

Izotiokyanáty (XXIII)

Syntéza 4-substituovaných derivátov 4'-izotiokyanátodifenylsulfidu a 4'-izotiokyanátodifenylsulfónu

M. UHER, K. ANTOS

*Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Opisuje sa syntéza a diskutuje sa o infračervených spektrách siedmich nových 4-substituovaných derivátoch 4'-izotiokyanátodifenylsulfidu a 4'-izotiokyanátodifenylsulfónu.

Zo série sulfidických derivátov sa doteraz pripravili ditiokarbamátovou metódou metylderiváty a chlórderiváty, ktoré sa vyznačujú insekticídny účinkom [2]. Spomedzi sulfónových derivátov sa už syntetizoval 4-chlór-4'-izotiokyanátodifenylsulfón tiofosgénovou metódou [3—5], ktorý sa použil ako fungicíd. Pri obidvoch sériách syntetizovaných izotiokyanátov sú bezprostrednými medziproduktmi príslušné 4-substituované amíny, ktoré v prípade difenylsulfidu a väčšiny difenylsulfónov syntetizovali rozliční autori redukciou príslušných nitroderivátov [6—27].

Niektoré metódy prípravy sulfónových derivátov využívajú Friedelovu—Craftsovu reakciu a ďalšiu hydrolyzu [21, 28, 29], prípadne iné kondenzačné reakcie [30, 31].

Experimentálna časť

Východiskovými produktmi pri syntéze izotiokyanátov boli 4-substituované-4'-aminodifenylsulfidy a 4'-aminodifenylsulfóny.

Syntéza 4-substituovaných derivátov 4'-izotiokyanátodifenylsulfidu

Príprava p-substituovaných benzénsulfochloridov

p-Toluénsulfochlorid bola komerčná chemikália, *p*-chlórbenzénsulfochlorid sme pripravili sulfochloráciou chlórbenzenu podľa [32] (58 % výťažok) a *p*-brómbenzénsulfochlorid z *p*-brómanilínu podľa [33] (78 % výťažok).

Príprava p-substituovaných tiofenolov

p-Tiokrezol sme získali dvoma spôsobmi, a to podľa A. I. Vogla [34] redukciou sulfochloridu zinkom a kyselinou sírovou (34 % výťažok) a podľa W. J. Hickinbottoma [35] (52,3 % výťažok); *p*-chlórtiofenol a brómtiofenol sme pripravili podľa [24]. Výťažky *p*-chlórtiofenolu boli 71,5 % a *p*-brómtiofenolu 63,5 %.

Príprava 4-substituovaných derivátov 4'-nitrodifenylsulfidu

Metylderiváty, chlórderiváty a brómderiváty sa pripravili kondenzáciou *p*-substituovaných tiofenolov s *p*-nitrochlórbenzénom [24].

Dimetylaminderivát sme pripravili podľa [36]. Potrebný 4,4'-dinitrodifenylsulfid,

p-nitrobenzénsulfenylchlorid a 4-dimetylamino-4'-nitrodifenylsulfid sme pripravili podľa [36]. Príprava 4,4'-dinitrodifenylsulfidu je uvedená v práci [1].

Výťažky syntetizovaných nitroderivátov sa pohybujú v rozmedzí 50—80 %.

Príprava 4-substituovaných derivátov 4'-aminodifenylsulfidu

Metylderivát a dimetylaminderivát sa získali redukciou príslušného nitroderivátu cínom a koncentrovanou kyselinou soľnou [10]; chlórderivát redukciou nitroderivátu železom a koncentrovanou kyselinou soľnou [8]; brómderivát redukciou aktivovaným železom [11]. Aktivované železo sme pripravili podľa [37]. Nitroderivát sa pripravil parciálnou redukciou 1 M roztokom Na_2S_2 v zmesi acetónu a vody podľa [13].

Výťažky získaných aminoderivátov sa pohybujú v rozmedzí 51—79 %.

Na prípravu izotiokyanátov z príslušných amínov sme použili tiofosgénovú metódu.

