

Wydział Chemii UMCS  
Zakład Stereo- i Spektrochemii

Teresa JABŁOŃSKA-PIKUS

**Wpływ budowy cząsteczkowej na właściwości optyczne układów sulfotlenkowych. Kwasy 2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowe i ich niektóre pochodne. III\***

Effect of Molecular Structure on Optical Properties of Sulfoxide Systems.  
2-(2'-Methylbenzylsulfinyl)benzoic Acids and Some of Their Derivatives. Part III\*

Pracę dedykuję Prof. dr. zw. M. Janczewskiemu z okazji Jego 70. rocznicy urodzin oraz 35-lecia pracy w UMCS na stanowisku Profesora chemii organicznej.

T. Jabłońska-Pikus

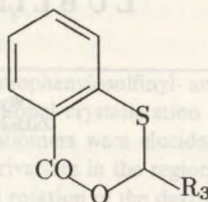
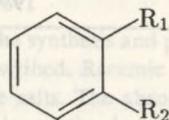
Problem wpływu izomerii położenia grup alkilowych w rdzeniach arenowych na właściwości chiralooptyczne układów aromatyczno-tłuszczowych z sulfinyłowymi węzłami chiralności studiowany jest w dalszym ciągu w naszej pracowni w grupie połączeń o charakterze kwasów metylobenzylsulfinylo-benzoesowych.

W poprzednich doniesieniach [1, 2] opisana została synteza oraz podstawowe właściwości chiralooptyczne izomerycznych kwasów 2-(4'-metylobenzylsulfinylo) i 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowych.

Przedmiotem bieżącej publikacji są wyniki badań związanych z opracowaniem toku syntezy oraz określeniem podstawowych właściwości stereochemicznych optycznie czynnych kwasów 2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowych.

Produktem wyjściowym w podjętych badaniach był kwas 2-(2'-metylobenzyltio)benzoesowy (2), który uzyskano kondensując w środowisku alkalicznym kwas 2-merkaptobenzoesowy z bromkiem *o*-metylobenzylowym (1).

\* Część II (Part II): *Ann. UMCS, Sec. AA, 42/43, 111 (1987/1988).*



- |  |   |
|--|---|
| 1: $R_1 = \text{CH}_3$   | $R_2 = \text{CH}_2\text{Br}$  |
| 2: $R_1 = \text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$     | $R_2 = \text{COOH}$   |
| 3: $R_1 = \text{SO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$    | $R_2 = \text{COOH}$   |
| 4: $R_1 = \text{SO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$    | $R_2 = \text{CO}\cdot\text{OCH}_3$  |
| 5: $R_1 = \text{SO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$    | $R_2 = \text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$   |
| 6: $R_1 = \text{SO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$    | $R_2 = \text{CO}\cdot\text{OCH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Br}$ (p) |
| 7: $R_1 = \text{SO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$    | $R_2 = \text{CO}\cdot\text{OCH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$ (p)             |
| 8: $R_1 = \text{SO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$    | $R_2 = \text{COOH}\cdot\text{Bruc.}$  |
| 9: $R_1 = \text{SO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$    | $R_2 = \text{COOH}$   |
| 10: $R_1 = \text{SO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$   | $R_2 = \text{COOH}\cdot\text{Strych.}$  |
| 11: $R_1 = \text{SO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$   | $R_2 = \text{COOH}$   |
| 12: $R_1 = \text{SO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$   | $R_2 = \text{CO}\cdot\text{OCH}_3$  |
| 13: $R_1 = \text{SO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$   | $R_2 = \text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$   |
| 14: $R_1 = \text{SO}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$   | $R_2 = \text{CO}\cdot\text{OCH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Br}$ (p) |
| 15: $R_1 = \text{SO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$   | $R_2 = \text{CO}\cdot\text{OCH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$ (p)             |
| 16: $R_1 = \text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ | $R_2 = \text{COOH}$   |
| 17: $R_3 = \text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$                   |   |
| 18: $R_3 = \text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$                   |   |

Bruc. — brucyna

Strych. — strychnina

Budowa cząsteczkowa kwasu (2) potwierdzona została bez zastrzeżeń na podstawie przeprowadzonej analizy elementarnej oraz badania widma podczerwonego (pasma charakterystyczne podano w części doświadczalnej).

Racemiczny kwas 2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowy (3) otrzymano utleniając w środowisku lodowatego kwasu octowego związek (2) 30% nadtlaniem wodoru. Przy użyciu nadmiaru czynnika utleniającego oraz prowadzeniu reakcji w podwyższonej temperaturze tworzył się z dobrą wydajnością sulfon (16). (Widma IR potwierdzające budowę obydwu produktów utleniania podane zostały w części eksperymentalnej).

Uzyskany sulfinylokwas (3) scharakteryzowano za pomocą metyloamidu (5) oraz estrów: metylowego (4), *p*-bromofenacylowego (6) i *p*-nitrobenzylowego (7).

Racemiczny kwas (3) rozszczepiono na enancjomery metodą tworzenia i krystalizacji związków diastereomerycznych z optycznie czynnymi zasadami. Najlepsze rezultaty uzyskano posługując się brucyną i strychniną. Obojętna sól brucyny podczas krystalizacji z acetonu wydzielala we frakcjach czołowych enancjomer lewoskrętny. Sól strychniny w toku krystalizacji z octanu etylu separowała natomiast enancjomer prawoskrętny.

Uwolnione od zasad alkaloidowych enancjomeryczne kwasy 2-(2'-metylobenzylosulfinylo)benzoesowe (9) i (11) wykazywały bardzo wysoką czynność optyczną ( $\alpha_D^{20} = +450,0^\circ$  (96% etanol)). Po zmieszaniu enancjomerów w stosunku równomolowym i krystalizacji uzyskano kwas racemiczny. Temperatura topnienia racematu jest nieznacznie niższa ( $\Delta t = 2^\circ\text{C}$ ) od temperatury topnienia enancjomerów. Widmo oscylacyjne kwasu racemicznego (3) nie wykazuje w części „odcisku palca” istotnych różnic w stosunku do widm poszczególnych enancjomerów (9) i (11). Względnie łatwe rozszczepianie się kwasu optycznie biernego (3) na enancjomery oraz przedstawione właściwości fizyczne, jakie wykazują poszczególne indywidua, pozwalają przypuszczać, iż kwas nieczynny przedstawia układ racemicznego roztworu stałego.

Optycznie czynne kwasy 2-(2'-metylobenzylosulfinylo)benzoesowe (9) i (11) wykazują znaczną odporność na racemizację w środowiskach alkalicznych, tracą natomiast dość szybko zdolność skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego w roztworach w rozpuszczalnikach organicznych w obecności stężonego kwasu solnego. Procesy racemizacyjne kwasów 2-(2'-metylobenzylosulfinylo)benzoesowych badane były przy zastosowaniu jako rozpuszczalnika mieszaniny (2:1, v/v) dioksanu i rozcieńczonego (3:2 v/v, HCl:H<sub>2</sub>O) kwasu solnego.

