

А. М. ЛУКИН и Г. Б. ЗАВАРИХИНА

О СУЛЬФОНОКСИДАХ ПОЛИЦИКЛОКЕТОНОВ КАК ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТАХ СУЛЬФИРОВАНИЯ СЕРНЫМ АНГИДРИДОМ

(Представлено академиком А. Е. Порай-Кошицем 19 IX 1947)

Довольно многочисленные исследования взаимодействия ароматических соединений с серным ангидридом имели своей главной целью во всех почти случаях определение оптимальных условий образования соответствующих сульфокислот, причем попутно было установлено исключительное многообразие результатов этого взаимодействия в зависимости от условий его проведения (1). В частности, было найдено, что сульфирование может иметь место при весьма разнообразных температурах (от 0 до 200° С) в зависимости от характера сульфорируемого вещества. В дополнение к этому нами впервые было установлено (пока лишь на примере карбоциклических полициклокетон^{ов}), что взаимодействие ароматических соединений с серным ангидридом в известных условиях приводит к образованию еще одного нового класса веществ — первичных, лабильных продуктов взаимодействия молекулярно-комплексного характера, названных нами сульфоноксидами (2). Выделению их в ряду полициклокетон^{ов} способствует некоторое химическое своеобразие этих последних в сочетании с применением относительно низкой температуры взаимодействия; однако эта же температура для соединений, например, ряда бензола оказывается все же достаточно высокой и вызывает в этом ряду, по данным литературы (3), сразу образование соответствующих сульфокислот и сульфоно^в, а не первичных веществ.

Детальное исследование свойств новых соединений с несомненностью показало, что сульфоноксиды легко переходят в соответствующие сульфокислоты при их запекании и в связи с этим могут быть признаны за реально существующие промежуточные продукты сульфирования серным ангидридом, хотя это утверждение и не предрешает полностью трактовку механизма образования сульфокислот в этом случае.

Подробное изучение состава сульфоноксидов полициклокетон^{ов}, получаемых при разных температурных условиях, уже указывает на то, что взаимодействие SO_3 с исходными полициклокетонами происходит одновременно по двум основным направлениям: в сторону образования сульфоноксидов и образования сульфокислот (к которым в других классах соединений примешиваются иногда сульфоны). По мере повышения температуры количество сульфоноксидов уменьшается за счет соответствующего увеличения сульфокислот. Это изменение хода реакции можно наглядно наблюдать по изменению данных анализов продуктов реакции, получаемых по объемному и весовому методам.

Продукты, синтезированные на холоду (около 0°), содержат, согласно обоим методам анализа, почти одинаковый процент SO_3 , что характерно для сульфоксидов. По мере повышения температуры процентное содержание молекулярно связанного SO_3 падает, причем по весовому анализу быстрее, чем по объемному, что как раз и свидетельствует об образовании сульфокислот. При достаточно высоких температурах взаимодействие SO_3 с полициклокетонами приводит в основном уже сразу к сульфокислотам, а не к сульфоксидам; последние в этих условиях, повидимому, мгновенно переходят в сульфокислоты, хотя существование их все же может быть констатировано хотя бы по цвету реакционной массы. При этом дополнительно появляется третье направление взаимодействия с SO_3 — окислительные процессы, о чем говорят и данные литературы (4).

Таким образом, уже из этого экспериментального материала совершенно очевидно, что сульфоксиды по мере повышения температуры взаимодействия переходят в сульфокислоты. Естественно было ожидать, что и выделенные сульфоксиды, полученные при 0° , при их запекании будут сами по себе переходить в сульфокислоты. Это в действительности и наблюдается. Уже 2—3-часовая выдержка при 170 — 180° переводит большинство изученных сульфоксидов в соответствующие сульфокислоты с выходом последних в 50 — 80% от теоретически возможного количества. При этом следует отметить нижеследующие характерные моменты, относящиеся как к самому взаимодействию полициклокетонс с SO_3 , так и к непосредственному переходу сульфоксидов в сульфокислоты.

1. Удалось установить, что даже при 0° , т. е. практически в оптимальных условиях синтеза сульфоксидов (исследование при более низкой температуре не производилось), взаимодействие полициклокетонс с SO_3 сопровождается иногда одновременным образованием сульфокислот, хотя и в очень незначительном количестве. Так например, при взаимодействии SO_3 с бензантроном на холоду 95% продукта реакции составляет сульфоксид, а остальное — моносulfокислота бензантрона.

2. Предельное количество SO_3 , приходящееся в сульфоксиде на одну молекулу исходного полициклокетона, составляет в большинстве случаев 2 молекулы, т. е. получают дисульфоксиды*. Таковы сульфоксиды, например, трансдибензантрона, трансдибензпиренхинона, бензантрона, бензнафта. Однако при запекании сульфоксидов разного состава (от моно- до дисульфоксидов) только то количество SO_3 , которое соответствует в них одной молекуле SO_3 , гладко переходит в сульфокислоту, остальное же количество значительно труднее. Таким образом, моносulfокислота при запекании сульфоксидов получается всегда с большим выходом и чище, чем дисульфокислота.

3. Несмотря на то, что цвет сульфокислот полициклокетонс лишь незначительно отличается от цвета исходных полициклокетонс, реакционная масса после запекания сульфоксидов имеет всегда почти ту же окраску, что и сульфоксиды. Следовательно, все то количество сульфоксидов, которое не перешло в сульфокислоты, продолжает оставаться в молекулярно-комплексной связи с исходным веществом или его сульфокислотой, несмотря на воздействие температуры, и после окончания запекания, а это и обуславливает цвет соответствующей реакционной массы.

