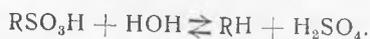


В. В. КОЗЛОВ и А. А. ЕГОРОВА

## О ГИДРОЛИЗЕ МОНОСУЛЬФОКИСЛОТ АНТРАХИНОНА \*

(Представлено академиком В. М. Родионовым 18 I 1947)

При введении сульфогруппы в ароматическое соединение может иметь место и обратный процесс гидролитического расщепления образовавшихся сульфокислот:



Гидролиз сульфокислот бензола, его гомологов, нафталина и их производных изучен довольно подробно и часто используется в анализе и синтезе различных ароматических соединений<sup>(1)</sup>. Гидролиз сульфокислот и их солей проводят при нагревании в растворе минеральной кислоты, часто при повышенном давлении или при пропускании в раствор перегретого водяного пара.

Несколько отлично от этого относятся к гидролитическому действию воды сульфокислоты антрахинона. Известно, что гидролиз моно- и дисульфокислот антрахинона практически невозможен<sup>(2)</sup>. Так, по литературным данным, нагревание  $\alpha$ -сульфокислоты антрахинона в серной кислоте 60° Сe при 190—200° приводит лишь к следам антрахинона. Такой гидролиз, с получением из сульфокислот антрахинона свободного антрахинона, возможен лишь при наличии в реакционной сернокислотной среде (80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) при 190—200° 1—5% от веса гидролизуемого вещества сульфата ртути<sup>(3)</sup>. Однако и гидролизу с участием ртути подвергаются лишь  $\alpha$ -стоящие сульфогруппы антрахинона.  $\beta$ -сульфокислота антрахинона и в этих условиях остается стойкой, и гидролиза ее не наблюдали. У  $\alpha\beta$ -дисульфокислот антрахинона при участии ртути отщепляется лишь  $\alpha$ -стоящая сульфогруппа с образованием  $\beta$ -сульфокислоты антрахинона. Осуществление гидролиза сульфокислот антрахинона лишь в присутствии ртутных солей объяснялось обычно „спецификой“ антрахинонового ядра.

Нами установлено, что, вопреки литературным данным о невозможности гидролиза  $\alpha$ -сульфокислоты антрахинона, в отсутствие ртути такой гидролиз в 80% серной кислоте вполне возможен и протекает исключительно в сторону обычной замены сульфогруппы на водород с образованием антрахинона (т. пл. 276—277°). Основное отличие поведения при гидролизе  $\alpha$ -сульфокислоты антрахинона от иных ароматических сульфокислот заключается лишь в большей стойкости  $\alpha$ -сульфокислоты антрахинона к гидролитическому расщеплению, протекающему лишь в более жестких условиях. Наши опыты проводились с свободными  $\alpha$ - и  $\beta$ -сульфокислотами антрахинона и их

\* Доложено на заседании секции органической химии Московского отделения Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева 9 I 1947 г.

солями в серной кислоте, но не в открытой системе, как обычно, а в запаянных тугоплавких трубках шоттовского стекла. 0,72 г  $\alpha$ -сульфоокислоты антрахинона или 1/400 г-м вещества, 25 мл воды или серной кислоты (от 555 до 143 г-м  $H_2O$  на 1 г-м вещества) нагревались в трубке длиной 250 мм, диаметром 20 мм. Нагревание  $\alpha$ -сульфоокислоты антрахинона или ее Na-соли в 85% серной кислоте при 190—280° в течение 6 час. приводит к образованию антрахинона с выходом до 64—83% от теории. Повышение температуры или удлинение времени гидролиза несколько понижает выход антрахинона вследствие вторичной реакции сульфирования его вновь уже на  $\beta$ -сульфоокислоту.

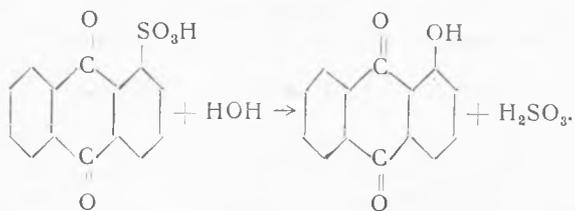
Далее оказалось, что гидролиз  $\beta$ -сульфоокислоты антрахинона в закрытой системе также в принципе возможен, но стойкость этого изомера требует для его гидролитического расщепления еще более жестких условий. Однако нагревание в концентрированной серной кислоте при слишком высокой температуре способствует уже протеканию вторичных и побочных процессов — дисульфирования и окисления молекулы  $\beta$ -сульфоокислоты антрахинона.