Všeobecný návod na prípravu 4-substituovaných derivátov 4'-izotiokyanátodifenylsulfidu

0,05 mólu príslušného amínu sa rozpustí v 50—100 ml chloroformu (resp. 1,2-dichlóretánu) a získaný roztok sa za intenzívneho miešania pri laboratórnej teplote v priebehu polhodiny prikvapkáva do emulzie 0,055 mólu tiofosgénu v 50—100 ml vody. Počas reakcie sa do reakčnej zmesi na otupenie kyslosti pridáva NaHCO_3 alebo CaCO_3 . Po skončení pridávania amínu sa zmes mieša ešte 1/2—1 hodinu. Potom sa oddelí vrstva organického rozpúšťadla, vysuší sa chloridom vápenatým a rozpúšťadlo sa oddestiluje. Zvyšok sa nechá vykryštalizovať. Získané izotiokyanáty sa nakoniec prekryštalizujú z vhodného rozpúšťadla.

Údaje charakterizujúce syntetizované izotiokyanáty sú v tab. 1.

Syntéza 4-substituovaných derivátov 4'-izotiokyanátodifenylsulfónu

Pri príprave metylderivátov, chlórderivátov a brómderivátov sme postupovali podľa [21, 24]. Na prípravu 4-brómderivátu sme aplikovali metódu E. Knüslího [24].

Chlórderivát a dimetylaminderivát sa získali podľa [24, 38]. Oxidáciu nitrosulfidu sme uskutočnili peroxidom vodíka v ľadovej kyseline octovej [24] a redukciou cínom a koncentrovanou kyselinou soľnou [38]. Nitroderivát sa pripravil parciálnou redukciou 4,4'-dinitrodifenylsulfónu [1] sírnikom amónnym.

Do 250 ml trojhrdlovej banky opatrenej miešadlom, prírodnou rúrkou a spätným chladičom sa dá 15,4 g (0,05 mólu) dinitrosulfónu a 75 ml 96 % etylalkoholu. Obsah banky sa za stáleho miešania zahreje na vodnom kúpeli do varu. Do vrúcej zmesi sa pridá 7 g 25 % roztoku hydroxidu amónneho. Prírodnou rúrkou siahajúcou až na dno banky sa v priebehu pol hodiny zavádza z Kippovho prístroja sírovodík. Potom sa prívod sírovodíka zastaví a v zahrievaní a miešaní sa pokračuje znova 1/2 hodiny. Opäť sa pridá 7 g 25 % roztoku hydroxidu amónneho a zavádza sa sírovodík. Po skončení redukcie (roztok nadobudol tmavočervené sfarbenie) sa oddestiluje etylalkohol a zvyšok sa extrahuje horúcou koncentrovanou kyselinou soľnou. Získaný roztok hydrochloridu sa pridá do nadbytku 20 % roztoku hydroxidu sodného. Uvoľnený amín sa odsaje, premyje vodou a prekryštalizuje sa z metylalkoholu.

Výťažky pripravených 4-substituovaných derivátov 4'-aminodifenylsulfónu sa pohybujú v rozmedzí 51—71 %.

Tabuľka 1
 Syntetizované 4-substituované 4'-izotiokyanátodifenylsulfidy a 4'-izotiokyanátodifenylsulfóny

Číslo	Zlúčenina	Sumárny vzorec	M	Analýza						B. t. [°C]	Výťažok [%]
				% N		% S		% Br			
				vypočítané	zistené	vypočítané	zistené	vypočítané	zistené		
1	4-CH ₃ -4'-ITKdifenylsulfid	C ₁₄ H ₁₁ NS ₂	257,36	—	—	—	—	—	—	40—42 [2] (petroléter)	40,9
2	4-Cl-4'-ITKdifenylsulfid	C ₁₃ H ₈ ClNS ₂	277,79	—	—	—	—	—	—	42—45 [2] (petroléter)	44,5
3	4-Br-4'-ITKdifenylsulfid	C ₁₃ H ₈ BrNS ₂	322,25	4,35	4,50	19,90	19,65	24,80	24,95	56—57,5 (benzín)	47,5
4	4-NO ₂ -4'-ITKdifenylsulfid	C ₁₃ H ₈ N ₂ O ₂ S ₂	288,34	9,72	9,95	22,24	22,50	—	—	120—122 (acetón)	37,2
5	4-N(CH ₃) ₂ -4'-ITKdifenylsulfid	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ S ₂	286,41	9,78	9,85	22,39	22,35	—	—	135—137 (benzín)	42,8
6	4-CH ₃ -4'-ITKdifenylsulfón	C ₁₄ H ₁₁ NO ₂ S ₂	289,36	4,84	4,77	22,16	21,84	—	—	144—147 (éter—benzín)	42,7
7	4-Cl-4'-ITKdifenylsulfón	C ₁₃ H ₈ ClNO ₂ S ₂	309,79	—	—	—	—	—	—	147—148 (CHCl ₃ —petroléter)	55,2
8	4-Br-4'-ITKdifenylsulfón	C ₁₃ H ₈ BrNO ₂ S ₂	354,25	3,95	4,22	18,10	18,49	22,56	22,72	152—155 (acetón—benzín)	40,7
9	4-NO ₂ -4'-ITKdifenylsulfón	C ₁₃ H ₈ N ₂ O ₄ S ₂	320,34	8,75	8,55	20,02	19,82	—	—	162—165 (acetón)	39,5
10	4-N(CH ₃) ₂ -4'-ITKdifenylsulfón	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂ S ₂	318,41	8,80	8,60	20,14	19,90	—	—	148,5—151 (éter)	37,5

