

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Organicznej
Kierownik: prof. dr Marian Janczewski

Marian JANCZEWSKI, Mieczysław PODGÓRSKI

**Z badań nad syntezą i własnościami kwasów arylosulfinowych. XIII.
O niektórych pochodnych kwasu 3-fenantrenosulfinowego**

Из исследований синтеза и свойств арилсульфиновых кислот. XIII. О некоторых производных 3-фенантренсульфиновой кислоты

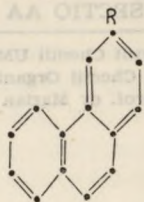
Recherches sur la synthèse et les propriétés chimiques des acides arylsulfiniques.
XIII. Acide 3-phénanthrènesulfinique et quelques-uns de ses dérivés

Prowadzone w naszej pracowni studia nad własnościami chirooptycznymi izomerycznych (izomery położeniowe) połączeń fenantrylokarboksymetylosulfinylowych skłoniły nas do zainteresowania się niedostatecznie jeszcze poznanymi od strony chemicznej kwasami fenantrenosulfinowymi. Badane zagadnienia stereochemiczne wymagały opracowania metod syntezy enancjomerycznych układów sulfotlenkowych, co związane było z koniecznością systematycznego prześledzenia procesów redukcji kwasów fenantrenosulfonowych do połączeń o charakterze merkaptanów. W niektórych procesach redukcyjnych produktami pośrednimi mogły być kwasy fenantrenosulfinowe. Z uwagi na tę okoliczność wydawało się celowe określenie warunków otrzymywania tych związków oraz przebadanie ich podstawowych własności chemicznych.

Przedmiotem bieżącego doniesienia są wyniki doświadczeń związanych z syntezą i określeniem zasadniczych przemian kwasu 3-fenantrenosulfinowego (3).

Materiał wyjściowy w podjętych badaniach stanowił chlorek (2) kwasu 3-fenantrenosulfonowego (1) otrzymany w drodze działania PCl_5 w zwykłych warunkach [2] na fenantrenosulfonian potasu. Poszukiwany sulfinokwas (3) uzyskaliśmy z najlepszą wydajnością, redukując sulfochlorek (2) siarczynem sodowym w warunkach stosowanych przez jedne-

go z nas podczas syntezy kwasów naftalenodwusulfonowych z odpowiednio zbudowanych chlorków kwasów dwusulfonowych [3].



- | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1: $R = \text{SO}_3\text{H}$ | 10: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ |
| 2: $R = \text{SO}_2\text{Cl}$ | 11: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$ |
| 3: $R = \text{SO}_2\text{H}$ | 12: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ |
| 4: $R = \text{SO}_2\text{CH}_3$ | 13: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2$ |
| 5: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ | 14: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ |
| 6: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ | 15: $R = \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ |
| 7: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ | 16: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ |
| 8: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$ | 17: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ |
| 9: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ | 18: $R = \text{SO}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ |
| | 19: $R = \text{J}$. |

Należy nadmienić, że kwas 3 zsyntezowany został również przez Courta i Kozertchouka [4] podczas działania na chlorek 2 bromkiem fenylomagnezowym. Wymienieni autorzy nie interesowali się jednak bliżej otrzymanym połączeniem 3. Uzyskany przez nas kwas 3-fenantrenosulfonowy okazał się układem nietrwałym, ulegającym szybkim zmianom pod działaniem atmosferyliów. Stosunkowo odporniejszymi na procesy oksydacyjne były jego sole — sodowa oraz benzyloizotio. nocznikowa, których przygotowanie i oczyszczenie nie sprawiało zasadniczych trudności. Synteza estru metylowego, który usiłowaliśmy przygotować na drodze działania na wolny kwas dwuazometanem w środowisku eterowym, nie powiodła się.

Należy podkreślić, że sól sodowa kwasu 3-fenantrenosulfonowego reaguje bez trudności z halogenkami alkilowymi, aryloalkilowymi, α -halogenoketonami oraz chlorowcopochodnymi benzenu, w których halogen aktywowany jest obecnością w pierścieniu w położeniach orto i para grup nitrowych. W tego typu przemianach powstają z reguły połączenia o charakterze sulfonów. Uzyskane na tej drodze w naszych doświadczeniach sulfony: metylowy (4), benzytowy (5), p-bromofenacylowy (8), p-nitrobenzytowy (6) oraz 2,4-dwunitrofenylowy (7) przedstawiają dobrze krystalizujące i trwałe układy, które mogą służyć do charakteryzowania i identyfikacji kwasu 3-fenantrenosulfonowego (3). Należy również odnotować, że badany sulfonokwas 3 poddaje się dość łatwo przemianie Gabriela [5], w toku której z zadowalającą wydajnością tworzył się dobrze krystalizujący 3-fenantrylokarboksymetylosulfon (9). Budowa sulfonu 9 nie budzi zastrzeżeń, ponieważ okazał się on połączeniem identycznym z kwa-

sem 3-fenantrylosulfonylooctowym przygotowanym na drodze jednoznacznie przebiegającej syntezy, tj. na drodze utleniania perhydrolem w warunkach drastycznych kwasu 3-fenantrylotioglikolowego. Widma podczerwone (podano je w części doświadczalnej) zsyntezowanych przez nas po raz pierwszy sulfonów (4, 5, 7 i 9) najzupełniej potwierdzają ich budowę. Nie jest wykluczone, że niektóre połączenia z tej grupy będą przejawiały interesujące własności farmakologiczne.

W następnym etapie naszych badań zainteresowaliśmy się reakcjami kwasu 3-fenantrenosulfinowego (3) z układami α , β -nienasyconymi. Przeprowadzone doświadczenia wstępne wykazały, że kwas 3 podobnie jak pokrewne mu układy w szeregu naftalenowym [6], acenaftenowym [7] i bifenylowym [8], wiąże się niezmiernie łatwo z p-benzochinonem, tworząc 3-(2',5'-dwuhydroksyfenylosulfonylo)-fenantren (10), wykazujący po oczyszczeniu wysoką temp. topn. (215—216°). Działając w środowisku alkalicznym siarczanem dwumetylu na dwuhydroksyfenylosulfonylozwiązek 10 uzyskaliśmy jego dwumetylową pochodną 11. Również reakcja benzoilowania, w czasie której tworzył się dwubenzoksyfenylosulfonylofenantren 12, przebiegała w środowisku alkalicznym najzupełniej zadowalająco. Próby przeprowadzenia reakcji utleniania dwuhydroksyfenylosulfonylozwiązku 10 do chinonosulfonylowęgłowodoru 13 przyniosły pozytywne rezultaty. Proces zachodził z dobrą wydajnością przy zastosowaniu jako czynnika utleniającego tlenku srebra w suchym eterze dwuetylowym. Chinonosulfon 13 okazał się połączeniem dość trwałym, zabarwionym na kolor ceglasty, o wysokiej temp. topn. (204—205°). Intermolekularnego chinhydronu nie udało się nam otrzymać. Struktury drobinowe dwuhydroksyfenylosulfonylofenantrenu (10), jego dwumetylowej pochodnej (11) oraz chinonosulfonu (13) potwierdzone zostały bez zastrzeżeń na drodze badania widm oscylacyjnych (pasma charakterystyczne podane zostały w części doświadczalnej).

