

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

Marian JANCZEWSKI
Wawrzyniec PODKOŚCIELNY

**Z badań nad syntezą i własnościami chemicznymi kwasów
arylosulfinowych. VII. Kwas 5-acenaftenosulfinowy i niektóre
jego pochodne**

**Исследования синтеза и химических свойств арилсульфиновых
кислот. VII. 5-аценафтенсульфиновая кислота и некоторые ее
производные**

**Recherches sur la synthèse et les propriétés chimiques des acides
arylsulfoniques. VII. Acide 5-acénaphtènesulfonique et quelques-uns
de ses dérivés**

Wzmoczona reaktywność chemiczna kwasów sulfinowych, umożliwia-
jąca poddawanie ich różnego rodzaju przemianom, prowadzącym do inte-
resujących, tak pod względem praktycznym, jak i teoretycznym, połączeń.
zwróciła już dość dawno uwagę wielu chemików na tę klasę związków.
W toku badań prostych pochodnych siarkowych niektórych węglowodo-
rów aromatycznych opracowana została kilka lat temu przez jednego
z nas ogólna metoda syntezy kwasów naftalenodwusulfinowych oraz
określone podstawowe własności chemiczne i fizyczne sześciu ich przed-
stawicieli, a mianowicie izomerów: meta, para, epi, kata, amfi i pros [1—8].
Obecnie prowadzone w naszej pracowni studia nad prawidłowościami
optycznymi w układzie acenaftenowym [9—13] zmusiły nas do ponownego
zainteresowania się chemią kwasów arylosulfinowych. Badane zagadnienia
wymagały mianowicie przepracowania metod syntezy niektórych kwasów
acenaftenosulfonowych oraz przesłedzenia ich redukcji do merkaptowę-
glowodorów. Ponieważ w niektórych przypadkach głównymi produktami
pośrednimi w procesach redukcyjnych z reguły mogły być kwasy ace-
naftenosulfinowe, przeto należało uprzednio opracować metody ich syn-
tezy oraz określić ich podstawowe własności chemiczne i fizyczne.
W niniejszej pracy podajemy wyniki przeprowadzonych przez nas badań

nad układem stosunkowo najłatwiej dostępnym, tj. kwasem 5-acenaftenosulfinowym.

Naszym produktem wyjściowym do syntezy kwasu 5-acenaftenosulfinowego był chlorek kwasu sulfonowego, który przygotowaliśmy chlorując w zwykły sposób acenaftenosulfonian sodowy. Najlepsze wyniki uzyskaliśmy redukując sulfochlorek siarczynem sodowym w warunkach stosowanych poprzednio przez jednego z nas podczas redukcji chlorków kwasów naftalenodwusulfonowych [1]. Sposoby przyrządzenia kwasu 5 opracowane przez Bogerta i Conklina [14] (którzy nie podali zresztą t. t. otrzymanego przez siebie związku), wydawały się niedogodne i nie zapewniały dobrych wydajności.

Nasz produkt syntezy, podobnie jak jego krewniaki w szeregu naftalenowym, okazał się układem wybitnie nietrwałym i ulegającym szybkim zmianom pod działaniem atmosferyliów. Stosunkowo odporniejsza wydawała się być jego sól sodowa, której przyrządzenie nie sprawiało trudności.

Otrzymany przez nas kwas sulfinowy niezmiernie łatwo wchodził w reakcje nie tylko z halogenkami alkilowymi, lecz również z chlorowcopochodnymi benzenu, w których halogen mobilizowany jest obecnością w położeniach orto i para grup nitrowych. Uzyskane na tej drodze sulfony — metylowy, benzylowy, p-bromofenacylowy, p-nitrobenzylowy i 2,4-dwunitrofenylowy — przedstawiają na ogół dobrze krystalizujące i trwałe układy, przydatne do bliższego charakteryzowania badanego kwasu sulfinowego. Nie jest wykluczone, że niektóre z nich mogą przejawiać interesujące własności farmakologiczne.

Okazało się również, że kwas 5-acenaftenosulfinowy dość łatwo poddaje się przemianie Gabriela [19]. Otrzymany na tej drodze karboksymetylosulfon był najzupełniej identyczny z kwasem 5-acenaftylosulfonylooctowym przyrządzonym przez utlenianie perhydrolem w warunkach drastycznych kwasu 5-acenaftylotioglikolowego [12].

Dość ciekawe wyniki uzyskaliśmy w toku badań reakcji kwasu 5-acenaftenosulfinowego z układami nienasyconymi. Niezmiernie łatwo kwas 5 przyłączał się w środowisku metanolowo-wodnym do cyjanku winylu tworząc z dobrą wydajnością cyjanoetylosulfonyloacenaften, który ogrzewany z kwasem solnym hydrolizował do kwasu β -(5-acenaftylosulfonylo)-propionowego. Ostatnio wymieniony związek otrzymaliśmy celem jednoznacznego potwierdzenia jego wewnątrzdrobinowej budowy również na innej drodze, a mianowicie w toku utleniania 30% wodą utlenioną w occie lodowym kwasu β -(5-acenaftylomerkpto)-propionowego. Podczas doświadczeń związanych z syntezą merkaptokwasu opracowaliśmy dość wygodny sposób redukcji chlorku kwasu 5-acenaftenosulfinowego do tioacenaftolu, używając jako czynnika redukującego chlorku cynawego. Wydajności

uzyskiwanego merkaptoacenaftenu były wyższe aniżeli w wypadku stosowania metody redukcyjnej wprowadzonej przez *Dziewońskiego* i współprac. [15]. Celem bliższego scharakteryzowania 5-tioacenaftolu, który stanowił połączenie bardzo nietrwale, przyrzadziliśmy jego pochodną metylową, acetylową oraz 2,4-dwunitrofenylową.

