

Institut Chemii UMCS  
Zakład Stereo- i Spektrochemii  
Kierownik: prof. dr hab. Marian Janczewski

Marian JANCZEWSKI, Janina BISKUP,  
Władysław MAJEWSKI

**Izomeria anellacji, a własności optyczne pochodnych benzotionaftenów. I. Kwasy  $\alpha$ -  
-(2-nafto-) $2'$ , $1'$ -b(-tienylmerkapt)-propio nowe i nich niektóre pochodne**

Effect of Anellation Isomerism on the Optical Properties of Benzothionaphtenes Derivatives.  
I: The  $\alpha$ -(2-naphto-) $2'$ , $1'$ -b(-thienylmercapto)-propionic Acids and Some of Their Derivatives

Изомерия анелирования и оптические свойства производных бензотионафтенов.  
I. Кислоты  $\alpha$ -(2-нафто-) $2'$ , $1'$ -b(-тиенилмеркапто)-пропионовые и их некоторые производные

**Zróźnicowanie własności chemicznych atomów węglowych**

w poszczególnych położeniach w skondensowanych układach arenowych idzie w parze z ich nierównocześnieścią stereochemiczną jako podstawników związanych pośrednio lub bezpośrednio z węglowymi względnie heteroatomowymi ośrodkami chiralności. Rozbudowa związków arenowych poprzez liniową lub angularną anellację nowych pierścieni benzenowych zaburza w sposób zasadniczy określony porządek optyczny w układzie podstawowym. Do chwili obecnej brak jest systematycznych badań, które upoważniałyby do przewidywań choćby o charakterze jakościowym w zakresie prawidłowości optycznych w szeregach homologicznych arenów oraz heteroarenów.

Na podstawie przeprowadzonych w naszej pracowni fragmentarycznych badań w szeregu homologicznym kwasów fenylo-[1], naftylo-[2,3] oraz fenantrylosulfinylooctowych [4,5] można było stwierdzić, że anellacja pierścienia benzenowego do fragmentu aromatycznego kwasów fenylosulfinylooctowych powoduje gwałtowny wzrost rotacji molowych sulfinylowych węzłów asymetrii w położeniach  $\alpha$ , a umiarkowany w położeniach  $\beta$  w utworzonym rdzeniu naftalenowym, (wzgl. %  $\Delta$ Rot. cz. w położeniach  $\alpha$  wynosi -196,6%, a w położeniach  $\beta$  -9,4%). Efekty dalszej anellacji o charakterze angularnym, tj. zmiany rotacji molowych przy przejściu od układów naftalenowych do układów fenantrenowych nie zostały jeszcze całkowicie określone (nie zostały mianowicie zbadane pochodne fenantrenowe szeregu 1, 4 i 9). Jedynie w przypadku pochodnych szeregu 2 i 3 można było stwierdzić, iż kwasy 2-fenantrylosulfinylooctowe przejawiają znacznie większe wartości rotacji molowych, aniżeli odpowiadające im strukturalnie kwasy 2-naftylosulfinylooctowe (wzgl. %  $\Delta$ Rot. cz. wynosi -39,5%). W szeregu 3 (kwasy 3-fenantrylosulfinylooctowe) natomiast odnotowane różnice są stosunkowo nieznaczne (wzgl. % Rot. cz. wynosi -11,7%).

Poczynione obserwacje zachęciły nas do rozszerzenia badań na pochodne antracenu oraz układy heteroarenowe o strukturze kwasów benzotioftenylo-alkanokarboksylowych, -merkaptotiofenylokarboksylowych oraz -sulfinylooctowych, co umożliwiłoby zebranie materiału doświadczalnego do studiów nad wpływem izomerii anellacji na własności optyczne pochodnych węglowodorów arenowych i heteroarenowych.

Przedmiotem bieżącej publikacji są wyniki doświadczeń związanych z syntezą oraz określeniem podstawowych własności chiralooptycznych enancjomerycznych kwasów  $\alpha$  - (2-nafto-) 2',

1'-b (-tienylomerkapto) - propionowych, dla których układ odniesienia stanowią będą kwasy  $\alpha$  - (2-tionaftenylomerkapto) - propionowe.

Produktem wyjściowym w podjętych badaniach był opisany w literaturze [6] nafto- (2,1 -b) - tiofen, który w naszej pracowni uzyskiwaliśmy z bardzo dobrą wydajnością w drodze cykliczacji acetalu dwuetylowego aldehydu  $\beta$  -naftylomerkaptooctowego przy zastosowaniu kwasu fosforowego ( $d = 1,7$ ) jako czynnika kondensującego.

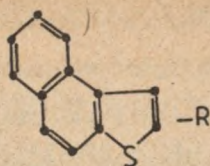
Heteroaren poddany działaniu butylku litu i następnie dwutlenku siarki przetwarzał się w nietrwały kwas 2-nafto- (2', 1' - b) -tiofenosulfonowy, który z mieszaniny poreakcyjnej wydzieliśmy w postaci soli sodowej<sup>\*</sup>. Należy nadmienić, iż struktura 2-lito-nafto- (2', 1' - b) -tiofenu uzyskanego w drodze działania na heteroaren butylkiem litu udowodniona została w sposób jednoznaczny przez Clarke'a i współpracowników [7].

Niezbędnie potrzebny w dalszym toku syntezy 2-merkapto-nafto- (2', 1' - b) -tiofen można było otrzymać z zadowalającą wydajnością w drodze redukcji kwasu sulfonowego 2 chlorkiem cynawym w środowisku kwaśnym.

Racemiczny kwas  $\alpha$  - (2-nafto-) 2', 1' - b (-tienylomerkapto) - propionowy uzyskaliśmy kondensując tiol z racemicznym kwasem  $\alpha$ -bromopropionowym (Widmo IR potwierdzające budowę racemicznego kwasu 2 podane zostało w części eksperymentalnej). Merkaptokwas 2 scharakteryzowany został za pomocą N-metyloamidu (4) oraz estrów: p-bromofenacylowego (5) i p-nitrobenzylowego (6).

<sup>\*</sup> Badania nad syntezą kwasu 2-nafto- (2', 1'-b) - tiofenosulfonowego i 2-merkapto-nafto- (2', 1'-b) -tiofenu oraz ich pochodnych będą przedmiotem odrębnej publikacji.

Fig. 1.