W tych warunkach racemizacja optycznie czynnych kwasów (8) i (10) zachodziła zgodnie z równaniem kinetycznym dla reakcji pierwszego rzędu ( $K = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0}{\alpha}$ ). Stałe racemizacji ( $K$ ), entropie aktywacji ( $\Delta S^\ddagger$ ) oraz entalpie aktywacji ( $\Delta H^\ddagger$ ) określone w pięciu temperaturach przy uśrednieniu pomiarów kinetycznych metodą najmniejszych kwadratów zestawiono w tabeli 1. Parametry aktywacji dla procesów racemizacyjnych obliczone zostały metodami kinetyki klasycznej na podstawie równania Eyringa [3].

Energia aktywacji oraz czynnik przedwykładniczy ( $A = K_{max}$ ) wyznaczone zostały z równania Arrheniusa ( $K = A \cdot e^{-E_a/RT}$ );  $E_a = 18,78$  kcal/mol,  $A = 1630 \cdot 4 \cdot 10^7$  s<sup>-1</sup>. Ujemne wartości entropii aktywacji nasuwają przypuszczenie, że w stanie przejściowym tworzą się połączenia o charakterze addycyjnym lub związku pośrednie proponowane uprzednio dla sulfotlenków alkiloarylowych przez badaczy niemieckich [4, 5, 6] i amerykańskich [7, 8].

Racemiczny kwas 2-(2'-metylobenzylosulfinylo)benzoesowy (3) ogrzewany z bezwodnikiem octowym ulegał przemianie w optycznie bierny 3-(2'-metylo-

Tab. 1. Charakterystyka termodynamiczna procesu racemizacji optycznie czynnych kwasów 2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowych

Temp. racemizacji [°C]	Stałe racemizacji [ $K \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ]	Entropie aktywacji [ $\Delta S^\ddagger$ eu]	Entalpie aktywacji [ $\Delta H^\ddagger$ kcal/mol]
21	17,27 ± 0,02	-13,78 ± 0,01	18,19 ± 0,01
23	22,28 ± 0,02	-13,80 ± 0,01	18,19 ± 0,01
25	29,53 ± 0,03	-13,81 ± 0,01	18,18 ± 0,01
27	34,92 ± 0,03	-13,82 ± 0,01	18,18 ± 0,01
29	39,95 ± 0,03	-13,84 ± 0,01	18,17 ± 0,01

fenylo)-4-tiaizochroman-1-on (17). Budowę związku (17) określono na podstawie przeprowadzonej analizy elementarnej oraz analizy widm IR (widmo IR podano w części doświadczalnej). Aby przekonać się, czy obecność grupy metylowej w pierścieniu benzenowym reszty benzylowej może mieć istotny wpływ na stosunki chiralooptyczne w procesie przegrupowania, poddano reakcji z bezwodnikiem octowym lewoskrętny kwas 2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowy (9). Na tej drodze uzyskany został 3-(2'-metylofenylo)-4-tiaizochroman-1-on (18) o skręcalności właściwej  $(\alpha)_D^{20} = -15,0^\circ$  (96% etanol) z wydajnością 37%.

Należy nadmienić, że produkt przegrupowania Pummerera kwasu niepodstawionego skręcał płaszczyznę światła spolaryzowanego w widzialnej części widma w przeciwnym kierunku aniżeli układ wyjściowy, czego nie obserwujemy w przypadku kwasu 2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego (9).

Jako materiał porównawczy do badań chiralooptycznych przygotowaliśmy w warunkach wykluczających procesy racemizacyjne następujące pochodne lewoskrętnego kwasu (9): metyloamid (13) oraz estry: metylowy (12), *p*-bromofenacylowy (14) i *p*-nitrobenzylowy (15). Wartości liczbowe skręcalności cząsteczkowych wyznaczone w rejonie  $435,8 \leq \lambda \leq 623,4$  nm w metanolu (M), 96% etanolu (E), acetonie (A) chloroformie (Ch) i dioksanie (D) lewoskrętnego kwasu oraz jego pochodnych (12), (13), (14) i (15) przedstawiono w tabeli 2.

Z porównania wartości liczbowych wynika, iż na wielkość skręcalności molowych znaczny wpływ ma charakter rozpuszczalnika. Szeregi rozpuszczalnikowe zestawione według malejących wartości liczbowych rotacji cząsteczkowych wykazują w widzialnej części widma następujące sekwencje: a) dla wolnego kwasu: A>Ch>D>E>M, b) dla metyloamidu: M>E>D>A>Ch, c) dla estru metylowego A>D>Ch>M>E, d) dla estru *p*-bromofenacylowego: A>E>M>Ch>D i e) dla estru *p*-nitrobenzyloвого: A>D>M>E>Ch.

Analiza danych liczbowych zestawionych w tabeli 2 wykazuje, że przebieg krzywych przedstawiających funkcje  $\frac{1}{\alpha}(\lambda^2)$  w rejonie  $435,8 \leq \lambda \leq 623,4$  nm dla

Tab. 2. Rotacje cząsteczkowe  $(M)_{\lambda}^{20}$  lewoskrętnego kwasu 2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoosowego i jego niektórych pochodnych

Nazwa związku	Rozpuszczalnik-	$(M)_{\lambda}^{20}$									
		$\lambda = 623,4$ nm	$\lambda = 589,3$ nm	$\lambda = 579,1$ nm	$\lambda = 546,1$ nm	$\lambda = 520,0$ nm	$\lambda = 480,0$ nm	$\lambda = 440,0$ nm	$\lambda = 435,8$ nm		
Lewoskrętny kwas 2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoosowy	A	1168,5 (1133,7)	1327,6 (1351,1)	1393,4 (1427,3)	1750,0 (1723,9)	2029,8 (2026,5)	2655,2 (2663,7)	3686,6 (3685,5)	3829,2 (3831,6)		
	Ch	1113,7 (1114,4)	1311,7 (1306,2)	1371,5 (1373,9)	1634,9 (1636,5)	1903,7 (1907,1)	2485,1 (2493,3)	3478,1 (3462,4)	3609,8 (3602,0)		
	D	1020,4 (1075,5)	1289,2 (1270,4)	1366,0 (1339,4)	1612,9 (1607,2)	1881,7 (1883,4)	2474,2 (2480,8)	3458,1 (3467,3)	3604,3 (3609,7)		
	E	1086,2 (1071,8)	1250,8 (1253,7)	1327,6 (1317,8)	1580,0 (1565,8)	1821,3 (1820,3)	2364,5 (2366,9)	3253,2 (3251,4)	3379,4 (3377,0)		
	M	1064,3 (1045,1)	1201,4 (1227,1)	1305,7 (1291,3)	1552,5 (1539,7)	1810,4 (1794,0)	2326,1 (2337,9)	3192,8 (3209,2)	3330,0 (3331,6)		
Ester <i>p</i> -bromofenacylowy lewoskrętnego kwasu 2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoosowego	A	1205,3	1441,7	1505,7	1805,0	2099,1	2744,9	3806,1	3961,8		
	Ch	1084,2	1303,3	1360,9	1603,2	1868,4	2422,0	3327,4	3442,8		
	D	1136,0	1326,4	1395,6	1655,1	1926,1	2520,1	3529,3	3679,2		
	E	1049,5	1251,4	1309,1	1557,0	1810,8	2664,4	3264,0	3373,6		
	M	1072,6	1285,9	1337,9	1591,6	1845,4	2398,9	3310,1	3442,8		
Ester <i>p</i> -nitrobenzylowy lewoskrętnego kwasu 2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoosowego	A	1612,2	1876,2	1970,4	2328,7	2705,8	3488,4	4845,9	5043,9		
	Ch	1433,0	1697,0	1744,2	2093,0	2413,6	3139,5	4318,0	4506,6		
	D	1357,6	1593,3	1687,6	1998,7	2319,3	3045,2	4242,6	4421,7		
	E	1508,5	1810,2	1895,0	2234,4	2564,4	3318,6	4553,7	5025,1		
	M	1480,2	1744,2	1838,5	2168,4	2526,7	3167,8	4346,3	4516,0		
Ester <i>p</i> -nitrobenzylowy lewoskrętnego kwasu 2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoosowego	A	1310,1	1441,1	1514,8	1801,4	2112,5	2775,7	3856,5	4012,1		
	Ch	1187,3	1293,7	1367,4	1621,2	1891,4	2480,9	3438,9	3578,2		
	D	1277,3	1383,8	1449,3	1711,3	2006,1	2636,5	3717,3	3881,9		
	E	1211,8	1326,4	1383,7	1645,8	1915,9	2497,3	3463,5	3602,7		
	M	1260,9	1375,6	1432,9	1694,9	1973,3	2562,8	3520,8	3668,2		
Metyloamid lewoskrętnego kwasu 2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoosowego	A	678,3	804,7	833,4	994,4	1153,3	1505,9	2092,3	2184,2		
	Ch	701,2	781,7	816,2	982,4	1138,1	1494,0	2069,3	2172,7		
	D	774,9	916,7	948,4	1155,3	1339,3	1764,6	2477,0	2563,6		
	E	908,2	1000,1	1057,6	1253,1	1459,9	1891,1	2609,8	2695,8		
	M	919,7	1023,1	1080,1	1281,8	1477,2	1914,1	2621,1	2718,8		