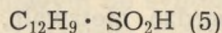
W innej serii doświadczeń przekonaliśmy się, że kwas 5-acenaftylosulfonowy przyłączał się również bez trudności do benzylidenoacetonu, ω -nitrostyrenu oraz winylofenylosulfonu, tworząc odpowiednio zbudowane sulfonylozwiązki, tj. 5-(1',-fenylo-1'-acetylo-metylosulfonylo)-acenaften, 5-(1'-fenylo-2'-nitro-etylosulfonylo)-acenaften oraz 5-(2'-fenylosulfonyloetylosulfonylo)-acenaften. Trzeba dodać, że redukcja nitrosulfonu do pochodnej aminowej mimo licznych prób nie powiodła się.

Nawiązując do poprzednio prowadzonych w naszym laboratorium badań [2, 6, 7] nad reakcjami kwasów sulfonowych z połączeniami o charakterze chinonów, poddaliśmy w środowisku etanolowo-wodnym kwas 5 działaniu p-benzochinonu. Zgodnie z oczekiwaniem produktem reakcji był dwuhydroksyfenylosulfonylo-acenaften. Jest znamienne, że hydrochinonosulfonylozwiązek rozpuszczał się łatwo w wodnych alkaliach **przy** bierając zabarwienie ciemnożółte, przy czym po zakwaszeniu alkalicznej cieczy mocnym kwasem mineralnym barwa niezwłocznie znikła i wydzieliał się nie zmieniony dwuhydroksyzwiązek. Produkt przyłączenia w toku działania w środowisku alkalicznym siarczanem dwumetylu **prze**twarzał się bez trudności w dobrze krystalizujący eter dwumetylowy. Również reakcja benzoilowania, w czasie której tworzył się dwubenzoksyfenylosulfonyloacenaften, przebiegała w środowisku alkalicznym najzupełniej zadowalająco. Znaczne trudności eksperymentalne napotkaliśmy natomiast podczas utleniania dwuhydroksyfenylosulfonu do odpowiednio zbudowanej pochodnej chinonowej. Dopiero po przebadaniu wielu metod znaleźliśmy odpowiednie warunki. Okazało się, że chinonosulfonyloacenaften tworzy się jedynie przy zastosowaniu jako czynnika utleniającego świeżo strąconego tlenku srebra w suchym eterze. Próby otrzymania intermolekularnego chinhydronu pomimo przeprowadzenia licznych doświadczeń nie dały pozytywnych rezultatów.

Na podkreślenie zasługuje jeszcze synteza 5-jodoacenaftenu z kwasu sulfonowego, zapewniająca wysokie wydajności halogenowęglowodoru. Proces w zasadzie był prowadzony w dwu etapach. W pierwszej działając na sól sodową kwasu sulfonowego chlorkiem rtęciowym otrzymaliśmy chloroftęcioacenaften, w drugim natomiast związek metaloorganiczny poddawaliśmy jodowaniu używając roztworu Lugola. Dotychczas opisane w literaturze metody syntezy 5-jodoacenaftenu [16, 17] wydają się bardziej kłopotliwe, zachodzą z niższymi wydajnościami oraz prowadzą do produktów końcowych o znacznie mniejszym stopniu czystości.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Kwas 5-acenaftenosulfinowy



Do ogrzanego do temp. 80° roztworu 27 g siedmiowodnego siarczynu sodowego w 150 ml wody zalkalizowanej 20 ml 5% wodorotlenku sodu wrzucono małymi porcjami 12 g sproszkowanego 5-acenaftenosulfochlorku (t. t. sulfochlorku $109\text{--}114^\circ$; lit. t. t. $109\text{--}114^\circ$ [18]). Zawiesinę ogrzewano do wrzenia, energicznie mieszając aż do zupełnego rozpuszczenia się związku. Roztwór rozcieńczono 25 ml wody dest. i trzymano jeszcze w stanie łagodnego wrzenia 6—10 min. Następnie ciecz poreakcyjną zadano 30 ml wody dest., odbarwiono na gorąco węglem drzewnym i po ostudzeniu zakwaszono 50 ml rozc. (9 cz. obj. H_2SO_4 : 2 cz. obj. H_2O) kwasu siarkowego. Niezwłocznie wydzielił się wolny kwas sulfinowy. Odsączono go (7 g), zawieszono w 100 ml wody i zobojętniono stałym wodorowęglanem sodowym. Roztwór odbarwiono węglem kostnym i zakwaszono stęż. HCl (45 ml). Wytrącił się natychmiast drobnokrystaliczny osad, który odsączono (5 g) i krystalizowano z rozc. etanolu (20 ml 96% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ i 70 ml wody). Lśniące, bezbarwne igły o t. t. 108° . Wyd. 3,5 g. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie, chloroformie i benzenie, miernie w etanolu i metanolu, bardzo trudno w wodzie.

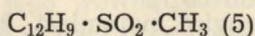
Sól sodowa kwasu 5-acenaftenosulfinowego

4 g kwasu 5-acenaftenosulfinowego zawieszono w 10 ml wody i zobojętniono na lakmus stałym wodorowęglanem sodowym. Ogrzaną ciecz zadano 1 g drobno utartej soli kuchennej i mieszano do chwili jej rozpuszczenia się. Z roztworu pozostawionego w temp. pokojowej po kilku godz. wykryształizowały lśniące blaszki soli sodowej kwasu 5-acenaftenosulfinowego. Wydajność niemal ilościowa.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ (218,27) obliczono: 66,03% C, 4,62% H;
otrzymano: 66,21% C, 4,75% H.

