

А. М. ЛУКИН и Г. Б. ЗАВАРИХИНА

### О СУЛЬФОНОКСИДАХ ПОЛИЦИКЛОКЕТОНОВ

(Представлено академиком А. Е. Порай-Кошицем 6 VIII 1946)

Исследование химических свойств полициклокетон<sup>ов</sup> показало, что одним из общих, наиболее характерных свойств всех этих веществ является их способность давать комплексные соединения. До настоящего времени среди указанных комплексов достаточно хорошо были изучены лишь бромиды<sup>(1)</sup> и сульфаты<sup>(2)</sup>. В настоящее время к подобным соединениям нужно отнести и исследованные нами продукты первичного взаимодействия полициклокетон<sup>ов</sup> с серным ангидридом, названные нами сульфоноксидами. Эти новые соединения образуются при 0—5° или даже при комнатной температуре и получают<sup>ся</sup> как при непосредственном взаимодействии газообразного серного ангидрида с сухими, тонко измельченными полициклокетонами, так и в среде некоторых разбавителей или растворителей, инертно относящихся или медленно реагирующих с серным ангидридом, как, например, в полихлоридах бензола.

Полученные вещества, образуясь, повидимому, безотказно со всеми полициклокетонами, заметно лабильны и от действия воды быстро разлагаются на свои составные части, т. е. на исходные полициклокетон<sup>ы</sup> и, соответственно, серную кислоту, возникающую в результате взаимодействия комплексно-связанного серного ангидрида с водой. Путем простого титрования этой, выделившейся при разложении сульфоноксида кислоты мы весьма легко определяли состав полученных в разных условиях сульфоноксидов. Результаты анализов объемным методом контролировались нами весовым путем (осаждением  $\text{SO}_4^{2-}$  в виде  $\text{BaSO}_4$ ). В большинстве случаев почти полная сходимость данных обоих методов анализа подтверждала, что сульфонокислоты в выбранных; указанных выше условиях проведения реакции между полициклокетонами и  $\text{SO}_3$ , если и образуются, то лишь в качестве очень незначительных примесей, в основном же получают<sup>ся</sup> новые комплексные соединения. К этому же выводу приводят исследования органических продуктов, остающихся после разложения сульфоноксидов, — они всегда соответствуют исходным полициклокетонам. Только в очень незначительном числе случаев реакция между газообразным  $\text{SO}_3$  и исходным веществом даже при комнатной температуре приводит к образованию сразу сульфонокислот, как главных продуктов реакции, или сопровождается образованием значительных количеств других побочных веществ.

Непосредственное взаимодействие между  $\text{SO}_3$  и полициклокетонами при образовании сульфоноксидов внешне легко наблюдать по изменению окрасок исходных соединений при первом же их соприкосновении с  $\text{SO}_3$ . Все полученные нами сульфоноксиды имеют интенсивную окраску, в большинстве случаев значительно более глубокую, чем

исходные соединения. Так, например, сульфеноксид бензнафтона грязно-оранжевый (исходное соединение — зеленовато-желтое), сульфеноксид бензантрона — красный (исходное — зеленовато-желтое), сульфеноксид трансдибензпиренхинона — сине-фиолетовый (исходное — оранжево-желтое), сульфеноксид пирантрона — синий (исходное — оранжевое) и т. д.

Исследование свойств некоторых из полученных сульфеноксидов показало, что они вполне устойчивы при комнатной температуре к обработке многими растворителями типа углеводов или их галоидозамещенных; в частности, в тех из них, которые кипят ниже  $100^\circ$ , например в бензоле или  $\text{CCl}_4$ , не разлагаются даже при нагреве. При этом было отмечено, что в подобных растворителях, как и следовало ожидать, сульфеноксиды почти не растворяются, и при проведении их синтеза, например в полихлоридах, новые вещества, естественно, по мере образования выпадают, что особенно заметно, если исходные полициклокетоны первоначально были в растворе. Это обстоятельство позволило нам ввести в некоторых случаях промывку сульфеноксидов соответствующими растворителями для отделения комплексов от непрореагировавших остатков исходных соединений. Это же свойство при синтезе сульфеноксидов в растворителях, в случае малой летучести последних, дало возможность производить их отмывку от полученных комплексов бензолом или четыреххлористым углеродом без опасения разрушить новые вещества.

