

Były Zakład Stereo- i Spektrochemii  
Wydziału Chemii

EWA PAWŁOWSKA, MARIAN JANCZEWSKI

*Wpływ budowy cząsteczkowej na właściwości optyczne  
układów sulfotlenkowych. LXVIII\*. Kwasy 3,5-dibromo-  
fenylosulfinylooctowe i ich niektóre pochodne*

---

Effect of Molecular Structure on Optical Properties of Sulfoxide Systems. Part  
LXVIII\*. 3,5-Dibromophenylsulfinylacetic Acid and Some of Their Derivatives

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

Produktem wyjściowym w podjętych badaniach była 2,6-dibromo-4-nitroanilina (1), którą uzyskaliśmy z zadowalającą wydajnością w toku bromowania 4-nitroaniliny ulepszoną przez nas metodą Shepherd'a [4]. 2,6-Dibromo-4-nitroanilinę (1) przerobiliśmy na 3,5-di-bromonitrobenzen (2), który zredukowany został opiłkami żelaza w środowisku kwaśnym do pochodnej aminowej (3). Uzyskana 3,5-dibromoanilina (3) przerobiona została metodą ksantogেনianową na dwuhalogenotiofenol.

---

\* Część LXVII (Part LXVII): Pawłowska E., Janczewski M., *Ann. UMCS, Sec. AA*, 44/45 (1989/1990).

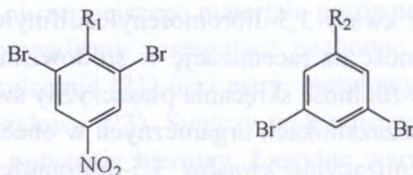
Merkaptozwiązek skondensowany w środowisku alkalicznym z kwasem chlorooctowym tworzył opisany przez Z a y e d a i M o s t a f ę [5] kwas 3,5-dibromofenyloctowy (4). Widmo IR potwierdzające budowę kwasu (4) podane zostało w części doświadczałnej. Kwas 3,5-dibromofenyloctowy (4) scharakteryzowany został za pomocą estrów metylowego (5), *p*-bromofenacylowego (7) i *p*-nitrobenzyloвого (8) oraz N-metyloamidu (6).

Racemiczny kwas 3,5-dibromofenylosulfinyloctowy (9) otrzymaliśmy utleniając nadtlaniem wodoru w temperaturze pokojowej w środowisku kwasu octowego kwas 3,5-dibromofenyloctowy (4). Przy użyciu nadmiaru czynnika utleniającego oraz przy prowadzeniu procesu w podwyższonej temperaturze tworzył się z zadowalającą wydajnością sulfon (24). Widma IR potwierdzające budowę obydwu produktów utleniania podane zostały w części eksperymentalnej. Uzyskany sulfinylokwas (9) scharakteryzowaliśmy za pomocą amidu (11) i N-metyloamidu (12) oraz estrów: metylowego (10), *p*-bromofenacylowego (13) i *p*-nitrobenzyloвого (14).

Racemiczny kwas (9) rozszczepiliśmy na enancjomery metodą tworzenia i krystalizacji związków diastereomerycznych z optycznie czynnymi zasadami. Najlepsze rezultaty uzyskaliśmy posługując się strychniną i brucyną. Obojętna sól strychniny podczas krystalizacji z metanolu wydzielała we frakcjach czołowych enancjomer lewoskrętny. Sól brucyny w toku krystalizacji z rozcieńczonego metanolu separowała natomiast enancjomer prawoskrętny. Uwolnione od zasad alkaloidowych enancjomeryczne kwasy 3,5-dibromofenylosulfinyloctowe (16 i 18) wykazywały po krystalizacji z benzenu stosunkowo wysoką czynność optyczną  $[\alpha]_D^{20} = \pm 116,0^\circ$  (96% etanol).

Po zmieszaniu enancjomerów (16 i 18) w stosunku równomolowym i krystalizacji uzyskano kwas racemiczny (9). Temperatura topnienia racematu (9) jest znacznie wyższa ( $\Delta t = 22^\circ\text{C}$ ) od temperatur topnienia enancjomerów (6 i 18). Widmo oscylacyjne kwasu racemicznego (9) wykazuje w części „odcisku palca” znaczne różnice w stosunku do widm poszczególnych enancjomerów (16 i 18). Przedstawione właściwości fizyczne, jakie wykazują poszczególne związki, pozwalają przypuszczać, że kwas nieczynny (9) przedstawia układ prawdziwego racematu.





1. R<sub>1</sub> = NH<sub>2</sub>
2. R<sub>2</sub> = NO<sub>2</sub>
3. R<sub>2</sub> = NH<sub>2</sub>
4. R<sub>2</sub> = S-CH<sub>2</sub>-COOH
5. R<sub>2</sub> = S-CH<sub>2</sub>-CO-OCH<sub>3</sub>
6. R<sub>2</sub> = S-CH<sub>2</sub>-CO-NH-CH<sub>3</sub>
7. R<sub>2</sub> = S-CH<sub>2</sub>-CO-OCH<sub>2</sub>-CO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br
8. R<sub>2</sub> = S-CH<sub>2</sub>-CO-OCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>
9. R<sub>2</sub> = SO-CH<sub>2</sub>-COOH
10. R<sub>2</sub> = SO-CH<sub>2</sub>-CO-OCH<sub>3</sub>
11. R<sub>2</sub> = SO-CH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>
12. R<sub>2</sub> = SO-CH<sub>2</sub>-CO-NH-CH<sub>3</sub>
13. R<sub>2</sub> = SO-CH<sub>2</sub>-CO-OCH<sub>2</sub>-CO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br
14. R<sub>2</sub> = SO-CH<sub>2</sub>-CO-OCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>
15. R<sub>2</sub> = SO-CH<sub>2</sub>-COOH strych<sup>\*)</sup>
16. R<sub>2</sub> = SO-CH<sub>2</sub>-COOH
17. R<sub>2</sub> = SO-CH<sub>2</sub>-COOH bruc<sup>\*\*)</sup>
18. R<sub>2</sub> = SO-CH<sub>2</sub>-COOH
19. R<sub>2</sub> = SO-CH<sub>2</sub>-CO-OCH<sub>3</sub>
20. R<sub>2</sub> = SO-CH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>
21. R<sub>2</sub> = SO-CH<sub>2</sub>-CO-NH-CH<sub>3</sub>
22. R<sub>2</sub> = SO-CH<sub>2</sub>-CO-OCH<sub>2</sub>-CO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br
23. R<sub>2</sub> = SO-CH<sub>2</sub>-CO-OCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>
24. R<sub>2</sub> = SO<sub>2</sub>-COOH