2. 5-Metylosulfonyloacenaften



a) Roztwór 3 g drobno utartej soli sodowej kwasu 5-acenaftenosulfinowego w 25 ml 48% etanolu zadano 3 ml jodku metylu rozc. 8 ml 96% alkoholu etylowego i ogrzewano na łaźni wodnej (temp. łaźni $60\text{--}70^\circ$)

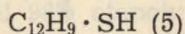
pod chłodnicą zwrotną 1 godz. Z pozostawionej w temp. pokojowej cieczy poreakcyjnej niebawem wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek (2 g) odsączono po 5 godz. i celem oczyszczenia krystalizowano z 96% etanolu (30 ml). Lśniące blaszki o t. t. 142°. Wyd. 1,2 g.

b) 3 g 5-metylmerkaptocenaftenu (przygotowanego sposobem opisanym w p. 6) rozpuszczono w 20 ml lod. kwasu octowego, dodano 3 ml 30% H₂O₂ i ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną 10 min. Następnie wprowadzono jeszcze tę samą ilość (3 ml) H₂O₂ i kontynuowano ogrzewanie przez dalsze 10 min. W miarę postępu reakcji roztwór zmienił barwę z jasnożółtej na lekko brunatną. Stałą pozostałość po zupełnym oddestylowaniu pod zm. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna) rozpuszczalnika, krystalizowano z 96% etanolu (30 ml). Lśniące blaszki o t. t. 142°. Wyd. 1,3 g. Mieszanina preparatów otrzymanych metodami a) i b) podczas ogrzewania nie wykazywała depresji temp. topn. Metylosulfon łatwo rozpuszcza się w metanolu, etanolu, acetonie i chloroformie, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

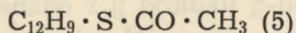
Dla wzoru C₁₃H₁₂O₂S (232,29) obliczono: 67,21% C, 5,21% H;
otrzymano: 67,36% C, 5,28% H.

3. 5-Merkaptoacenaften



Do umieszczonego w grubościenniej butelce z szczelnie doszlifowanym korkiem roztworu 68 g dwuwodnego chlorku cynawego w 256 ml lod. kwasu octowego wysyconego gazowym chlorowodorem wrzucono 10 g sproszkowanego chlorku kwasu 5-acenaftenosulfonowego i wstrząsano mechanicznie 5 godz. W pierwszej fazie reakcja redukcji przebiegała z wyraźnym efektem cieplnym. Po zakończeniu procesu redukcyjnego ciecz poreakcyjną ogrzano na łaźni wodnej do temp. 40°, przesączono i wlano do 256 ml stęż. kwasu solnego. Wydzielony merkaptowęglowodór oddestylowano z parą wodną. Odsączony z destylatu tiol (3,5 g) krystalizowano z 96% etanolu (15 ml). Jasnożółte dość szybko utleniające się na powietrzu igiełki o t. t. 53° (lit. [15] t. t. 51—52°). Związek syntezowano również metodą D z i e w o ŋ s k i e g o i współprac. [15] uzyskując z 50 g surowego sulfochlorku 15 g tiolu.

4. 5-Acetylmerkaptocenaften



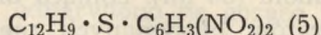
Roztwór 2 g tioacenaftolu w 20 ml lod. kwasu octowego zadano 2 ml bezwodnika octowego i ogrzewano na wrzącej łaźni wodnej pod chłodnicą

zwrotną (rurka z CaCl_2) 30 min. Suchą pozostałość (2 g), uzyskaną po odpędzeniu rozpuszczalnika i nie przereagowanego bezwodnika octowego w eksykatorze próżniowym wypełnionym stałym wodorotlenkiem potasu, krystalizowano z lod. kwasu octowego (20 ml). Bezbarwne blaszki o t. t. 153—155°. Wyd. 1,4 g. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu, etanolu i lod. kwasie octowym, miernie w eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OS}$ (228,30) obliczono: 73,65% C, 5,30% H;
otrzymano: 73,88% C, 5,50% H.

5. 5-(2',4'-Dwunitrofenylomerkapto)-acenaften

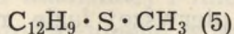


2 g 5-tioacenaftolu wrzucono do 20 ml ciepłego 30% NaOH, zadano roztworem 2 g 2,4-dwunitrochlorobenzenu w 50 ml 96% etanolu i ogrzewano 30 min. na wrzącej łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. W miarę postępu reakcji wydzielał się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (3 g) przemyto 48% etanolem (30 ml) i krystalizowano z pirydyny (25 ml) i 96% etanolu (35 ml). Żółte igły o t. t. 177—179°. Wyd. 2 g. Dwunitrosiarczek łatwo rozpuszcza się w pirydynie, chloroformie i benzenie, miernie w acetonie i lod. kwasie octowym, trudno w metanolu i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (352,36) obliczono: 7,95% N;
otrzymano: 8,20% N.

6. 5-Metylomerkaptoacenaften

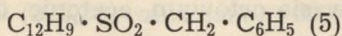


4 g 5-merkaptoacenaftenu wrzucono do 50 ml 30% NaOH, zadano 4 g jodku metylu i ogrzewano, energicznie mieszając, na łaźni wodnej (temp. łaźni 50—60°) pod chłodnicą zwrotną 1 godz. Z roztworu w miarę postępu reakcji wydzielał się gęsty olej, który na koniec podjęto benzenem (50 ml). Ekstrakt benzenowy przemyto wodą, odbarwiono węglem kostnym i suszono bezw. siarczanem magnezu. Stałą pozostałość (3 g) po zupełnym oddestylowaniu benzenu pod zm. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna) krystalizowano z 96% etanolu (25 ml). Bezbarwne płytki o t. t. 48°. Wyd. 2 g. Związek łatwo rozpuszcza się w acetonie i benzenie, miernie w etanolu i metanolu.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{S}$ (200,29) obliczono: 77,95% C, 6,04% H;
otrzymano: 78,18% C, 5,89% H.