Образование сульфеноксидов, их выделение и промывку растворителями (бензолом или  $\text{CCl}_4$ ) мы производили в системе, изолированной от влаги воздуха; после полной отдувки растворителя током сухого воздуха новые вещества подвергали анализу. Данные этих анализов указывали, что почти каждый полициклокетон образует несколько сульфеноксидов разного состава, в зависимости от условий проведения синтеза, но вместе с тем существуют для каждого полициклокетона и предельные соотношения (максимальные и минимальные) между ними и комплексно связанным серным ангидридом. Так, найдено, что сульфеноксиды бензнафтона и бензантрона могут максимально содержать по 1,5 моля  $\text{SO}_3$ , сульфеноксид трансдибензпиренхинона содержит предельно 2 моля  $\text{SO}_3$ , сульфеноксид трансдибензантрона также 2 моля (в каждом случае на 1 моль входящего в сульфеноксид исходного полициклокетона) и т. д.

Колебания в составе сульфеноксидов происходят в сравнительно узких пределах и зависят, в основном, от количества  $\text{SO}_3$ , вводимого в реакцию. Это особенно заметно при проведении синтеза сульфеноксидов в растворителях (полихлоридах бензола). По мере увеличения количества  $\text{SO}_3$ , вводимого в реакцию, процентное содержание серного ангидрида, комплексно связанного в сульфеноксидах, постепенно растет, достигает вышеуказанных максимальных пределов, после чего состав сульфеноксидов уже не изменяется. Одновременно с этим наблюдается обычно еще следующее явление. По мере образования сульфеноксидов раствор начинает окрашиваться в цвет, соответствующий цвету самого сульфеноксида. С увеличением количества пропускаемого серного ангидрида интенсивность окраски заметно увеличивается, и, наряду с осадком, получается интенсивно окрашенный раствор.

Из других свойств сульфеноксидов следует отметить еще их устойчивость к продувке сухим воздухом. Исследование этой устойчивости представляло интерес, с одной стороны, в связи с принятой методикой выделения сульфеноксидов (включающей отдувку растворителей сухим воздухом), а с другой стороны, для установления характера связи между  $\text{SO}_3$  и полициклокетонами и выявления степени их автономности в новом веществе. Найдено, что сульфеноксиды достаточно устойчивы к такой обработке, хотя некоторые представители среди

них, например в ряду бензантрона, с максимальным содержанием  $\text{SO}_3$  при продувке в течение 35—40 час. все же теряют 1,5—2%  $\text{SO}_3$ . Таким образом, очевидно, что связь между компонентами в сульфеноксидах в отсутствие влаги и при температуре ориентировочно до  $100^\circ$  достаточно устойчива. Кроме того, она подчиняется определенным закономерностям. Об этом последнем свидетельствует, в частности, то, что количества  $\text{SO}_3$  и полициклокетонов в большинстве сульфеноксидов близко подходят к соотношению: на 1 карбонильную группу исходного полициклокетона 1 моль  $\text{SO}_3$ . Выше отмеченные колебания в составе некоторых синтезированных сульфеноксидов, вероятно, следует объяснять способностью сульфеноксидов давать дополнительные комплексы переменного состава с исходными полициклокетонами, явно менее стабильные, чем сами сульфеноксиды. Это последнее подтверждается между прочим тем, что некоторые из тех сульфеноксидов, которые не содержат максимальных количеств  $\text{SO}_3$ , от простой промывки горячим бензолом увеличивают процентное содержание  $\text{SO}_3$ , в то время как сульфеноксиды с максимальным содержанием  $\text{SO}_3$  к этим повторным промывкам, как правило, достаточно устойчивы.

