

В. В. КОЗЛОВ и Г. С. ТУБЯНСКАЯ

## О СУЛЬФИРОВАНИИ $\beta, \beta'$ -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<sup>(1)</sup>, сырья для пластических масс<sup>(2)</sup>, как гермицидных средств<sup>(3)</sup>, азокрасителей<sup>(4)</sup>, поверхностно-активных веществ<sup>(5)</sup> и пр. в последнее время стало распространенным. В литературе очень слабо описаны сульфопроизводные динафтилсульфонов: 6-моносulfокислота  $\beta, \beta'$ -динафтилсульфона, полученная конденсацией  $\beta$ -нафталинсульфокислоты с  $P_2O_5$ <sup>(5)</sup>, 8- и 5-моносulfокислоты  $\beta, \beta'$ -динафтилсульфона и 8, 8'-дисulfокислота  $\beta, \beta'$ -динафтилсульфона, полученные при действии хлорсульфоновой кислоты на нафталин<sup>(5)</sup>.

Нами изучено прямое действие серной кислоты на  $\beta, \beta'$ -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  $\beta, \beta'$ -динафтилсульфон сульфuriруется трудно и требует значительного избытка сульфорирующего агента. Минимальная концентрация серной кислоты, которая при 30-кратном избытке по весу медленно сульфuriрует сульфон только при 100°, равна 87,5%. Серная кислота 96% концентрации при том же избытке сульфuriрует сульфон при 15—20° в течение часа. 30% избыток моногидрата, в расчете на моносulfирование, не сульфuriрует  $\beta, \beta'$ -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  $\beta, \beta'$ -динафтилсульфона в присутствии 10% от веса сульфона — сульфата натрия — несколько ускоряет образование дисulfопроизводных.

Условия и результаты сульфирования  $\beta, \beta'$ -динафтилсульфона сведены в табл. I.

От 3 до 6 г  $\beta, \beta'$ -динафтилсульфона<sup>(6)</sup> 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  $\beta$ ,  $\beta'$ -динафтилсульфона

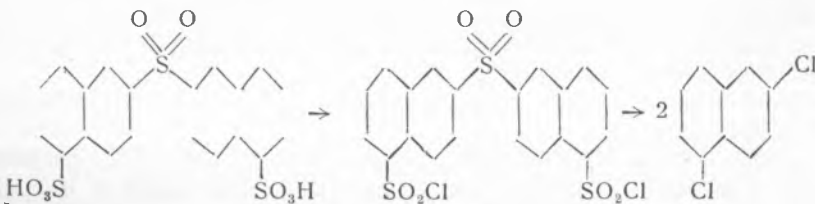
Сульфлирующий агент в молях на моль сульфона	Условия сульфирования		Количество обратного сульфона в %	Получено сульфокислот в % от теории на загруженный сульфон			
	t, °C	часы		моносульфокислота	дисульфокислота А	дисульфокислота х, х'	дисульфокислота С
2 моля 20% олеума . . . . .	15	1	18	—	58	12	—
10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

воды и отфильтровывают от обратного сульфона, который промывают водой. Маточник и промывные воды нейтрализуют BaCO<sub>3</sub> 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  $\beta$ ,  $\beta'$ -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  $\beta$ ,  $\beta'$ -динафтилсульфона представляет собой трудно делимую смесь разных кислот, в значительной мере дисульфокислоты А, выделяемую через сульфохлориды.

Как показывает строение выделенных сульфокислот, низкие температуры сульфирования  $\beta$ ,  $\beta'$ -динафтилсульфона серной кислотой обеспечивают введение сульфогрупп в  $\alpha$ -места, с образованием преимущественно: 5,5'-дисульфокислоты  $\beta$ ,  $\beta'$ -динафтилсульфона (к-та А) и 5-моносульфокислоты  $\beta$ ,  $\beta'$ -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  $\beta$ -места, с образованием 7, 7'-дисульфокислоты  $\beta$ ,  $\beta'$ -динафтилсульфона (к-та С).

Кислота А. Строение установлено превращением Na- или Ba-соли дисульфокислоты под влиянием PCl<sub>5</sub> и POCl<sub>3</sub> 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:

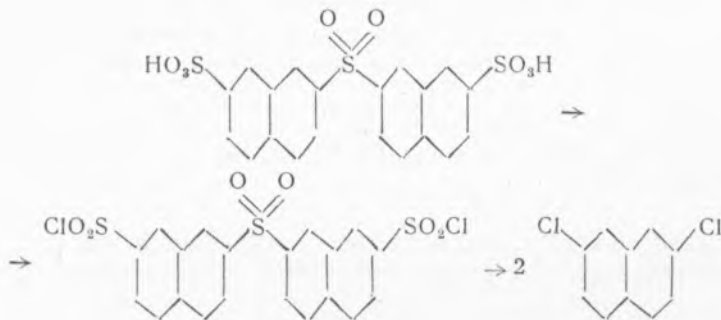


Характеристика производных кислоты А сведена в табл. 2.

## 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.  $64^\circ$ .
2.  $C_{20}H_{12}S_3O_6Cl_2$ . Из Ва-соли с  $PCl_5$  при  $100^\circ$  — 3 час. иглы из бензола, ксилола или уксусной кислоты. Т. пл.  $222^\circ$ . Гидролизуется с водой при  $100^\circ$  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.  $269^\circ$ .
4.  $C_{20}H_{12}O_6S_3 (NH - C_6H_5)_2$  — дисульфанилид. Пластинки из смеси анилина с бензолом, т. пл.  $278^\circ$ .
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.  $NH_4^+$ -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  $15^\circ$  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.  $175^\circ$ .
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.  $291^\circ$ .

Кислота С. Строение установлено превращением Na- или Ва-соли дисульфокислоты под влиянием  $PCl_5$  и  $POCl_3$  при  $220^\circ$  — 6 час. в дихлорнафталин с т. пл.  $113^\circ$  (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.

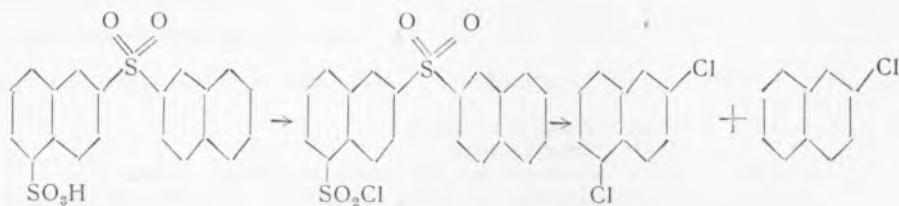
Таблица 3

## Производные кислоты С

1.  $C_{20}H_{12}O_6S_3Cl_2$  — дисульфохлорид. Микроскопические кристаллы из уксусной кислоты, т. пл.  $135^\circ$ . Очень хорошо растворим в органических растворителях. С водой при  $100^\circ$  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.  $188^\circ$ . 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.  $227^\circ$ .
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  $13^\circ$  — 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  $\text{PCl}_5$  приводит к хлорнафталину с т. пл.  $61^\circ$  и дихлорнафталину с т. пл.  $49^\circ$ , не показывающих депрессии при плавлении в смешанных пробах с чистыми, соответственно,  $\beta$ -хлорнафталином и 1,6-дихлорнафталином:



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

Дисульфокислоты  $\beta, \beta'$ -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

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