ITK = izotiokyanáto-

Na prípravu izotiokyanátov z príslušných amínov sme použili tiofosgénovú metódu uvedenú pri príprave sulfidických derivátov.

Údaje charakterizujúce syntetizované izotiokyanáty sú uvedené v tab. 1.

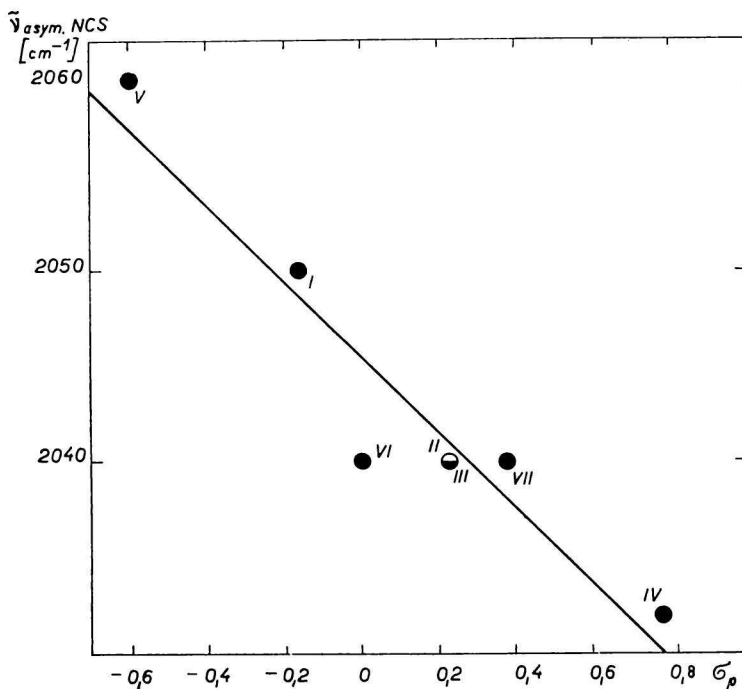
Spektrálne merania

Infračervené spektrá pripravených izotiokyanátov sa namerali na dvojlúčovom hranolovom prístroji UR-10 Zeiss v oblasti $400\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ v kyvetách z KBr o hrúbke $0,427\text{ mm}$ pri koncentrácii $0,025\text{ mol/l CCl}_4$. Prístroj sa kalibroval na vlnôčet použitím štandardu polystyrénovej fólie o hrúbke $25\text{ }\mu\text{m}$. Presnosť odčítania udávaných pásov je $\pm 1\text{ cm}^{-1}$ okrem pásov skupín NCS, kde presnosť vlnôčtov je $\pm 3\text{ cm}^{-1}$.

Na meranie sa použil CCl_4 p. a., zbavený vlhkosti v kolónke naplnenej silikagélom.

Výsledky a diskusia

Infračervené frekvencie väzieb charakteristických skupín pripravených izotiokyanátov sú uvedené v tab. 2 a 3. Na spektrách všetkých syntetizovaných izotiokyanátov sa pozorujú pásy strednej intenzity pri $935\text{--}942\text{ cm}^{-1}$, prislúchajúce symetrickým vibráciám NCS [1].



Obr. 1. Korelácia vibračných frekvencií 4'-substituovaných 4'-izotiokyanátodifenylsulfidov s hodnotami σ_p ; $\rho = -19,77$; $r = -0,951$.

Derivát VI je 4'-izotiokyanátodifenylsulfid a derivát VII je 4,4'-diizotiokyanátodifenylsulfid [1].