<sup>\*)</sup> strych = strychnina  
<sup>\*\*)</sup> bruc = brucyna

Ryc. 1. Wykaz związków 1-24

Optycznie czynne kwasy 3,5-dibromofenylosulfinylooctowe (16 i 18) 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 3,5-dibromofenylosulfinylooctowych badane były przez nas przy zastosowaniu jako rozpuszczalnika mieszaniny (6:5, v/v) dioksanu i kwasu solnego ( $d=1,18$ ). W tych warunkach racemizacja optycznie czynnych kwasów (16 i 18) zachodziła zgodnie z równaniem kinetycznym dla reakcji pierwszego rzędu ( $\frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0}{\alpha}$ ). Stałe racemizacji ( $K$ ), entropie aktywacji ( $\Delta S^\ddagger$ ) oraz entalpie aktywacji ( $\Delta H^\ddagger$ ) określone w pięciu temperaturach przy uśrednieniu wyników pomiarów kinetycznych metodą najmniejszych kwadratów zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka termodynamiczna procesu racemizacji optycznie czynnych kwasów 3,5-dibromofenylosulfinylooctowych

Temp. pomiaru w [°C]	Stałe racemizacji $K \cdot 10^5$ w [s <sup>-1</sup> ]	Entropie aktywacji $\Delta S^\ddagger$ w [eu]	Entalpie aktywacji $\Delta H^\ddagger$ w [kcal/mol]
18	31,80±0,25	-24,38±0,03	14,58±0,01
20	37,79±0,19	-24,40±0,02	14,57±0,01
22	47,58±0,23	-24,41±0,02	14,57±0,01
24	56,47±0,28	-24,42±0,02	14,57±0,01
26	62,47±0,30	-24,44±0,02	14,56±0,01

Parametry aktywacji dla procesów racemizacyjnych obliczone zostały metodami kinetyki klasycznej na podstawie równania Eyringa [6]. Energia aktywacji ( $E_a$ ) oraz czynnik przedwykładniczy ( $A = K_{max}$ ) wyznaczone zostały z empirycznego równania Arrheniusa ( $K = Ae^{-E_a/RT}$ )  $E_a = 15,16$  Kcal/mol,  $A = 7768,8 \cdot 10^4$  s<sup>-1</sup>. Ujemne wartości entropii aktywacji ( $\Delta S^\ddagger < 0$ ) nasuwają przypuszczenie, że w stanie przejściowym tworzą się połączenia o charakterze addycyjnym lub związku pośrednie proponowane uprzednio dla sulfotlenków alkiloarylowych przez badaczy niemieckich [7–9] i amerykańskich [10, 11]. Należy podkreślić, że badane przez nas uprzednio izomeryczne kwasy bromofenylooctowe (izomery orto [12], meta [13] i para [14]) wykazywały w procesach racemizacyjnych również ujemne wartości entropii aktywacji o podobnej skali wielkości.



W celu uzyskania obszerniejszego materiału porównawczego do badań chirooptycznych przygotowaliśmy następujące pochodne lewoskrętnego kwasu (16): amid (20), N-metyloamid (21) oraz estry: metylowy (19), *p*-bromofenacylowy (22) i *p*-nitrobenzylowy (23). Syntezy tych połączeń opracowane zostały najpierw na materiale optycznie biernym. Łagodne warunki, w jakich prowadzono reakcje pozwalają przypuszczać, że w toku przemian nie miały miejsca procesy racemizacyjne na asymetrycznym atomie siarki. Skręcalności cząsteczkowe zsyntetyzowanych połączeń chiralnych zestawione zostały w tabeli 2.

Z porównania wartości liczbowych podanych w tabeli 2 wynika, że na wielkości rotacji molowych znaczny wpływ wywiera charakter rozpuszczalnika. Szeregi rozpuszczalnikowe zestawione według malejących wartości liczbowych rotacji molowych dla wolnego kwasu (18/I) jego amidów (20/II i 21/III) oraz estrów: metylowego (19/IV), *p*-bromofenacylowego (22/V) i *p*-nitrobenzylowego (23/VI) w widzialnej części widma wykazują następujące sekwencje: I: A [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO] > M. [CH<sub>3</sub>OH] > D [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>] ≥ E [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH]; II: M. > A > D > E; III: D > Ch [CHCl<sub>3</sub>] > M ≥ A > E; IV: A > M > E > Ch; V: D > A > E > Ch > M; VI: D > E > A > M > Ch. Obniżki wartości skręcalności cząsteczkowych przy zmianie rozpuszczalników w kolejności podanej w poszczególnych szeregach są umiarkowane.

Analiza danych liczbowych zestawionych w tabeli 2 wykazuje, że przebieg krzywych przedstawiających funkcje  $\frac{1}{\alpha}(\lambda^2)$  w rejonie  $435,8 \leq \lambda \leq 623,4$  nm dla lewoskrętnego kwasu (16) oraz jego pochodnych (19, 20, 21, 22 i 23) jest niemal prostoliniowy, co prowadzi do wniosku, że dyspersja skręcalności optycznej badanych związków ma w widzialnej części widma charakter dyspersji normalnej.

Na podstawie badania Freudenbergowskich przesunięć optycznych (Tab. 3) oraz kierunku zmian rotacji molowych występujących pod wpływem rozpuszczalników (Tab. 4) przypisano prawoskrętnemu kwasowi 3,5-dibromofenylosulfinylooctowemu (18) bezwzględną konfigurację R(+). Wzorcami konfiguracyjnymi były prawoskrętne kwasy fenylosulfinylooctowy [13], 4-bromofenylosulfinylooctowy [14] i 3,4-dibromofenylosulfinylooctowy [13] oraz ich pochodne, jak również estry *p*-bromofenacylowe prawoskrętnych kwasów: 1-naftylosulfinylooctowego, fenylosulfinylooctowego [13] i 3,4-dibromofenylosulfinylooctowego [3] o strukturze przestrzennej R(+). Wniosek ten wymaga potwierdzenia przy zastosowaniu innej metody korelowania konfiguracji.

Tabela 2. Dyspersja optycznej rotacji lewoskrętnego kwasu 3,5-dibromofenylosulfinylooctowego i jego niektórych pochodnych