7. 5-Benzylosulfonyloacenaften

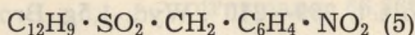


3 g soli sodowej kwasu 5-acenaftenosulfinowego rozpuszczono w 32 ml 48% etanolu, dodano 2 g chlorku benzylu i ogrzewano na wrzącej łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną 40 min. Z mieszaniny poreakcyjnej pozostawionej w temp. pokojowej wydzielił się po kilku godz. drobnokrystaliczny osad benzylosulfonu. Związek odsączono i przemyto najpierw małą ilością etanolu, a następnie wodą (20 ml). Sulfon (3 g) po krystalizacji z 96% etanolu (60 ml) przedstawiał bezbarwne igły o t. t. 155°. Wyd. 2 g. Acenaftylobenzylosulfon łatwo rozpuszcza się w benzenie, miernie w etanolu i lod. kwasie octowym.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ (308,38) obliczono: 73,99% C, 5,23% H;
otrzymano: 74,09% C, 5,33% H.

8. 5-(4'-Nitrobenzylosulfonylo)-acenaften

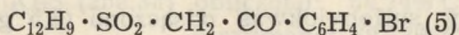


Ogrzany niemal do wrzenia roztwór 2 g soli sodowej kwasu 5-acenaftenosulfinowego w 25 ml 96% etanolu zadano 1,8 g bromku p-nitrobenzylowego rozpuszczonego w 40 ml 96% alkoholu etylowego. Mieszaninę ogrzewano 1 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Wydzielony osad sulfonu odsączono na zimno. Związek (2 g) po krystalizacji z lod. kwasu octowego (80 ml) przedstawiał bezbarwne płytki topiące się w temp. 242°. Wyd. 1,5 g. Sulfon łatwo rozpuszcza się w pirydynie, miernie w chloroformie, trudno w lod. kwasie octowym, acetonie i benzenie, bardzo trudno w etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}$ (353,38) obliczono: 64,57% C, 4,28% H;
otrzymano: 64,49% C, 4,28% H.

9. 5-(4'-Bromofenacylosulfonylo)-acenaften



Gorący roztwór 2 g soli sodowej kwasu 5-acenaftenosulfinowego w 50 ml 96% etanolu zadano 2 g bromku p-bromofenacylu w 20 ml ciepłego 96% alkoholu etylowego. Mieszaninę ogrzewano 1 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Wydzielony osad sulfonu odsączono na zimno. Związek (3 g) po krystalizacji z lod. kwasu octowego (30 ml)

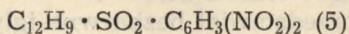
przedstawiał bezbarwne igły o t. t. 157—158°. Wyd. 2 g. Bromosulfon łatwo rozpuszcza się w lod. kwasie octowym, acetonie, chloroformie i benzenie, trudno w etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{20}H_{15}BrO_3S$ (415,30) obliczono: 57,84% C, 3,64% H;

otrzymano: 57,91% C, 3,86% H.

10. 5-(2',4'-Dwunitrofenylosulfonylo)-acenaften



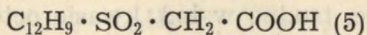
Roztwór 2,4 g soli sodowej kwasu 5-acenaftenosulfinowego w 10 ml gorącej wody rozcieńczono 10 ml 96% etanolu, zadano 2,1 g 2,4-dwunitrochlorobenzenu rozpuszczonego w 15 ml wrzącego alkoholu etylowego i ogrzewano na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną 50 min. W miarę postępu reakcji wydzieliał się trudno rozpuszczalny dwunitrosulfon. Związek (3 g) odsączono na zimno i po kilkakrotnym przemyciu na sączku etanolem, krystalizowano z pirydyny (20 ml) i 96% alkoholu etylowego (30 ml). Żółte płytki o t. t. 239—240°. Wyd. 1,5g. Bromosulfon dość łatwo rozpuszcza się w pirydynie i nitrobenzenie, nie rozpuszcza się w etanolu i eterze dwuetylowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{18}H_{12}N_2O_6S$ (384,36) obliczono: 7,29% N;

otrzymano: 7,33% N.

11. Kwas 5-acenaftylosulfonylooctowy

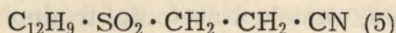


4 g soli sodowej kwasu 5-acenaftenosulfinowego rozpuszczono w 30 ml wody i zadano zubożnionym stechiometryczną ilością stałego Na_2CO_3 roztworem 2 g kwasu chlorooctowego w 20 ml wody. Mieszaninę zagęszczono na łaźni wodnej do niewielkiej objętości. Zakrzepłą po ostudzeniu drobnokrystaliczną masę rozpuszczono w 40 ml wody. Ciecz po odbarwieniu na gorąco węglem kostnym zakwaszono na kongo stęż. HCl (5 ml). Wydzielony sulfonylokwas odsączono (2,5 g) i krystalizowano z rozc. alkoholu etylowego (25 ml etanolu i 60 ml wody). Lśniące blaszki o t. t. 151°. Wyd. 1,2 g. Sulfonylokwas zmieszany z karboksymetylosulfonyloacenaftenem przyrządzonym na drodze utleniania 30% H_2O_2 kwasu 5-acenaftyliotoglikolowego nie wykazywał podczas ogrzewania depresji temp. topn. Związek łatwo rozpuszcza się w etanolu, acetonie i lod. kwasie octowym, miernie w eterze dwuetylowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{12}O_4S$ (276,30) obliczono: 60,35% C, 4,38% H;
otrzymano: 60,94% C, 4,14% H.