Rozpuszczalniki: A = aceton, Ch = chloroform, D = dioksan, E = etanol, M = metanol. Stężenie  $c = 0,1$  g/100  $cm^3$ .

Tab. 3. Rotacje cząsteczkowe ( $M_{579,1}^{20}$ ) estrów *p*-bromofenacylowych, *p*-nitrobenzylowych i metylowych prawoskrętnych kwasów 2-(4'-bromobenzylsulfinylo), 2-(4'-metylobenzylsulfinylo) i 2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowych

Związek	Metanol		Dioksan			Chloroform		
	Ester <i>p</i> -bromofenacylowy	Ester <i>p</i> -nitrobenzylowy	Ester metylowy	Ester <i>p</i> -bromofenacylowy	Ester <i>p</i> -nitrobenzylowy	Ester metylowy	Ester <i>p</i> -bromofenacylowy	Ester <i>p</i> -nitrobenzylowy
Kwas 2-(4'-bromobenzylsulfinylo)benzoesowy	1866,0	1622,0	1597,0	1909,1	1698,1	1610,8	1909,0	1574,8
Kwas 2-(4'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowy	1456,6	1408,5	1352,4	1607,4	1531,3	1441,7	1569,7	1457,6
Kwas 2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowy	1838,5	1432,9	1337,9	1687,6	1449,3	1395,6	1744,2	1367,4
								1526,0
								1372,5
								1360,9

lewoskrętnego kwasu (9) i jego pochodnych (12), (13), (14) i (15) jest niemal prostoliniowy, co prowadzi do wniosku, iż dyspersja rotacji optycznej badanych związków ma w widzialnej części widma charakter dyspersji normalnej.

Na podstawie badania freudenbergowskich przesunięć optycznych (Tab. 3) oraz kierunków zmian rotacji molowych występujących pod wpływem rozpuszczalników (Tab. 4) przypisano prawoskrętnemu kwasowi 2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowemu (11) bezwzględną konfigurację (R+).

Wzorcami konfiguracyjnymi były prawoskrętne kwasy 2-(4'-bromobenzylsulfinylo) [9, 10] i 2-(4'-metylobenzylsulfinylo) [1]-benzoesowe o bezwzględnej konfiguracji R (+), jak również ich pochodne o charakterze estrowym.

W dalszym stadium badań określiliśmy w metanolu w rejonie  $200 \leq \lambda \leq 450$  nm dichroizm kołowy (CD) oraz widmo elektronowe (UV) enancjomeru rotującego w lewo (9). Widmo CD wykazuje dwa maksima ujemne przy  $\lambda = 226,0$  i  $\lambda = 292,0$  nm ( $(\Theta)_{226} = -53488,5$ ;  $(\Theta)_{292} = -45259,5$ ) oraz dwa maksima dodatnie przy  $\lambda = 212,0$  nm i  $\lambda = 247,0$  nm ( $(\Theta)_{212} = 24687,0$ ;  $(\Theta)_{247} = 10972,0$ ). Widmo elektronowe w badanym zakresie przejawia cztery pasma absorpcyjne zlokalizowane w rejonach  $\lambda = 212,0, 226,0, 246,0$  i  $286,0$  nm ( $\epsilon_{212} = 27472,5$ ,  $\epsilon_{226} = 17534,9$ ,  $\epsilon_{246} = 9264,9$  i  $\epsilon_{286} = 4886,3$ ).

Tab. 4. Wpływ rozpuszczalnika na rotacje cząsteczkowe  $(M)_{579,1}^{20}$  estrów metylowych prawoskrętnych kwasów 2-(4'-bromobenzylsulfinylo), 2-(4'-metylobenzylsulfinylo)- i 2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowych

Rozpuszczalnik	Związek		
	Ester metylowy kwasu 2-(4'-bromobenzylsulfinylo)benzoesowego	Ester metylowy kwasu 2-(4'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego	Ester metylowy kwasu 2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego
Dioksan	1611,0	1441,7	1395,6
Metanol	1597,0	1352,4	1337,9
Etanol	1469,0	1326,4	1309,1

Na podstawie zebranego w tabeli 2 materiału liczbowego ( $435,8 \leq \lambda \leq 623,4$  nm) wyznaczyliśmy w pięciu rozpuszczalnikach funkcje  $(M)$  ( $\lambda$ ) dla prawoskrętnego kwasu 2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego (11). Funkcje te mają charakter czteroczłonowych równań, które podajemy poniżej:

1. w metanolu:

$$(M)_{\lambda}^{20} = \frac{-2,997 \times 10^{10}}{\lambda^2 - (212,0)^2} + \frac{4,997 \times 10^{10}}{\lambda^2 - (226,0)^2} - \frac{2,152 \times 10^{10}}{\lambda^2 - (247,0)^2} + \frac{1,788 \times 10^9}{\lambda^2 - (292,0)^2}$$

2. w etanolu:

$$(M)_{\lambda}^{20} = \frac{-1,726 \times 10^{10}}{\lambda^2 - (212,0)^2} + \frac{2,913 \times 10^{10}}{\lambda^2 - (226,0)^2} - \frac{1,293 \times 10^{10}}{\lambda^2 - (247,0)^2} + \frac{1,387 \times 10^9}{\lambda^2 - (292,0)^2};$$

3. w acetonie:

$$(M)_{\lambda}^{20} = \frac{-1,400 \times 10^{11}}{\lambda^2 - (212,0)^2} + \frac{2,337 \times 10^{11}}{\lambda^2 - (226,0)^2} - \frac{1,051 \times 10^{11}}{\lambda^2 - (247,0)^2} + \frac{7,636 \times 10^9}{\lambda^2 - (292,0)^2};$$

4. w dioksanie:

$$(M)_{\lambda}^{20} = \frac{-6,418 \times 10^{10}}{\lambda^2 - (212,0)^2} + \frac{1,097 \times 10^{11}}{\lambda^2 - (226,0)^2} - \frac{4,931 \times 10^{10}}{\lambda^2 - (247,0)^2} + \frac{4,080 \times 10^9}{\lambda^2 - (292,0)^2};$$

5. w chloroformie:

$$(M)_{\lambda}^{20} = \frac{-3,432 \times 10^{10}}{\lambda^2 - (212,0)^2} + \frac{5,941 \times 10^{10}}{\lambda^2 - (226,0)^2} - \frac{2,743 \times 10^{10}}{\lambda^2 - (247,0)^2} + \frac{2,648 \times 10^9}{\lambda^2 - (292,0)^2}.$$

W tabeli 2 podano w nawiasach wartości rotacji molowych obliczone na podstawie powyżej zestawionych równań\*. Zgodność wartości obliczonych z wyznaczonymi eksperymentalnie jest bardzo dobra.