4. Так как сульфоксиды могут существовать только в безводной среде, то естественно, что и процесс запекания их может быть осуществлен также только в отсутствие влаги. Поэтому метод полу-

* Данные по этому вопросу в сообщении (2) не совсем точны.

чения сульфокислот через сульфоксиды исключает возможность вторичных процессов гидролиза сульфокислот, часто наблюдаемых при их синтезе в случае применения серной кислоты в качестве сульфорирующего агента. Таким образом, новый метод образования сульфокислот дает возможность получения таких их изомеров, синтез которых с помощью серной кислоты затруднен в связи с легкостью их гидролиза и перегруппировок. Это относится, например, к 3-сульфокислоте бензантрона (или иначе, к Vz-1-бензантрон сульфокислоте).

5. Как выше отмечено, непосредственное сульфирование серным ангидридом, обычно осуществляемое достаточно большим избытком SO_3 , сопровождается окислительными процессами. Метод получения сульфокислот полициклокетонев через их сульфоксиды, характеризующийся в частности тем, что сульфирование осуществляется минимально возможным количеством сульфорирующего агента, в несколько десятков раз более близким к теоретическому, чем при сульфировании непосредственно серным ангидридом или серной кислотой, в то же время почти свободен от побочных окислительных процессов и дает моноссульфокислоты сразу в очень чистом состоянии.

Описанный метод получения сульфокислот полициклокетонев был испытан на многих объектах и во всех случаях дал почти единообразный результат (5). Для некоторой иллюстрации сказанного приведем один пример — сульфирование бензантрона.

Образование моноссульфоксидов бензантрона. В изолированной от влаги системе продувают 0,93 г SO_3 через слой 2,3 г тонко измельченного сухого бензантрона. Продувку производят под вакуумом (после охлаждения бензантрона до 0°) в течение 20—30 мин. Начало взаимодействия SO_3 с бензантроном можно отчетливо наблюдать по появлению кроваво-красного окрашивания поверхностного слоя бензантрона; это окрашивание быстро распространяется по всей реакционной массе. После окончания продувки SO_3 через реакционную массу продувают сухой воздух в течение 2—3 час. для удаления всего не связанного серного ангидрида, затем промывают два раза холодным и три раза кипящим CCl_4 . При первых двух промывках фильтрат окрашен в желтый цвет (содержит бензантрон), последующие бесцветны. По окончании промывки осадок сушат в токе воздуха до исчезновения запаха CCl_4 , после чего подвергают анализу по объемному и весовому методам. Получают 3,07 г сульфоксидов.

0,3442 г вещества: 22,73 мл 0,1 N раствора NaOH; 0,2646 г BaSO_4
Вес так называемого „обратного“ бензантрона 0,2390 г.

Найдено % : SO_3 26,43 по объемному и 26,36 по весовому.
Для $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{SO}_3$. Вычислено % : SO_3 25,0.

Выход обратного бензантрона после разложения сульфоксидов равен 94,28% рассчитанного по теории. Смешанная проба с х. ч. бензантроном не дает депрессии при определении ее т. пл., хотя сам по себе обратный бензантрон имеет т. пл. на 3—4° ниже, чем х. ч. препарат. Выход сульфоксидов составляет 92,6% теоретического.

Получение моноссульфокислоты бензантрона из моноссульфоксидов. В изолированном от влаги приборе выдерживают в течение 2 час. при температуре 170—180° 0,8486 г сульфоксидов бензантрона, полученного согласно предыдущему опыту. Уже при 125—130° реакционная масса становится жидкой и остается таковой до окончания запекания. По окончании выдержки темнокрасный плав разлагают водой, непрореагировавший бензантрон отфильтровывают, промывают горячей водой и сушат. Фильтрат и промывные воды оттитровывают $\text{Ba}(\text{OH})_2$, выпавший BaSO_4 отфильтровывают, промывают и сушат. Фильтрат и промывные воды из-под BaSO_4 упа-

ривают досуха. В выделенной таким образом бариевой соли сульфокислоты определяют процентное содержание S.

Получают 0,1469 г обратного бензантрона, смешанная проба которого с х. ч. бензантроном при определении ее т. пл. не дает депрессии. Выход его составляет 23,2% от количества бензантрона, находившегося во взятой навеске сульфоксида. $BaSO_4$ образовалось 0,139 г, что соответствует содержанию 5,63% SO_2 в плаве (вместо 26,36%, содержавшихся первоначально во взятой навеске сульфоксида).

Получают 0,7960 г бариевой соли сульфокислоты.

0,2354 г вещества: 0,1420 г $BaSO_4$; 0,2058 г вещества; 0,1294 г $BaSO_4$

Найдено %: S 8,28; 8,63.

Для $C_{34}H_{18}O_8S_2Ba$. Вычислено %: S 8,48.

Таким образом, выход бариевой соли моносульфокислоты бензантрона равен 76,8% теоретически возможного.

Окисление данной сульфокислоты в условиях окисления бензантрона привело к образованию карбоновой кислоты антрахинона, содержащей лишь незначительное количество S. Следовательно, сульфогруппа в полученной сульфокислоте содержится несомненно в Vz-ядре бензантрона (6).

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
19 IX 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. М. Suter, The Organic Chemistry of Sulfur, N. Y., 1944. ² А. М. Лукин и Г. Б. Заварихина, ДАН, 55, № 7 (1947). ³ А. Н. Плановский и С. З. Каган, ПОХ, 7, № 6 (1940). ⁴ E. Schwenk, Z. angew. Chemie, 44, 912 (1931). ⁵ А. М. Лукин, Авт. свид. № 64279 от 10 VII 1941 г. ⁶ И. С. Иоффе и З. П. Павлова, ЖОХ, 14, 144 (1944).