

А. М. ЛУКИН и Г. Б. ЗАВАРИХИНА

**О ЦВЕТНОСТИ РАСТВОРОВ ПОЛИЦИКЛОКЕТОНОВ  
В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ**

(Представлено академиком А. Е. Порай-Кошицем 24 VIII 1946)

Общеизвестно, что многие как цветные, так и бесцветные органические соединения образуют цветные растворы в серной кислоте. Это явление особенно характерно для полициклических соединений и, в частности, для полициклокетонов. Цветность растворов этих последних веществ, а также аналогичных растворов иных соединений привлекала внимание, повидимому, многих исследователей, причем были высказаны, хотя и мало отличающиеся друг от друга, две точки зрения на причину появления указанной цветности. Все авторы единодушно объясняют ее явлением „галохромии“, но одни связывают галохромию с образованием в растворах оксониевых или карбониевых солей растворенных веществ с серной кислотой как таковой, другая же, менее распространенная точка зрения связывает указанную галохромию с образованием комплексов с  $SO_3$ , причем эта последняя точка зрения касается главным образом растворов в олеуме.

На первую причину еще до появления теории галохромии указывали, например, Kéhrmann и Mattisson (1); о ней же говорили Perkin (2) и некоторые другие авторы, но особенно подробно развили эту точку зрения Pfeiffer с сотрудниками (3), а также Wizinger (4). Второй точки зрения придерживается Radulescu (5), который, впрочем, исследовал растворы только в 10 и 20% олеуме, и, следовательно, относится ли его мнение к собственно сернокислотным растворам, остается недостаточно ясным.

Нужно заметить, что во всех опубликованных исследованиях состав галохромных соединений, обуславливающих цветность сернокислотных растворов, изображается всегда на основе различного рода аналогий и теоретических соображений, а не на данных эксперимента. Следует, впрочем, оговориться, что в очень редких случаях, в частности как раз для некоторых полициклокетонов, из их сернокислотных растворов были все же выделены сульфаты (1, 2, 6), но в большинстве случаев их выделение не было связано с изучением цветности, и мы не нашли экспериментальных доказательств, что именно указанные сульфаты находятся в цветных растворах и обуславливают эту цветность.

К разрешению указанного вопроса о составе цветных соединений в сернокислотных растворах нам удалось экспериментально подойти следующим образом. Исследуя в полихлоридах бензола образование впервые синтезированных нами сульфооксидов полициклокетонов, т. е. молекулярно-комплексных соединений полициклокетонов с  $SO_3$  (7), мы обратили внимание на то, что по мере пропуска газа газообразного серного ангидрида через раствор или суспензию полициклокетона

в указанном растворителе наряду с интенсивно и почти всегда глубоко окрашенным осадком сульфеноксида образуется также окрашенный раствор, точно соответствующий по окраске цвету сульфеноксида. Цветность этих полихлоридных растворов, содержащих в растворенном состоянии, несомненно, сульфеноксида, показалась нам необычайно близкой к цветности растворов тех же полициклокетонов в крепкой

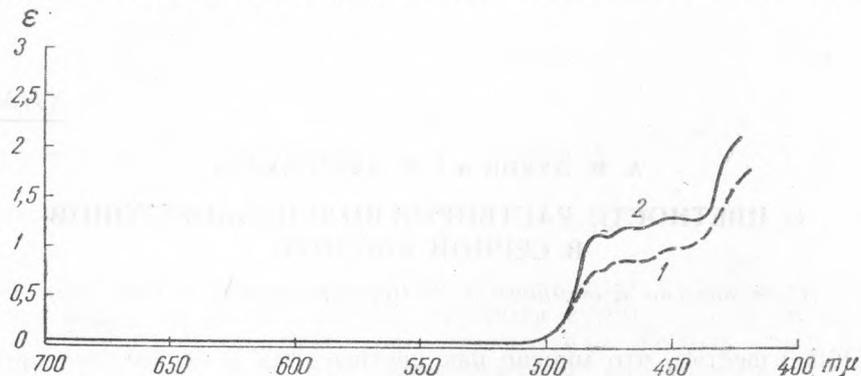


Рис. 1. 1—раствор сульфеноксида бензофлуорена в полихлоридах бензола; 2—раствор бензофлуорена в 93%  $H_2SO_4$

серной кислоте (92—95%  $H_2SO_4$ ). Визуальное сопоставление около 10 полихлоридных растворов сульфеноксида, полученных из разнообразных полициклокетонов, с растворами тех же полициклокетонов в крепкой серной кислоте показало поразительную идентичность их цветов. Кривые спектров поглощения подтвердили наше визуальное наблюдение.

Прилагаемые при сем три кривых (рис. 1, 2 и 3), снятых на спектродензографе Гольдберга, иллюстрируют общее положение. Эти кривые относятся к трем представителям полициклокетонов: бензофлуорону, пирантрону и виолантрону.