Związek	Rozpuszczalnik									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
			$\lambda=623,4$	$\lambda=589,3$	$\lambda=579,1$	$\lambda=546,1$	$\lambda=520,0$	$\lambda=480,0$	$\lambda=440,0$	$\lambda=435,8$
			$[M]_{\lambda}^{20}$							
Lewoskrętny kwas 3,5-dibromofenylosulfinylooctowy	E		342,0 (346,1)	396,7 (395,9)	424,1 (414,9)	492,5 (487,5)	567,7 (560,7)	711,3 (713,7)	950,8 (949,1)	964,4 (981,1)
	M		417,2 (415,5)	478,8 (479,0)	506,2 (501,0)	595,0 (584,7)	677,2 (668,2)	834,5 (840,2)	1094,1 (1099,1)	1128,6 (1133,9)
	A		424,1 (413,2)	492,5 (479,3)	513,0 (502,5)	601,9 (591,0)	690,8 (680,5)	875,5 (868,0)	1155,9 (1157,3)	1197,0 (1196,7)
	D		328,3 (331,3)	389,9 (387,4)	403,6 (407,2)	485,6 (483,6)	560,9 (561,8)	738,7 (728,6)	991,8 (992,6)	1026,0 (1029,1)
Ester p-nitrobenzylowy lewoskrętnego kwasu 3,5-dibromofenylosulfinylooctowego	E		575,5 (486,7)	668,0 (553,5)	687,1 (582,1)	811,1 (668,0)	906,5 (763,4)	1154,6 (963,8)	1498,2 (1278,7)	1545,9 (1316,9)
	M		543,9 (477,1)	648,9 (543,9)	668,0 (572,5)	772,9 (658,4)	877,9 (753,9)	1145,1 (954,2)	1555,4 (1259,6)	1612,7 (1297,8)
	A		582,1 (280,3)	639,3 (334,2)	706,1 (345,0)	839,7 (377,3)	973,3 (431,2)	1198,0 (539,0)	1612,7 (711,5)	1660,4 (743,9)
	D		409,7 (183,3)	463,6 (226,4)	485,1 (237,2)	549,8 (269,5)	646,8 (291,1)	819,3 (366,5)	1110,4 (485,1)	1132,0 (495,9)
Ester 3,5-dibromofenylosulfinylooctowego	E		377,3 (204,8)	442,0 (237,2)	463,6 (248,0)	539,0 (283,0)	614,5 (334,2)	819,3 (409,7)	1034,9 (582,2)	1078,1 (614,5)
	M		409,7 (204,8)	463,6 (237,2)	485,1 (248,0)	549,8 (283,0)	646,8 (334,2)	819,3 (409,7)	1110,4 (582,2)	1132,0 (614,5)
	A		409,7 (204,8)	463,6 (237,2)	485,1 (248,0)	549,8 (283,0)	646,8 (334,2)	819,3 (409,7)	1110,4 (582,2)	1132,0 (614,5)
	D		409,7 (204,8)	463,6 (237,2)	485,1 (248,0)	549,8 (283,0)	646,8 (334,2)	819,3 (409,7)	1110,4 (582,2)	1132,0 (614,5)



Tab. 2. - cd.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ester metyloowy lewoskrętnego kwasu 3,5-dibromofenylosulfinylooctowego	E	448,6	505,5	555,4	648,0	733,4	925,7	1210,5	1253,2
	M	498,4	562,5	591,0	683,6	783,2	961,3	1246,1	1288,8
	A	534,0	583,9	626,6	747,6	854,4	1075,2	1395,6	1438,3
	Ch	405,9	427,2	462,8	526,9	605,2	754,8	1060,1	1103,7
Amid lewoskrętnego kwasu 3,5-dibromofenylosulfinylooctowego	D	455,7	512,7	548,3	655,1	769,0	989,7	1331,5	1374,2
	E	388,8	443,3	456,9	525,2	613,8	770,7	942,7	1064,0
	M	457,0	525,2	538,8	627,5	709,3	879,8	1152,6	1193,5
	A	409,2	484,2	497,9	586,5	675,2	852,5	1145,8	1179,9
N-metyloamid lewoskrętnego kwasu 3,5-dibromofenylosulfinylooctowego	D	395,6	463,8	477,4	572,9	634,3	845,7	1139,0	1173,0
	E	461,6	511,3	546,8	646,2	731,4	923,1	1235,6	1278,2
	M	497,0	568,1	639,1	759,8	859,2	994,1	1398,9	1434,4
	A	504,2	575,2	596,5	695,9	802,4	1008,3	1335,0	1377,6
D	532,6	610,7	653,3	781,1	894,7	1193,0	1477,0	1505,4	

E - 96% etanol; M - metanol; A - aceton; Ch - chloroform; D - dioksan

Tabela 3. Rotacje cząsteczkowe  $[M]_{589,3}^{20}$  prawoskrętnych kwasów fenylsulfinylooctowego, 4-bromofenylsulfinylooctowego, 3,4-dibromofenylsulfinylooctowego i 3,5-dibromofenylsulfinylooctowego oraz ich niektórych pochodnych

Związek	Metanol			Etanol			Aceton		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Kwas fenylsulfinylooctowy	413,0	407,7	377,6	455,0	380,2	353,7	518,9	411,1	383,2
Kwas 4-bromofenylsulfinylooctowy	518,0	458,0	437,0	548,0	426,0	408,0	462,0	462,0	453,0
Kwas 3,4-dibromofenylsulfinylooctowy	629,8	504,7	461,7	591,6	426,3	410,4	752,8	571,5	489,1
Kwas 3,5-dibromofenylsulfinylooctowy	559,5	525,2	478,8	668,0	443,3	396,7	648,9	-	492,5

1 - ester *p*-nitrobenzylowy; 2 - amid; 3 - kwas

Tabela 4. Wpływ rozpuszczalnika na rotację estrów *p*-bromofenacylowych prawoskrętnych kwasów: 1-naftylosulfinylooctowego, fenylsulfinylooctowego, 3,4-dibromofenylsulfinylooctowego i 3,5-dibromofenylsulfinylooctowego

Rozpuszczalnik	$[M]_{589,3}^{20}$			
	Ester kwasu 1-naftylosulfinylooctowego	Ester kwasu fenylsulfinylooctowego	Ester kwasu 3,4-dibromofenylsulfinylooctowego	Ester kwasu 3,5-dibromofenylsulfinylooctowego
Dioksan	1290,9	428,9	463,6	463,6
Aceton	1213,3	400,3	398,9	442,0
Metanol	1155,5	386,0	355,8	226,4



Na podstawie zebranego w tabeli 2 materiału liczbowego ( $435,8 \leq \lambda \leq 623,4$  nm) wyznaczyliśmy w trzech rozpuszczalnikach funkcje  $[M](\lambda)$  dla prawoskrętnego kwasu 3,5-dibromofenylosulfinylooctowego (18). Te funkcje mają charakter dwutermowych równań, które poniżej podajemy:

a) w metanolu:

$$[M]_{\lambda}^{20} = \frac{-1,360 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (218,0)^2} + \frac{2,651 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (251,0)^2};$$

b) w 96% etanolu

$$[M]_{\lambda}^{20} = \frac{-2,098 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (218,0)^2} + \frac{3,115 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (251,0)^2};$$

c) w acetonie

$$[M]_{\lambda}^{20} = \frac{-2,739 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (218,0)^2} + \frac{3,960 \cdot 10^8}{\lambda^2 - (251,0)^2}.$$

W tabeli 2 podano w nawiasach wartości rotacji molowych obliczone na podstawie powyżej zestawionych równań\*. Zgodność wartości obliczonych ze znalezionymi jest dobra. Funkcje  $[M](\lambda)$  opisujące w prostokątnym układzie współrzędnych ( $\lambda$  - zmienna niezależna) właściwości optyczne prawoskrętnego kwasu 3,5-dibromofenylosulfinylooctowego (18) zmieniają znak i mają po jednym ekstremum w przedziale  $218,0 < \lambda < 251,0$  nm. Asymptotami dla nich jest oś  $\lambda$  oraz proste prostopadłe do niej w punktach  $\lambda_1 = 218,0$  i  $\lambda_2 = 251,0$  nm.

