

В. Н. УФИМЦЕВ

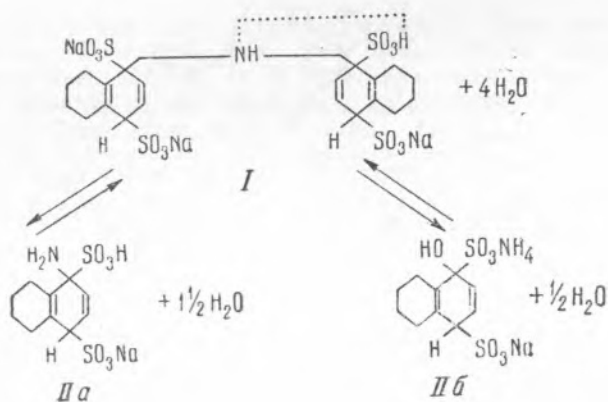
О МЕХАНИЗМЕ БИСУЛЬФИТНОЙ РЕАКЦИИ

(Представлено академиком А. Е. Порай-Кошицем 13 II 1948)

В недавнее время Hinshelwood и Cowdrey (1,2) опубликовали несколько работ о механизме бисульфитной реакции, т. е. превращения производных нафтиламина в нафтолы и обратно в присутствии солей сернистой кислоты. Их представления о механизме этой реакции, неправильно называемой ими „реакцией Bucherer“ (3), основываются главным образом на предполагаемом строении продуктов, выделенных ими при взаимодействии нафтионовой кислоты с бисульфитом натрия.

Cowdrey (2) указывает, что ему впервые удалось выделить бисульфитные соединения нафтионовой кислоты и не удалось выделить бисульфитных соединений 2-нафтол-1-сульфоокислоты и 2-нафтол-6-сульфоокислоты по методу, описанному Н. Н. Ворожцовым (4). Очевидно, Cowdrey остались неизвестными результаты наших более ранних работ. В одной из них, опубликованной еще в 1944 г., реферат которой уже появился к тому времени в Chemical Abstracts, были описаны соли бисульфитных соединений нафтионовой кислоты и 1-нафтол-5-сульфоокислоты (5). В другой работе описано бисульфитное соединение 2-нафтол-1-сульфоокислоты (6), полученное по методу более обычному, чем примененный вышеупомянутым автором.

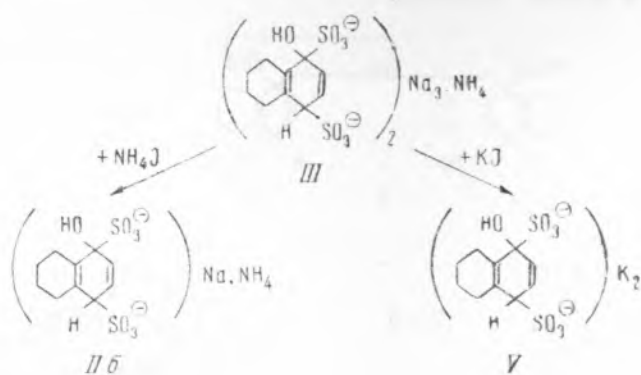
При обработке нафтионовой кислоты бисульфитом натрия Cowdrey выделил два вещества: главный продукт реакции, являющийся, по его представлениям, тетрагидратом тринатриевой соли бисульфитного соединения I, 1, 1'-динафтиламин-4,4'-дисульфоокислоты I, и второй продукт, образующийся в меньшем количестве, предполагаемого строения IIa или IIб. При обработке первого вещества в спиртовой среде раствором хлористого аммония оно превращается во второе соединение. Оба вещества под действием щелочей в водной среде разлагаются с отщеплением всего присоединенного бисульфита и удалением всего азота в форме аммиака.



С таким строением вещества I трудно согласиться. Во-первых, во всех известных до сих пор случаях при щелочной обработке бисульфитных соединений происходит отщепление бисульфита, а не радикала, замещающего оксигруппу (в том числе и аминогруппы (?)). Поэтому при таком строении бисульфитного соединения следует ожидать образования 1,1'-динафтиламин-4,4'-дисульфокислоты, а при аналогичной обработке соединения IIa — образования нафтионовой кислоты. Это не подтверждается экспериментально, так как в обоих случаях образуется 1-нафтол-4-сульфокислота. Во-вторых, когда радикалом, замещающим оксигруппу, является ариламиноновый остаток, одновременно с вступлением последнего отщепляется присоединенная молекула бисульфита (8). Поэтому образования бисульфитных соединений производных фенилнафтиламина или динафтиламина до сих пор не наблюдалось.