- 1: R=H  
2: R=SO<sub>2</sub>Na  
 (±)  
3: R=S·CH(CH<sub>3</sub>)·COOH  
 (±)  
4: R=S·CH(CH<sub>3</sub>)·CO·NHCH<sub>3</sub>  
 (±)  
5: R=S·CH(CH<sub>3</sub>)·CO·OCH<sub>2</sub>·CO·PhBr(p)  
 (±)  
6: R=S·CH(CH<sub>3</sub>)·CO·OCH<sub>2</sub>·Ph·NO<sub>2</sub>(p)  
 (+)  
7: R=S·CH(CH<sub>3</sub>)·CO·OH·PhEtA(-)  
 (+)  
8: R=S·CH(CH<sub>3</sub>)·COOH  
 (+)  
9: R=S·CH(CH<sub>3</sub>)·COOH  
 (-)  
10: R=S·CH(CH<sub>3</sub>)·CO·OH·PhEtA(+)  
 (-)  
11: R=S·CH(CH<sub>3</sub>)·COOH  
 (-)  
12: R=S·CH(CH<sub>3</sub>)·CO·NHCH<sub>3</sub>  
 (-)  
13: R=S·CH(CH<sub>3</sub>)·CO·OCH<sub>2</sub>·CO·PhBr(p)  
 (-)  
14: R=S·CH(CH<sub>3</sub>)·CO·OCH<sub>2</sub>·Ph·NO<sub>2</sub>(p)

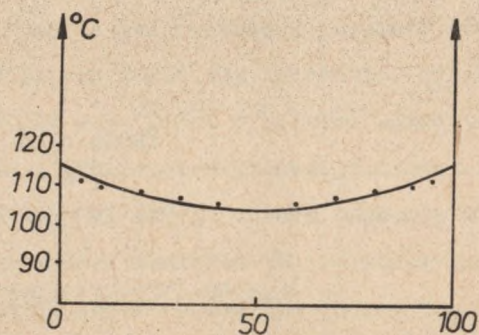
W dalszym stadium badań racemiczny kwas 3 usiłowaliśmy rozdzielić na enancjomery metodą tworzenia i krystalizacji związków diastereomerycznych z optycznie czynnymi zasadami. Najlepsze rezultaty uzyskaliśmy posługując się optycznie czynnymi  $\alpha$ -fenyloetyloaminami. Lewoskrętna  $\alpha$ -fenyloetyloamina związana z kwasem racemicznym 3 w stosunku równomolowym tworzyła w acetonie sól trudniej rozpuszczalną z enancjomerem prawoskrętnym. Optycznie jednorodna sól kwasu prawoskrętnego (7) wykazywała temp. topn. 190-192°C i  $(\alpha)_D^{20} = +36,0^\circ$  (metanol). Prawoskrętną  $\alpha$ -fenyloetyloaminę związaliśmy z kwasem racemicznym 3 również w stosunku równomolowym. Podczas krystalizacji z acetonu sól prawoskrętnej  $\alpha$ -fenyloetyloaminy wydzielalała we frakcjach czołowych enancjomer lewoskrętny. Optycznie jednorodna sól 10 wykazywała temp. topn. 191-192°C i  $(\alpha)_D^{20} = -36,0^\circ$  (metanol).

Wydzielone w zwykły sposób z soli (7 i 10) enancjomeryczne kwasy 8 i 11 po oczyszczeniu z mieszaniny czterochlorku węgla i eteru naftowego przejawiały stosunkowo duże skręcalności właściwe  $(\alpha)_D^{20} = \pm 70,0^\circ$  (metanol). Należy nadmienić, że enancjomeryczne kwasy 8 i 11 nie wykazywały odporności na racemizację w środowiskach alkalicznych.

Po zmieszaniu enancjomerów 8 i 11 w stosunku równomolowym i krystalizacji uzyskano kwas rac. 3. Temperatura topnienia antymerów 8 i 11 jest nieznacznie wyższa  $\Delta t = 2^\circ\text{C}$  od temperatury topnienia racematu 3. Widmo oscylacyjne kwasu optycznie biernego (3) nie wykazuje zasadniczych różnic w stosunku do identycznych między sobą widm poszczególnych enancjomerów (8 i 11). Przedstawione podobieństwa fizyczne jakie wykazują poszczególne indywidua, upoważniają do przypuszczeń, że kwas

nieczyny 3 przedstawia układ racemicznego roztworu stałego. Badanie temperatur topnienia mieszanin kwasów enancjomerycznych (8 i 11) potwierdzają w całej rozciągłości to przypuszczenie.

Fig. 2.



, % molowy kwas lewoskrętnego

Krzywa temp. topnienia  
mieszanin enancjomerycznych kwasów  
 $\alpha$ -(2-nafto-[2', 1'-b]-tienylomerkapto)-propionowych

W celu przygotowania dostatecznie obszernego materiału porównawczego do badań chiralooptycznych zsyntetyzowaliśmy w warunkach wykluczających procesy racemizacyjne następujące pochodne lewoskrętnego enancjomeru 11: N-metyloamid (12) oraz estry: p-bromofenacylowy (13) i p-nitrobenzylowy (14).

Wartości numeryczne skręcalności cząsteczkowych wyznaczonych w rejonie  $380 < \lambda < 623,4$  nm w metanolu (M), 96% - owym etanolu (E), acetonie (A), chloroformie (Ch) i dioksanie (D) dla lewoskrętnego kwasu 11 oraz jego pochodnych 12, 13 i 14 zestawiono w tab. 1.

Tab.1

Dyspersja rotacyjna lewoskrętnego kwasu  $\alpha$ -(2-nafto-2',1'-b(-tienylomerkapto)- propionowego oraz niektórych jego pochodnych