Na spektrách skúmaných izotiokyanátov sa ďalej pozorujú intenzívne komplexné pásy $\bar{\nu}_{\text{asym. NCS}}$ v oblasti 2030–2200 cm^{-1} . Poloha týchto pásov pri derivátoch difenylsulfónu je rovnaká vo všetkých prípadoch, čo poukazuje na to, že skupina NCS nie je ovplyvnená elektrónovými efektmi substituentov naviazaných na aromatickom jadre.

Na rozdiel od derivátov difenylsulfónu sa deriváty difenylsulfidu v oblasti 2032 až 2060 cm^{-1} dali korelovať s Hammettovými konštantami σ_p substituentov (obr. 1).

Tabuľka 2

Frekvencie väzieb 4-substituovaných derivátov 4'-izotiokyanátodifenylsulfidu [cm^{-1}]

Číslo	Zlúčenin	$\bar{\nu}_{\text{sym. NCS}}$	$\bar{\nu}_{\text{C-N}}$	$\bar{\nu}_{\text{arom. C=C}}$	$\bar{\nu}_{\text{asym. NCS}}$
1	4- CH_3 -4'-ITKdifenylsulfid	935 str	1088 s	1592 sl	2050 vs, 2190 vsl
2	4-Cl-4'-ITKdifenylsulfid	937 str	1092 s	1592 sl	2040 vs, 2190 vsl
3	4-Br-4'-ITKdifenylsulfid	934 str	1088 s	1592 sl	2040 vs, 2190 vsl
4	4- NO_2 -4'-ITKdifenylsulfid	942 str	1090 s	1594 s	2032 vs, 2190 vsl
5	4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4'-ITKdifenylsulfid	950 str	1090 str	1592 sl	(2060)* vs, 2190 vsl

s — silný, sl — slabý, str — stredný, vs — veľmi silný, vsl — veľmi slabý,

* ploché maximum,

ITK — izotiokyanáto-.

Tabuľka 3

Frekvencie väzieb 4-substituovaných derivátov 4'-izotiokyanátodifenylsulfónu [cm^{-1}]

Číslo	Zlúčenina	$\bar{\nu}_{\text{sym. NCS}}$	$\bar{\nu}_{\text{C-N}}$	$\bar{\nu}_{\text{sym. S=O}}$	$\bar{\nu}_{\text{asym. S=O}}$	$\bar{\nu}_{\text{asym. NCS}}$
6	4- CH_3 -4'-ITKdifenylsulfón	939 str	1108 s	1164 vs	1342 s	2030 vs, 2200 sl (2080 vs)
7	4-Cl-4'-ITKdifenylsulfón	941 str	1109 s	1163 vs	1342 s	2028 vs, 2200 sl (2080 vs)
8	4-Br-4'-ITKdifenylsulfón	940 str	1107 s	1164 vs	1340 s	2030 vs, 2200 sl (2080 vs)
9	4- NO_2 -4'-ITKdifenylsulfón	940 str	1108 s	1163 vs	1342 s	2030 vs, 2200 sl (2080 vs)
10	4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4'-ITKdifenylsulfón	940 str	1108 s	1164 vs	1342 s	2030 vs, 2200 sl (2080 vs)

ITK — izotiokyanáto-,

s — silný, sl — slabý, str — stredný, vs — veľmi silný.

Použili sme aj niektoré hodnoty $\tilde{\nu}_{\text{asym. NCS}}$ opísané v predchádzajúcej práci [1]. Z hodnotenia vyplýva vhodná lineárna korelácia medzi frekvenciami $\tilde{\nu}_{\text{asym. NCS}}$ a σ konštantami ($r = -0,951$), čo potvrdzuje prenos elektrónových vplyvov substituenta na skupinu NCS. Hodnota $\rho = -19,77$ je síce podstatne nižšia než v prípade *m*-substituovaných a *p*-substituovaných derivátov fenyliizotiokyanátu ($\rho = -54,89$) [39], avšak podobná hodnote pri 4-substituovaných derivátoch 4'-izotiokyanátobifenyly [40] ($\rho = -20,11$). Uvedené porovnanie poukazuje na úlohu voľného elektrónového páru síry pri prenose elektrónových vplyvov pri sledovaných derivátoch difenylsulfidu.