Podczas dalszych studiów dotyczących reakcji kwasu 3-fenantrenosulfinowego (3) z układami α , β -nienasyconymi stwierdziliśmy, że wiąże się on bez trudności w rozc. etanolu z cyjankiem winylu, tworząc β -cyjanotylosulfonylofenantren (14). Produkt syntezy (14) ogrzewany w mieszaninie kwasów octowego i rozc. siarkowego ulegał przemianie na kwas β -(3-fenantrylosulfonylo)-propionowy (16). Ten ostatni (16) przyrządziliśmy również na drodze sprzęgania w środowisku alkalicznym 3-merkaptofenantrenu z solą sodową kwasu β -chloropropionowego i utlenienia 30% H_2O_2 powstałego karboksyetylozwiązku 15 do pochodnej sulfonylowej (16). Mieszanina obydwu otrzymanych na dwu różnych drogach karboksyetylosulfonylofenantrenów nie wykazywała podczas ogrzewania depresji temp. topn., co wskazywałoby, że kwas 3-fenantrenosulfinowy (3) przyłącza się do atomu węgla β cząsteczki cyjanku winylu. Dowodzi to, że proces addy-

cji przebiega zgodnie z mechanizmem reakcji przyłączenia 1,4. Widma podczerwone 3-cyanoetylosulfonylofenantrenu (14) oraz kwasu 3-fenantrylomerktopropionowego (15) i 3-fenantrylosulfonylopropionowego (16), potwierdzające ich budowę cząsteczkową, podane zostały w części eksperymentalnej.

W następnej serii doświadczeń przekonaliśmy się, że kwas 3-fenantrenosulfinowy (3) przyłącza się również bez trudności do ω -nitrostyrenu oraz benzylidenoacetonu. Otrzymane na tej drodze sulfony: 3-(1'-fenylo-2'-nitro-etylosulfonylo)-fenantren (17) oraz 3-(1'-fenylo-1'-acetylo-metylosulfonylo)-fenantren (18) przedstawiają dobrze krystalizujące układy, które mogą być przydatne do charakteryzowania kwasu sulfinowego 3.

Ostatnim zagadnieniem, jakim zainteresowaliśmy się, było zbadanie możliwości przeróbki kwasu 3-fenyntrenosulfinowego (3) na jodofenytren (19). Wyniki przeprowadzonych doświadczeń wstępnych okazały się pozytywne. Sól sodowa sulfinokwasu 3 poddana działaniu chlorku rtęciowego przetwarzała się w chlorortęciofenantren, którego wydzielenie w stanie analitycznie czystym na skutek trudnej rozpuszczalności w cieczach organicznych nie powiodło się. Próby przeprowadzenia symetryzacji chlorortęciofenantrenu nie przyniosły oczekiwanych rezultatów. Przeróbka surowego produktu przemiany Petersa na jodowęglowodór 19 wypadła pomyślnie. Reakcję wykonaliśmy w środowisku etanolewym, stosując jako czynnik halogenujący roztwór Lugola. Wydajność uzyskanego na tej drodze 3-jodofenantrenu wydaje się najzupełniej zadowalająca. Należy podkreślić, że dotychczas stosowana [9] metoda syntezy 3-jodofenantrenu jest dość kłopotliwa i nie zapewnia znacznie lepszych wyników. Dalsze badania w zakresie chemii kwasów fenantrenosulfinowych będą kontynuowane.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Temp. topn. nie korygowano. Widma absorpcyjne w podczerwieni wykonano za pomocą spektrofotometru UNICAM SP-200. Związki analizowano w postaci zawiesiny w oleju parafinowym.

1a) Sól sodowa kwasu 3-fenantrenosulfinowego (3) $C_{14}H_9 \cdot SO_2Na$ (3)

Do łagodnie ogrzewanego do wrzenia roztworu 67 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ w 150 ml wody zalkalizowanej 1 g NaOH wprowadzono małymi porcjami, mieszając, 10 g drobno sproszkowanego chlorku kwasu 3-fenantrenosulfinowego (t.t. chlorku 108—109°; lit. [2, 10, 11] t.t. 108—109°; 108,5°; 114°).

Ciecz po niemal zupełnym przejściu do roztworu sulfochlororku utrzymywano jeszcze w stanie łagodnego wrzenia przez 10 min., przesączono i pozostawiono w temp. pokojowej. Niebawem wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek (8 g) odsączono i krystalizowano z wody. Drobnе, bezbarwne igielki (lit. [9] temp. rozkł. 320—330°). Wyd. 6 g. Sól łatwo rozpuszcza się w wodzie, trudno w metanolu i 96% etanolu. Wolny kwas 3-fenantrenosulfonowy, wydzielony przez zakwaszenie (kongo) rozc. kwasem solnym roztworu wodnego soli sodowej, okazał się połączeniem nietrwałym, topiącym się z rozkładem w szerokim zakresie temp. 106—165°.

1b) Sól benzyloizotiomocznikowa kwasu
3-fenantrenosulfonowego
(C₁₄H₉SO₂)⁻ · ((NH₂)₂:C · S · CH₂ · C₆H₅)⁺

Do roztworu 5 g soli sodowej kwasu 3-fenantrenosulfonowego (3) w 100 ml wody dodano 3,6 g chlorowodoru S-benzyloizotiomocznika rozpuszczonego w 30 ml wody i wstrząsano mechanicznie w temp. pokojowej 1 godz. W miarę postępu reakcji z cieczy wydzielał się drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono (6,5 g), przemyto wodą, suszono na powietrzu i krystalizowano z 96% etanolu (40 ml). Bezbarwne blaszki o t.t. 169—170°. Wyd. 4 g. Związek łatwo rozpuszcza się w metanolu, 96% etanolu, trudno w eterze dwuetylowym i wodzie.