Związek	Rozpuszczalnik	Rotacja molowa/[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>20</sup>															
		=623,4 nm	=600 nm	=589,3 nm	=579,1 nm	=560 nm	=546,1 nm	=520 nm	=500 nm	=480 nm	=460 nm	=440 nm	=435,8 nm	=420 nm	=400 nm	=380 nm	=360 nm
Lewoskrętny kwas $\alpha$ -(2-nafto-2',1'-b(-tienylomerkapto)-propionowy	A	-161,5 / 189,6/	-201,9 / 211,0/	-224,9 / 222,0/	-236,5 / 233,2/	-253,8 / 256,5/	-294,1 / 275,6/	-334,5 / 317,3/	-369,1 / 355,6/	-403,7 / 400,9/	-449,9 / 455,2/	-513,3 / 522,0/	-530,6 / 538,1/	-599,8 / 607,5/	-726,7 / 726,9/	-934,3 / 924,1/	-1361 / 1363,8/
	Ch	-150,0 / 182,4/	-201,9 / 202,0/	-213,4 / 212,1/	-230,7 / 222,3/	-242,2 / 243,4/	-271,1 / 260,9/	-311,4 / 297,6/	-340,3 / 331,3/	-374,9 / 370,6/	-415,3 / 417,3/	-467,2 / 474,0/	-484,5 / 487,6/	-536,4 / 546,6/	-646,0 / 649,9/	-842,1 / 830,0/	-1263,1 / 1265,9/
	D	-144,2 / 169,6/	-134,6 / 187,6/	-201,9 / 196,8/	-207,6 / 206,1/	-224,9 / 225,3/	-253,8 / 241,0/	-288,4 / 274,9/	-311,4 / 305,8/	-346,0 / 342,0/	-380,7 / 385,3/	-432,6 / 438,8/	-444,1 / 451,9/	-507,5 / 509,1/	-611,4 / 612,7/	-807,5 / 800,3/	-1263,1 / 1264,9/
	E	-167,3 / 200,1/	-219,2 / 220,1/	-230,7 / 230,3/	-242,2 / 240,7/	-271,1 / 262,3/	-294,1 / 279,9/	-328,7 / 318,4/	-363,4 / 353,8/	-398,0 / 396,0/	-444,1 / 447,1/	-507,5 / 510,9/	-519,1 / 526,4/	-588,3 / 593,9/	-703,6 / 710,6/	-911,2 / 898,3/	-1280,4 / 1283,3/
	M	-144,2 / 176,8/	-190,3 / 197,5/	-207,6 / 208,1/	-224,9 / 219,0/	-242,2 / 241,5/	-276,8 / 260,0/	-317,2 / 300,4/	-351,8 / 337,3/	-386,4 / 380,9/	-426,8 / 436,9/	-490,2 / 496,5/	-501,8 / 511,8/	-571,0 / 577,9/	-686,3 / 692,1/	-899,7 / 885,2/	-1332,3 / 1335,7/
Metyloamid lewoskrętnego kwasu $\alpha$ -(2-nafto-2',1'-tienylomerkapto)-propionowego	A	-	-18,1	-30,1	-36,2	-54,3	-54,3	-54,3	-60,3	-60,3	-60,3	-54,3	-54,3	-42,2	-12,1	-6,0	-
	Ch	-	-42,2	-48,2	-60,3	-60,3	-84,4	-84,4	-84,4	-84,4	-78,4	-66,3	-60,3	-60,3	-30,1	-6,0	-
	D	-	-	-12,1	-18,1	-24,1	-36,2	-42,2	-42,2	-42,2	-42,2	-36,2	-36,2	-30,1	-18,1	-	-
	E	-	-36,2	-42,2	-48,2	-48,2	-66,3	-72,3	-72,3	-66,2	-54,3	-54,3	-54,3	-48,2	-30,1	-6,0	-
	M	-	-18,1	-30,1	-36,2	-36,2	-60,3	-60,3	-60,3	-60,3	-60,3	-54,3	-48,2	-42,2	-36,2	-12,1	-
Ester p-bromofenacylowy lewoskrętnego kwasu $\alpha$ -(2-nafto-2',1'-b(-tienylomerkapto)-propionowego.	A	-310,7	-427,2	-466,0	-504,8	-582,5	-601,9	-660,2	-718,4	-757,2	-796,1	-873,7	-912,6	-1009,7	-1145,6	-1398,0	-
	Ch	-174,7	-271,8	-368,9	-388,3	-466,0	-485,4	-563,1	-621,3	-679,6	-718,4	-796,1	-815,5	-893,2	-1048,5	-1339,7	-
	D	-252,4	-368,9	-427,2	-446,6	-466,0	-543,7	-621,3	-640,7	-699,0	-757,2	-815,5	-834,9	-932,0	-1106,7	-1378,6	-
	E	-252,4	-368,9	-407,7	-446,6	-466,0	-543,7	-621,3	-660,2	-718,4	-776,7	-893,2	-912,6	-1009,7	-1203,8	-1533,9	-
	M	-407,7	-504,8	-563,1	-582,5	-660,2	-699,0	-757,2	-815,5	-854,3	-893,2	-990,2	-1009,7	-1087,3	-1281,5	-1572,7	-
Ester p-nitrobenzylowy lewoskrętnego kwasu $\alpha$ -(2-nafto-2',1'-b(-tienylomerkapto)-propionowego.	A	+110,1	+33,9	0	0	0	-25,4	-33,9	-33,9	+8,5	+33,9	+93,2	+118,6	+160,9	+296,4	+508,2	-
	Ch	+76,2	+8,5	-16,9	-25,4	-50,8	-59,3	-59,3	-67,7	-8,5	+25,4	+93,2	+127,0	+152,5	+313,4	+533,6	-
	D	+245,6	+160,9	+135,5	+135,5	+118,6	+84,7	+76,2	+93,2	+118,6	+194,8	+211,7	+245,6	+296,4	+406,6	+576,0	-
	E	+135,5	+59,3	+42,3	+25,4	+16,9	-16,9	0	0	+50,8	+59,3	+101,6	+118,6	+160,9	+262,6	+406,6	-
	M	+67,8	0	-11,9	-25,4	-42,3	-76,2	-76,2	-76,2	-8,5	-8,5	+25,4	+42,3	+84,7	+177,9	+321,9	-

A=aceton, Ch=chloroform, D=dioksan, E=etanol, M=metanol





Z porównania wartości liczbowych wynika, że na wielkości skręcalności molowych znaczny wpływ wywiera charakter rozpuszczalnika. Szeregi rozpuszczalnikowe zestawione wg malejących wartości liczbowych rotacji cząsteczkowych wykazują w widzialnej części widma następujące sekwencje: a) dla wolnego kwasu:  $A > Ch > D$ ; b) dla N-metyloamidu kwasowego:  $Ch > E > M > D$ ; c) dla estrów: p-bromofenacylowego:  $M > A > D > Ch$  i p-nitrobenzylowego:  $M > Ch > A > E > D$ .

Analiza danych numerycznych zestawionych w tablicy 1 wskazuje, że przebieg krzywych przedstawiających funkcje  $\frac{1}{\lambda} (\alpha)^2$  dla prawoskrętnego kwasu 8 i jego estru p-bromofenacylowego w rejonie  $420 < \lambda \leq 589,3$  nm, a dla N-metyloamidu w rejonie  $480 < \lambda < 589,3$  nm jest niemal prostoliniowy. Na podkreślenie zasługuje również fakt, że w rejonie  $435 < \lambda \leq 623,4$  nm rotacje cząsteczkowe lewoskrętnego kwasu 11 są we wszystkich stosowanych do pomiarów rozpuszczalnikach znacznie mniejsze od skręcalności molowych jego N-metyloamidu 12. Odnotowane prawidłowości umożliwiają na podstawie badania Freudenbergowskich przesunięć optycznych tab. 2 oraz kierunku zmian rotacji molowych występujących pod wpływem odpowiednio dobranych rozpuszczalników tab. 3 przypisać prawoskrętnemu kwasowi  $\alpha$ -(2-nafto-) 2, ' 1' -b (-tienylomerkapto) -propionowemu konfigurację R (+) .