Funkcje  $(M)(\lambda)$  opisujące w prostokątnym układzie współrzędnych  $\lambda$  (zmienna niezależna) właściwości optyczne prawoskrętnego kwasu 2-(2'-metylobenzylosulfinylo)benzoowego (11) mają po trzy ekstrema: jedno minimum zlokalizowane w przedziale  $226,0 < \lambda < 247,0$  nm oraz dwa maksima w przedziałach  $212,0 < \lambda < 226,0$  nm i  $247,0 < \lambda < 292,0$  nm. Asymptotami dla tych funkcji jest oś  $\lambda$  oraz proste prostopadłe do niej w punktach:  $\lambda_1$  (212,0 nm),  $\lambda_2$  (226,0 nm),  $\lambda_3$  (247,0 nm) i  $\lambda_4$  (292,0 nm).

Analiza wyników wykonanych pomiarów optycznych prowadzi do wniosku, że prawoskrętny kwas 2-(2'-metylobenzylosulfinylo)benzoowy (11) przejawia w badanym zakresie widmowym dwa dodatnie oraz dwa ujemne efekty Cottona położone w rejonach:  $\lambda = 226,0$  i  $292,0$  nm oraz  $\lambda = 212,0$  i  $247,0$  nm.

Efekty optyczne, uzyskane przez wprowadzenie w położenie orto w stosunku do sulfinylowego centrum chiralności do pierścienia benzenowego fragmentu

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



benzylowego grupy metylowej, w rejonie takich długości fal, dla których dyspersja skręcalności optycznej ma charakter dyspersji normalnej, są na skutek zróżnicowanego oddziaływania rozpuszczalników dość trudne do jednoznacznego określenia. Prawoskrętny kwas 2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowy i jego pochodne estrowe wykazują w metanolu, 96% etanolu i dioksanie większe uśrednione wartości liczbowe rotacji molowych aniżeli układy niepodstawione w pierścieniu benzenowym grupą metylową [11]. Względne procentowe podwyżki rotacji molowych ( $\% \Delta R$ ) dla a) wolnego kwasu oraz jego estrów: b) metylowego, c) *p*-bromofenacylowego i d) *p*-nitrobenzylowego wynoszą odpowiednio: a) 1,1%, b) 5,2%, c) 24,2 % i d) 3,2%. W przypadku natomiast metyloamidu odnotowana została obniżka rotacji molowych ( $\% \Delta R$ ) w stosunku do układu niepodstawionego wynosząca 9,2%.

Wprowadzenie zatem do cząsteczki kwasu 2-(benzylsulfinylo)benzoesowego grupy metylowej w położenie orto do pierścienia benzenowego fragmentu benzylowego powoduje nieznaczny, ale dający się odnotować, wzrost rotacji molowych. Analogicznie zachowuje się rotujący w prawo kwas 2-(4'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowy [1] i jego pochodne o charakterze estrowym. Należy podkreślić, że prawoskrętny kwas 2-(3'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowy i jego pochodne estrowe [2] wykazują natomiast mniejsze wartości liczbowe rotacji molowych aniżeli układy niepodstawione w pierścieniu benzenowym grupą metylową. Należy jeszcze zaznaczyć, iż analogiczne związki z atomem bromu w pierścieniu benzenowym grupy benzylowej wykazują podobne zmiany rotacji molowych związane z przesunięciami atomu halogenu [10, 12, 13].

Nie jest wykluczone, że w przypadku badanych obecnie połączeń, tj. izomerycznych kwasów 2-(metylobenzylsulfinylo)benzoesowych, pewien wpływ na wielkość rotacji molowych poszczególnych indywidualów mogą wywierać oddziaływania hiperkoniugacyjne [14] generowane przez grupę metylową związaną z rdzeniem benzenowym fragmentu benzylowego, pomimo iż sulfinylowy węzeł chiralności odseparowany jest od rdzenia aromatycznego grupą metylenową. Jednoznaczne uzasadnienie odnotowanych obserwacji wymaga jeszcze dalszych studiów i zebrania obszerniejszego materiału eksperymentalnego.

#### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

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

### 1. Bromek 2-metylobenzylowy (1)

Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło i wkraplacz wprowadzono 150 g (1,41 mola) świeżo przedestylowanego *o*-ksylenu. Węglowodór ogrzano na łaźni stopowej do temperatury 130°C, i mieszając wkroplono 186 g (1,15 mola) osuszonego (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bromu. Mieszaninę pozostawiono przez 14 h w temperaturze pokojowej. Ciecz poreakcyjną poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (14 mm Hg) zbierając frakcję o temperaturze wrzenia 106–108°C (lit. [15]). Otrzymano 125 g (bezbarwna ciecz) bromku *o*-metylobenzylu.

### 2. Kwas 2-(2'-metylobenzylotio)benzoesowy (2)

Do energicznie mieszanego i ogrzanego do temperatury 60°C roztworu 3,65 g (0,0025 mola) kwasu 2-merkaptobenzoesowego [16] (bezbarwne słupki z kwasu octowego o temperaturze topnienia 164–165°C; lit. [17] temperatura topnienia 164–165°C) w 30 cm<sup>3</sup> 10% roztworu NaHCO<sub>3</sub> wkroplono 4,63 g (0,025 mola) bromku *o*-metylobenzylowego rozpuszczonego w 40 cm<sup>3</sup> 96% etanolu. Reagującą mieszaninę turbinowano mechanicznie przez 2 h utrzymując temperaturę w zakresie 60–70°C. Na koniec etanol oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łaźnia wodna), a pozostałość oziębiono do temperatury pokojowej, przesączono i zakwaszono (kongo) 10% HCl. Wydzielił się niezwłocznie drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono, przemyto wodą, suszono na powietrzu (4,6 g, temperatura topnienia 190–191°C) i krystalizowano z metanolu (35 cm<sup>3</sup>). Bezbarwne igły (3,2 g) o temperaturze topnienia 191–192°C. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, miernie w metanolu, 96% etanolu i benzenie, trudno w cykloheksanie.

Analiza:

Dla wzoru: C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S (258,3) obliczono: 69,7% C, 5,4% H;

otrzymano: 69,9% C, 5,3% C.

