

В. В. КОЗЛОВ и Г. С. ТУБЯНСКАЯ

О СУЛЬФИРОВАНИИ β, β' -ДИНАФТИЛСУЛЬФОНА

(Представлено академиком В. М. Родионовым 27 III 1947)

Динафтилсульфоны, побочные продукты сульфирования, до сих пор мало изучены. Образовавшись в сульфомассе при сульфировании нафталина, они не остаются безучастными к серной кислоте, которая может их сульфировать с образованием сульфокислот сульфонов, также крайне недостаточно изученных. Вместе с тем сульфоны в последнее время начинают иметь самостоятельное значение. Использование производных сульфонов как дубителей⁽¹⁾, сырья для пластических масс⁽²⁾, как гермицидных средств⁽³⁾, азокрасителей⁽⁴⁾, поверхностно-активных веществ⁽⁵⁾ и пр. в последнее время стало распространенным. В литературе очень слабо описаны сульфопроизводные динафтилсульфонов: 6-моносulfокислота β, β' -динафтилсульфона, полученная конденсацией β -нафталинсульфокислоты с P_2O_5 ⁽⁵⁾, 8- и 5-моносulfокислоты β, β' -динафтилсульфона и 8, 8'-дисulfокислота β, β' -динафтилсульфона, полученные при действии хлорсульфоновой кислоты на нафталин⁽⁵⁾.

Нами изучено прямое действие серной кислоты на β, β' -динафтилсульфон, образование которого как побочного продукта наблюдается в реакционной среде от сульфирования нафталина и дальнейшая судьба которого под действием сульфорирующего агента далеко не ясна. Нами установлено, что β, β' -динафтилсульфон сульфорируется трудно и требует значительного избытка сульфорирующего агента. Минимальная концентрация серной кислоты, которая при 30-кратном избытке по весу медленно сульфорирует сульфон только при 100°, равна 87,5%. Серная кислота 96% концентрации при том же избытке сульфорирует сульфон при 15—20° в течение часа. 30% избыток моногидрата, в расчете на моносulfирование, не сульфорирует β, β' -динафтилсульфона даже при 165° в течение 5 часов. Обработка динафтилсульфона в уксусной кислоте 20—60% олеумом (10% избыток SO_3 на 1 моль сульфона) при 55° в течение 6 часов не приводит к образованию сульфопроизводных.

Однако, несмотря на некоторую инертность сульфона, сульфирование его при различном количестве серной кислоты не приводит к преимущественному образованию моносulfокислоты. Наоборот, даже при некотором количестве оставшегося не вовлеченным в реакцию сульфона, сульфирование его проходит почти исключительно на дисulfокислоты, при равноценной реакционности обоих нафталиновых ядер. Сульфирование β, β' -динафтилсульфона в присутствии 10% от веса сульфона — сульфата натрия — несколько ускоряет образование дисulfопроизводных.

Условия и результаты сульфирования β, β' -динафтилсульфона сведены в табл. 1.

От 3 до 6 г β, β' -динафтилсульфона⁽⁶⁾ с т. пл. 174° смешивают с серной кислотой в небольшой колбочке с мешалкой и нагревают положенное время. Реакционную массу выливают на 100—200 мл

Таблица 1

Образование сульфокислот β , β' -динафтилсульфона

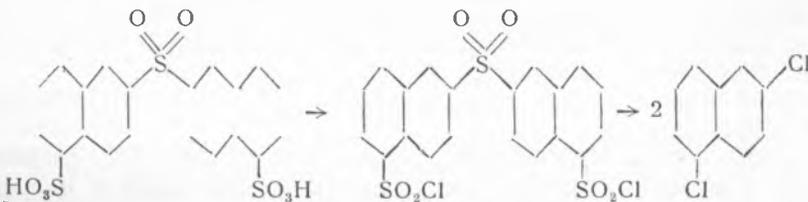
Сульфлирующий агент в молях на моль сульфона	Условия сульфирования		Количество обратного сульфона в %	Получено сульфокислот в % от теории на загруженный сульфон			
	t, °C	часы		моносульфокислота	дисульфокислота А	дисульфокислота х, х'	дисульфокислота С
2 моля 20% олеума	15	1	18	—	58	12	—
10 молей 96% H ₂ SO ₄	55	6	16	15,5	42	10	—
То же	100	1	—	10	75	7	—
То же	165	1	—	—	—	—	80
10 молей 90% H ₂ SO ₄	100	1,5	16	20	50	7	—

воды и отфильтровывают от обратного сульфона, который промывают водой. Маточник и промывные воды нейтрализуют BaCO₃ и отфильтровывают от минеральных солей. Фильтрат упаривают до небольшого объема. Образующиеся в процессе упаривания небольшие осадки периодически отделяют. Обычно в первую очередь выпадает Ba-соль моносульфокислоты. При охлаждении сильно сгущенного маточника (для 6 г сульфона это составляет 15 мл раствора) выпадает Ba-соль дисульфокислоты А. Новый фильтрат упаривают до загустевания и высушивают в сушильном шкафу при 120°. Остаток экстрагируют 85% спиртом, отделяя трудно делимую далее смесь х, х'-дисульфокислот β , β' -динафтилсульфона. Новый остаток от экстракции представляет собой добавочное количество почти чистой кислоты А.