Analiza:

Dla wzoru: C₂₂H₂₀N₂O₂S₂ (408,52) obliczono: 6,86% N;
otrzymano: 7,08% N.

2. 3-Metylosulfonylofenantren (4)
C₁₄H₉ · SO₂ · CH₃ (3)

5 g soli sodowej kwasu 3-fenantrenosulfonowego (3) przerobiono na metylosulfonylofenantren (4) w warunkach podanych przy syntezie 2-metylosulfonylofenantrenu [12]. Produkt reakcji (3 g) krystalizowano z 96% etanolu (60 ml). Bezbarwne blaszki o t.t. 171—172°. Wyd. 2 g. Sulfon łatwo rozpuszcza się w dioksanie, chloroformie i acetonie, miernie w benzenie, metanolu, 96% etanolu i lod. kwasie octowym, bardzo trudno w eterze nadtowym i dwuetylowym.

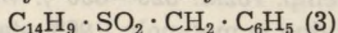
Analiza:

Dla wzoru: C₁₅H₁₂O₂S (256,31) obliczono: 70,29% C, 4,72% H;
otrzymano: 70,01% C, 4,67% H.

IR: 775 cm⁻¹δC_{Ar}—H (subst. 1, 2); 810, 850 cm⁻¹δC_{Ar}—H (subst. 1, 2, 4 i 1, 2, 3, 4); 880, 1160, 1210 cm⁻¹δC_{Ar}—H (subst. 1, 2, 4); 1030, 1050,

1090, 1110 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1, 2 i 1, 2, 4); 635 cm^{-1} $\nu\text{C}-\text{S}$; 1150 cm^{-1} νSO_2 ; 1315 cm^{-1} νasSO_2 ; 1435, 1520, 1565, 1616 cm^{-1} $\nu\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$.

3. 3-Benzylosulfonylofenantren (5)



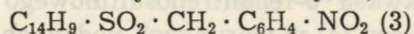
3 g soli sodowej kwasu 3-fenantrenosulfinowego (3) rozpuszczono w 20 ml gorącej wody. Roztwór zadano 10 ml 96% etanolu, dodano 3,3 ml chlorku benzylu w 20 ml 96% alkoholu etylowego i ogrzewano na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną przez 30 min. Następnie wprowadzono jeszcze 2,2 ml chlorku benzylu rozcieńczonego 10 ml 96% etanolu i kontynuowano ogrzewanie 1 godz. Z roztworu poreakcyjnego pozostawionego w temp. pokojowej wydzielił się niebawem drobnokrystaliczny osad. Związek odsączono, przemyto najpierw rozc. etanolem, a następnie wodą. Produkt reakcji (1 g) krystalizowano z 96% etanolu (90 ml). Soczewki o t.t. 178—179°. Wyd. 0,5 g. Benzylosulfonylofenantren łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie i acetonie, trudno w metanolu i 96% etanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru: $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ (332,40) obliczono: 75,87% C, 4,85% H;
otrzymano: 76,03% C, 4,89% H.

IR: 710, 1090 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1); 730, 765 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1 i 1, 2); 805, 850 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1, 2, 4 i 1, 2, 3, 4); 895 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1, 2, 4); 1035, 1050 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1; 1, 2 i 1, 2, 4); 1105, 1210 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ (subst. 1, 2 i 1, 2, 4); 1160, 1170 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1 i 1, 2, 4); 635 cm^{-1} $\nu\text{C}-\text{S}$; 1160 cm^{-1} νsSO_2 ; 1310 cm^{-1} νasSO_2 ; 1525, 1615 cm^{-1} $\nu\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$.

4. 3-(4'-Nitro-benzylosulfonylo)-fenantren (6)



2 g soli sodowej kwasu 3-fenantrenosulfinowego (3) rozpuszczono w 30 ml 96% etanolu, ciecz zadano 1,7 g bromku p-nitrobenzylowego rozpuszczonego w 35 ml 96% alkoholu etylowego i ogrzewano do wrzenia 1 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Roztwór poreakcyjny pozostawiony w temp. pokojowej wypełnił się niebawem drobnokrystalicznym osadem. Związek odsączono (2 g), przemyto małą ilością 96% etanolu i krystalizowano z acetonu (70 ml). Igły o t.t. 204—205°. Wyd. 1 g. Sulfon dość łatwo rozpuszcza się w dioksanie i chloroformie, miernie w benzenie i acetonie, trudno w czterochlorku węgla, metanolu i 96% etanolu, nie rozpuszcza się w eterze naftowym i eterze dwuetylowym.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{21}H_{15}NO_4S$ (377,40) obliczono: 3,71% N;
otrzymano: 3,57% N.

5. 3-(2',4'-Dwunitro-fenylosulfonylo)-fenantren (7)
 $C_{14}H_9 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ (3)

5 g soli sodowej kwasu 3-fenantrenosulfinowego (3) przerobiono na sulfon (7) w warunkach podanych przy syntezie 2-(2',4'-dwunitrofenylosulfonylo)-fenantrenu [12]. Produkt reakcji (5 g) krystalizowano z mieszaniny pirydyny (40 ml) i 96% etanolu (60 ml). Żółte, grube igły o t.t. 229—230°. Wyd. 3 g. Sulfon dość łatwo rozpuszcza się w pirydynie i acetonie, trudno w benzenie, chloroformie, metanolu i 96% etanolu, nie rozpuszcza się w eterze naftowym i eterze dwuetylowym.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{20}H_{12}N_2O_6S$ (408,37) obliczono: 6,86% N;
otrzymano: 6,92% N.

IR: 760 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1, 2); 805, 850 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1, 2, 4 i 1, 2, 3, 4); 890, 1160 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1, 2, 4); 1025, 1050, 1085, 1115, 1205 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1, 2 i 1, 2, 4); 625 cm^{-1} $\nu C-S$; 1150 cm^{-1} νSO_2 ; 1310 cm^{-1} $\nu asSO_2$; 860 cm^{-1} $\nu C-N$; 1560 cm^{-1} $\nu asNO_2$; 1330 cm^{-1} νsNO_2 ; 1610 cm^{-1} $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$.