IR (cm<sup>-1</sup>): 740, 980, 1040, 1060, 1110, 1250 ( $\delta$ C<sub>Ar</sub>—H, subst. 1,2) 2950 ( $\nu$ C—H), 1470, 1560, 1580, ( $\nu$ C<sub>Ar</sub>=C<sub>Ar</sub>), 700 ( $\nu$ C—S), 910 ( $\delta$ OH) 1270, 1320, 1420 ( $\delta$ OH i  $\nu$ C—O), 1680 ( $\nu$ C—O), 1680 ( $\nu$ C=O, COOH).

### 3. Racemiczny kwas 2-(2'-metylobenzylotio)sulfinylo)benzoesowy (3)

2,58 g (0,01 mola) sproszkowanego kwasu 2-(2'-metylobenzylotio)benzoesowego (2) zawieszono w 30 cm<sup>3</sup> lodowatego kwasu octowego. Zawiesinę ogrzewano, energicznie mieszając, do temperatury 40°C i wkroplono do niej

w wolnym tempie 1,2 cm<sup>3</sup> (0,01 mola) 30% wody utlenionej. Reagującą zawiesinę mieszano następnie przez 2 h utrzymując w reaktorze temperaturę 40°C. Uzyskany klarowny roztwór oziębiono do temperatury pokojowej i wlano do 100 cm<sup>3</sup> wody. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono, suszono w temperaturze pokojowej (2 g, *t*, 163–165°C z rozkładem) i krystalizowano z mieszaniny benzenu (100 cm<sup>3</sup>) i metanolu (2 cm<sup>3</sup>). Bezbarwne igły (1,2 g) o temperaturze topnienia 165°C z rozkładem. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu, 96% etanolu i acetonie, trudno w chloroformie, benzenie i cykloheksanie.

#### Analiza:

Dla wzoru: C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S (274,3) obliczono: 65,7% H, 5,2% H, 11,7% S;  
otrzymano: 65,8% C, 5,1% H, 11,9% S.

IR (cm<sup>-1</sup>): 760, 990, 1090, 1100, 1140, 1160 (δC<sub>Ar</sub>—H, subst. 1,2), 2950 (νC—H), 1465, 1580 (νC<sub>Ar</sub>=C<sub>Ar</sub>), 680 (νC—S), 1050 (νSO<sub>Ar</sub>), 890 (δOH), 1240, 1260, 1400 (δOH i νC—O), 1700 (νC=O, COOH).

#### 4. Ester metylowy racemicznego kwasu 2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoowego (4)

Do oziębionej wodą z lodem zawiesiny 2,7 g (0,01 mola) racemicznego kwasu (3) w 20 cm<sup>3</sup> eteru wkroplono, mieszając, eterowy roztwór (100 cm<sup>3</sup>) dwuazometanu przygotowany z 5 g N,N-nitrozometylomocznika [18]. Uzyskany roztwór ogrzewano do wrzenia przez 2 h na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną (rurka z CaCl<sub>2</sub>). Rozpuszczalnik oddestylowano (łaźnia wodna). Pozostałość stanowił bezbarwny olej, który niebawem zakryształizował. Surowy ester (2,5 g, temperatura topnienia 100°C) krystalizowano z heptanu (50 cm<sup>3</sup>). Bezbarwne słupki (2 g) o temperaturze topnienia 101–103°C. Ester łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu, 96% etanolu, chloroformie i benzenie, miernie w heptanie i heksanie.

#### Analiza:

Dla wzoru: C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>S (288,3) obliczono: 66,6% C, 5,6% H;  
otrzymano: 66,5% C, 5,6% H.

#### 5. N-Metyloamid racemicznego kwasu 2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoowego (5)

1,45 g sproszkowanego estru (4) zawieszono w 20 cm<sup>3</sup> 40% roztworu wodnego metyloaminy i zawiesinę wstrząsano mechanicznie przez 24 h w temperaturze pokojowej. Produkt przemiany odsączono, przemyto małą ilością

wody, suszono w temperaturze pokojowej (0,9 g) — temperatura topnienia 183–185°C — i krystalizowano z benzenu (55 cm<sup>3</sup>). Bezbarwne igły (0,5 g) o temperaturze topnienia 184–186°C. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu i 96% etanolu, miernie w benzenie, trudno w cykloheksanie.

**Analiza:**

Dla wzoru: C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>S (287,4) obliczono: 66,9% C, 6,0% H, 4,9% N;  
otrzymano: 67,1% C, 6,2% H, 5,1% N.

**6. Ester *p*-bromofenacylowy racemicznego kwasu  
2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego (6)**

1,37 g (0,005 mola) racemicznego kwasu (3) i 1,38 g (0,005 mola) bromku *p*-bromofenacylowego przerobiono na ester. Reakcję prowadzono przez 1 h w 90 cm<sup>3</sup> wrzącego 89% metanolu. Z roztworu pozostawionego w temperaturze pokojowej niebawem wydzielił się drobnokrystaliczny produkt przemiany. Związek odsączono, suszono w temperaturze pokojowej (2,4 g, temperatura topnienia 113–115°C) i krystalizowano z metanolu (90 cm<sup>3</sup>). Bezbarwne igły (1,8 g) o temperaturze topnienia 114–116°C. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie i benzenie, miernie w metanolu, 96% etanolu i acetonie, trudno w cykloheksanie.

**Analiza:**

Dla wzoru: C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>BrO<sub>4</sub>S (471,4) obliczono: 58,6% C, 4,1% H;  
otrzymano: 58,7% C, 3,9% H.

**7. Ester *p*-nitrobenzylowy racemicznego kwasu  
2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego (7)**

1,37 g (0,005 mola) racemicznego kwasu (3) i 1,1 g (0,005 mola) bromku *p*-nitrobenzylowego przerobiono na ester. Proces estyfikacji prowadzono przez 1 h w 70 cm<sup>3</sup> 85% metanolu. Z przesączonego na gorąco i pozostawionego w temperaturze pokojowej roztworu poreakcyjnego wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny ester. Związek odsączono, suszono w temperaturze pokojowej (2 g, temperatura topnienia 128–130°C) i krystalizowano z metanolu (60 cm<sup>3</sup>). Bezbarwne słupki (1,2 g) o temperaturze topnienia 130–131°C. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, miernie w metanolu i 96% etanolu, trudno w benzenie i cykloheksanie.

**Analiza:**

Dla wzoru: C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>5</sub>S (409,4) obliczono: 64,5% C, 4,7% H, 3,4% N;  
otrzymano: 64,3% C, 4,5% H, 3,4% N.

8. Sól brucyny prawoskrętnego kwasu  
2-(2'-metylobenzylosulfinylo)benzoesowego (8)

6,6 g (0,24 mola) racemicznego kwasu (8) zmieszano z 9,48 g (0,024 mola) brucyny i rozpuszczono w 850 cm<sup>3</sup> wrzącego acetonu. Gorący roztwór przesączono i pozostawiono w temperaturze pokojowej do krystalizacji. Po 24 h odsączono pierwszą frakcją soli. Bezbarwne słupki (8 g) o temperaturze topnienia 167°C z rozkładem i  $(\alpha)_D^{20} = -150,0^\circ$  ( $c=0,25$ ,  $d=2$ ,  $\alpha = -0,75^\circ$ ) w metanolu. Po dwukrotnie powtórzonej krystalizacji z acetonu (I: 16,0 g, 850 cm<sup>3</sup>, 8 g, -150,0°, 167°C; II: 8,0, 900, 5, -166,0, 167; III: 5,0, 800, 3,5, -160,0, 167), otrzymano sól o niezmiennających się już podczas prób dalszego oczyszczania właściwościach fizycznych. Bezbarwne słupki (3,5 g) o temperaturze topnienia 167°C z rozkładem i  $(\alpha)_D^{20} = -160,0^\circ$  ( $c=0,25$ ,  $d=2$ ,  $\alpha = -0,80^\circ$ ) w metanolu. Sól łatwo rozpuszcza się w chloroformie, metanolu i 96% etanolu, miernie w acetonie i octanie etylu, trudno w benzenie i cykloheksanie.