Дисульфокислоту С также получают экстракцией 85% спиртом сырой и высушенной Ba-соли, выделенной из реакционной массы при 165°. х, х'-дисульфокислота β , β' -динафтилсульфона представляет собой трудно делимую смесь разных кислот, в значительной мере дисульфокислоты А, выделяемую через сульфохлориды.

Как показывает строение выделенных сульфокислот, низкие температуры сульфирования β , β' -динафтилсульфона серной кислотой обеспечивают введение сульфогрупп в α -места, с образованием преимущественно: 5,5'-дисульфокислоты β , β' -динафтилсульфона (к-та А) и 5-моносульфокислоты β , β' -динафтилсульфона. Повышение температуры до 100° способствует более полному сульфированию сульфона на 5, 5'-дисульфокислоту с понижением количества моносульфокислоты. Наконец, высокая температура (165°) обеспечивает введение сульфогрупп преимущественно в β -места, с образованием 7, 7'-дисульфокислоты β , β' -динафтилсульфона (к-та С).

Кислота А. Строение установлено превращением Na- или Ba-соли дисульфокислоты под влиянием PCl₅ и POCl₃ при 200° — 6 час. в дихлорнафталин с т. пл. 48° (выход 71,2% от теории), не показывающий депрессии при плавлении в смешанной пробе с чистым 1,6-дихлорнафталином:

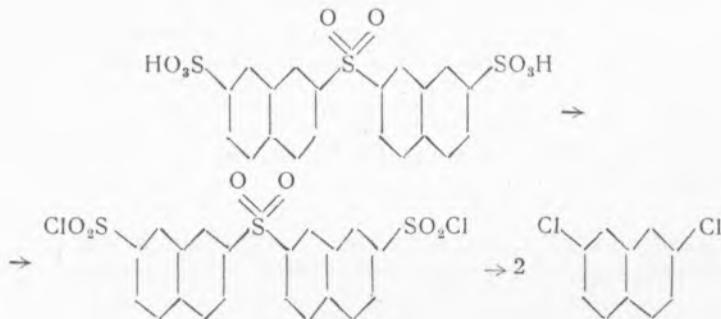


Характеристика производных кислоты А сведена в табл. 2.

Производные кислоты А

1. $C_{20}H_{16}SO_2 (SO_3H)_2$. Из Ва-соли с H_2SO_4 , гигроскопичная масса с т. пл. 64° .
2. $C_{20}H_{12}S_3O_6Cl_2$. Из Ва-соли с PCl_5 при 100° — 3 час. иглы из бензола, ксилола или уксусной кислоты. Т. пл. 222° . Гидролизуется с водой при 100° в течение 6 час. лишь на 30% , полнее с водной уксусной кислотой или водным спиртом. С безводным спиртом образует эфиры.
3. $C_{20}H_{16}O_6S_3N_2$ — дисульфамид. Листочки из смеси ацетона с метиловым спиртом, т. пл. 269° .
4. $C_{20}H_{12}O_6S_3 (NH - C_6H_5)_2$ — дисульфанилид. Пластинки из смеси анилина с бензолом, т. пл. 278° .
5. $C_{20}H_{12}O_8S_3Ba + 5H_2O$. Октаэдры из воды.
6. $C_{20}H_{12}O_8S_3Ba + 9H_2O$. Ромбы из воды.
7. $C_{20}H_{12}O_8S_3Ba + 7H_2O$. Чечевички или пластинки из водного спирта.
8. $C_{20}H_{12}O_8S_3Pb + 2H_2O$. Таблички из 80% уксусной кислоты; не растворима в воде и спирте.
9. Си-соль. Палочки зеленоватого цвета.
10. Са-соль. Тонкие палочки.
11. Fe⁺⁺⁺-соль. Пластинки.
12. Ni⁺⁺⁺-соль. Пластинки.
13. NH₄⁺-соль. Пластинки.
14. Hg⁺-соль. Зерна, не растворимые в воде.
15. Na; K; Mg; Zn; Hg⁺⁺-соли. Очень сильно растворимы в воде. Na-соль: в 100 г воды при 15° растворяется 12,55 г безводной соли.
16. $C_{20}H_{12}SO_2 (SO_3)_2 \cdot (C_6H_5NH_2)_2 + 4H_2O$ — анилиновая соль. Из воды иглы, с т. пл. 175° .
17. $C_{20}H_{12} (SO_3) (SO_2) \cdot (NH_2C_6H_4 - C_7H_4NH_2) + 3H_2O$ — бензидиновая соль. Из водного спирта таблички, с т. пл. 291° .