Нами констатировано, что нагревание  $\beta$ -сульфоокислоты антрахинона с водой при 300° в течение 6 час. в запаянных трубках приводит к образованию антрахинона до 8% от теории.

Фактором, смягчающим условия гидролиза  $\alpha$ -сульфоокислоты антрахинона, но не влияющим на гидролиз  $\beta$ -сульфоокислоты, является соль ртути. Последняя позволяет вести гидролиз  $\alpha$ -сульфоокислоты либо в концентрированной серной кислоте (85%) при 190—200° в открытой системе, либо в разбавленной серной кислоте (от 5%) при 230° в закрытой системе — с выходом антрахинона до 90% от теории. Скорость гидролиза  $\alpha$ -сульфоокислоты антрахинона в присутствии ртути очень высока. Уже через 15 мин. при 200° в 70% серной кислоте с 5% ртути (от веса сульфокислоты) выход антрахинона достигает 54% от теории. Гидролиз  $\alpha$ -сульфоокислоты антрахинона не зависит от природы ртутных солей. Последние после гидролиза распределяются между двумя средами: в маточном сернокислотном растворе в виде ионогенной ртути и в неионогенном соединении с образовавшимся антрахиноном. Установлено, что, в соответствии с большой скоростью гидролиза  $\alpha$ -сульфоокислоты в присутствии ртути, связывание последней в неионогенное соединение с антрахиноном также протекает очень быстро, достигает определенного максимума (до 5% от веса антрахинона) во времени, а затем постепенно убывает в силу медленного в этих условиях разложения ртутно-органического соединения антрахинона. опыты показали, что это связывание ртути не является результатом меркурирующего действия антрахинона ртутными солями. Возрастание скорости гидролиза  $\alpha$ -сульфоокислоты под влиянием ртути, быстрое связывание последней антрахиноном — результат непосредственного взаимодействия в сернокислотной среде  $\alpha$ -сульфоокислоты антрахинона и гидратированных сернокислых солей ртути. Образующееся ртутно-органическое соединение относительно стойко в умеренно концентрированных растворах серной кислоты, однако со временем или, в особенности, в среде сильно обводненной серной кислоты при высокой температуре оно легко разлагается до антрахинона. О характере ртутно-органического соединения будет сообщено отдельно.

Опыты нагревания в запаянных трубках  $\alpha$ -сульфоокислоты антрахинона в воде привели нас к неожиданным результатам. Оказалось, что под действием воды при 180—300°  $\alpha$ -сульфоокислота антрахинона через 6 час. гладко превращается в  $\alpha$ -оксиантрахинон с выходом последнего, соответственно, от 7 до 90% от теории. Остальное падает на неизмененную  $\alpha$ -сульфоокислоту. Таким образом, реакция гидролиза:

в среде только воды приводит, впервые для типично ароматических соединений, к замене сульфогруппы у  $\alpha$ -сульфо кислоты антрахинона не на водород, а на гидроксил по схеме:



Вычисленные константы скорости реакции такого гидролиза  $\alpha$ -сульфо кислоты антрахинона при разном времени и  $230^\circ$ , в среднем равные  $K \cdot 10^3 = 2,27$ , указывают на мономолекулярный характер процесса. В реакционной среде всегда констатируется сернистая кислота, окисляющаяся в условиях реакции за счет кислорода воздуха и отчасти за счет  $\alpha$ -сульфо кислоты антрахинона на  $80\%$  в серную кислоту.

Получающийся  $\alpha$ -оксиантрахинон прекрасного качества, в кристаллически-возгоняемом состоянии, не требует никакой очистки, т. пл.  $190^\circ$ , не показывает депрессии при плавлении в смешанной пробе с веществом, приготовленным из  $\alpha$ -сульфо кислоты известковым плавом (4).