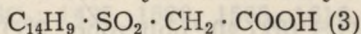
6. 3-(4'-Bromo-fenacylosulfonylo)-fenantren (8)
 $C_{14}H_9 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$ (3)

2 g soli sodowej kwasu 3-fenantrenosulfinowego (3) rozpuszczono w 50 ml wrzącego 96% etanolu. Ciecz zadano 2,7 g bromku p-bromofenacylowego rozpuszczonego w 26 ml 96% alkoholu etylowego i ogrzewano 1 godz. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. W miarę postępu reakcji wydzielał się drobnokrystaliczny osad sulfonu. Mieszaninę poreakcyjną oziębiono do temp. pokojowej i odsączono produkt przemiany. Związek (3 g) przemyto niewielką ilością 96% etanolu i krystalizowano z acetonem (70 ml). Drobnie igiełki o t.t. 195—196°. Wyd. 1 g. Sulfon dość łatwo rozpuszcza się w dioksanie i benzenie, miernie w acetonie, trudno w czterochloroku węgla, metanolu i 96% etanolu, nie rozpuszcza się w eterze naftowym i eterze dwuetylowym.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{22}H_{15}BrO_3S$ (439,32) obliczono: 60,14% C, 3,44% H;
otrzymano: 60,33% C, 3,54% H.

7. Kwas 3-fenantrylosulfonylooctowy (9)

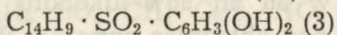


5 g starannie oczyszczonej soli sodowej kwasu 3-fenantrenosulfinowego (3) przerobiono na kwas 3-fenantrylosulfonylooctowy w warunkach podanych przy syntezie 2-karboksymetylosulfonylofenantrenu [12]. Surowy produkt reakcji (3,5 g) krystalizowano z 96% etanolu (70 ml). Bezbarwne blaszki o t.t. 170—171° (lit. [2] t.t. 170—171°). Wyd. 2 g. Sulfonylokwas dość dobrze rozpuszcza się w acetonie, metanolu, 96% etanolu i lod. kwasie octowym, miernie w chloroformie, trudno w benzenie i eterze dwuetylowym.

Mieszanina otrzymanego sulfonu 9 z karboksymetylofenantrylosulfonem, uzyskanym na drodze utlenienia perhydrolem kwasu 3-fenantrylotioglikolowego [2], nie wykazywała podczas ogrzewania depresji temp. topn.

IR: kwasu 3-fenantrylotioglikolowego [2]: 750 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1, 2); 890, 1150 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1, 2, 4); 860 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1, 2, 4 i 1, 2, 3, 4); 1030, 1050, 1080, 1110, 1220 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1, 2 i 1, 2, 4); 1510, 1610 cm^{-1} $\nu\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$; 625 cm^{-1} $\nu\text{C}-\text{S}$; 910 cm^{-1} $\delta\text{OH}(\text{COOH})$; 1245, 1290, 1425 cm^{-1} δOH , $\nu\text{C}-\text{O}(\text{COOH})$; 1630 cm^{-1} $\nu\text{C}=\text{O}(\text{COOH})$.

IR: kwasu 3-fenantrylosulfonylooctowego (9): 760 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1, 2); 880, 1170 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1, 2, 4); 820, 850 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1, 2 i 1, 2, 3, 4); 1030; 1050, 1085, 1100, 1190 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1, 2 i 1, 2, 4); 1430, 1615 cm^{-1} $\nu\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$; 646 cm^{-1} $\nu\text{C}-\text{S}$; 1170 cm^{-1} νSO_2 ; 1315 cm^{-1} νasSO_2 ; 910 cm^{-1} $\delta\text{OH}(\text{COOH})$; 1246, 1280, 1430 cm^{-1} δOH i $\nu\text{C}-\text{O}(\text{COOH})$; 1765 cm^{-1} $\nu\text{C}=\text{O}(\text{COOH})$.

8. 3-(2',5'-Dwuhydroksy-fenylosulfonylo)-
-fenantren (10)

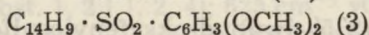
10 g kwasu 3-fenantrenosulfinowego (3) i 4,6 g świeżo oczyszczonego p-benzochinonu przerobiono na sulfon 10 w warunkach podanych przy syntezie 2-(2',5'-dwuhydroksy-fenylosulfonylo)-fenantrenu [12]. Wydzielony z zagęszczonej pod zm. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna) do małej objętości cieczy poreakcyjnej, produkt przemiany (5 g) krystalizowano z 96% etanolu (25 ml). Bezbarwne blaszki o t.t. 215—216°. Wyd. 4 g. Dwuhydroksyfenylosulfonylofenantren łatwo rozpuszcza się w dioksanie, chloroformie, acetonie, metanolu i 96% etanolu, trudno w benzenie i lod. kwasie octowym, nie rozpuszcza się w eterze naftowym i eterze dwuetylowym.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{20}H_{15}O_4S$ (351,38) obliczono: 68,36% C, 4,31% H;
otrzymano: 68,44% C, 3,90% H.

IR: 755 cm^{-1} $\delta_{C_{Ar}-H}$ (subst. 1, 2); $800, 850\text{ cm}^{-1}$ $\delta_{C_{Ar}-H}$ (subst. 1, 2, 4 i 1, 2, 3, 4); $890, 1145\text{ cm}^{-1}$ $\delta_{C_{Ar}-H}$ (subst. 1, 2, 4); $1025, 1050, 1090, 1110, 1210\text{ cm}^{-1}$ $\delta_{C_{Ar}-H}$ (subst. 1, 2 i 1, 2, 4); 630 cm^{-1} ν_{C-S} ; 1145 cm^{-1} ν_{SO_2} ; 1310 cm^{-1} ν_{asSO_2} ; 1510 cm^{-1} $\nu_{C_{Ar}=C_{Ar}}$; $1185, 1350\text{ cm}^{-1}$ δ_{OH} i ν_{C-O} ; $3245, 3475\text{ cm}^{-1}$ ν_{O-H} .

9. 3-(2',5'-Dwumetoksy-fenylosulfonylo)-
-fenantren (11)



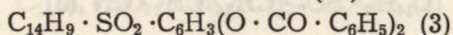
2,5 g 3-(2',5'-dwyhydroksyfenylosulfonylo)-fenantrenu (10) rozpuszczono w temp. pokojowej w rozc. ługu sodowym (10 g NaOH, 100 ml H_2O). Zabarwioną na kolor żółty ciecz zadano siarczanem dwumetylu (22,5 g) i wstrząsano mechanicznie 1 godz. Początkowo reakcja metylowania przebiegała egzotermicznie. W miarę postępu reakcji wydzielal się drobnokryształiczny osad. Produkt reakcji odsączono (2 g), przemyto wodą i krystalizowano z acetonu (50 ml). Bezbarwne, dobrze wykształcone płytki o t.t. $202-203^\circ$. Wyd. 1,3 g. Dwumetoksyfenylosulfonylofenantren łatwo rozpuszcza się w chloroformie i dioksanie, miernie w benzenie, czterochlorku węgla i acetonie, trudno w metanolu i 96% etanolu, nie rozpuszcza się w eterze naftowym i eterze dwuetylowym.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{22}H_{18}O_4S$ (378,43) obliczono: 69,82% C, 4,79% H;
otrzymano: 70,11% C, 4,52% H.