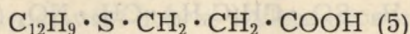
12. 5-(2'-Cyjano-etylosulfonylo) -acenaften



Do ogrzanego do temp. 60° roztworu 3 g kwasu 5-acenaftenosulfonowego w 60 ml 57% etanolu wkroplono w ciągu 10 godz. energicznie mieszając 1,8 g cyjanku winylu rozcieńczonego 5 ml alkoholu metylowego. Mieszaninę ogrzewano 4 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną, a następnie pozostawiono przez okres 5 godz. w temp. pokojowej. Wydzielony osad sulfonu odsączono (2,8 g) i krystalizowano z metanolu (70 ml). Bezbarwne, lśniące sztabki o t. t. 146—147°. Wyd. 1,5 g. Związek rozpuszcza się łatwo w dioksanie i pirydynie, miernie w benzenie i etanolu, nie rozpuszcza się w eterze dwuetylowym.

Analiza:

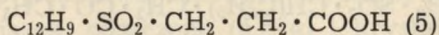
Dla wzoru $C_{15}H_{13}NO_2S$ (271,33) obliczono: 66,39% C, 4,83% H;
otrzymano: 66,26% C, 4,81% H.

13. Kwas β -(5-acenaftylomerkapto)-propionowy

6 g 5-tioacenaftolu rozpuszczono w 120 ml 35% wodorotlenku sodu. Do energicznie mieszanej cieczy wprowadzono zobojętniony kwaśnym węglanem sodowym roztwór 5 g kwasu β -chloropropionowego w 15 ml wody i ogrzewano 1 godz. na wrzącej łaźni wodnej. Wydzielony produkt kondensacji odsączono na zimno i rozpuszczono w 400 ml wody. Z przesączonego i zakwaszonego na kongo 10% HCl roztworu wydzielił się drobnokrystaliczny osad kwasu acenaftylomerkaptopropionowego. Związek odsączono (6,5 g) i krystalizowano kilkakrotnie z 40% etanolu (1 g subst. z 10 ml rozpl.). Bezbarwne blaszki o t. t. 111—112°. Merkaptokwas łatwo rozpuszcza się w metanolu, etanolu, acetonie, chloroformie i lod. kwasie octowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{15}H_{14}O_2S$ (258,33) obliczono: 69,74% C, 5,46% H;
otrzymano: 69,77% C, 5,49% H.

14. Kwas β -(5-acenaftylosulfonylo)-propionowy

a) Do gorącego roztworu 3 g kwasu β -(5-acenaftylomerkapto)-propionowego w 25 ml lod. kwasu octowego wprowadzono 4 ml 30% H_2O_2 i ogrze-

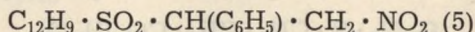
wano 10 min. do łagodnego wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Ciemno-brunatną ciecz poreakcyjną zagęszczono pod zm. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna) do niewielkiej objętości. Wydzielony osad sulfonylokwasu odsączono (2 g) i krystalizowano z 50% metanolu (40 ml). Bezbarwne płytki (1,3 g) o t. t. 175—177°. Kwas acenaftylosulfonylopropionowy łatwo rozpuszcza się w metanolu, etanolu i acetonie, trudno w benzenie.

b) 3 g 5-(2'-cyjanoetylosulfonylo)-acenaftenu zawieszono w mieszaninie składającej się z 10 ml kwasu octowego, 10 ml 96% H₂SO₄ i 10 ml wody i ogrzewano 1 godz. na łaźni olejowej (temp. łaźni 125°) pod chłodnicą zwrotną. Roztwór poreakcyjny wiano do 30 ml wody. Wydzielony sulfonylokwas odsączono (1,8 g) i krystalizowano z 50% metanolu (33 ml). Bezbarwne płytki o t. t. 175—177°. Mieszanina sulfonylokwasów otrzymanych metodami a) i b) nie wykazywała podczas ogrzewania depresji temperatury topnienia.

Analiza:

Dla wzoru C₁₅H₁₄O₄S (290,33) obliczono: 62,05% C, 4,86% H;
otrzymano: 62,11% C, 4,81% H.

15. 5-(1'-Fenylo-2'-nitro-etylosulfonylo)-
-acenaften

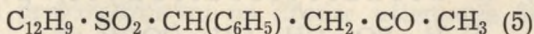


Do gorącego roztworu 4 g kwasu 5-acenaftenosulfinowego w 100 ml 96% etanolu wdroplono w szybkim tempie, energicznie mieszając 3 g ω-nitrostyrenu rozpuszczonego w 20 ml alkoholu etylowego. Reagującą ciecz wraz z wydzielającym się osadem ogrzewano 30 min. na wrzącej łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Odsączony po oziębieniu nitrosulfon (4 g) krystalizowano z acetonu (80 ml). Drobnie igły o t. t. 190° z rozkł. Wyd. 3 g. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie, miernie w acetonie i benzenie, trudno w lod. kwasie octowym, etanolu i eterze dwuetylowym.

Analiza:

Dla wzoru C₂₀H₁₇NO₄S (367,41) obliczono: 65,38% C, 4,66% H;
otrzymano: 65,14% C, 4,76% H.

16. 5-(1'-Fenylo-1'-acetonnylo-metylosulfonylo)-
-acenaften



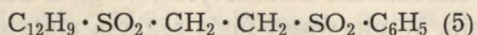
Do gorącego roztworu 4 g kwasu 5-acenaftenosulfinowego w 100 ml 96% etanolu wdroplono 4 g benzylidenoacetonu rozpuszczonego w 15 ml

alkoholu etylowego i ogrzewano 2 godz. na wrzącej łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Z pozostawionego w temp. pokojowej roztworu poreakcyjnego wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono po 10 godz. (4 g) i krystalizowano z 96% etanolu (120 ml). Dobrze wykształcone igły o t. t. 160° z rozkł. Wyd. 3 g. Sulfon łatwo rozpuszcza się w chloroformie, acetonie i lod. kwasie octowym, miernie w etanolu, trudno w eterze dwuetylowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{22}H_{20}O_3S$ (364,45) obliczono: 72,50% C, 5,53% H;
otrzymano: 72,49% C, 5,40% H.