Krzywa dichroizmu kołowego określona w metanolu dla prawoskrętnego kwasu 3,5-dibromofenylosulfinylooctowego (18) wykazuje jedno mocne maksimum dodatnie w rejonie  $\lambda = 251$  nm ( $\Theta_{251} = +54720,0$ ) i jedno mocne maksimum ujemne przy  $\lambda = 218,0$  nm ( $\Theta_{218} = -51300,0$ ). Zarejestrowane na krzywej CD ekstrema wskazują, że badany układ (18) przejawia jeden dodatni oraz jeden ujemny efekt Cottona. Wymienione efekty Cottona zlokalizowane są w rejonach zgodnych z wyznaczonymi przez stałe dyspersyjne występujące w dwuczłonowych równaniach określających funkcje  $[M](\lambda)$ . Znaki stałych rotacyjnych w powyżej wymienionych równaniach są zgodne ze znakami odnotowanych efektów Cottona ( $\lambda_1 = 251,0$ ,  $\lambda_2 = 218,0$  nm).

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

W widmie elektronowym prawoskrętnego kwasu 3,5-dibromofenylosulfinylooctowego zmierzonym w metanolu pojawiają się trzy pasma w rejonach  $\lambda_1 = 218,0$  nm ( $\epsilon_{mol} = 29202,4$ ),  $\lambda_2 = 253,0$  nm ( $\epsilon_{mol} = 3314,3$ ) i  $\lambda_3 = 290,0$  nm ( $\epsilon_{mol} = 1077,9$ ). Długości pasm  $\lambda = 253,0$  nm i  $\lambda = 218,0$  nm zgadzają się dobrze z długościami maksimów występujących w widmie CD. Wymienione pasma korespondują również ze stałymi dyspersyjnymi pojawiającymi się w równaniach przedstawiających funkcje  $[M](\lambda)$ .

Efekty optyczne wywołane przez wprowadzenie do cząsteczki kwasu fenylsulfinylooctowego dwóch atomów bromu w położeniu 3,5 (meta) w zakresie takich długości fal świetlnych, dla których dyspersja skręcalności optycznej ma charakter dyspersji normalnej są mimo zróżnicowanego oddziaływania rozpuszczalnika możliwe do określenia. Prawoskrętny kwas 3,5-dibromofenylosulfinylooctowy wykazuje we wszystkich stosowanych do pomiarów rozpuszczalnikach większe wartości liczbowe skręcalności molowych aniżeli układ niepodstawiony w rdzeniu benzenowym atomami bromu [13] oraz układ z atomem bromu w położeniu meta [13] w stosunku do grupy sulfinylowej. Procentowe względne przyrosty rotacji molowych dla wolnego kwasu 3,5-dibromofenylosulfinylooctowego wynoszą w stosunku do układu niepodstawionego:  $\% \Delta R_{cz} = 22,6\%$ , a w stosunku do układu podstawionego atomem bromu w położeniu meta:  $\% \Delta R_{cz} = 32,3\%$ .

Jednoznaczne uzasadnienie odnotowanych prawidłowości wymaga zebrania znacznie jeszcze obszerniejszego materiału eksperymentalnego.

#### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Temperatur topnienia  $t_i$  nie korygowano. Pomiary polarymetryczne wykonano spektropolarymetrem perkin-elmer 241 MC w rozpuszczalnikach podanych w tekście. Widma IR i UV określono za pomocą spektrofotometrów SP-200 i SP-700. Pomiary CD przeprowadzone były na aparacie jasco model ORD/D. Związki analizowano w postaci zawiesiny w oleju parafinowym (IR) oraz w roztworach podanych w tekście (UV i CD).

##### 1. 2,6-Dibromo-4-nitroanilina (I)

Do energicznie mieszanej i ogrzewanej na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną do temperatury  $65^\circ\text{C}$  zawiesiny 112 g (0,81 mola) *p*-nitroaniliny w 1 l lodowatego kwasu octowego wkroplono w ciągu 4 h roztwór  $90\text{ cm}^3$  (1,63 mola) bromu w  $600\text{ cm}^3$  lodowatego kwasu octowego. Gorący roztwór poreakcyjny



wprowadzono do mieszaniny 4 kg drobno potłuczonego lodu i 3 l wody. Produkt reakcji odsączono, przemyto wodą, suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z lodowatego kwasu octowego (950 cm<sup>3</sup>). Żółte igły (50 g) o temperaturze topnienia 204–206°C (lit. [4] *t*<sub>f</sub> 204–206°C).

### 2. 3,5-Dibromonitrobenzen (2)

50 g (0,17 mola) sproszkowanej 2,6-dibromo-4-nitroaniliny zawieszono w mieszaninie 150 cm<sup>3</sup> 96% etanolu i 5 cm<sup>3</sup> benzenu. Zawiesinę ogrzano do wrzenia rozpuszczalnika i zakwaszono 20 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego, a następnie wprowadzono do niej w trzech porcjach 21 g (0,3 mola) drobno utartego azotynu sodu. Reagującą masę ogrzewano do wrzenia przez 2 h po czym oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem etanol. Stałą pozostałość zawieszono w 1 l wody. Wydzielony produkt przemiany odsączono, przemyto wodą na sączku, suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z 90% metanolu (0,5 l). Pomarańczowe igły (20 g) o temperaturze topnienia 106°C (lit. [16] *t*<sub>f</sub> 106°C).

### 3. 3,5-Dibromoanilina (3)

Do ogrzanego do temperatury 50°C roztworu 16 g (0,06 mola) dibromonitrobenzenu w 130 cm<sup>3</sup> metanolu wprowadzono porcjami 10 g (0,18 mola) opiłek żelaza wkraplając jednocześnie 15 cm<sup>3</sup> stężonego HCl. Reagującą mieszaninę ogrzewano następnie przez 3 h do wrzenia. Po odsączeniu nieprzereagowanego żelaza, oddestylowano rozpuszczalnik. Produkt reakcji zawieszono w 20 cm wody i zalkalizowano 30% NaOH (fenoloftaleina). Wydzieloną wolną aminę oddestylowano z parą wodną. Bezbarwne igły (8 g) o temperaturze topnienia 54–55°C (lit. [4] *t*<sub>f</sub> 56°C).