IR: 760 cm^{-1} $\delta_{C_{Ar}-H}$ (subst. 1, 2); $815, 860\text{ cm}^{-1}$ $\delta_{C_{Ar}-H}$ (subst. 1, 2, 4 i 1, 2, 3, 4); $870, 1160\text{ cm}^{-1}$ $\delta_{C_{Ar}-H}$ (subst. 1, 2 i 1, 2, 4); $1030, 1045, 1090, 1110, 1205\text{ cm}^{-1}$ $\delta_{C_{Ar}-H}$ (subst. 1, 2 i 1, 2, 4); 635 cm^{-1} ν_{C-S} ; 1150 cm^{-1} ν_{SO_2} ; 1315 cm^{-1} ν_{asSO_2} ; $1445, 1500, 1615\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{C_{Ar}=C_{Ar}}$; 1280 cm^{-1} ν_{C-O} .

10. 3-(2',5'-Dwubenzoksyfenylosulfonylo)-
-fenantren (12)



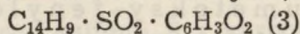
3 g 3-(2',5'-dwyhydroksyfenylosulfonylo)-fenantrenu (10) przerobiono na dwubenzoksypochodną 12 w warunkach podanych przy syntezie 2-(2',5'-dwubenzoksyfenylosulfonylo)-fenantrenu [12]. Surowy produkt re-

akcji (4,5 g) przemyto ostrożnie 96% etanolem i krystalizowano z benzenu (90 ml). Bezbarwne, dobrze wykształcone sztabki o t.t. 225—226°. Wyd. 2,5 g. Sulfon dość łatwo rozpuszcza się w dioksanie i chloroformie, miernie w benzenie, trudno w czterochlorku węgla, metanolu i 96% etanolu, nie rozpuszcza się w eterze naftowym i eterze dwuetylowym.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{34}H_{22}O_6S$ (558,58) obliczono: 73,10% C, 3,97% H;
otrzymano: 73,01% C, 3,86% H.

11. 3-(Benzochinonosulfonylo)-fenantren (13)



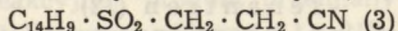
Do roztworu 4 g 3-(2',5'-dwyhydroksyfenylosulfonylo)-fenantrenu (10) w 150 ml eteru dwuetylowego (destylowanego z nad sodu) wprowadzono 3,6 g świeżo otrzymanego i przemytego najpierw bezwodnym etanolem, a następnie suchym eterem tlenku srebra oraz 15 g bezw. siarczanu magnezu. Reagującą mieszaninę wstrząsano mechanicznie 7 godz. w temp. pokojowej. Wydzielony osad sulfonylochinonu odsączono wraz z połączeniami nieorganicznymi. Mieszaninę ekstrahowano (2×50 ml) wrzącym, dokładnie osuszonym chloroformem. Po zupełnym odpędzeniu pod zmn. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna) rozpuszczalnika pozostał drobnokrystaliczny osad. Związek (2 g) krystalizowano z mieszaniny chloroformu (25 ml) i eteru (40 ml). Ceglaste, lśniące, grube igły o t.t. 204—205°. Wyd. 2,5 g Chinon łatwo rozpuszcza się w chloroformie, acetonie i kwasie octowym, trudno w benzenie, metanolu i 96% etanolu, bardzo trudno w eterze dwuetylowym.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{20}H_{12}O_4S$ (348,36) obliczono: 68,95% C, 3,47% H;
otrzymano: 69,01% C, 3,49% H.

IR: 766 cm^{-1} $\delta_{C_{Ar}-H}$ (subst. 1, 2); 810, 850 cm^{-1} $\delta_{C_{Ar}-H}$ (subst. 1, 2, 4 i 1, 2, 3, 4); 870, 1170 cm^{-1} $\delta_{C_{Ar}-H}$ (subst. 1, 2, 4); 1030, 1050, 1090, 1110, 1210 cm^{-1} $\delta_{C_{Ar}-H}$ (subst. 1, 2 i 1, 2, 4); 620 cm^{-1} ν_{C-S} ; 1150 cm^{-1} ν_{SO_2} ; 1330 cm^{-1} ν_{SO_2} ; 1430, 1520, 1575, 1615 cm^{-1} $C_{Ar}=C_{Ar}$; 1680 cm^{-1} $\nu_{C=O}$.

12. 3-(2'-Cyjano-etylosulfonylo)-fenantren (14)



Do ogrzanego do temp. 70° roztworu 5 g kwasu 3-fenantrenosulfinoowego (3) w 100 ml 50% etanolu wkroplono w ciągu 10 min., energicznie mieszając, 2,1 ml cyjanku winylu rozpuszczonego w 10 ml ciepłego alkoholu etylowego. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia na łaźni wodnej (4 godz.)

pod chłodnicą zwrotną, a następnie pozostawiono 5 godz. w temp. pokojowej. Wydzielony osad sulfonu (4 g) odsączono i krystalizowano z rozc. (2 : 1 V/V, aceton—woda) acetonu. Grube igły o t.t. 158—159°. Wyd. 3 g. Związek łatwo rozpuszcza się w chloroformie i acetonie, miernie w benzenie, trudno w metanolu i 96% etanolu, nie rozpuszcza się w eterze naftowym i eterze dwuetylowym.

A n a l i z a:

Dla wzoru: $C_{17}H_{13}NO_2S$ (295,34) obliczono: 69,13% C, 4,44% H;
otrzymano: 68,85% C, 4,34% H.

IR: 755 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1, 2); 810, 845 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1, 2, 4 i 1, 2, 3, 4); 870, 1170 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1, 2, 4); 1050, 1090, 1110, 1200 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1, 2 i 1, 2, 4); 625 cm^{-1} $\nu C-S$; 1140 cm^{-1} νSO_2 ; 1310 cm^{-1} νSO_2 ; 1525, 1620 cm^{-1} $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$; 2250 cm^{-1} $\nu C\equiv N$.