На основании данных, опубликованных Cowdrey о свойствах полученных им соединений, мы считаем более вероятным приписать первому соединению, являющемуся основным продуктом реакции, строение III, т. е. рассматривать его как тринатрий-аммониевую соль бисульфитного соединения 1-нафтол-4-сульфокислоты. Второму продукту при этом приходится приписать строение натрий-аммониевой соли того же соединения, т. е. считать формулу IIб более вероятной. При этих представлениях превращение первого соединения во второе (III→IIб) под действием хлористого аммония легко объясняется как ионная обменная реакция; также естественным является и разложение обоих этих соединений до 1-нафтол-4-сульфокислоты с выделением аммиака и сернистой кислоты при щелочных обработках. Такое поведение хорошо согласуется и со сделанными нами наблюдениями, что при взаимодействии бисульфитных соединений на холоду с солями аммония и ариламинов образуются аммонийные и ариламиновые соли соответствующих бисульфитных соединений; внедрение же этих остатков вместо оксигруппы обычно требует более жестких условий реакции (9).

Для подтверждения наших предположений, что реакции, наблюдаемые Cowdrey, не связаны с более глубокими структурными изменениями этих соединений, мы выделили главный продукт взаимодействия нафтионовой кислоты с бисульфитом натрия и подвергли его типичной ионной реакции: взаимодействию с избытком раствора иодистого калия в спиртовой среде. В результате была получена с хорошим выходом в чистом состоянии кристаллизующаяся в бесцветных призмах дикалиевая соль бисульфитного соединения 1-нафтол-4-сульфокислоты V.



Описание опытов. 1. Тринатрий-аммониевая соль бисульфитного соединения 1-нафтол-4-сульфо кислоты. Из раствора, полученного при взаимодействии нафтионовой кислоты с бисульфитом, выделена и очищена, согласно указаниям Cowdrey, основная фракция бисульфитного соединения, но при очистке примесь ионов хлора и сульфата удалена прибавлением растворов уксуснокислого серебра и уксуснокислого бария. Тринатрий-аммониевая соль бисульфитного соединения III выпадает при осаждении ее из концентрированного раствора этиловым спиртом в форме двух модификаций, отличающихся содержанием кристаллизационной воды. При конечной концентрации спирта в растворе около 80% она выпадает в коротких иглах с тупыми концами с $1\frac{1}{2}$ молекулами воды.

Найдено %: Na 9,79; H₂O 3,69.
 $(C_{10}H_8S_2O_7)_2 Na_3 NH_4 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$. Вычислено %: Na 9,55; H₂O 3,74.

При концентрации спирта около 90% соль выпадает в длинных иглах с 1 молекулой кристаллизационной воды.

Найдено %: Na 9,87; H₂O 2,33.
 $(C_{10}H_8S_2O_7)_2 Na_3 NH_4 \cdot 1 H_2O$. Вычислено %: Na 9,67; H₂O 2,52.

Разница между нашими анализами и результатами Cowdrey несущественна, так как последний при анализе нашел содержание натрия 9,62%, а определения кристаллизационной воды вообще не производил.

2. Превращение тринатрий-аммониевой соли в калиевую соль. 6 г тринатрий-аммониевой соли бисульфитного соединения III растворены в 6 мл воды и смешаны с раствором 10 г иодистого калия в 6 мл воды. К полученному раствору прибавлено 150 мл 95% этилового спирта, выпавшие кристаллы дикалиевой соли отфильтрованы, промыты спиртом и высушены в вакуум-эксикаторе. Для окончательной очистки калиевая соль вновь растворена в 10 мл воды и осаждена спиртом. В результате получено 5,79 дикалиевой соли бисульфитного соединения 1-нафтол-4-сульфо кислоты V, не содержащей в своем составе азота.

Найдено %: K 19,68; H₂O 2,45.
 $C_{10}H_8S_2O_7 \cdot K_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$. Вычислено %: K 19,97; H₂O 2,30.

Институт малярии, медицинской
 паразитологии и гельминтологии
 Академии Медицинских Наук СССР

Поступило
 4 II 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. A. Cowdrey and C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 1946, 1036.
² W. A. Cowdrey, *ibid.*, 1946, 1041, 1044, 1046. ³ Monit. Scientif., 1886, 319; R. Lepetit, Pli cacheté, No. 888, 18 V 1896; герм. патент 109102. ⁴ Н. Н. Ворожцов старш., ЖРФХО, 61, 483 (1929); Ber., 62, 57 (1929). ⁵ В. Н. Уфимцев, ЖПХ, 17, 557 (1944); Chem. Abstr., 40, 2133 (1946). ⁶ В. Н. Уфимцев, ЖПХ, 18, 214 (1945). ⁷ В. Н. Уфимцев, ЖПХ, 20, № 12 (1947). ⁸ Н. Т. Bucherer u. E. Hoffmann, J. prakt. Chem., (2), 121, 113 (1929); В. Н. Уфимцев, ДАН, 53, 1377 (1947); ЖПХ, 20, № 11 (1947). ⁹ Н. Т. Bucherer u. F. Stickel, J. prakt. Chem., (2), 110, 309 (1925); В. Н. Уфимцев, ЖПХ, 16, 369 (1943); ЖОХ, 16, 1845 (1946).