20} = +125,76^\circ$ ($c = 0,33$; $d = 2$; $\alpha = -0,83^\circ$) dans l'éthanol 96 %. Pour avoir un matériel plus vaste, nécessaire aux examens optiques, on a préparé les dérivés suivants de l'acide lévogyre 4,4'-bromobiphénylsulfinylacétique: a) amide (lamelles de l'éthanol, f. à $210-211^\circ$ et $[\alpha]_D^{20} = -165,15^\circ$ dans le dioxane), b) éther méthylique (lamelles du méthanol, f. à $113-114^\circ$ et $[\alpha]_D^{20} = -154,54^\circ$ dans le dioxane), c) éther p-bromophénacylique (lamelles de l'éthanol, f. à $176-178^\circ$ et $[\alpha]_D^{20} = -83,33^\circ$ dans le dioxane) et d) éther p-nitrobenzylique (lamelles du méthanol, f. à $139-140^\circ$ et $[\alpha]_D^{20} = -153,03^\circ$ dans le dioxane).

Les mesurages des rotations moléculaires de l'acide lévogyre, de son amide et ses éthers méthylique, p-bromophénacylique et p-nitrobenzylique ont été effectués à l'usage d'appareils précédemment décrits [2] dans les solvants suivants: acide acétique glacial, chloroforme, dioxane et N,N-diméthylformamide pour les longueurs d'ondes $\lambda = 6234, 5893, 5791, 5461$ et 4358 \AA .

De la comparaison des données numériques obtenues il résulte que les grandeurs des rotations moléculaires sont influencées fortement par les solvants. Les valeurs maximum des rotations spécifiques pour tous les composés optiquement actifs examinés en groupe de dérivés de l'acide 4,4'-bromobiphénylsulfinylacétique apparaissent dans les solutions chloroformiques, les valeurs minimum pourtant dans l'acide acétique glacial. La dépendance des rotations moléculaires de la longueur d'onde peut être décrite approximativement par l'équation unitermique de Drude. Cela montre que la dispersion rotatoire possède le caractère d'une dispersion normale. De la comparaison des déplacements rotatoires de quelques dérivés de l'acide 4,4'-bromobiphénylsulfinylacétique avec les déplacements correspondants dans le système non substitué il résulte que les acides lévogyre 4,4'-bromobiphénylsulfinylacétique et 4-biphénylsulfinylacétique ont les mêmes configurations spatiales.

La discussion détaillée de l'influence de l'atome du brome introduit dans la molécule de l'acide 4-biphénylsulfinylacétique en position 4 sur sa rotation optique aura lieu après avoir fait les mesurages complémentaires.

