

В. Н. УФИМЦЕВ

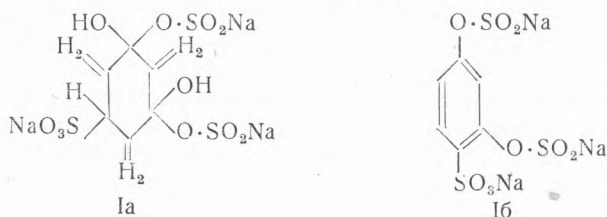
О РЕАКЦИЯХ РЕЗОРЦИНА С БИСУЛЬФИТОМ

(Представлено академиком А. Е. Порай-Кошицем 18 XI 1946)

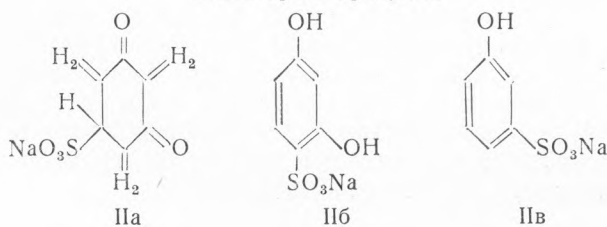
При нагревании резорцина с водным раствором бисульфита натрия происходит присоединение трех молекул бисульфита к одной молекуле резорцина. При последующей обработке щелочью продукта реакции (I) две молекулы бисульфита легко отщепляются, и образуется продукт взаимодействия бисульфита с одной молекулой резорцина (II).

Этим продуктам в литературе (1-3) приписывались различные формулы, отличающиеся не только строением, но и эмпирическим составом, а именно:

для первого продукта:



для второго продукта:

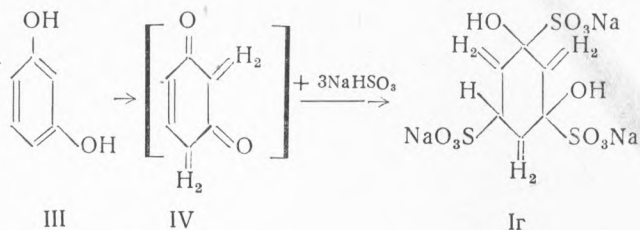


Для выяснения течения реакции оба продукта были нами вновь получены и исследованы. Строение продукта присоединения трех молекул бисульфита к молекуле резорцина, который был выделен в чистом виде в значительном количестве, соответствует формуле тринатриевой соли 1,3-диокситексагидробензол-1,3,5-трисульфокислоты (Iг), т. е. близко к формуле Fuchs и Elsner.

Анализ

Найдено %: С 16,57, 16,47; Н 2,66, 2,51; Na 15,52, 15,52; H₂O 4,55, 4,32.
Для C₆H₉O₁₁S₃Na₃·H₂O
вычислено %: С 16,37; Н 2,52; Na 15,67; H₂O 4,09.

Течение же этой реакции легко может быть представлено как присоединение трех молекул бисульфита натрия к кетоформе резорцина (IV) по двойным связям.



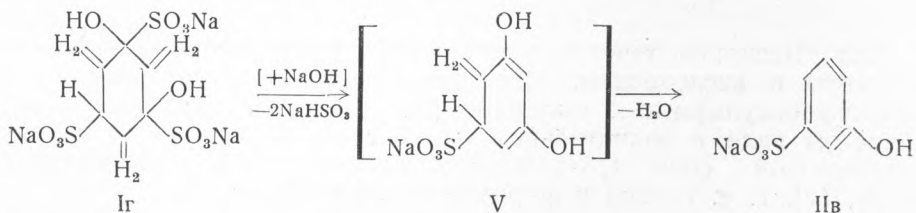
Строение продукта (II), получаемого при обработке щелочью 1,3-диоксигексагидробензол-1,3,5-трисульфокислоты, по элементарному анализу сначала оказалось соответствующим форме (IIб); но было обнаружено, что одна молекула воды является кристаллизационной и должна быть из результатов анализа исключена.

Анализ

Найдено %: С 34,27, 34,19; Н 3,34, 3,28; Na 10,91, 10,88, 10,87; H₂O 9,00, 8,62.
 Для C₆H₅O₄SNa·H₂O
 вычислено %: С 33,64; Н 3,29; Na 10,74; H₂O 8,41.

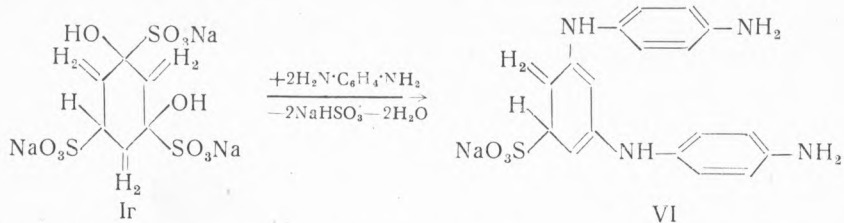
Для идентификации продукта нами были получены резорцин-4-сульфокислота и *m*-фенолсульфокислота и синтезированы азокрасители из них и диазотированных *p*-нитранилина и бензидина. Сравнение свойств этих красителей и их солей с соответствующими красителями, полученными из продукта щелочной обработки (II), показало, что последний является идентичным с *m*-фенолсульфокислотой. Это заключение было дополнительно подтверждено метилированием продукта (II) и получением из него амида *m*-анизолсульфокислоты (т. пл. 131,4—132,0°). Этот синтез был выполнен параллельно с аналогичным синтезом из *m*-фенолсульфокислоты, полученной из метаниловой кислоты; проба смешения конечных продуктов не показала депрессии при определении температуры плавления.