Poloha pásov $\tilde{\nu}_{\text{sym. SO}}$ a $\tilde{\nu}_{\text{asym. SO}}$ pri všetkých skúmaných izotiokyanátoch difenylsulfónu je pri ~ 1164 a $\sim 1342 \text{ cm}^{-1}$, pričom intenzita pásov $\tilde{\nu}_{\text{sym. SO}}$ je väčšia než pásov $\tilde{\nu}_{\text{asym. SO}}$. Poloha obidvoch týchto pásov je veľmi stála.

Hoci frekvencie väzieb S=O v sulfónoch nie sú ovplyvnené mezomérnymi efektmi substituentov [41], pri rozličných typoch sulfónov sa pozoruje ovplyvnenie týchto väzieb indukčnými efektmi substituentov [42].

Okrem týchto charakteristických pásov sulfónov sa pozorujú ďalšie dva slabé pásy pri 1292 a 1310 cm^{-1} , ktoré sa podľa [43] vyskytujú pri väčšine sulfónov.

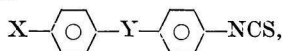
Ďakujeme doc. Ing. O. Liškovi, CSc., za vykonanie analýz a G. Krchňáčkovej za nameranie infračervených spektier.

ИЗОТИОЦИАНАТЫ (XXIII)
СИНТЕЗ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
4'-ИЗОТИОЦИАНАТОДИФЕНИЛСУЛЬФИДА И СУЛЬФОНА

М. Угер, К. Антош

Кафедра органической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

В дальнейшем этапе изучения серных производных изотиоцианатов был синтезирован ряд соединений общей формулы



где X является CH_3 , Cl, Br, NO_2 и $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ группой и Y является S и SO_2 группой.

Все синтезированные изотиоцианаты получались тиофосгеновым методом из соответствующих аминов. Синтезировано 7 до сих пор неописанных изотиоцианатов. На спектрах исследованных изотиоцианатов наблюдались полосы средней интенсивности $\tilde{\nu}_{\text{сим. NCS}}$ при 935—942 cm^{-1} и сильные полосы поглощения $\tilde{\nu}_{\text{асим. NCS}}$ в области 2032—2200 cm^{-1} .

Между первым максимумом полосы поглощения сульфидических производных $\tilde{\nu}_{\text{асим. NCS}}$ в области 2032—2060 cm^{-1} и σ_p константами по Гаммету нашлась линейная корреляция. Сравнением с другими 4,4'-замещенными системами изотиоцианатов вытекает задача свободной электронной полосы серы при опосредствовании электронных влияний; в случае 4-замещенных производных 4'-изотиоцианатодифенилсульфона не проявляется специфическое влияние на положение полосы NCS группы. При производных дифенилсульфона полосы $\tilde{\nu}_{\text{сим. S=O}}$ находятся при $\sim 1164 \text{ cm}^{-1}$ и $\tilde{\nu}_{\text{асим. S=O}}$ при $\sim 1342 \text{ cm}^{-1}$.

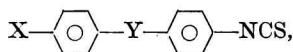
Перевел М. Федоронько

ISOTHIOCYANATES (XXIII)
 THE SYNTHESIS OF 4-SUBSTITUTED DERIVATIVES OF
 4'-ISOTHIOCYANATE DIPHENYLSULPHIDE AND DIPHENYLSULPHONE

M. Uher, K. Antoš

Department of Organic Chemistry, Slovak Technical University,
 Bratislava

In the further stage of the study of the sulphur isothiocyanate derivatives possessing the general formula



where X represents methyl, chloro, bromo, nitro and dimethylamino, and Y sulphur and sulphur dioxide groups, by thiophosgene method through the corresponding amines were prepared. Seven newly synthesised isothiocyanates are reported.

All isothiocyanates studied exhibit infrared bands with medium intensity at $935 - 942 \text{ cm}^{-1}$ ($\tilde{\nu}_{\text{S NCS}}$) and strong complex bands at $2032-2200 \text{ cm}^{-1}$ ($\tilde{\nu}_{\text{as NCS}}$). A linear relationship between Hammett σ_p constants and the lower — frequency band of $\tilde{\nu}_{\text{as NCS}}$ have been found to be only in the case of the sulphide isothiocyanate derivatives which is in accord with the systems, similar to that of these compounds.

With the sulphone isothiocyanate derivatives, the nature of the substituent, does not appear to have any marked effect on $\tilde{\nu}_{\text{as NCS}}$ frequency-band. Two bands at $\sim 1164 \text{ cm}^{-1}$ and $\sim 1342 \text{ cm}^{-1}$ assigned to the symmetrical and asymmetrical stretching modes of the S=O group, respectively, have been found to be present in the sulphones. Both these bands are not affected by the substituents.