### 4. Kwas 3,5-dibromofenyloitioglikolowy(4)

12,5 g 3,5-dibromoaniliny zawieszono w 30 cm wody zakwaszonej 10 cm stężonego HCl. Mieszaninę oziębiono do temperatury 0–5°C i energicznie mieszając wkroplono do niej roztwór 4 g NaNO<sub>2</sub> w 9 cm<sup>3</sup> wody. Po wprowadzeniu roztworu azotynu sodu mieszanie kontynuowano przez 2,5 h, po czym uzyskaną zawiesinę soli diazoniowej wprowadzono porcjami, energicznie mieszając, do ogrzanego do temperatury 70°C roztworu 16 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i 15 g ksantogenu etylowo-potasowego w 40 cm<sup>3</sup> wody. Reagującą mieszaninę turbinowano w temperaturze 80°C przez 30 min i na koniec zakwaszono (kongo) rozcieńczo-

nym (1:1, v/v) kwasem siarkowym. Produkt reakcji ekstrahowano eterem dietylowym (2x100 cm<sup>3</sup>). Z roztworu eterowego oddestylowano rozpuszczalnik (łaźnia wodna). Oleistą pozostałość rozprowadzono w 50 cm<sup>3</sup> 96% etanolu i 8 cm<sup>3</sup> 35% roztworu NaOH. Mieszaninę ogrzewano przez 4 h do wrzenia na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Uzyskany roztwór oziębiono, po czym wprowadzono do niego 8 g kwasu chlorooctowego rozpuszczonego w 10 cm<sup>3</sup> wody i zobojętnionego (fenoloftaleina) 30% roztworem NaOH. Reagującą mieszaninę ogrzewano przez 6 h do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Z mieszaniny poreakcyjnej oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łaźnia wodna) etanol. Pozostałość zawieszono w 150 cm<sup>3</sup> wody i ogrzewano przez 10 min do wrzenia z węglem aktywnym (5 g). Roztwór na koniec przesączono na gorąco i po oziębieniu do temperatury pokojowej zakwaszono (kongo) rozcieńczonym (1:1, v/v) kwasem solnym. Wydzielił się niemal bezbarwny olej, który niebawem zakryształizował. Związek (8 g) odsączono, suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z cykloheksanu (200 cm<sup>3</sup>). Sztabki (6 g) o *t<sub>f</sub>* 98–99°C (lit. [5] *t<sub>f</sub>* 99°C).

Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu, acetonie i kwasie octowym, trudno w cykloheksanie i w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (326,0)

obliczono: 29,5%C; 1,9%H; 49,0%Br;

otrzymano: 29,3%C; 2,0%H; 48,9%Br.

IR (cm<sup>-1</sup>): 741, 838, 862, 982, 1103, 1156 (δC<sub>Ar</sub>-H, subst.1,3,5), 1449, 1546, 1567 (νC<sub>Ar</sub>=C<sub>Ar</sub>), 663 (νC-S), 914 (δOH), 1212, 1274, 1407 (δOH i νC-O), 1700 (νC=O, COOH).

### 5. Ester metylowy kwasu 3,5-dibromofenyloetioglikolowego (5)

Do chłodzonego wodą z lodem roztworu 4,8 g kwasu (4) w 90 cm<sup>3</sup> eteru dietylowego wkraplano eterowy roztwór diazometanu (przygotowany z 4 g N,N-nitrozometylomocznika [17]) do chwili uzyskania trwałego zabarwienia cieczy. Reagującą mieszaninę ogrzewano następnie do wrzenia pod chłodnicą zwrotną (rurka z CaCl<sub>2</sub>) do zaniku żółtej barwy cieczy (3 h). Rozpuszczalnik oddestylowano. Pozostałość (4,5 g) krystalizowano z 60% etanolu (100 cm<sup>3</sup>). Bezbarwne igły o temperaturze topnienia 51–52°C.

Ester łatwo rozpuszcza się w benzenie i acetonie, trudno w metanolu.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (340,0)

obliczono: 31,8%C; 2,4%H;

otrzymano: 31,9%C; 2,4%H.



### 6. *N-Metyloamid kwasu 3,5-dibromofenyloctioglikolowego (6)*

1,5 g sproszkowanego estru (5) zawieszono w 2 cm<sup>3</sup> wody, dodano 10 cm<sup>3</sup> 40% roztworu metyloaminy i wtrząsano mechanicznie przez 2 h w temperaturze pokojowej. Produkt reakcji odsączono (1,2 g), suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z cykloheksanu (160 cm<sup>3</sup>). Igły (0,5 g) o *t<sub>f</sub>* 130–132°C. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu i acetonie, trudno w cykloheksanie.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>NOS (339,1)      obliczono: 31,9%C; 2,7%H; 4,1%N;  
otrzymano: 31,8%C; 2,8%H; 3,9%N.

### 7. *Ester p-bromofenacylowy kwasu 3,5-dibromofenyloctioglikolowego (7)*

1,6 g (0,005 mola) kwasu (4) zawieszono w 5 cm<sup>3</sup> wody i zobojętniono (fenoloftaleina) 3% roztworem NaOH. Do ogrzanego do temperatury 80°C roztworu soli sodowej wprowadzono 1,4 g (0,005 mola) bromku *p*-bromofenacylowego rozpuszczonego w 90 cm<sup>3</sup> metanolu i mieszaninę ogrzewano przez 2,5 h na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Produkt reakcji - wydzielony z pozostawionego w temperaturze pokojowej roztworu poreakcyjnego - odsączono (1,4 g) i krystalizowano z metanolu (50 cm<sup>3</sup>). Bezbarwne igły (0,6 g) o *t<sub>f</sub>* 106–108°C. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, trudno w metanolu i cykloheksanie.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S (523,0)      obliczono: 36,7%C; 2,1%H;  
otrzymano: 36,9%C; 2,2%H.

### 8. *Ester p-nitrobenzylowy kwasu 3,5-dibromofenyloctioglikolowego (8)*

1,6 g (0,005 mola) kwasu (4) zawieszono w 5 cm<sup>3</sup> wody i zobojętniono (fenoloftaleina) 3% roztworem NaOH. Do ogrzanego do temperatury 80°C roztworu soli sodowej wprowadzono 1,1 g (0,005 mola) bromku *p*-nitrobenzylowego rozpuszczonego w 60 cm<sup>3</sup> metanolu i mieszaninę ogrzewano przez 2,5 h do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Z roztworu - pozostawionego w temperaturze pokojowej - wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (1,1 g) i krystalizowano z cykloheksanu (45 cm<sup>3</sup>). Bezbarwne igły (0,4 g) o *t<sub>f</sub>* 100–102°C. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, trudno w metanolu i cykloheksanie.

## Analiza:

Dla wzoru  $C_{15}H_{11}Br_2NO_4S$  (461,1)      obliczono: 39,1%C; 2,4%H; 3,0%N;  
otrzymano: 39,3%C; 2,6%H; 3,0%N.

9. *Racemiczny kwas 3,5-dibromofenylosulfinylooctowy (9)*

Do roztworu 3,2 g kwasu 3,5-dibromofenyloctowego w 10 cm<sup>3</sup> lodowatego kwasu octowego wprowadzono 0,6 cm<sup>3</sup> 30% wody utlenionej. Mieszaninę wstrząsano mechanicznie w temperaturze pokojowej przez 12 h. Następnie wprowadzono w odstępach dwunastogodzinnych dwie porcje każdą po 0,3 cm<sup>3</sup> wody utlenionej i mieszaninę wstrząsano przez 24 h w temperaturze pokojowej. Z roztworu w miarę postępu reakcji utleniania wydzielał się drobno-kryształiczny osad. Produkt reakcji odsączono (3 g), przemyto wodą, suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z benzenu (210 cm<sup>3</sup>). Bezbarwne płytki (1,5 g) o  $t_f$  147–148°C. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu i acetonie, trudno w benzenie.