17. 5-(2'-Fenylosulfonylo-etylosulfonylo)-
-acenaften

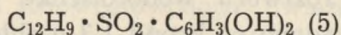


Do roztworu 2,5 g kwasu 5-acenaftenosulfinowego w 25 ml wrzącego metanolu wprowadzono 2 g winylofenylosulfonu rozpuszczonego w 10 ml alkoholu metylowego i ogrzewano 3 godz. na wrzącej łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę poreakcyjną ostudzono i odsączono produkt syntezy. Dwusulfonozwiązek (1,8 g) krystalizowany z lod. kwasu octowego (25 ml) przedstawiał dobrze wykształcone płytki o t. t. $186-187^{\circ}$. Wyd. 1,2 g. Dwusulfon dość łatwo rozpuszcza się w chloroformie i lod. kwasie octowym, trudno w etanolu, acetonie i benzenie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{20}H_{18}O_4S_2$ (386,48) obliczono: 62,15% C, 4,69% H;
otrzymano: 62,35% C, 4,61% H.

18. 5-(2',5'-Dwuhydroksy-fenylosulfonylo)-
-acenaften



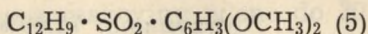
4,36 g kwasu 5-acenaftenosulfinowego rozpuszczono w 25 ml wrzącego 96% etanolu. Do ostudzonej do temp. 20° cieczy wprowadzono porcjami, energicznie mieszając 2,16 g świeżo oczyszczonego p-benzochinonu. Po rozpuszczeniu się całej ilości chinonu jednorodną ciemnoczerwoną cieczą ogrzewano na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną 5 min. Z pozostawionego w temp. pokojowej roztworu wydzielił się drobnokrystaliczny osad sulfonu. Związek odsączono (5,5 g) i krystalizowano trzykrotnie z 96% etanolu (3×45 ml). Bezbarwne sztabki o t. t. 239° . Wyd. 2,6 g. Dwuhydroksyfenylosulfonyloacenaften bardzo łatwo rozpuszcza się w pi-

rydynie i acetonie, łatwo w etanolu i dioksanie, nie rozpuszcza się w chloroformie, benzenie i eterze naftowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{18}H_{14}O_4S$ (326,36) obliczono: 66,21% C, 4,32% H;
otrzymano: 66,44% C, 4,50% H.

19. 5-(2', 5'-Dwumetoksy-fenylosulfonylo)-
-acenaften

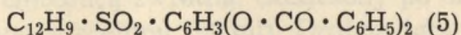


1 g 5-(2', 5'-dwyhydroksy-fenylosulfonylo)-acenaftenu rozpuszczono na zimno w rozc. ługu sodowym (4 g NaOH i 40 ml H_2O). Zabarwioną na żółto ciecz zadano siarczanem dwumetylu (9,7 g), a następnie wstrząsano mechanicznie 40 min. W pierwszej fazie reakcja metylowania przebiegała egzotermicznie. Wydzielony bezbarwny osad odsączono (0,8 g), przemyto wodą i krystalizowano z mieszaniny etanolu (100 ml) i chloroformu (30 ml). Bezbarwne, dość dobrze wykształcone płytki (0,5 g) o t. t. 189—191°. Wyd. 0,5 g. Dwumetoksylsulfon łatwo rozpuszcza się w pirydynie, miernie w chloroformie, dość trudno w etanolu i acetonie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{20}H_{18}O_4S$ (354,41) obliczono: 67,77% C, 5,12% H;
otrzymano: 67,86% C, 5,09% H.

20. 5-(2', 5'-Dwubenzoksy-fenylosulfonylo)-
-acenaften

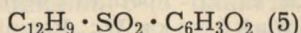


1 g 5-(2', 5'-dwyhydroksy-fenylosulfonylo)-acenaftenu rozpuszczono w 15 ml 5% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. Żółtą ciecz, energicznie mieszając, zadano po kropli 1,3 g chlorku benzoilu. Roztwór niebawem odbarwił się wydzielając drobnokrystaliczny osad pochodnej benzoilowej. Związek odsączono (2,2 g), przemyto starannie etanolem i krystalizowano z rozc. acetonu (150 ml acetonu i 30 ml wody). Bezbarwne, dobrze wykształcone igły o t. t. 206—207°. Wyd. 0,7 g. Benzoksylsulfon dość łatwo rozpuszcza się w chloroformie, acetonie i pirydynie, bardzo trudno w etanolu i metanolu, nie rozpuszcza się w eterze.

Analiza:

Dla wzoru $C_{32}H_{22}O_6S$ (534,56) obliczono: 71,89% C, 4,15% H;
otrzymano: 71,64% C, 4,04% H.

21. 5-(Benzochinonosulfonylo)-acenaften



Do roztworu 1 g 5-(2', 5'-dwohydroksy-fenylosulfonylo)-acenaftenu w 40 ml dest. znad sodu eteru wprowadzono 1 g świeżo strąconego tlenku srebra oraz 4 g bezwodnego siarczynu magnezu. Reagującą mieszaninę wstrząsano mechanicznie 7 godz. w temp. pokojowej. Wydzielony osad odsączono i wyekstrahowano 25 ml wrzącego, dokładnie osuszonego chloroformu. Roztwór chloroformowy zadano 15 ml eteru i pozostawiono w temp. pokojowej. Niebawem wydzielili się drobnokrystaliczny sulfonylochinon. Związek odsączono (0,8 g) i krystalizowano z chloroformu (20 ml) i eteru (15 ml). Czerwone igły o t. t. 213—214°. Sulfonylochinon łatwo rozpuszcza się w acetonie i eterze, miernie w chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$ (324,34) obliczono: 66,65% C, 3,73% H;
otrzymano: 66,64% C, 3,67% H.