Translated by Š. Kováč

LITERATÚRA

1. Uher M., Antoš K., Kováč Š., *Chem. zvesti* **22**, 354 (1968)
2. U. S. pat. 2 263 386 (Nov. 18, 1941).
3. Brit. pat. 841 824 (July 20, 1960).
4. Rak. pat. 205 283 (Sept. 10, 1959).
5. U. S. pat. 2 937 970 (May 24, 1960).
6. Mangini A., Passerini R., *J. Chem. Soc.* **1952**, 1168.
7. Law G. H., Johnson T. B., *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 3623 (1930).
8. Steck E. A., Brundage R. P., Fletcher L. T., *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3929 (1958).
9. Wenner W., *J. Org. Chem.* **22**, 1508 (1957).
10. Gilman H., Broadbent H. S., *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2053 (1947).
11. Wilson F. F., Tarbell D. S., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5200 (1950).
12. Kehrman F., Bauer E., *Ber.* **29**, 2362 (1896).
13. Litvinenko L. M., Cukerman S. V., Češko R. S., Kolesnikova B. M., *Ž. obšč. chim.* **27**, 1663 (1957).
14. Szmant H. H., Mc Intosh J. J., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4356 (1951).
15. Franc. pat. 715 359 (Aug. 8, 1930).
16. Raiziss G. W., Clemence L. W., Severac M., Moetsh J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 2763 (1939).

17. Zasosov V. A., Galčenko M. J., *Ž. príkl. chím.* **19**, 580 (1946).
18. Franc. pat. 998 427 (Jan. 18, 1952).
19. Mangini A., Passerini R., Serra S., *Gaz. chim. ital.* **84**, 47 (1954).
20. Khosla M. C., Anand N., Dhar M. L., *J. Sci. Ind. Research (India)* **13**, 256 (1954); *Chem. Abstr.* **49**, 11582 (1955).
21. Burton H., Hu P. F., *J. Chem. Soc.* **1949**, 257.
22. Loudon J. D., *J. Chem. Soc.* **1936**, 220.
23. Torsi B., Zazzeri L., *Gaz. chim. ital.* **90**, 1667 (1960).
24. Knüsli E., *Gaz. chim. ital.* **79**, 621 (1949).
25. Knüsli E., *Gaz. chim. ital.* **80**, 522 (1950).
26. Ganapatha K., Venkataraman A., *Proc. Indian Acad. Sci.* **21A**, 34 (1945).
27. Amstutz E. D., Fehnel E. A., Woods J. W., *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1922 (1947).
28. Halberkann J., *Ber.* **55**, 3084 (1922).
29. Švajčiar. pat. 278 939 (Febr. 16, 1952).
30. Bamberger E., Rising A., *Ber.* **34**, 251 (1901).
31. Dorn H., Hilgetag G., *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin* **6**, 669 (1964).
32. Ulmann F., Korselt J., *Ber.* **40**, 642 (1907).
33. Merwein H., Dittmar G., Collner R., Hafner K., Mensch F., Steinfurt O., *Chem. Ber.* **90**, 841 (1957).
34. Vogel A. I., *A Text-book of Practical Organic Chemistry*, 785. Longmans, Green, London—New York 1954.
35. Hockinbottom W. J., *Reactions of Organic Compounds*, 426. Longmans, Green, London 1948.
36. Zincke T., Lenhardt S., *Ann.* **400**, 2 (1913).
37. Hazlet S. E., Dornfeld C. A., *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1781 (1944).
38. Gilman H., Broadbent H. S., *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2053 (1947).
39. Kristián P., Kováč Š., Antoš K., *Collection Czech. Chem. Commun.* **29**, 2507 (1964).
40. Antoš K., Stankovský Š., Nepochikované výsledky.
41. Schreiber K. C., *Anal. Chem.* **21**, 1168 (1949).
42. Marziano N., Montaudo G., Passerini R., *Ann. chim. (Rome)* **52**, 121 (1962).
43. Barin P. M. G., Gray G. W., Stephenson A., *Spectrochim. Acta* **16**, 1312 (1960).

Do redakcie došlo 20. 5. 1967

V revidovanej podobe 28. 8. 1967

Adresa autorov:

Ing. Michal Uher, CSc., prof. Ing. Kamil Antoš, CSc., Katedra organickej chémie SVŠT Bratislava, Jánska 1.