

В. Н. УФИМЦЕВ

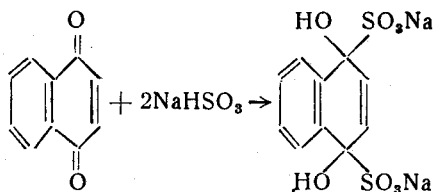
**О РЕАКЦИИ 1,4-НАФТОХИНОНА С БИСУЛЬФИТАМИ**

(Представлено академиком А. Е. Порай-Кошицем 30 V 1947)

Взаимодействие 1,4-нафтохинона с бисульфитом впервые изучалось А. Д. Лебедевым в 1914 г., но результаты этих исследований, опубликованные в его диссертации (1), дошли до нас лишь в форме подстрочных примечаний в работах Н. Н. Ворожцова старш. (2).

Впоследствии при изучении взаимодействия 1,4-нафтохинона и некоторых его производных с бисульфитом калия Д. А. Бочвар, А. С. Чернышев и М. М. Шемякин (3) пришли к несколько неожиданному выводу, что во многих случаях в результате этой реакции могут быть выделены два различные продукта, названные ими „комплексом“ и „аддуктом“, отличные по своим свойствам от обычных бисульфитных соединений. В частности, при взаимодействии 1,4-нафтохинона с бисульфитом калия ими был выделен „комплекс“ в форме двойной соли с бисульфатом калия, обладающий, по их предположениям, эмпирической формулой  $C_{10}H_7O_5SK \cdot KHSO_4 \cdot H_2O$ , и „аддукт“, анализ которого выполнено не было.

Исследуя реакцию между 1,4-нафтохиноном и бисульфитом, мы первоначально не имели в виду проверки данных упомянутых авторов и, как и в большинстве других наших исследований, пользовались для реакции бисульфитом натрия, а не калия; при этом в качестве продукта реакции нами было выделено лишь бисульфитное соединение 1,4-нафтохинона, в котором к одной молекуле нафтохинона присоединены две молекулы бисульфита натрия, что хорошо согласуется с представлениями Ф. Рашига (4):



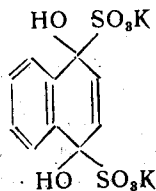
Найдено %: С 32,72, 32,55; Н 1,96, 1,61; Na 12,46, 12,43, 12,47; S 17,44, 17,61; H<sub>2</sub>O нет

$C_{10}H_8O_8S_2Na_2$ . Вычислено %: С 32,79; Н 2,20; Na 12,56; S 17,50

Полученное бисульфитное соединение не дает качественных реакций „комплекса“, описанных М. М. Шемякиным и его сотрудниками, хотя при его синтезе и выделении мы не применяли нагревания, могущего вызвать его превращения в „аддукт“. По своим свойствам

оно не отличается существенно от обычных бисульфитных соединений. В воде легко растворяется и образует растворы, достаточно устойчивые в кислой и нейтральной средах, и, наоборот, легко разрушается растворами углекислых и едких щелочей. Дает характерную реакцию Бухерера — Ульмана<sup>(5)</sup> на присутствие бисульфитного соединения: отчетливое выделение сернистого газа при кипячении сначала в щелочном, а затем в подкисленном серной кислотой растворе. Отщепление сернистой кислоты при действии щелочи на раствор бисульфитного соединения проходит не количественно, так как протекают побочные реакции, сопровождающиеся вхождением сульфогруппы в молекулу: при анализе оказалось, что в форме сернистого газа выделяется 11,18% серы из общего количества 17,50%.

После этих результатов, показавших расхождение с данными М. М. Шемякина и его сотрудников, мы провели реакцию 1,4-нафтохинона с бисульфитом калия и повторили часть их опытов. При этом в качестве продукта реакции было выделено лишь соединение, содержащее два атома калия, как и в „комплексе 1,4-нафтохинона“ упомянутых авторов; но по данным анализа и по своим реакциям это вещество оказалось дикалиевой солью бисульфитного соединения 1,4-нафтохинона (1,4-диокси-дигидронафталин-1,4-дисульфокислоты), вполне аналогичной по своим свойствам описанной выше динатриевой соли.



Найдено %: К 19,51, 19,57; S 15,92, 16,01; H<sub>2</sub>O нет  
 C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>K<sub>2</sub>. Вычислено %: К 19,63; S 16,09

При действии щелочей на бисульфитное соединение 1,4-нафтохинона мы наблюдали сложное течение реакции, при которой основной процесс (отщепление бисульфита с регенерацией исходного 1,4-нафтохинона) осложнялся побочными окислительно-восстановительными процессами<sup>(6)</sup>, в результате которых нам удалось выделить 1,3-дикетогидринден-2-сульфокислоту в форме дикалиевой и монокалиевой солей. Образование этого вещества мы ранее уже наблюдали при изучении реакции взаимодействия калиевой соли 2-метил-1,4-нафтохинон-3-сульфокислоты с едким кали<sup>(7)</sup>.

Институт малярии, медицинской паразитологии  
 и гельминтологии  
 Академии Медицинских Наук СССР

Поступило  
 30 V 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. D. Lebedew, Über die Einwirkung von Bisulfite und Phenylhydrazin auf p-Azofarbstoffe, Диссертация, Дрезден, 1914. <sup>2</sup> Н. Н. Ворожцов старш., ЖРФХО, 47, 1677 (1915), Н. Н. Ворожцов, О реакции между кислым сернисто-кислым натрием и азокрасящими веществами, М., 1916. <sup>3</sup> Д. А. Бочвар, А. С. Чернышев, М. М. Шемякин, ЖОХ, 15, 844 (1945). <sup>4</sup> F. Raschig, Ber., 59, 859 (1926); F. Raschig, W. Prah1, App. 448, 265 (1926). <sup>5</sup> Н. Т. Bucherer, A. Ullmann, J. prakt. Chem., (2), 89, 234 (1909). <sup>6</sup> Kowalski, Ber., 25, 1659 (1892). <sup>7</sup> В. Н. Уфимцев, ДАН, 51, 515 (1946); ЖОХ, 16, 1020 (1946).