13. Kwas β -(3-fenantrylomerkapto)-propionowy (15)
 $C_{14}H_9 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (3)

18 g starannie oczyszczonego 3-merkaptofenantrenu o t.t. 112—113° (lit. [2, 13] t.t. 112—113°) i 15 g kwasu β -chloropropionowego przerobiono na β -karboksyetylo-3-fenantrylosiarczek (15) w warunkach podanych przy syntezie kwasu β -(2-fenantrylomerkapto)-propionowego [12]. Surowy produkt reakcji (15 g) krystalizowano z benzenu (100 ml). Bezbarwne igły o t.t. 128—129°. Wyd. 10 g. Merkaptokwas dość łatwo rozpuszcza się w benzenie, chloroformie, acetonie, metanolu, 96% etanolu i lod. kwasie octowym, trudno w eterze naftowym, nie rozpuszcza się w wodzie.

A n a l i z a:

Dla wzoru: $C_{17}H_{14}O_2S$ (282,34) obliczono: 72,31% C, 4,99% H;
otrzymano: 72,20% C, 5,11% H.

IR: 750 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1, 2); 795, 860 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1, 2, 4 i 1, 2, 3, 4); 880, 1160 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1, 2, 4); 1020, 1045, 1090, 1110, 1200 cm^{-1} $\delta C_{Ar}-H$ (subst. 1, 2 i 1, 2, 4); 620 cm^{-1} $\nu C-S$; 1505, 1570, 1595 cm^{-1} $\nu C_{Ar}=C_{Ar}$; 935 cm^{-1} $\delta OH(COOH)$; 1245, 1290, 1440 cm^{-1} δOH i $\nu C-O$; 1695 cm^{-1} $\nu C=O(COOH)$.

14. Kwas β -(3-fenantrylosulfonylo)-propionowy (16)
 $C_{14}H_9 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (3)

a) Do gorącego roztworu 3 g kwasu β -(3-fenantrylomerkapto)-propionowego (15) w 50 ml lod. kwasu octowego wprowadzono 5 ml 30% H_2O_2 i ogrzewano 15 min. do łagodnego wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Ciecz w miarę postępu reakcji przybierała zabarwienie ciemnobrązowe. Roztwór

poreakcyjny zagęszczono pod zm. ciśn. (12 mm Hg, łaźnia wodna) do niewielkiej objętości. Niebawem wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek (2 g) odsączono i krystalizowano z 96% etanolu (25 ml). Bezbarwne igły o t.t. 117—118° z rozkł. Wyd. 1 g. Sulfon łatwo rozpuszcza się w chloroformie, acetonie, metanolu, 96% etanolu i lod. kwasie octowym, nie rozpuszcza się w wodzie.

b) 5 g 3-(2'-cyanoetylosulfonylo)-fenantrenu (14) zawieszono w mieszaninie 18 ml lod. kwasu octowego, 18 ml 96% H₂SO₄ i 23 ml wody, po czym ogrzewano 1 godz. na łaźni olejowej (temp. łaźni 125°) pod chłodnicą zwrotną. Ciecz poreakcyjną wiano do 50 ml wody. Wydzielił się bezpostaciowy osad. Związek odsączono (4 g) i krystalizowano z 96% etanolu (50 ml). Bezbarwne igły o t.t. 117—118° z rozkł. Wyd. 2 g. Mieszanina sulfonylokwasów otrzymanych wg 14a i 14b nie wykazywała podczas ogrzewania depresji temp. topn.

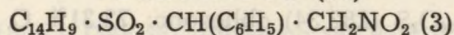
Analiza:

Dla wzoru: C₁₇H₁₄O₄S (314,34) obliczono: 64,95% C, 4,49% H;

otrzymano: 64,67% C, 4,26% H.

IR: 750 cm⁻¹ δC_{Ar}—H (subst. 1, 2); 810, 850 cm⁻¹ δC_{Ar}—H (subst. 1, 2, 4 i 1, 2, 3, 4); 870, 1160 cm⁻¹ δC_{Ar}—H (subst. 1, 2, 4); 1025, 1050, 1085, 1105, 1205 cm⁻¹ δC_{Ar}—H (subst. 1, 2 i 1, 2, 4); 625 cm⁻¹ νC—S; 1160 cm⁻¹ νSO₂; 1329 cm⁻¹ νasSO₂; 1430, 1520, 1610 cm⁻¹ νC_{Ar}=C_{Ar}; 940 cm⁻¹ δOH(COOH); 1240, 1270, 1470 cm⁻¹ δOH i νC—O(COOH); 1715 cm⁻¹ νC=O(COOH).

15. 3-(1'-Fenyl-2'-nitro-etylosulfonylo)- -fenantren (17)



Do gorącego roztworu 4 g kwasu 3-fenantrenosulfonowego (3) w 100 ml 96% etanolu wkroplono w szybkim tempie, energicznie mieszając, 2,7 g ω-nitrostyrenu rozpuszczonego w 20 ml alkoholu etylowego. Reagującą ciecz wraz z wydzielającym się osadem ogrzewano 30 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę reakcyjną pozostawiono w temp. pokojowej. Niebawem wydzielił się drobnokrystaliczny osad. Związek (3 g) odsączono i krystalizowano z acetonem (150 ml). Grube igły o t.t. 121—122°. Wyd. 1,3 g. Sulfon łatwo rozpuszcza się w dioksanie i chloroformie, miernie w benzenie i czterochlorku węgla, trudno w metanolu i 96% etanolu, nie rozpuszcza się w eterze naftowym i eterze dwuetylowym.

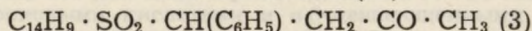
Analiza:

Dla wzoru: C₂₂H₁₇NO₄S (391,43) obliczono: 3,58% N;

otrzymano: 3,38% N.

IR: 705, 1090 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1); 755 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1 i 1, 2); 850 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1, 2, 4 i 1, 2, 3, 4); 890 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1, 2, 4); 1110, 1205 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1, 2 i 1, 2, 4); 1155 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1 i 1, 2, 4); 1050 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1, 2 i 1, 2, 4); 625 cm^{-1} $\nu\text{C}-\text{S}$; 1150 cm^{-1} νSO_2 ; 1310 cm^{-1} νasSO_2 ; 1435, 1510, 1620 cm^{-1} $\nu\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$; 850 cm^{-1} $\nu\text{C}-\text{N}$; 1300 cm^{-1} νsNO_2 ; 1560 cm^{-1} νasNO_2 .