22. 5-Jodoacenaften

Do energicznie mieszanego, wrzącego roztworu 12,5 g chlorku rtęciowego w 300 ml wody wrzucano 0,1 g kwaśnego węglanu sodu, a następnie wprowadzono powoli roztwór 10 g soli sodowej kwasu 5-acenaftenosulfinowego w 160 ml gorącej wody. Ciecz wraz z wydzielającym się osadem ogrzewano do wrzenia do chwili zaprzestania wydzielania się SO_2 , tj. ok. 2 godz. Bezbarwny serowaty osad 5-chlorortęcioacenaftenu (16 g) odsączono, przemyto wodą oraz alkoholem i na koniec wrzucano do 130 ml 96% etanolu. Do ogrzewanej do wrzenia i energicznie mieszanej zawiesiny wkraplano w wolnym tempie roztwór Lugola (przygotowany z 10,6 g KJ i 16 g J_2 rozpuszczonych w 16 ml wody) do momentu trwałego zabarwienia się cieczy na kolor lekko żółty. W miarę postępu reakcji chlorortęcioacenaften przechodził do roztworu, z którego już na gorąco wypadał drobnokrystaliczny osad jodowęgłowodoru. Związek odsączono na zimno i w celu usunięcia HgJ_2 przemywano najpierw stęż. roztworem wodnym KJ (do zaniku czerwonego zabarwienia), a następnie kilkakrotnie wodą. Jodoacenaften (12 g) po krystalizacji z 96% etanolu (160 ml) przedstawiał lśniące igły o t. t. 65° (lit. [17] t. t. 63,5°). Wyd. 8 g. Jodozwiązek łatwo rozpuszcza się w benzenie i chloroformie, trudno w etanolu, acetonie i lod. kwasie octowym.

PIŚMIENNICTWO

1. Janczewski M.: Roczniki Chem., 27, 74 (1953).
2. Janczewski M., Prajer L.: Roczniki Chem., 28, 152 (1954).
3. Janczewski M., Prajer L.: Roczniki Chem., 28, 681 (1954).

4. Janczewski M., Prajer L.: *Roczniki Chem.*, **29**, 343 (1955).
5. Janczewski M., Prajer L.: *Roczniki Chem.*, **29**, 1135 (1955).
6. Janczewski M., Nowakowska W.: *Roczniki Chem.*, **31**, 717 (1957).
7. Janczewski M., Nowakowska W.: *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA*, **XI**, 9, 109 (1956).
8. Janczewski M., Pytlarz J., Bogucka M.: *Roczniki Chem.*, **35**, 1487 (1961).
9. Janczewski M., Podkościelny W.: *Roczniki Chem.*, **32**, 684 (1958); **33**, 605 (1959); **34**, 1505 (1960).
10. Janczewski M., Podkościelny W.: *Bull. Acad. Polon. Sci., cl. III*, **12**, 361 (1964).
11. Janczewski M., Podkościelny W.: *Roczniki Chem.*, **39**, 201 (1965).
12. Janczewski M., Podkościelny W.: *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA*, **XX**, (2) 27 (1965).
13. Janczewski M., Podkościelny W.: *Bull. Acad. Polon. Sci., cl. III*, **13**, 669 (1965).
14. Bogert M. T., Conklin R. B.: *Collection Czechoslov. Chem. Communications*, **5**, 187 (1933); *C. A.*, **27**, 4230 (1933); *Elsevier's Encyclopaedia of Organic Chemistry* **13**, 185 (1940).
15. Dziewoński K., Krasowska J., Schoenówna J.: *Bull. Intern. Acad. Polon. Sci. cl. Sci. math. nat., seria A* (1931), 400.
16. Crompton H., Walker M.: *J. Chem. Soc.*, **101**, 958 (1912).
17. Sachs F., Mosebach G.: *Ber.*, **43**, 2473 (1910).
18. Dziewoński K., Galitzerówna A., Kocwa A.: *Bull. Intern. Acad. Polon. Sci., cl. Sci. math. nat., seria A*, (1926), 209.
19. Gabriel S.: *Ber.*, **14**, 833 (1881).

РЕЗЮМЕ

В статье изложены результаты исследований синтеза 5-аценафтенсульфиновой кислоты и приведены ее основные химические свойства. В основу работы легли исследования по химии соединений аценафтена, описанные в [1—8].

Изучаемая система была получена путем восстановления хлорида 5-аценафтенсульфиновой кислоты нейтральным сульфитом натрия при условиях, описанных ранее [1, 7]. Посредством реакции алкильных солей галогенов, а также хлординитробензола с натриевой солью 5-аценафтенсульфиновой кислоты в водно-спиртовой среде были получены следующие новые сульфоны: метиловый, бензиловый, р-нитробензиловый, р-бромфенациловый и 2,4-динитрофениловый. Авторы доказывают, что реакция Габриеля [19] в присутствии 5-аценафтилсульфиновой кислоты проходит с положительным результатом.