## Analiza:

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

IR (cm<sup>-1</sup>):      743, 866, 984, 1086, 1130 ( $\delta C_{Ar}-H$ , subst.1,3,5), 1561  
( $\nu C_{Ar}$ )= $C_{Ar}$ ), 667 ( $\nu C-S$ ), 1016 ( $\nu SO$ ), 916 ( $\delta OH$ ), 1219, 1263,  
1396 ( $\delta OH$  i  $\nu C-O$ ), 1727 ( $\nu C=O$ , COOH).

10. *Ester metylowy racemicznego kwasu 3,5-dibromofenylosulfinylooctowego (10)*

Do zawiesiny 4,5 g sproszkowanego kwasu (9) w 350 cm<sup>3</sup> eteru dietylowego wkraplano, energicznie mieszając, eterowy roztwór diazometanu (przygotowany z 5 g N,N-nitrozometylomocznika [17]) do chwili uzyskania trwałego zabarwienia cieczy. Reagującą mieszaninę ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną (rurka z CaCl<sub>2</sub>) do zaniku żółtej barwy cieczy (około 6 h). Rozpuszczalnik oddestylowano. Pozostałość (3,5 g) krystalizowano z mieszaniny (45 cm<sup>3</sup>) cykloheksanu i benzenu (3:1, v/v).

Bezbarwne igły (2,4 g) o  $t_f$  64–65°C. Ester łatwo rozpuszcza się w metanolu, benzenie i chloroformie, trudno w cykloheksanie.

## Analiza:

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



### 11. Amid racemicznego kwasu 3,5-dibromofenylosulfinylooctowego (11)

1 g estru metylowego (10) zawieszono w 2 cm<sup>3</sup> wody, dodano 13 cm<sup>3</sup> amoniaku i wstrząsano mechanicznie w temperaturze pokojowej przez 12 h. Produkt przemiany odsączono (0,8 g), suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z octanu etylu (150 cm<sup>3</sup>). Bezbarwne igły (0,4 g) o  $t_f$  221°C. Amid łatwo rozpuszcza się w acetonie, trudno w benzenie i cykloheksanie.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>S (341,1)      obliczono: 28,2%C; 2,1%H; 4,1%N;  
otrzymano: 28,3%C; 1,9%H; 4,1%N.

### 12. N-Metyloamid racemicznego kwasu 3,5-dibromofenylosulfinylooctowego (12)

1 g estru metylowego (10) zawieszono w 0,5 cm<sup>3</sup> wody, dodano 4 cm<sup>3</sup> 40% roztworu metyloaminy i wstrząsano mechanicznie w temperaturze pokojowej przez 12 h. Produkt reakcji odsączono (0,8 g), suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z 68% metanolu (30 cm<sup>3</sup>). Igły (0,4 g) o  $t_f$  176°C. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu i acetonie, trudno w cykloheksanie i benzenie.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>S (355,1)      obliczono: 30,5%C; 2,6%H; 4,0%N;  
otrzymano: 30,5%C; 2,7%H; 3,7%N.

### 13. Ester *p*-bromofenacylowy racemicznego kwasu 3,5-dibromofenylosulfinylooctowego (13)

1,7 g (0,005 mola) racemicznego kwasu (9) zawieszono w 5 cm<sup>3</sup> wody i zobojętniono (fenoloftaleina) 3% roztworem NaOH. Do ogrzanego do temperatury 80°C roztworu soli sodowej wprowadzono 1,4 g (0,005 mola) bromku *p*-bromofenacylowego rozpuszczonego w 40 cm<sup>3</sup> metanolu i mieszaninę ogrzewano przez 3 h na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Wydzielony produkt reakcji (1,3 g) odsączono, suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z octanu etylu (100 cm<sup>3</sup>). Bezbarwne igły (0,7 g) o  $t_f$  194°C.

Ester łatwo rozpuszcza się w chloroformie, trudno w cykloheksanie, acetonie i metanolu.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S (536,0)      obliczono: 35,7%C; 2,1%H;  
otrzymano: 35,8%C; 2,1%H.

14. *Ester p-nitrobenzylowy racemicznego kwasu 3,5-dibromofenylosulfinylooctowego (14)*

1,7 g (0,005 mola) racemicznego kwasu (9) zawieszono w 5 cm<sup>3</sup> wody i zobojętniono (fenoloftaleina) 3% roztworem NaOH. Do roztworu soli sodowej wprowadzono 1,1 g (0,005 mola) bromku *p*-nitrobenzylowego rozpuszczonego w 40 cm<sup>3</sup> metanolu i mieszaninę ogrzewano przez 3 h na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Wydzielony produkt reakcji (0,6 g) odsączono, suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z mieszaniny (110 cm<sup>3</sup>) eteru dietylowego i heksanu (5:6, v/v). Bezbarwne igły (0,4 g) o *t*<sub>f</sub> 88–90°C. Ester łatwo rozpuszcza się w chloroformie, trudno w benzenie i metanolu.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>5</sub>S (477,1)      &obliczono: 37,8%C; 2,3%H; 2,9%N;  
otrzymano: 37,9%C; 2,4%H; 2,6%N.

15. *Sól strychniny lewoskrętnego kwasu 3,5-dibromofenylosulfinylooctowego (15)*

10,2 g (0,03 mola) racemicznego kwasu (9) zmieszano z 10,0 g (0,03 mola) strychniny i rozpuszczono w 200 cm<sup>3</sup> wrzącego metanolu. Gorący roztwór przesączono i pozostawiono w temperaturze pokojowej do krystalizacji. Po upływie 24 h odsączono pierwszą frakcję soli. Bezbarwne igły (10 g) o *t*<sub>f</sub> 120–121°C z rozkładem i  $[\alpha]_D^{20} = -41,6^\circ$  (*c* = 0,3; *d* = 2;  $\alpha = -0,25^\circ$ ) w metanolu. Po ponownej krystalizacji pierwszej frakcji soli (10 g) z metanolu (145 cm<sup>3</sup>) otrzymano sól o nie zmieniających się już podczas prób dalszego oczyszczania właściwościach fizycznych. Igły (7,5 g) o *t*<sub>f</sub> 122°C z rozkładem i  $[\alpha]_D^{20} = -46,6^\circ$  (*c* = 0,3; *d* = 2;  $\alpha = -0,28^\circ$ ) w metanolu. Sól łatwo rozpuszcza się w acetonie, benzenie i chloroformie, trudno w metanolu i w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S (676,4)      obliczono: 4,1%N;  
otrzymano: 3,8%N.