Analiza:

Dla wzoru: C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>S (668,7) obliczono: 4,2% N;  
otrzymano: 4,3% N.

9. Lewoskrętny kwas 2-(2'-metylobenzylosulfinylo)benzoesowy (9)

6,7 g sproszkowanej soli brucyny (8) (temperatura topnienia 167°C,  $(\alpha)_D^{20} = -160,0^\circ$  w metanolu) zawieszono w 50 cm<sup>3</sup> wody i mieszając zakwaszono (kongo) 3% kwasem solnym. Mieszaninę turbinowano przez 3 h w temperaturze pokojowej. Wydzielili się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono i rozpuszczono w 100 cm<sup>3</sup> 3% NaOH. Roztwór ekstrahowano (3 razy po 30 cm<sup>3</sup>) chloroformem. Alkaliczną ciecz, po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łaźnia wodna o temperaturze 45°C), rozpuszczonego w niej chloroformu, zakwaszono (kongo) 3% HCl. Wydzielony drobnokrystaliczny osad odsączono, przemyto wodą, suszono w temperaturze pokojowej (2,9 g, temperatura topnienia 172°C z rozkładem  $(\alpha)_D^{20} = -450,0^\circ$  w 96% etanolu) i krystalizowano z mieszaniny benzenu (200 cm<sup>3</sup>) i metanolu (4 cm<sup>3</sup>). Bezbarwne słupki (2 g) o temperaturze topnienia 172°C z rozkładem i  $(\alpha)_D^{20} = -456,0^\circ$  ( $c=0,5$ ,  $d=2$ ,  $\alpha = -4,56^\circ$ ) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu i 96% etanolu, miernie w chloroformie, trudno w benzenie.

Analiza:

Dla wzoru: C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S (274,3) obliczono: 65,7% C, 5,2% H;  
otrzymano: 66,0% C, 5,4% H.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 750, 1050, 1080, 1100, 1240, ( $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ , subst. 1,2) 2850 ( $\nu\text{C}-\text{H}$ ), 1470, 1550, 1580 ( $\nu\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 690 ( $\nu\text{C}-\text{S}$ ), 1020 ( $\nu\text{SO}$ ), 890 ( $\delta\text{OH}$ ), 1250, 1290, 1400 ( $\delta\text{OH}$  i  $\nu\text{C}-\text{O}$ ), 1700 ( $\nu\text{C}=\text{O}(\text{COOH})$ ).

10. *Sól strychniny prawoskrętnego kwasu  
2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego (10)*

Ługi acetonowe uzyskane po odsączeniu pierwszej frakcji soli brucyny lewoskrętnego kwasu 2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowego (jak w p. 8) zagęszczono pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łaźnia wodna) do suchości. Pozostałość stanowił gęsty olej, który niebawem zakryształizował (7 g, temperatura topnienia 123–126°C,  $(\alpha)_D^{20} = +150,0^\circ$  w metanolu). Uzyskaną sól brucyny przerobiono (jak w p. 9) na wolny kwas (2,8 g, temperatura topnienia 162°C z rozkładem,  $(\alpha)_D^{20} = +360,0^\circ$  w 96% etanolu). 2,7 g (0,01 mola) otrzymanego kwasu zmieszano z 3,34 g (0,01 mola) strychniny i rozpuszczono w 300  $\text{cm}^3$  wrzącego octanu etylu. Roztwór zagęszczono do objętości 60  $\text{cm}^3$  i pozostawiono w temperaturze pokojowej do krystalizacji. Po 24 h odsączono pierwszą frakcję soli. Bezbarwne igły (4 g) o temperaturze topnienia 188–191°C z rozkładem i  $(\alpha)_D^{20} = +180,0^\circ$  ( $c=0,5$ ,  $d=2$ ,  $\alpha=1,80^\circ$ ) w metanolu. Po dwukrotnie powtórzonej krystalizacji z octanu etylu frakcji pierwszej (I: 6,04 g, 300  $\text{cm}^3$ , 60  $\text{cm}^3$ , 4,0 g, 180,0°, 189–191°C; II: 4,0, 250, 50, 3, 200,0, 190–191; III: 3, 200, 50, 2,5, 200,0, 190–191) otrzymano sól o niezmiennających się już podczas dalszego oczyszczania właściwościach fizycznych. Bezbarwne igły (2,5 g) o temperaturze topnienia 190–191° z rozkładem i  $(\alpha)_D^{20} = +200,0^\circ$  ( $c=0,5$ ,  $d=2$ ,  $\alpha=+2,0^\circ$ ) w metanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu, 96% etanolu, acetonie i chloroformie, miernie w octanie etylu, trudno w cykloheksanie.

Analiza:

Dla wzoru:  $\text{C}_{36}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$  (608,7) obliczono: 4,6% N;  
otrzymano: 4,8% N.

11. *Prawoskrętny kwas 2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowy (11)*

2,5 g soli strychniny (10) zawieszono w 20  $\text{cm}^3$  wody i przerobiono na wolny kwas, jak w p. 9. Uzyskany związek — 1 g,  $t_f$  172°C z rozkładem  $(\alpha)_D^{20} = +450,0^\circ$ , 96% etanol — suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z mieszaniny benzenu (30  $\text{cm}^3$ ) i metanolu (1  $\text{cm}^3$ ). Bezbarwne słupki (0,7 g) o temperaturze topnienia 172°C z rozkładem i  $(\alpha)_D^{20} = +456,0^\circ$  ( $c=0,1$ ,  $d=0,5$ ,  $\alpha=+0,228^\circ$ ) w 96% etanolu. Prawoskrętny enancjomer łatwo rozpuszcza się w metanolu i acetonie, miernie w chloroformie, trudno w benzenie.

## Analiza:

Dla wzoru:  $C_{15}H_{14}O_3S$  (274,3) obliczono: 65,7% C, 5,2% H;  
otrzymano: 66,0% C, 5,1% H.

12. Ester metylowy lewoskrętnego kwasu  
2-(2'-metylobenzylosulfinylo)benzoesowego (12)

2,7 (0,01 mola) lewoskrętnego kwasu (9) przerobiono na ester metylowy, jak w p. 4. Produkt przemiany — 2,5 g,  $t_f$  98–99°C,  $(\alpha)_D^{20} = -430,0^\circ$  ( $c=0,1$ ,  $d=0,5$ ,  $\alpha = -0,215^\circ$ ) 96% etanol — krystalizowano z heptanu (60 cm<sup>3</sup>). Bezbarwne słupki (2 g) o temperaturze topnienia 98–99°C i  $(\alpha)_D^{20} = 434,0^\circ$  ( $c=0,1$ ,  $d=0,5$ ,  $\alpha = -0,217^\circ$ ) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu, 96% etanolu i acetonie, miernie w cykloheksanie i heptanie.