Wzorcami konfiguracyjnymi były prawoskrętny kwas  $\alpha$ -(4-dibenzofurylomerkapto)-propionowy [10] oraz N-metyloamidy prawoskrętnych kwasów  $\alpha$ -(2- i 4-dibenzofurylomerkapto)-propionowych [11,10] o strukturze przestrzeni R (+). wniosek ten wymagał potwierdzenia przy zastosowaniu innej metody korelowania konfiguracji. Pozytywne wyniki uzyskaliśmy przeprowadzając transformację asymetryczną lewoskrętnego kwasu  $\alpha$ -bromopropiono-



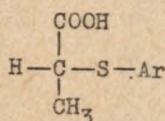
Tab. 3

Wpływ rozpuszczalnika na rotację metyloamidów prawoskrętnych kwasów:  $\alpha$ -(2-dibenzofurylomerkapt)-propionowego (A), 4-dibenzofurylomerkapt/-propionowego (B) oraz kwasu  $\alpha$ -(2-nafto-) 2', 1' -b (-tienylomerkapt) - propionowego (C).

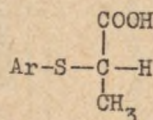
Rozpuszczalnik	Skrepalność cząsteczkowa $M_D^{20}$		
	metyloamid kwasu A	metyloamid kwasu B	metyloamid kwasu C
Etanol	357,0	442,0	42,2
Aceton	311,0	354,0	30,1
Dioksan.	217,0	164,0	12,1

wego do kwasu  $\delta(+)$   $\alpha$ -(2-nafto-) 2', 1' -b(-tienylomerkapto) - propionowego. Materiał wyjściowy stanowił 2-merkaptonafto-(2', 1' -b) - tiofen oraz kwas  $\alpha$ -bromopropionowy o  $(\alpha)_D^{20} = -7,0^0$  i konfiguracji S (-) [8,9] uzyskany w toku rozszczepienia racematu w drodze krystalizacji jego soli cynchoninowej z roztworów wodnych. Produkt kondensacji, tj. kwas  $\delta(+)$   $\alpha$ -(2-nafto-) 2', 1' -b(-tienylomerkapto)-propionowy 2 wykazywał skręcalność właściwą  $(\alpha)_D^{20} = +10,0^0$  (metanol). Transformacja asymetryczna zachodzi wg mechanizmu  $S_{N2}$  z inwersją konfiguracji na asymetrycznym atomie węgla [8]. Prawoskrętny kwas 2 winien zatem posiadać bezwzględną konfigurację R (+), co pozostaje w zgodzie z wynikami uzyskanymi przy zastosowaniu powyżej podanych metod. Proponowane struktury przestrzenne można przedstawić poniżej podanymi wzorami rzutowymi.

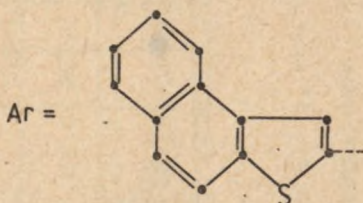
Fig. 3.



R (+)



S (-)



Na podstawie zebranego w tabelicy 1 materiału cyfrowego ( $360 < \lambda < 623,4 \text{ nm}$ ) wyznaczyliśmy \* w pięciu rozpuszczalnikach

\* Równania wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów z zastosowaniem algorytmu gradientów sprzężonych dla znalezienia funkcji wielu zmiennych. Maszyna matematyczna Odra - 1013.

funkcje  $(M) (\lambda)$  dla prawoskrętnego kwasu  $\alpha$  -(2-nafto-) 2',  
 1' -b(-tienylomerkapto) -propionowego. Funkcje te mają charak-  
 ter czteroczłonowych równań, które poniżej podajemy.  
 a) w metanolu:

$$(M)_{\lambda}^{20} = \frac{1,0731163 \times 10^8}{\lambda^2 - (315,0)^2} - \frac{1,3036183 \times 10^9}{\lambda^2 - (248,0)^2} + \frac{1,9538681 \times 10^9}{\lambda^2 - (207,0)^2} - \frac{7,2265532 \times 10^8}{\lambda^2}$$

b) w etanolu:

$$(M)_{\lambda}^{20} = \frac{6,3744453 \times 10^7}{\lambda^2 - (315,0)^2} - \frac{5,6902109 \times 10^8}{\lambda^2 - (248,0)^2} + \frac{8,3549266 \times 10^8}{\lambda^2 - (207,0)^2} - \frac{2,7086546 \times 10^8}{\lambda^2}$$

c) w acetonie:

$$(M)_{\lambda}^{20} = \frac{9,5967586 \times 10^7}{\lambda^2 - (315,0)^2} - \frac{1,1239184 \times 10^9}{\lambda^2 - (248,0)^2} + \frac{1,6925707 \times 10^9}{\lambda^2 - (207,0)^2} - \frac{6,2225929 \times 10^8}{\lambda^2}$$

d) w dioksanie:

$$(M)_{\lambda}^{20} = \frac{1,1148500 \times 10^8}{\lambda^2 - (315,0)^2} - \frac{1,2020499 \times 10^9}{\lambda^2 - (248,0)^2} + \frac{1,7073415 \times 10^9}{\lambda^2 - (207,0)^2} - \frac{5,7464585 \times 10^8}{\lambda^2}$$

e) w chloroformie:

$$(M)_{\lambda}^{20} = \frac{1,0706607 \times 10^8}{\lambda^2 - (315,0)^2} - \frac{1,2477919 \times 10^9}{\lambda^2 - (248,0)^2} + \frac{1,8176420 \times 10^9}{\lambda^2 - (207,0)^2} - \frac{6,3338856 \times 10^8}{\lambda^2}$$

W tabelicy 1 podano w nawiasach wartości numeryczne rotacji molowych obliczone na podstawie powyżej zestawionych równań. Zgodność wartości obliczonych ze znalezionymi jest dość dobra.