Реакцию, происходящую при обработке щелочью 1,3-диоксигексагидробензол-1,3,5-трисульфокислоты и неожиданно приводящую к образованию *m*-фенолсульфокислоты, мы рассматриваем, как идущую через обычное отщепление бисульфита при взаимодействии α -оксисульфокислот с щелочью, по Raschig'у⁽⁴⁾, с промежуточным образованием 1,3-диоксидигидробензол-5-сульфокислоты (V), и дегидратацию, приводящую к потере одной оксигруппы и восстановлению ароматического характера соединения.

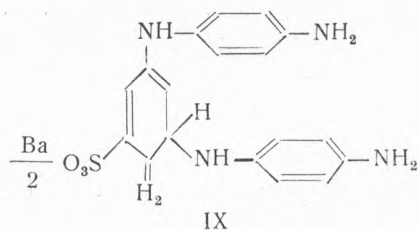
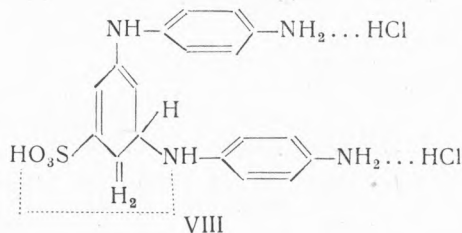
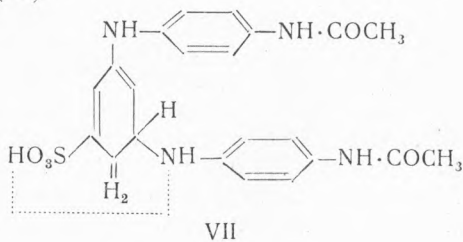


Вследствие неустойчивости самой диоксидигидробензолсульфокислоты (V) в условиях реакции выделить ее нам не удалось. Но при обработке бисульфитного соединения резорцина *p*-фенилендиамином

в присутствии бисульфита легко проходит аналогичная реакция, останавливающаяся на этой промежуточной стадии (VI):



Это соединение легко может быть получено и при непосредственном кипячении резорцина с *p*-фенилендиамином и раствором бисульфита натрия. Строение его, как 1,3-[бис-(4'-аминофенил)]-диаминодигидробензол-5-сульфо кислоты (VI), установлено нами как путем элементарного анализа, так и синтезом ряда его производных: ацетильного производного (VII), хлористоводородной соли (VIII) и бариевой соли (IX).



Анализы

1,3-[бис-(4'-аминофенил)]-диаминодигидробензол-5-сульфо кислоты.

Найдено %: С 52,90, 53,04; Н 6,03, 6,09; N 13,94, 13,81; S 7,61, 7, 96; H₂O 8,78, 8,90.

Для C₁₈H₂₀O₃N₄S·2H₂O

вычислено %: С 52,93;

Н 5,92; N 13,72; S 7,85; H₂O 8,82.

Ее ацетильное производное (VII).

Найдено %: С 55,76, 55,85; Н 5,70, 5,83; N 11,80, 12,00, 11,75; S 6,78, 6,82; H₂O 3,75, 3,84.

Для C₂₂H₂₄O₅N₄S·H₂O

вычислено %: С 55,68;

Н 5,52; N 11,81; S 6,76; H₂O 3,80.

Ее хлористоводородная соль (VIII).

Для C₁₈H₂₀O₃N₄S·2HCl

Найдено %: HCl 16,63, 16,62.

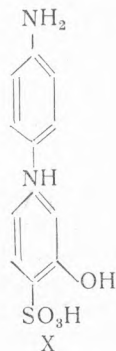
вычислено %: HCl 16,38.

Ее бариевая соль (IX).

Найдено %: Ва 15,20, 15,73.

Для C₁₈H₁₉O₃N₄S $\frac{\text{Ba}}{2}$ вычислено %: Ва 15,61.

Соединение (VI) уже было синтезировано Bucherer и Hoffmann, но при этом ему было приписано совершенно ошибочное строение 4'-амино-3-оксидифениламин-4-сульфо кислоты (X). Удивительным образом анализы, сделанные вышеупомянутыми авторами, совпали с предложенной ими формулой.



1,3 - [бис - (4'-аминофенил)] - диаминодигидробензол-5-сульфо кислота обладает амфотерным характером и растворяется в водных растворах сильных кислот и едких, но не углекислых щелочей. Одна из аминогрупп ее, находящихся в гидроароматическом цикле, обладает сильно основным характером, благодаря этому кислые свойства присутствующей сульфогруппы оказываются значительно ослабленными. Поэтому эта сульфокислота, а также ее ацетильное производное (VII) оказываются слабыми кислотами и могут быть вытеснены из своих щелочных растворов столь слабыми кислотами, как уксусная и даже угольная.

Институт малярии, медицинской
паразитологии и гельминтологии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
18 XI 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Fuchs, B. Elsner, Ber., **53**, 886 (1920); **54**, 249 (1921). ² H. T. Bucherer, Z. ang. Chem., **17**, 1073 (1904); H. T. Bucherer, E. Hoffmann, J. prakt. Chem. (2), **121**, 113 (1929). ³ W. M. Lauer, C. M. Langkammerer, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1628 (1934). ⁴ F. Raschig u. W. Prah, Ber., **59**, 2025 (1926); F. Raschig u. W. Prah, Ann., **448**, 265 (1926).