Некоторое небольшое несовпадение в приводимых кривых максимумов поглощения совершенно естественно и закономерно, так как промеры произведены в различных растворителях; характер же сравнимых кривых совершенно идентичен.

Установленная идентичность спектров поглощения сернокислотных растворов полициклокетонов и полихлоридных растворов сульфеноксида тех же полициклокетонов позволяет сделать следующие основные выводы.

1. Так как несомненно, что цветность полихлоридных растворов сульфеноксида полициклокетонов обусловлена цветностью самих сульфеноксида, то и идентичная цветность сернокислотных растворов полициклокетонов скорее всего обусловлена наличием в них тех же сульфеноксида или по крайней мере близостью строения веществ, содержащихся в сернокислотных растворах, к строению сульфеноксида. Возможность совпадения цвета раствора сульфата полициклокетона в серной кислоте с цветом раствора сульфеноксида того же полициклокетона в полихлоридах бензола, насыщенных  $SO_3$ , едва ли вероятна и противоречит экспериментальным данным, уже полученным и указанным ниже; все же исследование этой возможности продолжается.

2. По аналогии с изложенным в пункте 1 о цветности сернокислотных растворов полициклокетонов цветность сернокислотных растворов многих других соединений, повидимому, вызвана также образованием сульфеноксида этих соединений; это положение требует, естественно, экспериментальной проверки.

3. Возможное образование сульфооксидов в сернокислотных растворах может быть различно объяснено; правильнее же всего признать, что серная кислота помимо своей обычной формы имеет изомерную форму с лабильно связанной трехокисью серы. Обычная формула

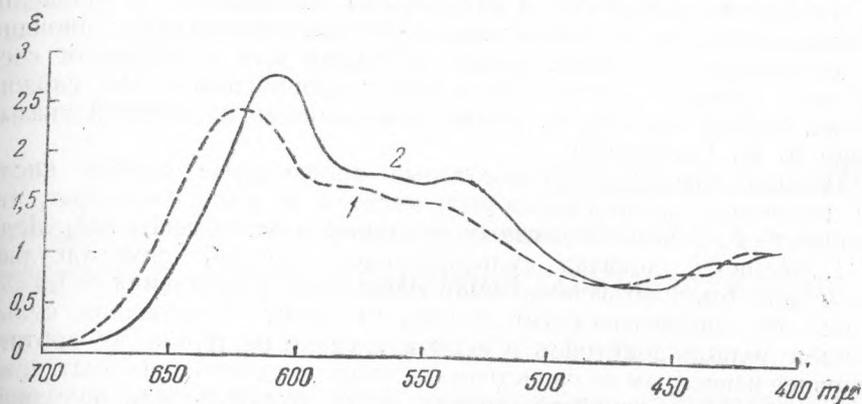
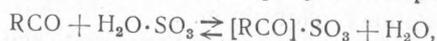


Рис. 2. 1—раствор сульфооксида пирантрона в полихлоридах бензола; 2—раствор пирантрона в 93%  $H_2SO_4$

$H_2SO_4$  не отражает всех свойств серной кислоты, и для последней следует допустить в какой-то мере наличие вещества комплексно-молекулярного строения  $H_2O \cdot SO_3$ . В этом случае образование сульфооксидов может быть понято как результат равновесного сдвига:



где RCO — условная формула полициклокетона.  $H_2O$  и RCO как бы находятся здесь в конкурирующем взаимодействии с  $SO_3$ .

Следует отметить, что подобный и к тому же основанный всегда

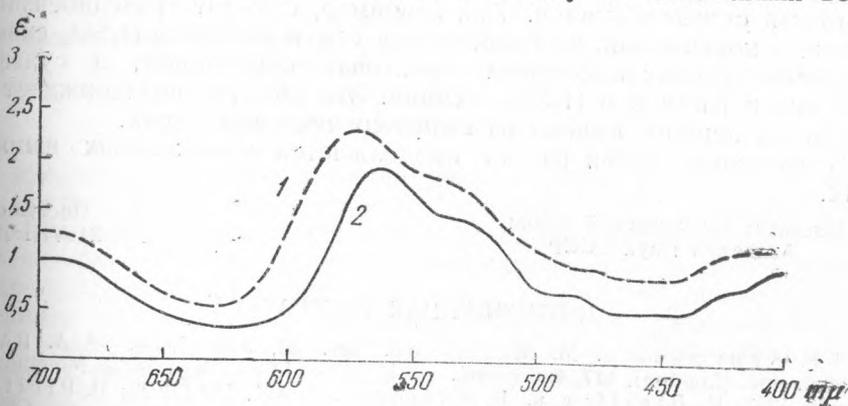


Рис. 3. 1—раствор сульфооксида дибензантрона в полихлоридах бензола; 2—раствор дибензантрона в 93%  $H_2SO_4$ .