Нагревание  $\alpha$ -сульфо кислоты антрахинона в серной кислоте слабой концентрации (от  $0,25\%$ ) приводит также к образованию  $\alpha$ -оксиантрахинона с понижением выхода последнего при  $230^\circ$  и 6 час. до  $18,5\%$  от теории для  $60\%$  серной кислоты. Нагревание в серной кислоте концентрации от  $60$  до  $85\%$  приводит к образованию смеси  $\alpha$ -оксиантрахинона и антрахинона с постепенным повышением последнего, и, наконец, как указывалось выше, при концентрации серной кислоты свыше  $85\%$  гидролиз приводит только к антрахинону. Таким образом, под действием большой массы воды, при высоких температурах у  $\alpha$ -сульфо кислоты антрахинона наблюдается особая чувствительность к  $\text{OH}$ -ионам воды. При снижении диссоциации воды, с переходом к серной кислоте высокой концентрации резко выявляется каталитическая роль иона водорода (5), направляющего реакции в сторону обычного течения гидролитического расщепления, с заменой сульфогруппы на водород. Эта особая чувствительность  $\alpha$ -сульфо кислоты антрахинона к  $\text{OH}$ -ионам подтверждается известной только для  $\alpha$ -сульфо кислот антрахинона возможностью осуществления так называемого известкового плава, под действием водных взвесей известки в автоклаве, при  $190^\circ$ , с гладким образованием  $\alpha$ -оксиантрахинона (5).

Как нами установлено, скорость гидролиза  $\alpha$ -сульфо кислоты антрахинона до  $\alpha$ -оксиантрахинона под действием воды увеличивается с повышением температуры и давления, удлинением времени и разбавлением (25 мл воды на  $1/400$  г-м вещества). Разбавление понижает концентрацию водородных ионов от еще негидролизованной  $\alpha$ -сульфо кислоты и сернистой кислоты, как продукта гидролиза последней. Поэтому, совершенно естественно, что скорость гидролиза  $\alpha$ -сульфо кислоты антрахинона возрастает под влиянием гидроксильных ионов от такой слабой щелочи, как известь.

Чувствительность  $\alpha$ -сульфо кислоты антрахинона к  $\text{OH}$ -ионам проявляется уже в условиях многочасового нагревания в колбе с обратным холодильником в  $20\%$  растворе углекислого натрия. Реакцию в этих условиях довести до конца не удается, но факт образования оксисоединения очевиден.

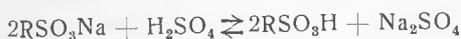
Несколько иначе, чем приведено нами для свободной  $\alpha$ -сульфо кислоты антрахинона, относятся к действию воды ее соли. При тех же

условиях, т. е. 300° и 6 час., из Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и Ca<sup>++</sup> солей α-сульфо-кислоты удается получить только максимум 18% от теории α-оксиантрахинона. Этот результат является следствием образования не сернистой кислоты, а ее солей в растворе по схеме:



Частичный переход H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> в газовую фазу при высоких температурах создает для гидролиза свободной α-сульфо-кислоты антрахинона меньшую кислотность среды, с меньшим pH, благоприятную для развития больших выходов α-оксиантрахинона. Кроме того, бисульфиты или сульфиты могут оказывать в этих условиях вредное влияние на молекулу антрахинона, тем самым тормозя гидролиз α-сульфо-кислоты. Поэтому положительное значение извести для известковых плавов сказывается в выводе вредно действующих элементов сернистой кислоты в форме труднорастворимого кальциевого сульфита.

Для получения хороших выходов α-оксиантрахинона (до 90% от теории) натриевую соль α-сульфо-кислоты антрахинона, как наиболее растворимую соль, следует нагревать с 0,5% серной кислотой, взятой примерно в стехиометрическом соотношении, по схеме:



при 250—300°, при времени в 2—2,5 раза большем, чем для свободной α-сульфо-кислоты антрахинона (18—12 час.).

Нагревание α-сульфо-кислоты антрахинона в воде с 1,25% ртутной соли (по объему раствора) приводит к смещению гидролиза от одного оксиантрахинона к смесям последнего с антрахиноном, а нагревание в серной кислоте от 5 до 85% конц. — целиком уже к одному антрахинону.

Московский  
химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступило  
18 I 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> J. M. Krafts, Ber., 34, 1350 (1901); И. С. Иоффе, Сульфирование органических веществ, 1944, стр. 82. <sup>2</sup> De Barry-Barnett, Anthracene and Anthraquinone, 1921, p. 176—180; W. Anderau, Die Anthrachinonsulfosäuren, Dissertation, Zürich, 1925. <sup>3</sup> K. Lauer, J. pr. Chem., 135, 182 (1932). <sup>4</sup> Герм. пат. 106505, Farbwerke, F. V., 275. <sup>5</sup> R. Lanz, Bull. Soc. Chim. Fr., (5), 6, 302 (1939); А. А. Спрысков, ЖОХ, 8, 1857 (1938).