16. 3-(1'-Fenylo-1'-acetylo-metylosulfonylo)-
-fenantren (18)



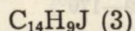
5 g kwasu 3-fenantrenosulfinowego (3) i 4,5 g benzylidenoacetonu przerobiono na sulfon (18) w warunkach podanych przy syntezie 2-(1'-fenylo-1'-acetylometylosulfonylo)-fenantrenu [12]. Surowy produkt reakcji (6 g) krystalizowano najpierw z acetonu (100 ml), a następnie z benzenu (4 g substancji z 40 ml rozpuszczalnika). Bezbarwne igiełki o t.t. 158—159° z rozkł. Wyd. 3,5 g. Sulfon łatwo rozpuszcza się w dioksanie i chloroformie, miernie w benzenie, acetonie i lod. kwasie octowym, trudno w metanolu i 96% etanolu, prawie zupełnie nie rozpuszcza się w eterze naftowym i eterze dwuetylowym.

Analiza:

Dla wzoru: $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}$ (388,46) obliczono: 74,19% C, 5,18% H;
otrzymano: 74,32% C, 4,91% H.

IR: 705, 1090 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1); 750 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1 i 1, 2); 805, 850 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1, 2, 4 i 1, 2, 3, 4); 875 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1, 2, 4); 1110, 1215 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1, 2 i 1, 2, 4); 1165 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1, 2 i 1, 2, 4); 1030 cm^{-1} $\delta\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ (subst. 1; 1, 2 i 1, 2, 4); 660 cm^{-1} $\nu\text{C}-\text{S}$; 1145 cm^{-1} νsSO_2 ; 1310 cm^{-1} νasSO_2 ; 1510, 1620 cm^{-1} $\nu\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}$; 1725 cm^{-1} $\nu\text{C}=\text{O}$.

17. 3-Jodofenantren (19)



10 g soli sodowej kwasu 3-fenantrenosulfinowego (3) rozpuszczono w 150 ml wrzącej wody i przerobiono na jodowęglowodór (19) w warunkach podanych przy syntezie 2-jodofenantrenu [12]. Surowy produkt reakcji odsączono i celem usunięcia HgJ_2 przemyto najpierw gorącym roztworem KJ (do zaniku czerwonego zabarwienia), a następnie kilkakrotnie wodą. Jodowęglowodór (5 g) krystalizowano z 96% etanolu (80 ml). Bezbarwne igły o t.t. 84—85°. (lit. [9] t.t. 83,5—84°). Wyd. 3,5 g. Jodofenantren łatwo rozpuszcza się w eterze dwuetylowym, benzenie, chloroformie i acetonie,

миерне в лод. kwasie octowym, trudno w metanolu i 96% etanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

PIŚMIENNICTWO

1. Janczewski M., Podgórski M.: *Roczniki Chem.* **43**, 683 (1969).
2. Janczewski M., Podgórski M.: *Roczniki Chem* **43**, 1479 (1960).
3. Janczewski M.: *Roczniki Chem.* **27**, 74 (1953).
4. Courtot H., Kozertchouk N.: *Compt. rend.* **218**, 973 (1944); *C. A.*, **40**, 3425 (1946).
5. Gabriel S.: *Ber.* **14**, 833 (1851).
6. Janczewski M., Prajer L.: *Roczniki Chem.* **29**, 343 (1955).
7. Janczewski M., Podkościelny W.: *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA* **20**, 47 (1965); *ibid.* **23**, 229 (1968).
8. Janczewski M., Rusek A.: *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA*, **21**, 50 (1966).
9. Bachman W., Boatner M.: *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 2194 (1936).
10. Werner A.: *Ann.* **321**, 267 (1902).
11. Sandqvist H.: *Ann.* **369**, 104 (1909).
12. Janczewski M., Podgórski M.: *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA*, **29/30**, 3—18 (1974/1975).
13. Field C.: *J. Chem. Soc.* **107**, 1214 (1915).

РЕЗЮМЕ

Продолжая исследования в области химии арилсульфиновых кислот [3, 6, 7, 8], мы заинтересовались соединениями этого типа в группе фенантрена. Предметом настоящей публикации являются эксперименты, связанные с разработкой синтеза и определением основных химических свойств 3-фенантренсульфиновой кислоты.

Изучаемую систему мы получили путем редукции хлорида 3-фенантренсульфоновой кислоты (2) (температура 108—109°) нейтральным сульфитом натрия в условиях, ранее нами описанных [3]. Для более близкого охарактеризования сульфинокислоты 3 была приготовлена ее соль с бензилизотиомочевинной (пластинки из 96%-ого этанола, температура 169—170°).

Действуя в водно-спиртовой среде на натриевую соль 3-фенантренсульфиновой кислоты алкилгалогенидами и хлординитробензолом, мы получили следующие, еще не описанные в научной литературе, сульфоны: метиловый (4, пластинки из 96%-ого этанола с температурой 171—172°), бензиловый (5, пластинки из 96%-ого этанола с температурой 178—179°), *p*-нитробензиловый (6, иголки из ацетона с температурой 204—205°), *p*-бромфенациловый (8, иголки из ацетона с температурой 195—196°) и 2,4-динитрофениловый (7, желтые иголки из пиридина и 96%-ого этанола с температурой 229—230°).

В ходе дальнейших экспериментов было установлено, что реакция Габреля в случае фенантренсульфиновой кислоты 3 происходит с положительным результатом.

Затем было установлено, что 3-фенантринсульфиновая кислота (3) довольно легко соединяется с *p*-бензохиноном, образуя дигидроксифенилсульфонилфенантрин (10, пластинки из 96%-ого этанола с темп. 215—216°). Дигидроксифенилсульфонилсоединение (10), подвергнутый реакции метилирования и бензоилирования, легко преобразуется в диметилловое (11, пластинки из ацетона с темп. 202—203°) и дибензоиловое (12, бруски из бензола с темп. 225—226°) производные. Гидрохиноссульфон (10), подвергнутый окислению окисью серебра в сухом диэтиловом эфире, образовал *p*-бензохиноссульфонилфенантрин интенсивной окраски (13, кирпичного цвета иголки из хлороформа и эфира с темп. 204—205°).