16. *Lewoskrętny kwas 3,5-dibromofenylosulfinylooctowy (16)*

7 g sproszkowanej soli (15) zawieszono w 110 cm<sup>3</sup> wody, zakwaszono (kongo) rozcieńczonym (1:1, v/v) kwasem solnym i mieszano przez 4 h w temperaturze pokojowej. Wydzielony wolny kwas lewoskrętny odsączono i prze-



myto wodą. Związek zawieszono w 90 cm<sup>3</sup> wody i zalkalizowano (fenoloftaleina) 3% roztworem NaOH. Roztwór ekstrahowano chloroformem (3 x 20 cm<sup>3</sup>). Alkaliczną ciecz - po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łaźnia wodna) rozpuszczonego w niej chloroformu - zakwaszono (kongo) rozcieńczonym (1:1, v/v) kwasem solnym. Wydzielił się drobno-kryształiczny osad. Związek odsączono, przemyto wodą, suszono w temperaturze pokojowej (2,5 g) i krystalizowano z benzenu (120 cm<sup>3</sup>). Bezbarwne igły (1,9 g) o  $t_f$  125–126°C z rozkładem i  $[\alpha]_D^{20} = -116,0^\circ$  ( $c = 0,1$ ;  $d = 0,5$ ;  $\alpha = -0,58^\circ$ ) w 96% etanolu. Kwas łatwo rozpuszcza się w metanolu i acetonie, trudno w chloroformie i benzenie.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (342,0)

obliczono: 28,1%C; 1,8%H;

otrzymano: 28,1%C; 2,1%H.

IR (cm<sup>-1</sup>): 739, 804, 863, 1000, 1061, 1119 ( $\delta C_{Ar}-H$ , subst. 1,3,5), 1558 ( $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$ ), 668 ( $\nu C-S$ ), 1022 ( $\nu SO$ ), 906 ( $\delta OH$ ), 1177, 1347, 1396 ( $\delta OH$ ,  $\nu C-O$ ), 1722 ( $\nu C=O$ ,  $COOH$ ).

### 17. Sól brucyny prawoskrętnego kwasu 3,5-dibromofenylosulfinylooctowego (17)

3,4 g (0,01 mola) racemicznego kwasu (9) zmieszano z 3,9 g (0,01 mola) brucyny i rozpuszczono w rozcieńczonym (2:1, v/v) metanolu (30 cm<sup>3</sup>). Gorący roztwór przesączono i pozostawiono w temperaturze pokojowej do krystalizacji. Po upływie 24 h odsączono pierwszą frakcję soli. Bezbarwne igły (3,0 g) o  $t_f$  127–128°C z rozkładem i  $[\alpha]_D^{20} = +25,0^\circ$  ( $c = 0,1$ ;  $d = 1$ ;  $\alpha = +0,025^\circ$ ) w metanolu. Po powtórzonej krystalizacji z tego samego rozpuszczalnika (15 cm<sup>3</sup>) sól nie zmieniała już swych właściwości fizycznych podczas prób dalszego oczyszczania. Bezbarwne igły (2,4 g) o  $t_f$  130–131°C z rozkładem i  $[\alpha]_D^{20} = +31,0^\circ$  ( $c = 0,1$ ;  $d = 1$ ;  $\alpha = +0,031^\circ$ ) w metanolu. Sól łatwo rozpuszcza się w metanolu i chloroformie, trudno w benzenie i acetonie.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>S (736,5)

obliczono: 3,4%N;

otrzymano: 3,3%N.

### 18. Prawoskrętny kwas 3,5-dibromofenylosulfinylooctowy (18)

2 g sproszkowanej soli (17) zawieszono w 20 cm<sup>3</sup> wody i zakwaszono (kongo) rozcieńczonym (1:1, v/v) kwasem solnym. Wydzielony kwas odsączono, zawieszono w 20 cm<sup>3</sup> wody i zalkalizowano (fenoloftaleina) 3% NaOH. Roztwór ekstrahowano chloroformem (4 x 10 cm<sup>3</sup>). Alkaliczną ciecz po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łożnia wodna) rozpuszczonego w niej chloroformu zakwaszono (kongo) rozcieńczonym (1:1, v/v) kwasem solnym. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (0,8 g), przemyto wodą, suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z benzenu (20 cm<sup>3</sup>). Igły (0,5 g) o  $t_f$  125–126°C z rozkładem i  $[\alpha]_D^{20} = +116,0^\circ$  ( $c = 0,1$ ;  $d = 1$ ;  $\alpha = +0,58^\circ$ ) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu, 96% etanolu i acetonie, trudno w chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (342,0)

obliczono: 28,1%C; 1,8%H;

otrzymano: 28,3%C; 1,9%H.

### 19. Ester metylowy lewoskrętnego kwasu 3,5-dibromofenylosulfinylooctowego (19)

Do zawiesiny 1,7 g kwasu (16) w 100 cm<sup>3</sup> eteru dietylowego wkraplano, energicznie mieszając, eterowy roztwór diazometanu do chwili uzyskania trwałego zabarwienia cieczy. Mieszaninę ogrzewano przez 3 h do łagodnego wrzenia pod chłodnicą zwrotną (rurka z CaCl<sub>2</sub>). Rozpuszczalnik oddestylowano. Pozostałość (1,8 g) krystalizowano z heksanu (180 cm<sup>3</sup>). Bezbarwne igły (0,9 g) o  $t_f$  79°C i  $[\alpha]_D^{20} = -128,0^\circ$  ( $c = 0,1$ ;  $d = 0,5$ ;  $\alpha = -0,74^\circ$ ) w 96% etanolu. Ester łatwo rozpuszcza się w metanolu, acetonie, chloroformie i benzenie, trudno w cykloheksanie.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (356,0)

&obliczono: 30,4%C; 2,3%H;

otrzymano: 30,2%C; 2,4%H.

### 20. Amid lewoskrętnego kwasu 3,5-dibromofenylosulfinylooctowego (20)

0,6 g estru (19) zawieszono w 0,5 cm<sup>3</sup> wody, dodano 8 cm<sup>3</sup> 25% roztworu amoniaku i wstrząsano mechanicznie w temperaturze pokojowej przez 6 h. Produkt reakcji odsączono (0,4 g), suszono w temperaturze pokojowej i krystalizo-



wano z 60% metanolu (50 cm<sup>3</sup>). Bezbarwne igły (0,3 g) o  $t_f$  225°C i  $[\alpha]_D^{20} = -130,0^\circ$  ( $c = 0,1$ ;  $d = 0,5$ ;  $\alpha = -0,65^\circ$ ) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu i acetonie, trudno w benzenie.

Analiza:

Dla wzoru: C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>S (341,0)      obliczono: 28,2%C; 2,1%H; 4,1%N  
otrzymano: 28,0%C; 2,2%H; 3,9%N

### 21. *N-Metyloamid lewoskrętnego kwasu 3,5-dibromofenylosulfinylooctowego* (21)

0,6 g sproszkowanego estru (19) zawieszono w 0,5 cm<sup>3</sup> wody, dodano 8 cm<sup>3</sup> 40% roztworu metyloaminy i wstrząsano mechanicznie 6 h w temperaturze pokojowej. Produkt reakcji odsączono (0,5 g), suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z 60% metanolu (10 cm<sup>3</sup>). Bezbarwne igły (0,3 g) o  $t_f$  170–171°C i  $[\alpha]_D^{20} = -144,0^\circ$  ( $c = 0,1$ ;  $d = 0,5$ ;  $\alpha = -0,71^\circ$ ) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie i chloroformie, trudno w cykloheksanie i benzenie.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>S (355,1)      obliczono: 30,5%C; 2,6%H; 4,0%N;  
otrzymano: 30,3%C; 2,8%H; 3,7%N.