W dalszym stadium badań określiliśmy w metanolu i w acetonitrylu w rejonie  $200 < \lambda < 320$  nm dichroizm kołowy (CD) oraz widmo elektronowe (UV) enancjomeru rotującego w lewo 11. Widmo CD wykazuje jedno mocne maximum ujemne przy  $\lambda = 208$  nm i jedno bardzo słabe maximum ujemne w rejonie  $\lambda = 315$  nm oraz jedno mocne maximum dodatnie przy  $\lambda = 245$  nm. W widmie elektronowym trzy mocne pasma absorpcyjne zlokalizowane są w rejonach  $\lambda = 207$  nm ( $\epsilon_{207} = 25134,1$ ),  $\lambda = 248$  nm ( $\epsilon_{248} = 40402,9$ ) i  $\lambda = 262$  nm ( $\epsilon_{262} = 24799,7$ ), a pozostałe dwa znacznie słabsze w rejonach  $\lambda = 304$  nm ( $\epsilon_{304} = 15976,6$ ) oraz  $\lambda = 315$  nm ( $\epsilon_{315} = 16907,8$ ). Należy nadmienić, że punkty charakterystyczne w widmach CD ( $\lambda_{q \max}$ ) i UV ( $\lambda_{\epsilon \max}$ ) nie wykazują istotnych różnic na osiach długości fal ( $\lambda$ ). Analiza wyników wykonanych pomiarów prowadzi do wniosku, że optycznie czynne kwasy  $\alpha$  - (2-nafto-) 2', 1' -b(-tienylomerkapto) -propionowe przejawiają w badanym zakresie widmowym (w metanolu) trzy efekty Cottona położone w rejonach  $\lambda_1 = 208$  nm,  $\lambda_2 = 245$  nm i  $\lambda_3 = 315$  nm. Efekty te są zlokalizowane w rejonach zgodnych z przewidywaniami opartymi na podstawie analizy funkcji (M) ( $\lambda$ ), przy czym znaki tych efektów pokrywają się ze znakami stałych rotacyjnych występujących w równaniach.

## C Z Ę Ś Ć D O Ś W I A D C Z A L N A

Temperatury topnienia nie korygowano. Pomiar polarymetryczny wykonano na spektropolarymetrze Perkin-Elmer 241-MC w rozpuszczalnikach podanych w tekście. Widma IR i UV określono za pomocą spektrofotometrów SP-200 i SP-700. Pomiar CD wykonano na aparacie Jasco model ORD/CD. Związki analizowano w postaci zawiesiny w oleju parafinowym /IR/ oraz w roztworach podanych w tekście /UV, CD/.

## 1. Nafto- (2,1 - b) - tiofen (1).

Do 100 ccm kwasu fosforowego ( $d = 1,7$ ) wprowadzono, mieszając, 70 g acetalu dietylowego aldehydu 2-naftylomerkapto-octowego (t. wrz. acetalu 205-210°C) 4 mm Hg, [12] t. wrz. 185-190°C (3 mm Hg). Mieszaninę ogrzano (łaźnia olejowa) do temp. 140°C i mieszano w tej temp. 2 h. Ciecz poreakcyjną oziębiono do temp. 20°C, wylano na lód i ekstrahowano (3 x 50 ccm) chloroformem. Roztwór chloroformowy przemyto najpierw 10% - owym roztworem  $\text{NaHCO}_3$  (2 x 20) ccm, a następnie wodą (3 x 20 ccm) i suszono bezw.  $\text{MgSO}_4$ . Chloroform oddestylowano. Pozostałość destylowano z glikolem etylenowym (1g subst. z 20 g glikolu etylenowego) zbierając frakcję wrzącą w temp. 135-145°C. Z destylatu niebawem wykrył się heteroaren 1. Dobrze wykształcone niemal bezbarwne płytki (39g) o t.t. 115-116°C ([6,7], t.t. 112-113°C, 114-115°C).

Związek bardzo łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie i metanolu, łatwo w heksanie, tetrahydrofuranie i lod. kwasie octowym.

2. Sól sodowa kwasu 2 - nafto - (2', 1' - b) -  
tiofenosulfinowego (2).

Z 4,6 g (0,67 gr. at.) litu i 36,9 g (0,27 mola) bromku butylu przygotowano roztwór eterowy (300 ccm) butylolitu. Nieprzereagowany lit oddzielono przez dekantację. Do oziębnego do temp. 0°C roztworu butylolitu wprowadzono 36,8 g (0,2 mola) nafto- (2', 1' -b) -tiofenu. Zawiesinę mieszano najpierw w temp. pokojowej ( 2 h ), a następnie ogrzewano (2 h) do wrzenia. Przez oziębiony do temp. pokojowej roztwór przepuszczano 1 h strumień suszonego  $H_2SO_4$  dwutlenku siarki. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono i rozpuszczono w 200 ccm gorącej wody. Roztwór przesączono i zalkalizowano 25%-owym roztworem NaOH do pH = 8. Ciecz niebawem wypełniła się drobnokrystalicznym osadem soli sodowej kwasu sulfinowego. Związek odsączono i suszono w eksykatorze próżniowym ( $CaCl_2$ ). Wyd. 30 g (57%) .

Sól łatwo rozpuszcza się w wodzie, trudno w metanolu i benzenie.

Analiza

Dla wzoru:  $C_{12}H_7S_2O_2Na \cdot 1H_2O$  - Obliczono: 49,99% C, 3,15% H;  
otrzymano: 50,13% C, 2,82% H;

3. Rac. kwas  $\alpha$ - (2-nafto-) 2', 1' -b (-tienylomer-  
kpto) - propionowy (3).

200 g (0,88 mola)  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  zawieszono w 710 ccm lod. kwasu octowego i wysycano suchym ( $H_2SO_4$ ) chlorowodorem do zupełnego rozpuszczenia się związku. Do oziębnego do temp. 0°C roztworu wprowadzono 30 g (0,11 mola) soli sodowej kwasu sulfinowego (2). Zawiesinę mieszano 3 h w temp. pokojowej,



podgrzano do temp. 60°C i kontynuowano mieszanie do zupełnego rozpuszczenia się związku (ok. 3 h). Roztwór wiano do 700 ccm stęż. kwasu solnego. Niebawem wydzielił się drobnokrystaliczny osad 2-merkapto-nafto- (2', 1' -b) -tiofenu. Związek odsączono i suszono w eksykatorze próżniowym wypełnionym stałym KOH. 20 g (0,1 mola) 2-merkapto-nafto- (2', 1' -b) -tiofenu rozpuszczono w 200 ccm 20%-owego NaOH. Roztwór zadano 2 dcm<sup>3</sup> wody i 0,5 dcm<sup>3</sup> metanolu. Ciecz ogrzano do temp. 60°C i wprowadzono do niej 23 g (0,15 mola) rac. kwasu α-bromopropionowego rozpuszczonego w 40 ccm wody i zobojętnionego stałym NaHCO<sub>3</sub>. Roztwór ogrzewano 30 min. w temp. 70°C, przesączono i zakwaszono (Kongo) ostrożnie 3%-owym HCl. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono, suszono na powietrzu i krystalizowano 25 g z mieszaniny (1:1 V/V) czterochlorku węgla i eteru naftowego (125 ccm). Bezb. słupki (23 g) o t.t. 113-114°C.

Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie, czterochlorku węgla, acetonie i metanolu, miernie w eterze dietylowym, trudno w eterze naftowym.

#### Analiza

Dla wzoru: C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (288,38) - Obliczono: 62,5% C, 22,2 % S,  
4,2% H;  
otrzymano: 62,4% C, 22,5 % S,  
4,3% H.

IR (cm<sup>-1</sup>) : 650 √C-S; 730, 740, 800 δ C<sub>Ar</sub>-H (1H); 770, 995, 1130, 1180 δ C<sub>Ar</sub>-H (subst. 1,2), 870 δ C<sub>Ar</sub>-H (subst. 1, 2, 3, 4), 1465, 1580, 1610 √C<sub>Ar</sub> = C<sub>Ar</sub>, 950 δ (OH/COOH), 1250, 1295, 1420 δ OH i δ C-O (COOH), 1690 √C=O (COOH).

4. N-Metyloamid rac. kwasu  $\alpha$  - (2-nafto-) 2', 1'-  
b (-tienylomerkapto) -propionowego (4).

Do ogrzewanej do wrzenia zawiesiny 1 g rac. kwasu  $\underline{3}$  w 10 ccm eteru wkrapiano eterowy roztwór diazometanu [13] do chwili uzyskania trwałego zabarwienia cieczy. Po wprowadzeniu diazometanu mieszaninę utrzymano w stanie łagodnego wrzenia 2 h. Rozpuszczalnik oddestylowano. Oleistą pozostałość zadano 20 ccm 30%-owego wodnego roztworu metyloaminy i wstrząsano mechanicznie 1 h w temp. pokojowej. Wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono, przemyto wodą, suszono na powietrzu i krystalizowano (1 g subst. z 10 ccm rozp.) z 70%-owego etanolu. Bezb. igły (0,7 g) o t.t. 137-139°C.

Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, metanolu i 96%-owym etanolu, trudno w eterze naftowym.

Analiza

Dla wzoru:  $C_{16}H_{15}NS_2O$  (301,42) - Obliczono: 4,6% N;  
otrzymano: 4,7% N.

5. Ester p-bromofenacylowy rac. kwasu  $\alpha$  - (2-nafto)  
2', 1' -b (-tienylomerkapto) -propionowego (5).

0,721 g (2,5mmola) rac. kwasu  $\underline{3}$  i 0,695 g (2,5mmola) bromku p-bromofenacylowego przerobiono na ester  $\underline{5}$ . Proces estryfikacji prowadzono 1 h we wrzącym 92%-owym metanolu (27 ccm). Wvdzielony z roztworu poreakcyjnego drobnokrystaliczny produkt przemiany odsączono (0,9 g) i krystalizowano z mieszaniny (1 : 1 V/V) 96%-owego etanolu i acetonu (30 ccm). Bezb. płytki (0,7 g) o t.t. 115-116°C.

Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu i 96%-owym etanolu, miernie w acetonie i eterze naftowym.

## Analiza

Dla wzoru:  $C_{23}H_{17}O_3S_2Br$  (485,41) - Obliczono: 56,9% C, 3,5% H;  
otrzymano: 56,9% C, 3,4% H.

6. Ester p-nitrobenzylowy rac. kwasu  $\alpha$ -(2-nafto-)  
2', 1' -b(-tienylomerkapto) -propionowego (6).

0,72 g (2,5mmola) rac. kwasu 3 i 0,54 g (2,5mmola) bromku p-nitrobenzylowego przerobiono na ester 6. Proces estryfikacji prowadzono 1 h we wrzącym 95%-owym metanolu (21 ccm). Wydzielony z roztworu poreakcyjnego drobnokrystaliczny produkt przemiany (0,9 g) odsączono i krystalizowano z 96%-owego etanolu (20 ccm). Bezb. rombowa płytki (0,6 g) o t.t. 91,5-92,5°C.

Ester łatwo rozpuszcza się w chloroformie i acetonie, miernie w 96%-owym etanolu.

## Analiza

Dla wzoru:  $C_{22}H_{17}S_2NO_4$  (423,50) - Obliczono: 3,3% N;  
otrzymano: 3,3% N.

7. Sól lewoskrętnej  $\alpha$ -fenyloetyloaminy prawoskrętnego kwasu  $\alpha$ -(2-nafto-) 2', 1' -b (-tienylomerkapto) -propionowego (7).

9 g (31mmola) rac. kwasu 3 rozpuszczono w 80 ccm wrzącego acetonu i zmieszano z roztworem 3,8 g (31mmola) lewoskrętnej  $\alpha$ -fenyloetyloaminy w 620 ccm acetonu. Roztwór przesączono i pozostawiono do krystalizacji w temp. pokojowej. Po 24 h odsączono pierwszą frakcję soli. Bezb. igły (7 g) o t.t. 186-188°C i  $(\alpha)_D^{20} = +20,0^\circ$  (c = 0,1, d = 0,5,  $\alpha = +0,010^\circ$ ) w metanolu. Po czterokrotnie powtórzonej krystalizacji pierwszej frakcji (I: 12,8g, 700 ccm, 7,0 g, +20°, 186-188°C; II: 7,0, 450, 6,5, +28,0°, 188-189°C; III: 6,5, 350, 4,8, +34,0°,

188-190°; IV: 4,8, 300, 3,6, + 36,0, 190-192; V: 3,6, 200, 3,0, + 36,0, 190-192) z acetonu otrzymano sól o niezmiennających się już podczas prób dalszego oczyszczania własnościach fizycznych. Igły (3 g) o t.t. 190-192°C i  $(\alpha)_D^{20} = + 36,0^\circ$  (c = 0,1, d = 0,5,  $\alpha = + 0,018^\circ$ ) w metanolu.

Sól łatwo rozpuszcza się w chloroformie, metanolu i 96%-owym etanolu, miernie w acetonie, trudno w eterze dietylowym i eterze naftowym.

#### Analiza

Dla wzoru:  $C_{23}H_{23}S_2O_2N$  (409,55) - Obliczono: 3,4% N;  
otrzymano: 3,5% N.