Кислота С. Строение установлено превращением Na- или Ва-соли дисульфокислоты под влиянием PCl_5 и $POCl_3$ при 220° — 6 час. в дихлорнафталин с т. пл. 113° (выход 80% от теории), не показывающий депрессии при плавлении в смешанной пробе с чистым 2,7-дихлорнафталином.



Конечное превращение кислот А и С проходит только с предварительным выделением чистых дисульфохлоридов, гладко образующих с PCl_5 соответствующие дихлорнафталины.

Характеристика производных кислоты С сведена в табл. 3.

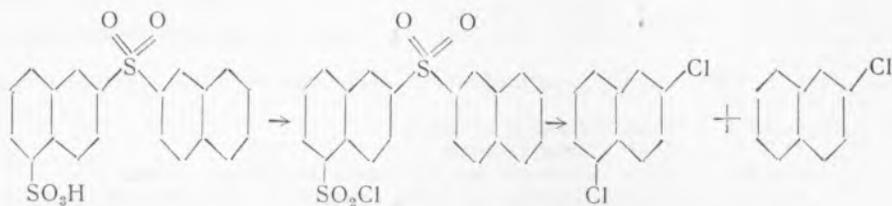
Таблица 3

Производные кислоты С

1. $C_{20}H_{12}O_6S_3Cl_2$ — дисульфохлорид. Микроскопические кристаллы из уксусной кислоты, т. пл. 135° . Очень хорошо растворим в органических растворителях. С водой при 100° за 6 час. гидролизуется на 85% . В остальном аналогичен сульфохлориду кислоты А.
2. $C_{20}H_{16}O_6S_3N_2$ — дисульфамид. Мелкие кристаллы из метилового спирта, т. пл. 188° . Не растворимы в эфире, бензоле, ксилоле, хлорсодержащих растворителях.
3. $C_{20}H_{12}O_6S_3O_8 (NH - C_6H_5)_2$ — дисульфанилид. Иглы из смеси метилового спирта с бензолом, т. пл. 227° .
4. $C_{20}H_{12}SO_2 (SO_3)_2 \cdot Na_2 + 4H_2O$. Иглы из спирта. Гигроскопична. Растворимость: в 100 г воды при 13° — 39,66 г безводной соли.
5. $C_{20}H_{12}O_8S_3Ba + 3H_2O$. Иглы из спирта.
6. Бензидиновая соль. Масло.

Все остальные соли с металлами и многими аминами очень хорошо растворимы в воде.

Моносulьфоkислота. Превращение Ва-соли этой кислоты под влиянием PCl_5 приводит к хлорнафталину с т. пл. 61° и дихлорнафталину с т. пл. 49° , не показывающих депрессии при плавлении в смешанных пробах с чистыми, соответственно, β -хлорнафталином и 1,6-дихлорнафталином:



Сульфохлорид кислоты — иглы из бензола с т. пл. $166\text{--}167^\circ$. Таким образом, эта моносulьфоkислота отвечает строению 5-моносulьфоkислоты β, β' -динафтилсульфона, полученной Кучинским и Сухардой при действии хлорсульфоновой кислоты на нафталин⁽⁵⁾.

Дисульфокислоты β, β' -динафтилсульфона не бромруются бромид-броматом. Моносulьфоkислота потребляет 2 Вг. Все сульфокислоты обладают слабыми свойствами поверхностно-активных веществ (эмульгаторы). Из дисульфокислот щелочным плавом нами получены соответствующие диоксипроизводные, являющиеся новыми компонентами для азокрасящих веществ.

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

Поступило
26 III 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. K. Geigy, Chem. Z., 2, 1263 (1932); фр. пат. № 723883. ² К. Андрианов и А. Кардашев, Практические работы по искусственным смолам и пластмассам, 1936, стр. 258. ³ G. E. Hiebert and T. B. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 51, 1526 (1929). ⁴ J. Geigy, Chem. Z., 2, 1263 (1932); I. G. Farbenindustrie, Chem. Z., 1, 435 (1936); фр. пат. № 783884. ⁵ Н. Кучынскы, L. Кучынскы и Е. Сухарда, Roczniki Chemii, 18, 652 (1938). ⁶ J. Stenhouse и Ch. E. Groves, Ber., 9, 682 (1876).