## Analiza:

Dla wzoru:  $C_{16}H_{16}O_3S$  (288,3) obliczono: 66,6% C, 5,6% H;  
otrzymano: 66,8% C, 5,5% H.

13. N-Metyloamid lewoskrętnego kwasu  
2-(2'-metylobenzylosulfinylo)benzoesowego (13)

1,45 g estru metylowego lewoskrętnego kwasu 2-(2'-metylobenzylosulfinylo)benzoesowego (12) przerobiono na metyloamid, jak w p. 5. Produkt przemiany — 1 g,  $t_f$  176–177°C,  $(\alpha)_D^{20} = -348,0^\circ$ , 96% etanol — krystalizowano z 48% etanolu (30 cm<sup>3</sup>). Bezbarwne igły (0,7 g) o  $t_f$  176–177°C i  $(\alpha)_D^{20} = -348,0^\circ$  ( $c=0,1$ ,  $d=0,2$ ,  $\alpha = -0,174^\circ$ ) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu, 96% etanolu, acetonie, benzenie i chloroformie, trudno w cykloheksanie i heksanie.

## Analiza:

Dla wzoru:  $C_{16}H_{17}NO_2S$  (284,4) obliczony: 66,9% C, 6,0% H, 4,9% N;  
otrzymano: 67,1% C, 5,8% H, 5,1% N.

14. Ester p-bromofenacylowy lewoskrętnego kwasu  
2-(2'-metylobenzylosulfinylo)benzoesowego (14)

1,37 g (0,005 mola) lewoskrętnego kwasu (9) i 1,38 g (0,005 mola) bromku p-bromofenacylowego przerobiono na ester. Reakcję prowadzono przez 1 h w 90 cm<sup>3</sup> wrzącego 90% metanolu. Wydzielony z roztworu poreakcyjnego produkt przemiany odsączono, suszono w temperaturze pokojowej — 1,8 g, temperatura topnienia 147–148°C,  $(\alpha)_D^{20} = -380,0^\circ$ , 96% etanol — i krystalizowano z metanolu (90 cm<sup>3</sup>). Bezbarwne igły (1 g) o temperaturze topnienia

150–151°C i  $(\alpha)_D^{20} = -384,0^\circ$  ( $c=0,1$ ,  $d=0,5$ ,  $\alpha = -0,192^\circ$ ) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, miernie w metanolu, 96% etanolu i benzenie, trudno w cykloheksanie.

Analiza:

Dla wzoru:  $C_{23}H_{19}BrO_4S$  (471,4) obliczono: 58,6% C, 4,1% H;  
otrzymano: 58,9% C, 4,2% H.

15. *Ester p-nitrobenzylowy lewoskrętnego kwasu  
2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoowego (15)*

1,37 g (0,005 mola) lewoskrętnego kwasu (9) i 1,08 g (0,005 mola) bromku *p*-nitrobenzylowego przerobiono na ester. Reakcję prowadzono przez 1 h w 80 cm<sup>3</sup> wrzącego 89% metanolu. Wydzielony z roztworu poreakcyjnego produkt przemiany odsączono, suszono w temperaturze pokojowej — 1,7 g, temperatura topnienia 145°C,  $(\alpha)_D^{20} = -316,0^\circ$ , 96% etanol — i krystalizowano z metanolu (50 cm<sup>3</sup>). Bezbarwne igły (1,2 g) o temperaturze topnienia 146–147°C i  $(\alpha)_D^{20} = -324,0^\circ$  ( $c=0,2$ ,  $d=0,1$ ,  $\alpha = -0,324^\circ$ ) w 96% etanolu.

Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie i chloroformie, miernie w metanolu i 96% etanolu, trudno w cykloheksanie.

Analiza:

Dla wzoru:  $C_{22}H_{19}NO_5S$  (409,4) obliczono: 64,5% C, 4,7% H, 3,4% N;  
otrzymano: 64,3% C, 4,9% H, 3,2% N.

16. *Kwas 2-(2'-metylobenzylsulfonylo)benzoowy (16)*

1,28 g (0,005 mola) kwasu 2-(2'-metylobenzylotio)benzoowego (2) zawieszono w 30 cm<sup>3</sup> lodowatego kwasu octowego, dodano 10 cm<sup>3</sup> (0,08 mola) 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i ogrzewano przez 1 h na wrzącej łaźni wodnej. Roztwór poreakcyjny wiano do 200 cm<sup>3</sup> wody. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono, suszono w temperaturze pokojowej (1 g, temperatura topnienia 189–190°C) i krystalizowano z benzenu (25 cm<sup>3</sup>). Bezbarwne igły (0,5 g) o temperaturze topnienia 189–190°C. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu i 96% etanolu, miernie w benzenie i cykloheksanie.

Analiza:

Dla wzoru:  $C_{15}H_{14}O_4S$  (296,3) obliczono: 62,1% C, 4,9% H;  
otrzymano: 62,4% C, 5,1% H.

IR (cm<sup>-1</sup>): 750, 970, 990, 1050, 1150, 1220 ( $\delta C_{Ar}-H$ , subst. 1,2); 2950 ( $\nu C-H$ ), 1470, 1570, 1590, ( $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$ ), 710 ( $\nu C-S$ ) 1120 ( $\nu_s SO_2$ ), 1310 ( $\nu_{as} SO_2$ ), 900 ( $\delta OH$ ), 1260, 1300, 1380 ( $\delta OH$  i  $\nu C-O$ ), 1720 ( $\nu C=O$ , COOH).



17. *Racemiczny 3-(2'-metylofenylo)-4-tiaizochroman-1-on (17)*

1,37 g racemicznego kwasu (3) wrzucono do 25 cm<sup>3</sup> bezwodnika kwasu octowego i ogrzewano na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną (rurka z CaCl<sub>2</sub>) przez 2,5 h. Roztwór poreakcyjny oziębiono do temperatury pokojowej i wiano do 100 cm<sup>3</sup> wody. Wydzielony osad odsączono i rozpuszczono w benzenie (100 cm<sup>3</sup>). Roztwór benzenowy przemyto najpierw 10% roztworem NaHCO<sub>3</sub> (2 razy po 30 cm<sup>3</sup>), a następnie wodą (2 razy po 30 cm<sup>3</sup>) i suszono bezwodnym MgSO<sub>4</sub>. Rozpuszczalnik oddestylowano. Stałą pozostałość (0,8 g, temperatura topnienia 146–148°C) krystalizowano z 96% etanolu (30 cm<sup>3</sup>). Bezbarwne słupki (0,6 g) o temperaturze topnienia 148–150°C. Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie i chloroformie, miernie w metanolu i 96% etanolu, trudno w heksanie i cykloheksanie.

## Analiza:

Dla wzoru: C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S (256,3) obliczono: 70,3% C, 4,7% H;

otrzymano: 70,0% C, 5,0 % H.

IR (cm<sup>-1</sup>): 740, 1000, 1040, 1100, 1170 ( $\delta C_{Ar}$ —H, subst. 1,2), 2950 ( $\nu C$ —H), 1440, 1460, 1480 ( $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$ ), 700 ( $\nu C$ —S), 1240, 1270 ( $\delta C$ —O,  $\delta$ lakton), 1715 ( $\nu C=O$ ,  $\delta$ lakton).