Изложенный экспериментальный материал полностью подтверждает несомненный молекулярно-комплексный характер сульфеноксидов. Об этом свидетельствуют: 1) легкость разложения их водой с выделением обратно исходных полициклокетонов; 2) почти полное совпадение данных анализов по объемному и весовому методам для большинства анализированных препаратов; 3) интенсивная окраска сульфеноксидов, значительно более глубокая, чем у исходных полициклокетонов; 4) условия самого синтеза (в особенности при непосредственном взаимодействии, без растворителей, при комнатной температуре или даже ниже ее) и 5) малая растворимость сульфеноксидов в углеводородах или их галоидозамещенных.

Магнетохимические исследования \* некоторых сульфеноксидов, как и следовало ожидать, показали, что они обладают диамагнитными свойствами и в этом отношении соответствуют свойствам бромидов тех же полициклокетонов (3). Следовательно, сульфеноксиды являются своеобразными „солеподобными“ соединениями молекулярного характера. Конечно, едва ли их можно считать оксониевыми соединениями, так же как, несомненно, нельзя причислять к ним названные выше бромиды, в отличие от соответствующих явно оксониевых сульфатов.

Синтезированные нами сульфеноксиды представляют большой интерес как с точки зрения изучения природы связей, существующих между молекулами, составляющими аддукт, так и с точки зрения возможности выяснения механизма реакций первичного замещения в полициклических соединениях. В этом отношении сульфеноксиды, повидимому, имеют непосредственное отношение к первичному „клубку“ реакции сульфирования, т. е. являются начальными продуктами взаимодействия  $\text{SO}_3$  с полициклокетонами при сульфировании серным ангидридом, так как в дальнейшем они при термической обработке переходят, хотя и не полностью, в обычные сульфокислоты.

Просмотр литературы в ряду главнейших полициклокетонов в поисках аналогичных веществ привел лишь к работе Курто и Боннэ (4). Однако эти авторы ограничились лишь кратким указанием (без приведения какого бы то ни было экспериментального материала), что они получили два комплекса антрахинона с  $\text{SO}_3$  (желтый — с 1 мол.  $\text{SO}_3$  и красно-коричневый — с 2 мол.  $\text{SO}_3$ ), причем предполагали в дальнейшем детально их исследовать, но за прошедшие с тех пор 20 лет

\* Произведены В. И. Беловой в ИОНХ Академии Наук СССР, за что считаем своим долгом выразить ей благодарность.

ничего в этой области не опубликовали. Таким образом, настоящая статья является, повидимому, первым сообщением, дающим материал по составу и свойствам молекулярно-комплексных соединений  $SO_3$  с полициклокетонами.

В заключение следует заметить, что область образования сульфоксидов не ограничивается, видимо, одними полициклокетонами, но может быть распространена и на некоторые другие классы соединений, например углеводороды. Однако для последних выделение сульфоксидов значительно сложнее, так как образующиеся комплексы еще более лабильны, чем это имеет место в ряду полициклокетонных, к тому же и взаимодействие  $SO_3$  с веществами иных классов соединений значительно чаще сопровождается побочными реакциями.

Институт органической химии  
Академии Наук СССР

Поступило  
6 VIII 1946

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> K. Brass u. E. Clar, Ber., **65**, 1660 (1932); **69**, 690 (1936); A. Zinke u. A. Pongratz, Ber., **69**, 1591 (1936); K. Brass u. E. Clar, Ber., **69**, 1977 (1936); A. Zinke u. A. Pongratz, Ber., **70**, 214 (1937); K. Brass u. E. Clar, Ber., **72**, 604 (1939); **72**, 1882 (1939); A. M. Лукин, ДАН, **28**, 60 (1940); A. Zinke u. H. Tragger, Btr., **74**; 107 (1941); A. M. Лукин, Изв. АН СССР, ОХН, № 4—5, 565 (1941); № 6, 695 (1941) № 1, 55 (1942). <sup>2</sup> F. Kehrman u. M. Mattisson, Ber., **35**, 343 (1902); A. G. Perkin, J. Chem. Soc. (London), **117**, 696 (1920); A. M. Лукин, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 411 (1941). <sup>3</sup> E. Müller u. W. Wiesemann, Ber., **69**, 2173 (1936). <sup>4</sup> Ch. Courtot et J. Bonnet, C. R., **182**, 855 (1926); Ch. Courtot, Rev. gén. mat. color., **33**, 182 (1929).