Возвращаясь к уже проводимым нами исследованиям в области реакций между арилсульфиновыми кислотами и α,β -ненасыщенными системами, установлено, что 3-фенантринсульфиновая кислота (3) легко соединяется с цианистым винилом, омега-нитростиролом и бензилиденацетоном, образуя с довольно хорошим выходом следующие соединения: 3-(2'-цианэтилсульфонил)-фенантрин (14, иголки из разбавленного ацетона с темп. 158—159°), 3-(1'-фенил-2'-нитроэтилсульфонил)-фенантрин (17, иголки из ацетона с темп. 121—122°) и 3-(1'-фенил-1'-ацетонил-метилсульфонил)-фенантрин (18, иголки из бензола с темп. 158—159°).

3-(2'-циан-этилсульфонил)-фенантрин (14), нагреваемый в смеси разбавленной уксусной и серной кислот переходил с довольно хорошим выходом в β -(3-фенантринсульфонил)-пропионовую кислоту (16, иголки из 96%-го этанола с темп. 117—118°), которую также можно получить путем окисления пергидроль в ледяной уксусной кислоте β -(3-фенантринмеркапто)-пропионовой кислоты (15). Меркаптокислота (15, иголки из бензола, темп. 128—129°) была получена путем купелирования в щелочной среде 3-тиолофенантрена [2] с β -хлоропропионовой кислотой.

Следует подчеркнуть, что 3-фенантринсульфиновую кислоту (3) можно преобразовать с довольно хорошим выходом в 3-иодифенантрин (19, иголки из этанола, темп. 84—85°), который до сих пор трудно получить другим путем [9].

Не исключено, что некоторые из новосинтезированных сульфонов обладают интересными фармакологическими свойствами.

В дополнение к проведенным исследованиям определены осцилляционные спектры следующих соединений: 4, 5, 7, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17 и 18. Инфракрасные адсорбционные спектры довольно хорошо обосновывают молекулярные структуры отдельных систем, которые им приписываются на основе проведенных химических реакций.

R É S U M É

En continuant les recherches précédentes concernant la chimie des acides aryl-sulfoniques [3, 6, 7, 8], nous nous sommes intéressés à ce type de composés en groupe de phénanthrène.

L'objet de cette publication ce sont les résultats des expériences liées avec l'élaboration de la synthèse et la définition des propriétés chimiques fondamentales de l'acide 3-phénanthrène-sulfonique (3).

L'acide sulfonique en question a été synthétisé par la réduction du chlorure d'acide 3-phénanthrène-sulfonique (2, F. 108—109°) avec Na_2SO_3 dans les conditions précédemment données dans une des publications de l'un des auteurs [3]. Pour mieux

caractériser le produit de la synthèse (3) on a préparé son sel avec la benzyle-iso-thiourée (lamelles de l'éthanol, F. 169—170°). Par l'action en milieu d'éthanol dilué, des halogénoalcanes et du chlorodinitrobenzène sur le sel sodique de l'acide 3-phénanthrène-sulfinique on a obtenu les sulfones suivants, non décrits jusqu'à présent dans la littérature: a) méthyliques (4, lamelles de l'éthanol 96%, F. 171—172°), b) benzylique (5, aiguilles de l'éthanol 96%, F. 178—179°), c) p-nitrobenzylique (6, aiguilles de l'acétone, F. 204—205°), d) p-bromophénacylique (8, aiguilles de l'acétone, F. 195—196°) et e) 2,4-dinitrophénylique (7, aiguilles jaunes du mélange de pyridine et d'éthanol 96%, F. 229—230°).

On a démontré que la réaction de Gabriel [5] en cas d'acide actuellement examinée se passe avec un résultat positif.

On a constaté que l'acide 3-phénanthrène-sulfinique (3) se met assez facilement, en réaction avec la p-benzoquinone formant le dihydroxyphényl-sulfonyl-phénanthrène (10, lamelles de l'éthanol 96%, F. 215—216°). Le dihydroxyphényl-sulfonyl-composé (10), méthylé et benzoilé, se transformait sans difficultés en dérivé diméthylé (11, lamelles de l'acétone, F. 202—203°) ou dibenzoïque (12, prismes du benzole, F. 225—226°). Le hydroquinonesulfone (10) oxydé à l'usage de Ag₂O dans l'éther diéthylique sec, formait la p-benzoquinonesulfonylphénanthrène colorée (13, aiguilles de couleur de brique du chloroforme et éther éthylique, F. 204—205°).

Faisant suite aux recherches [6, 7, 8] précédentes du domaine des réactions entre les acides arylsulfiniques et les composés α,β -non saturés, on pouvait constater que l'acide 3-phénanthrènesulfinique (3) se lie sans difficultés avec le cyanure de vinyl, le ω -nitrostyrène et le benzylidèneacétone formant, avec bon rendement: 3-(2'-cyano-éthyl-sulfonyl)-phénanthrène (14, aiguilles de l'acétone diluée, F. 158—159°), 3-(1'-phényl-2'-nitro-éthylsulfonyl)-phénanthrène (17, aiguilles de l'acétone, F. 121—122°) et 3-(1'-phényl-1'-acétonylméthylsulfonyl)-phénanthrène (18, aiguilles du benzène, F. 158—159° avec déc.).

Le 3-(2'-cyano-éthylsulfonyl)-phénanthrène (14) chauffé dans le mélange des acides acétique dilué et sulfurique, se transformait avec bon rendement en acide β -(3-phénanthrylsulfonyl)-propionique (16, aiguilles de l'éthanol 96%, F. 117—118° avec déc.) qui pouvait être obtenu aussi par l'oxydation de l'acide β -(3-phénanthryl-mercapto)-propionique (15) à l'usage du perhydrol en milieu de l'acide acétique glacial. Le mercaptoacide (aiguilles du benzène, F. 128—129°) a été synthétisé par condensation du 3-thiolophénanthrène en milieu alcalin avec l'acide β -chloropropionique.

Il faut souligner que l'acide 3-phénanthrènesulfinique (3) pouvait être transformé à base du chloromercurephénanthrène comme produit intermédiaire, avec bon rendement en 3-jodophénanthrène (19, aiguilles de l'éthanol 96%, F. 84—85°) qui est encore jusqu'à présent [9] difficile à obtenir par un autre cours de synthèse.

Il n'est pas exclu que quelques-uns des sulfones actuellement synthétisés puissent présenter des propriétés pharmacologiques intéressantes.

Pour rendre plus complètes les recherches synthétiques on a défini l'absorbtion infrarouge des composés suivants: 4, 5, 7, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17 et 18. Les spectres infrarouges confirment assez bien les structures moléculaires des composés particuliers, leurs données à base des transformations chimiques principales.