### 22. *Ester p-bromofenacylowy lewoskrętnego kwasu 3,5-dibromofenylosulfinylooctowego* (22)

0,85 g (2,5 mmola) kwasu (16) zawieszono w 0,5 cm<sup>3</sup> wody i zobojętniono (fenoloftaleina) 3% NaOH. Ogrzany do temperatury 80°C roztwór soli sodowej zadano 0,75 g (2,5 mmola) bromku *p*-bromofenacylowego rozpuszczonego w 10 cm<sup>3</sup> metanolu i mieszaninę ogrzewano na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną przez 2 h. Wydzielony produkt reakcji (0,8 g) odsączono i suszono w temperaturze pokojowej, po czym krystalizowano z rozcieńczonego (3:1, v/v) metanolu (150 cm<sup>3</sup>). Bezbarwne igły (0,5 g) o  $t_f$  158–159°C i  $[\alpha]_D^{20} = -62,0^\circ$  ( $c = 0,1$ ;  $d = 0,5$ ;  $\alpha = -0,31^\circ$ ) w 96% etanolu. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu, acetonie i benzenie, trudno w cykloheksanie.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S (536,0)      obliczono: 35,7%C; 2,1%H;  
otrzymano: 35,7%C; 2,1%H.

### 23. Ester *p*-nitrobenzylowy lewoskrętnego kwasu 3,5-dibromofenylosulfinylooctowego (23)

0,85 g (2,5 mmola) kwasu (16) zawieszono w 0,5 cm<sup>3</sup> wody i zobojętniono (fenoloftaleina) 3% NaOH. Ogrzany do temperatury 80°C roztwór soli sodowej wprowadzono do 0,55 g (2,5 mmola) bromku *p*-nitrobenzylowego rozpuszczonego w 10 cm<sup>3</sup> metanolu. Mieszaninę ogrzewano przez 2 h do wrzenia na łaźni wodnej (pod chłodnicą zwrotną). Wydzielony krystaliczny ester (0,4 g) odsączono, suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z mieszaniny (30 cm<sup>3</sup>) cykloheksanu i benzenu (9:1, v/v). Płytki (0,3 g) o  $t_f$  103–104°C i  $[\alpha]_D^{20} = -140,0^\circ$  ( $c = 0,1$ ;  $d = 0,5$ ;  $\alpha = -0,70^\circ$ ) w 96% etanolu. Ester łatwo rozpuszcza się w metanolu, acetonie i benzenie, trudno w cykloheksanie.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>5</sub>S (477,1)      obliczono: 37,8%C; 2,3%H; 2,9%N;  
otrzymano: 37,5%C; 2,2%H; 2,9%N.

### 24. Kwas 3,5-dibromofenylosulfinylooctowy (24)

1,6 g (5 mmoli) kwasu (4) rozpuszczono w 5 cm<sup>3</sup> lodowatego kwasu octowego. Do ogrzanego do temperatury 80°C roztworu wdroplono w ciągu 15 min roztwór 2 cm<sup>3</sup> 30% wody utlenionej w 2 cm<sup>3</sup> lodowatego kwasu octowego. Po wprowadzeniu czynnika utleniającego reagującą mieszaninę ogrzewano (80°C) przez 25 min. Z roztworu poreakcyjnego oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg, łaźnia wodna) 3 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika. Z zagęszczonego roztworu wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (1,1 g), suszono w temperaturze pokojowej i krystalizowano z benzenu (150 cm<sup>3</sup>). Bezbarwne igły (0,3 g) o  $t_f$  182°C. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu i acetonie, trudno w benzenie.

Analiza:

Dla wzoru C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (358,0)      obliczono: 26,8%C; 1,7%H; 44,6%Br;  
otrzymano: 26,6%C; 1,9%H; 44,6%Br.

IR (cm<sup>-1</sup>): 685, 800, 844, 989, 1091, 1140 ( $\delta_{C_{Ar}-H}$ , subst. 1,3,5), 1415, 1565 ( $\nu_{C_{Ar}=C_{Ar}}$ ), 664 ( $\nu_{C-S}$ ), 1160 ( $\nu_{as}SO_2$ ), 1334 ( $\nu_sSO_2$ ), 895 ( $\delta_{OH}$ ), 1235, 1251, 1381 ( $\delta_{OH}$  i  $\nu_{C-O}$ ), 1712, 1728 ( $\nu_{C=O}$ , COOH).



## PODZIĘKOWANIE

Analizy elementarne wykonane zostały w naszym Zakładzie przez mgra Antoniego Hoffmana. Widma CD zmierzone 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] Książkowski J., Grzegórski S., Janczewski M., *Ann. UMCS, Sec. AA*, 41, 21 (1986).
- [2] Pawłowska E., Janczewski M., *Ann. UMCS, Sec. AA*, 44/45, 83 (1989/1990).
- [3] Pawłowska E., Janczewski M., Grzegórski S., *Ann. UMCS, Sec. AA*, 44/45, 143 (1989/1990).
- [4] Shepherd R., *J. Org. Chem.*, 12, 275 (1947).
- [5] Zayed S., Mostafa J., *Arch. Pharm.*, 300, (6), 526 (1967).
- [6] Glasstone S., Laidler I., Eyring H., *The Theory of Rate Processes*, New York 1941.
- [7] Fries K., Vogt W., *Ann.*, 381, 337 (1911).
- [8] Fromm E., *Ann.*, 396, 75 (1913).
- [9] Issleib K., Tzschach M., *Z. anorg. Chem.*, 305, 198 (1960).
- [10] Mislow K., Simmons T., Melillo T., Terney I., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 1452 (1964).
- [11] Rayner D., Gordon A., Mislow K., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4854 (1968).
- [12] Janczewski M., Najda T., *Ann. UMCS, Sec. AA*, 35, 19 (1980).
- [13] Janczewski M., Najda T., Jabłońska-Pikus T., *Polish J. Chem.*, 56, 1297 (1982).
- [14] Janczewski M., Najda T., Wojno W., *Polish J. Chem.*, 55, 303 (1981).
- [15] Janczewski M., *Roczn. Chem.*, 35, 585 (1961).
- [16] Carlin R., Forshey W., *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 793 (1920).
- [17] Vogel A., *Preparatyka organiczna*, Warszawa 1964, 985.

## SUMMARY

The synthesis and principal properties of 3,5-dibromophenylsulfinyl and sulfonylacetic acids are described. Racemic sulfoxide was resolved by fractional crystallization of its brucine and strychnine diastereomeric salts. The absolute configuration of the enantiomers were elucidated. Optical rotatory dispersion of the dextrorotatory enantiomer and its derivatives in the region  $435.8 \leq \lambda \leq 623.4$  nm was determined. Two term equations describing optical rotation of the dextrorotatory enantiomer in the spectral region studied were derived. Racemization constants ( $K$ ) and activation parameters ( $E_a$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ) of racemization of optically active 3,5-dibromophenylsulfonylacetic acids were determined by the classical kinetic methods.