на эксперименте взгляд на строение серной кислоты уже неоднократно высказывался разными авторами. Так, повидимому, впервые еще Nef в примечании к статье Willcox<sup>(8)</sup> указал на основе своих опытов, что при обыкновенной температуре в серной кислоте находится в свободном состоянии серный ангидрид. Далее Lange<sup>(9)</sup> на основе изучения взаимодействия  $H_2SO_4 + HF$  также пришел к выводу, что свойства серной кислоты в некоторых случаях лучше выразить комплексной формулой  $H_2O \cdot SO_3$ .

Почти так же сформулировал это Эфраим<sup>(10)</sup>, указав, что свойства

серной кислоты наиболее правильно выражаются координационной формулой  $[O(SO_3)]H_2$ , причем автор утверждает, что «концентрированная» серная кислота уже на холоду содержит небольшое количество  $SO_3$  наряду с водой в свободном состоянии». На последнее обстоятельство указывают и наблюдения Baumgarten<sup>(11)</sup>, пришедшего к заключению при изучении взаимодействия моногидрата с пиридином, что моногидрат содержит серный ангидрид или в свободном состоянии или «рыхло» связанным („locker gebundenes“). На сложность состава серной кислоты на основе измерения ее плотностей указывает также А. И. Горбов<sup>(12)</sup>.

Наконец, известно, что некоторые производные серной кислоты, как, например, хлорсульфоновая кислота и диметилсульфат, также обладают свойством в известных условиях легко отдавать  $SO_3$ . Недавно В. Н. Белов<sup>(13)</sup> доказал сульфорирующее действие диметилсульфата, что можно было объяснить лишь легкостью отщепления  $SO_3$ .

Все это свидетельствует о том, что факт образования сульфеноксидов полициклокетонов в серной кислоте не только не противоречит ранее известным ее свойствам, но лишь дополнительно подтверждает ее способность в какой-то степени легко отдавать  $SO_3$ , находящийся или в свободном состоянии, как утверждают некоторые исследователи, или в комплексно связанной форме, что более вероятно. Следует только отметить, что все названные авторы признавали наличие этой способности серной кислоты только у ее концентрированных растворов, близких к моногидрату. Но образование сульфеноксидов наблюдается и для заметно разбавленных растворов, и следовательно, существование лабильно связанного  $SO_3$  приходится принять и для этих более разбавленных растворов.

В заключение необходимо отметить, что все попытки выделить сульфеноксиды из сернокислотных растворов полициклокетонов приводили пока или к совершенно отрицательному результату, или к выделению сульфатов, но цветность этих сульфатов не соответствовала цветности сульфеноксидов. Так, например, сульфат трансдобензпиренхинона — коричневый, а сульфеноксид его и раствор в  $H_2SO_4$  сине-фиолетовый; сульфат пирантрона — желтовато-коричневый, а сульфеноксид его и раствор в  $H_2SO_4$  — синий. Это еще раз подтверждает правильность первого вывода из вышеперечисленных трех.

В настоящее время работа продолжается в нескольких направлениях.

Институт органической химии  
Академии Наук СССР

Поступило  
24 VIII 1946

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. Kehrmanн u. M. Mattisson. Ber. **35**, 343 (1902). <sup>2</sup> A. Perkin. J. chem. Soc. (London), **117**, 696 (1920). <sup>3</sup> P. Pfeiffer. Organische Molekulverbindungen. 1927; P. Pfeiffer u. R. Wisinger. A. **461**, 132 (19.8); P. Pfeiffer u. P. Schneider. J. pr. Chem. (2) **129** (1931). <sup>4</sup> R. Wizinger. Z. ang. Chem. **40** 939 (1927); R. Wizinger. Organische Farbstoffe, 1933; R. Wizinger. J. pr. Chem. (N. F.) **154**, 1 (1939). <sup>5</sup> D. Radulesen u. F. Barbulesen. Z. phys. chem. (B) **5**, 117 (1929); D. Radulesen, Z. phys. chem. (B), **5**, 301 (1929). <sup>6</sup> J. g. — R. Herz W. Zerweck. Герм. пат. 501493 от 20 VII 1928 (Fr. 17, 1243); Л. Г. Кролик. Авторское свидетельство СССР № 56094 от 21 V 1938. <sup>7</sup> А. М. Лукин и Г. Б. Заваихина. ДАН, **55**, № 7 (1947). <sup>8</sup> O. W. Willcox, An. Chem. J. **32**, 460 (1904). <sup>9</sup> W. Lange. Ber. **62**, 1084 (1929). <sup>10</sup> Ф. Эфраим. Неорганическая химия, **2** стр. 43, 1933. <sup>11</sup> P. Baumgarten, Ber., **64**, 1502 (1931). <sup>12</sup> А. И. Горбов, ЖПХ **3**, 1233 (1933). <sup>13</sup> В. Н. Белов. О некоторых свойствах диметилсульфата. Докторская диссертация, 1945 г.