8. Prawoskrętny kwas  $\alpha$ -(2-nafto-) 2', 1' -b (-tienylo-merkapt) -propionowy (8).

3 g sproszkowanej soli 7 zawieszono w 20 ccm 3%-owego HCl i energicznie mieszano. Wydzielony oleisty kwas 8 estrahowano eterem (3 x 30 ccm). Ekstrakt eterowy suszono bezw.  $MgSO_4$ . Eter oddestylowano. Pozostał gęsty olej, który niebawem zakryształizował. Związek przemyto na sączku wodą (50 ccm) i suszono na powietrzu. Prawoskrętny kwas (1,5 g) krystalizowano z mieszaniny (1:1 V/V) czterochlorku węgla i eteru naftowego. Bezb. słupki (1,2 g) o t.t. 115-116°C i  $(\alpha)_D^{20} = + 70,0^\circ$  (c = 0,1, d = 0,5,  $\alpha = + 0,035^\circ$ ) w metanolu.

Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie, czterhydrofuranie, eterze dietylowym, acetonie i metanolu, trudno w eterze naftowym.

#### Analiza

Dla wzoru:  $C_{15}H_{12}O_2S_2$  (288,38) - Obliczono: 62,5% C, 4,2% H;  
otrzymano: 62,5% C, 4,3% H.

9. Kwas  $\delta$  (+)  $\alpha$ -(2-nafto-) 2', 1' -b (-tienylo-merkapt) -propionowy (Transformacja asymetryczna) (9).

11,5 g (0,055 mola) 2-merkapt-nafto- (2', 1' -b) -tifenu (p. 3) rozpuszczono w 100 ccm 20%-owego roztworu NaOH. Ciecz zadano 1 dcm<sup>3</sup> wody i 250 ccm metanolu i ogrzano do temp. 60°C. Do roztworu wprowadzono 9 g (0,06 mola) kwasu  $\delta$  (-)  $\alpha$ -bromopropionowego ( $[\alpha]_D^{20} = -5,0^\circ$  w wodzie [9]) rozpuszczonego w 20 ccm wody i zobojętnionego stałym NaHCO<sub>3</sub>. Mieszaninę ogrzewano w temp. 60° przez 30 min. Przesączony roztwór zakwaszono (Kongo) 3% HCl. Niezwłocznie wydzielił się krystaliczny osad. Związek odsączono (12 g), suszono na powietrzu i krystalizowano z mieszaniny (1:1 V/V) czterochlorku węgla i eteru naftowego. Bezb. słupki (9 g) o t.t. 112-114°C i ( $[\alpha]_D^{20} = +10,0^\circ$  (c = 0,1, d = 0,5,  $\alpha = +0,005^\circ$ ) w metanolu.

Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie, metanolu, czterochlorku węgla i acetonie, miernie w eterze dietylowym, trudno w eterze naftowym.

#### Analiza

Dla wzoru: C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (288,38) - Obliczono: 62,5% C, 22,2% S,

4,2% H;

otrzymano: 62,3% C, 22,2 % S,

4,2% H.

10. Sól prawoskrętnej  $\alpha$ -fenyloetyloaminy lewoskrętnego kwasu  $\alpha$ -(2-nafto-) 2', 1' -b (-tienylomerkapt) -propionowego (10).

28,8 g (0,1 mola) rac. kwasu 3 rozpuszczono w 250 ccm wrzącego acetonu i zmieszano z roztworem 12,1 g (0,1 mola) prawoskrętnej  $\alpha$ -fenyloetyloaminy w 450 ccm ogrzanego do wrze-

nia acetonu. Gorący roztwór przesączono i pozostawiono do krystalizacji w temp. pokojowej. Po 24 h odsączono pierwszą frakcję soli. Bezb. słupki (18 g) o t.t. 188-190°C i  $(\alpha)_D^{20} = -26,0^\circ$  ( $c = 0,1$ ,  $d = 0,5$ ,  $\alpha = -0,013^\circ$ ) w metanolu.

Po trzykrotnie powtórzonej krystalizacji pierwszej frakcji (I: 40,9 g, 700 ccm, 18,0 g, -26,0°, 188-190°C; II: 18,0, 830, 14,5, -32,0, 189-191; III: 14,5, 670, 11,8, -36,0, 191-192; IV: 11,8, 450, 10,0, -36,0, 191-192) otrzymano sól o niezmiennających się już podczas prób dalszego oczyszczania własnościach fizycznych. Słupki (10 g) o t.t. 191-192°C i  $(\alpha)_D^{20} = -36,0^\circ$  ( $c = 0,1$ ,  $d = 0,5$ ,  $\alpha = -0,018^\circ$ ) w metanolu.

Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie, metanolu i 96%-owym etanolu, trudno w eterze dietylowym.

Analiza

Dla wzoru:  $C_{23}H_{23}S_2O_2N$  (409,55) - Obliczono: 3,4% N;

otrzymano: 3,4% N.

11. Lewoskrętny kwas  $\alpha$  - (2-nafto-) 2', 1' -b  
(-tlenylomerkapto -)propionowy (11).

10 g sproszkowanej soli 10 zawieszono w 50 ccm 3%-owego HCl i energicznie mieszano. Wydzielony oleisty kwas 11 ekstrahowano eterem (4 x 50 ccm). Estrakt eterowy suszono bezw.  $MgSO_4$ . Eter oddestylowano. Pozostał bezb. gęsty olej, który niebawem zakryształizował. Związek przemyto na sączku wodą (50 ccm), suszono na powietrzu i krystalizowano (7 g) z mieszaniny (1:1 V/V) czterochlorku węgla i eteru naftowego (35 ccm). Bezb. słupki o t.t. 118-120°C i  $(\alpha)_D^{20} = -70,0^\circ$  ( $c = 0,1$ ,  $d = 0,5$ ,  $\alpha = -0,035^\circ$ ) w metanolu.

Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie, acetonie i metanolu, trudno w eterze naftowym.

#### Analiza

Dla wzoru:  $C_{15}H_{12}O_2S_2$  (288,38) - Obliczono: 62,5% C, 4,2% H;  
otrzymano: 62,5% C, 4,0% H.

IR ( $cm^{-1}$ ): 670  $\checkmark$  C-S; 720, 750, 805, 850  $\delta$   $C_{Ar}$ -H (1H); 770, 990, 1130, 1180,  $\delta$   $C_{Ar}$ -H (subst. 1, 2), 870  $\delta$   $C_{Ar}$ -H (subst. 1, 2, 3, 4), 1465, 1510, 1580  $\delta$   $C_{Ar} = C_{Ar}$ , 950  $\checkmark$  OH (COOH), 1240, 1290, 1420  $\checkmark$  OH i  $\checkmark$  C-O (COOH), 1700  $\checkmark$  C=O (COOH).