18. *Lewoskrętny 3-(2'-metylofenylo)-4-tiaizochroman-1-on (18)*

1,37 g lewoskrętnego kwasu (9) wprowadzono do mieszaniny 30 cm<sup>3</sup> benzenu i 8 cm<sup>3</sup> bezwodnika kwasu octowego. Zawiesinę ogrzewano przez 2 h na wrzącej łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną (rurka z CaCl<sub>2</sub>). Roztwór poreakcyjny oziębiono do temperatury pokojowej i wiano do wody (100 cm<sup>3</sup>). Warstwę benzenową oddzielono, przemyto najpierw 10% roztworem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (6 razy po 20 cm<sup>3</sup>) a następnie wodą (2 razy po 20 cm<sup>3</sup>) i suszono bezwodnym MgSO<sub>4</sub>. Rozpuszczalnik oddestylowano. Stałą pozostałość — 0,7 g, temperatura topnienia 148–150°C, ( $\alpha$ )<sub>D</sub><sup>20</sup> = -15,0°, 96% etanol — krystalizowano z 96% etanolu (20 cm<sup>3</sup>). Bezbarwne słupki (0,5 g) o temperaturze topnienia 148–150°C i ( $\alpha$ )<sub>D</sub><sup>20</sup> = -15,0° ( $c=0,2$ ,  $d=0,1$ ,  $\alpha = -0,03^\circ$ ) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, chloroformie i benzenie, miernie w metanolu i 96% etanolu, trudno w cykloheksanie.

## Analiza:

Dla wzoru: C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S (256,3) obliczono: 70,3% C, 4,7% H;

otrzymano: 70,0% C, 4,9% H.

IR (cm<sup>-1</sup>): 750, 1010, 1040, 1100, 1170, ( $\delta C_{Ar}$ —H subst. 1,2), 2950 ( $\nu C$ —H), 1465, 1585 ( $\nu C_{AR}=C_{AR}$ ), 700 ( $\nu C$ —S), 1240, 1275 ( $\nu C$ —O,  $\delta$ lakton), 1720 ( $\nu C=O$ ,  $\delta$ lakton).

## PODZIĘKOWANIE

Praca była częściowo finansowana przez PAN w ramach CPBP 01.13.

Prof. zw. drowi Marianowi Janczewskiemu, Kierownikowi Zakładu Stereo- i Spektrochemii Wydziału Chemii, dziękuję za okazowaną życzliwość. Analizy elementarne wykonane zostały w naszym Zakładzie przez mgra Antoniego Hoffmana.

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

Równania opisujące rotacje cząsteczkowe optycznie czynnych kwasów wyznaczone zostały przez dra Stanisława Grzegórskiego (Instytut Matematyki UMCS).

## LITERATURA

- [1] Jabłońska-Pikus T., Kurys K., Janczewski M., *Ann. UMCS, Sec. AA*, **42/43**, 129, (1987/1988).
- [2] Jabłońska-Pikus T., Janczewski M., *Ann. UMCS, Sec. AA*, **42/43**, 111 (1987/1988).
- [3] Glasstone S., Laidler K., Eyring, *The Theory of Rate Processes*, New York 1941.
- [4] Fries K., Vogt W., *Ann.*, **381**, 337 (1911).
- [5] Fromm E., *Ann.*, **396**, 75 (1913).
- [6] Isseleib K., Tzschach M., *Z. anorg. Chem.*, **305**, 198 (1960).
- [7] Mislow K., Simons T., Melillo T., Ternary I. jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1452 (1964).
- [8] Rayner D., Gordon A., Mislow K., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4854 (1968).
- [9] Kozioł W., Majewski W., Janczewski M., *Acta Crystallogr.*, **C41**, 144 (1985).
- [10] Janczewski M., Jurczak J., Majewski W., *Polish J. Chem.*, **57**, 1205 (1983).
- [11] Janczewski M., Majewski W., Radkiewicz S., Grzegórski S., *Ann. UMCS, Sec. AA*, **37**, 1 (1983).
- [12] Janczewski M., Majewski W., Jurczak J., *Ann. UMCS, Sec. AA*, **38**, 67 (1983).
- [13] Janczewski M., Majewski W., Jurczak P., Biskup J., *Polish J. Chem.*, **60**, 775 (1986).
- [14] Janczewski M., Dziurzyńska B., *Roczniki Chem.*, **48**, 409 (1974).
- [15] Shirley D. A., *Preparation of Organic Intermediates*, John Wiley, New York 1951.
- [16] Fierz D. H., Blangey L., *Grundlegende Operation der Farbenchemie*, Wien 1952, 323.
- [17] Allen C., McKay D., *Org. Syntheses, Coll. Vol.*, **2**, 580 (1968).
- [18] Vogel A., *A Text-Book of Practical Organic Chemistry*, London 1946, p. 844.

## SUMMARY

The synthesis and principal properties of 2-(2'-methylbenzylsulfinyl and sulfonyl)benzoic acids are described. Racemic sulfoxide was resolved by fractional crystallization of its diastereomeric brucine and strychnine salts. The absolute configurations of the enantiomers were elucidated. Optical rotatory dispersion of the dextrorotatory enantiomer, its methylamide and esters in the

region  $400,0 \leq \lambda \leq 623,4$  nm was determined. Four terms equations describing optical rotation of the dextrorotatory enantiomer in spectral region studied were derived. Racemization constant  $K$  and activation parameters ( $E_a$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ) of racemization of dextrorotatory 2-(2'-methylbenzylsulfinyl)benzoic acid were determined by the classical kinetic methods. A rearrangement of racemic as well as laevorotatory 2-(2'-methylbenzylsulfinyl)benzoic acid to racemic and to laevorotatory 3-(2'-methylphenyl)-4-thiaisochroman-1-one is described.

Marian JANCZEWSKI, Stanisław RADKIEWICZ

Wpływ budowy cząsteczkowej na właściwości optyczne układów sulfotlenkowych. III\*

Kwasy 2-(2'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowe i ich niektóre pochodne

Effect of Molecular Structure on Optical Properties of Sulfenyl Systems. Part III\*,  
2-(2'-Nitrobenzylsulfinyl)benzoic Acids and Some of Their Derivatives

Problem wpływu izomerii położenia grup nitrowych w rdzeniach arenowych na właściwości chiralnooptyczne układów aromatycznych-flawonowych z sulfiniowymi węzłami chiralności studiowany jest obecnie w naszej pracowni w grupie połączeń o charakterze izomerycznych kwasów nitrobenzylsulfinylobenzoesowych. W poprzednich doniesieniach [1, 2] opisana została synteza oraz podstawowe właściwości chiralnooptyczne kwasów 2-(4'-nitrobenzylsulfinylo) i 2-(3'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowych i ich niektórych pochodnych. Przedmiotem bieżącej publikacji są wyniki badań związanych z opracowaniem toku syntezy oraz określeniem zasadniczych właściwości stereochemicznych optycznie czynnych kwasów 2-(2'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowych.

Produktem wyjściowym w podjętych badaniach był kwas 2-(2'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowy (I), który uzyskaliśmy kondensując w środowisku alkalicznym kwas 2-merkaptobenzoesowy z bromkiem ortonitrobenzylowym.



\* Część II (Part II): Zes. UMCS, Ser. AA, 42:83, 79 (1987/1988)