Используя результаты реакций между арилсульфиновыми кислотами и ненасыщенными α - и β -соединениями, приведенные в работах [6, 7, 8], было обнаружено, что 5-аценафтенная кислота легко реагирует с цианистым винилом, ω -нитростиреном, бензилденацетоном,

а также фенилвинилсульфоном. В результате получают с хорошим выходом следующие соединения: 5-(2'-цианэтилсульфонил)-аценафтен, 5-(1'-фенил-2'-нитроэтилсульфонил)-аценафтен, 5-(1'-фенил-1'-ацетонилметилсульфонил)-аценафтен, а также 5-(2'-фенилсульфонилэтилсульфонил)-аценафтен.

Путем нагревания 5-(2'-цианэтилсульфонил)-аценафтена в смеси, разбавленной уксусной и серной кислотами, получается с хорошим выходом β -(5-аценафтилсульфонил)-пропионовая кислота. Последнюю также можно получить окислением β -(5-аценафтилмеркапто)-пропионовой кислоты перекисью водорода в ледяной уксусной кислоте. Меркаптокислота получена посредством соединения 5-тиоаценафтола с β -хлорпропионовой кислотой в щелочной среде. Восстановление 5-аценафтенсульфохлорида хлористым оловом дает с хорошим выходом меркаптоуглеводород. Для изучения свойств чрезвычайно неустойчивого тиола были синтезированы его ацетиловые, метиловые, а также 2,4-динитрофениловые производные.

Авторами показано, что 5-аценафтенсульфиновая кислота, легко вступает в реакцию с *p*-бензохиноном, образуя дигидрооксифенилсульфонилаценафтен.

В итоге реакций метилирования и бензилирования дигидрооксифенилсульфон легко переходит в свои диметиловые или дибензиловые производные, тогда как при окислении его окисью серебра в безводном этиловом эфире получается цветное соединение *p*-бензохинон-сульфонилаценафтен.

Следует подчеркнуть, что из 5-аценафтенсульфиновой кислоты с помощью хлорортутного соединения, использованного в качестве промежуточного продукта, можно получить 5-йодоаценафтен. Особо внимания заслуживает тот факт, что для этой реакции характерен высокий выход 5-йодонафтена. Это соединение пока что очень трудно получить иным путем.

Не исключена возможность, что некоторые из полученных нами сульфонов обладают интересными фармакологическими свойствами.

R É S U M É

Continuant nos recherches précédentes concernant la synthèse et les propriétés chimiques des acides arylsulfoniques [1—8] nous nous sommes intéressés aux composés de ce type dans le groupe d'acénaphène. L'objet de cette publication font les résultats des expériences liées avec l'élaboration de la synthèse et la définition des propriétés chimiques de l'acide 5-acénaphènesulfonique. Cet acide a été obtenu au moyen de réduction du chlorure de l'acide 5-acénaphènesulfonique par Na_2SO_3 dans les conditions décrites précédemment [1—7]. Par l'action de quelques

halogénures des hydrocarbures et du chlorodinitrobenzène sur le sel sodique de l'acide 5-acénaphtènesulfonique dans l'éthanol dilué on a obtenu les sulfones suivants qui jusqu'à présent n'étaient pas décrits dans la littérature, à savoir: méthylique, benzylique, p-nitrobenzylique, p-bromophénacylique et 2,4-dinitrophénylique. On a démontré que la réaction de Gabriel [19], en cas de notre produit de synthèse, se réalisait avec un résultat positif. En liaison avec les recherches précédentes [6—8] du domaine des réactions entre les acides arylsulfoniques et les composés α -, β - non saturés on pouvait constater que l'acide 5-acénaphtènesulfonique se liait sans difficultés avec le cyanoéthène, le ω -nitrostyrène, le benzylidénoacétone et le phényléthénysulfone, formant sans difficultés les dérivés suivants: 5-(2'-cyanoéthylsulfonyl)-acénaphtène, 5-(1'-phényl-2'-nitroéthylsulfonyl)-acénaphtène, 5-(1', 1'-phényloacétonyl-méthylsulfonyl)-acénaphtène et 5-(2'-phénylsulfonyl-éthylsulfonyl)-acénaphtène.

Pendant le chauffage du 5-(2'-cyanoéthylsulfonyl)-acénaphtène dans le mélange d'acides acétique et sulfurique on a obtenu avec bon rendement l'acide β -(5-acénaphthylsulfonyl)-propionique qui pouvait être synthétisé aussi pendant l'oxydation de l'acide β -(5-acénaphthylmercapto)-propionique avec H_2O_2 dans l'acide acétique glacial. Le mercaptoacide a été préparé par l'action du 5-thioacénaphthol avec l'acide β -chloro-propionique dans le milieu alcalin. Le mercaptohydrocarbure utilisé dans cette réaction a été synthétisé avec bon rendement au moyen de $SnCl_2$ du chlorure de l'acide 5-acénaphtènesulfonique. Pour mieux caractériser ce thioacénaphthol qui se présentait comme substance très facilement oxydable, on a préparé ses dérivés suivants: acétylique, méthylique et 2,4-dinitrophénylique.

On a démontré que l'acide 5-acénaphtènesulfonique, pareillement que les composés du même caractère dans le groupe naphthalénique [2] entrent sans difficultés en réaction avec le p-benzoquinone formant le dihydroxyphénylsulfonylacénaphtène. Le dihydroxyphénylsulfone, soumis à la méthylation et à la benzoïlation, se transformait facilement en dérivés diméthylique et dibenzoïlique, de même que pendant l'oxydation par Ag_2O dans l'éther sec diéthylique il donnait le p-benzoquinonesulfonylacénaphtène coloré.

Il faut souligner que l'acide 5-acénaphtènesulfonique pouvait être transformé en 5-iodoacénaphtène, difficile à obtenir par une autre synthèse, cette réaction ayant le chloromercurocomposé pour produit de transition.

Il n'est pas exclu que quelques sulfones que nous avons synthétisés pour la première fois, démontrent les propriétés pharmacologiques.