12: N-Metyloamid lewoskrętnego kwasu  $\alpha$ -(2-nafto-)  
2', 1' -b(-tienylomerkapto)-propionowego (12).

0,5 g lewoskrętnego kwasu 11 przerobiono na N-metyloamid, jak w pkt. 4. Do reakcji użyto 12 ccm 30%-owego roztworu metyloaminy. Proces prowadzono 2 h w temp. pokojowej. Produkt przemiany odsączono, przemyto wodą (20 ccm), suszono na powietrzu i krystalizowano z 70%-owego etanolu. Bezb. igły (0,3 g) o t.t. 137-138°C i  $(\alpha)_D^{20} = -10,0^{\circ}$  (c = 0,1, d = 0,5,  $\alpha = -0,005^{\circ}$ ) w metanolu.

Związek bardzo łatwo rozpuszcza się w dioksanie, chloroformie, acetonie i metanolu, trudno w eterze naftowym.

#### Analiza

Dla wzoru:  $C_{16}H_{15}NS_2O$  (301,42) - Obliczono: 4,6% N;  
otrzymano: 4,6% N.

13. Ester p-bromofenacylowy lewoskrętnego kwasu  
 $\alpha$ -(2-nafto-) 2', 1' -b(-tienylomerkapto)-propionowego (13).

0,5 g (1,7 mmola) lewoskrętnego kwasu 11 i 0,481 g (1,7 mmola) bromku p-bromofenacylowego przerobiono na ester.

Reakcję prowadzono 1 h w 17 ccm wrzącego 95%-owego metanolu. Produkt przemiany wydzielił się w postaci gęstego oleju, który niebawem zakrzystalizował. Związek odsączono (0,6 g) i krystalizowano z 95%-owego metanolu (26 ccm). Bezb. igły (0,5 g) o t.t. 106-108°C i  $(\alpha)_D^{20} = -116,0^\circ$  (c = 0,05, d = 0,5,  $\alpha = -0,029^\circ$ ) w metanolu.

Związek łatwo rozpuszcza się w dioksanie i chloroformie, miernie w acetonie, metanolu i 96%-owym etanolu.

#### Analiza

Dla wzoru:  $C_{23}H_{17}O_3S_2Br$  (485,41) - Obliczono: 56,9% C, 3,5% H;  
otrzymano: 56,6% C, 3,8% H.

#### 14. Ester p-nitrobenzylowy lewoskrętnego kwasu $\alpha$ -(2-nafto-) 2', 1' - b (-tienylomerkapto) - propionowego (14).

0,5 g (1,7mmola) lewoskrętnego kwasu 11 i 0,37 g (1,7 mmola) bromku p-nitrobenzylowego przerobiono na ester. Reakcję prowadzono 1 h we wrzącym 95%-owym metanolu (20ccm). Wydzielony z roztworu poreakcyjnego produkt przemiany odsączono (0,6 g) i krystalizowano z 96%-owego etanolu (20 ccm). Bezb. igły (0,5 g) o t.t. 92-94°C i  $(\alpha)_D^{20} = -4,0^\circ$  (c = 0,05, d = 0,5,  $\alpha = -0,001^\circ$ ) w metanolu.

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

#### Analiza

Dla wzoru:  $C_{22}H_{17}S_2NO_4$  (423,50) - Obliczono: 3,3% N;  
otrzymano: 3,5% N.



## P I Ś M I E N N I C T W O

1. Janczewski M., Najda T., Jabłońska-Pikus T.: Polish J. Chem., 56, 1009 1982
2. Janczewski M.: Roczniki Chem., 35, 585 (1961).
3. Janczewski M., Sadowska S.: Ann. Univ. M.C. Skłodowska, Lublin, Sec. AA, 28, 1 (1973).
4. Janczewski M., Podgórski M.: Roczniki Chem., 43, 683 (1969).
5. Janczewski M., Podgórski M.: Roczniki Chem., 43, 1479 (1969).
6. Tilak B.: Proc. Indian. Acad. Sci., 33 A, 71 (1951).
7. Clarke K., Rawson G., Scrowston R.: J. Chem. Soc. 537 (1969).
8. Fredga A.: Acta Chem. Scand., 31, 819 (1977).
9. Ramberg L.: Ann., 370, 234 (1909).
10. Janczewski M., Kutyla R.: Polish J. Chem., 56, 1297 (1982).
11. Janczewski M., Kutyla R.: Polish J. Chem., 53, 1463 (1979).
12. Banfield E.: J. Chem. Soc., 2107 (1956).
13. Vogel A.: Preparatyka Organiczna, Warszawa 1964, 985.

## S U M M A R Y

The synthesis and principal properties of racemic  $\alpha$  - (2-naphtho-) 2', 1' -b (-thienylomercapto) -propionic acid is described. The racemic acid was resolved by fractional crystallization of its diastereomeric salts with optically active bases. The asymmetric transformation of laevorotatory  $\alpha$  -bromopropionic acid to  $\delta$ (+)  $\alpha$  -(2-naphtho-) 2', 1' -b

(-thienylmercapto)-propionic acid\* was carried out. The absolute configurations of the enantiomers were elucidated. Optical rotatory dispersion of the laevorotatory enantiomer its p-bromophenacyl- and p-nitrobenzyl esters as well as its N-methylamid in the region  $360 \leq \lambda \leq 623,4$  nm was determined. Four term equations describing optical rotation of the dextro-rotatory enantiomer in the spectral region studied were derived.

### РЕЗЮМЕ

Описано синтез и основные свойства рацемической кислоты  $\alpha$ -2-нафто-2',1'-b/-тиенилмеркапто/-пропионовой. Рацемическую кислоту расщеплено на зеркальные изомеры в ходе фракционной кристаллизации диастереометрических солей с оптически действующими принципами. Проведена трансформация /перестройка/ асимметрической левовращающей кислоты  $\alpha$ -бромпропионовой в  $\delta$  /+/ $\alpha$ -2-нафто-2',1'-b/-тиенилмеркапто/-пропионовую кислоту. На основании проведенных корреляционных исследований приписано отдельным зеркальным изомерам относительные конфигурации. Определено в районе  $360 < \lambda < 623,4$  нм дисперсию оптического вращения левовращающего зеркального изомера, его метиламида, а также сложных эфиров: p-бромфенацилового и p-нитробензилового. Выделены четырехчленные уравнения, описывающие оптическое вращение правовращающего зеркального изомера в исследованном спектральном диапазоне

\*  $\delta$ (+) acid is a mixture of dextrorotatory enantiomer with racemic acid.

\*\*/ Кислота  $\delta$  /+ / является смесью правовращающего зеркального изомера с рацемической кислотой.