

А. М. ЛУКИН и Г. Б. ЗАВАРИХИНА

О СУЛЬФАТАХ ПОЛИЦИКЛОКЕТОНОВ

(К ТЕОРИИ СУЛЬФИРОВАНИЯ)

(Представлено академиком А. Е. Порай-Кошицем 8 X 1947)

П. Пфейфер в одной из своих работ (совместно с П. Негреану) ⁽¹⁾, а также в своей известной книге ⁽²⁾ высказал положение, согласно которому сульфирование серной кислотой жирно-ароматических кетонов протекает через стадию образования продуктов присоединения к ним серной кислоты молекулярно-комплексного характера, т. е. через стадию так называемых сульфатов. Экспериментального подтверждения этого положения в работе по существу нет, так как сульфаты не были выделены, а следовательно, не была установлена действительная возможность их перехода в сульфокислоты и условия этого перехода. П. Пфейфер свое утверждение основывал лишь на явлении галохромии кетонов в серной кислоте, которое он целиком связывал с образованием ими сульфатов.

В связи с нашими работами по исследованию полициклокетоннов мы решили проверить экспериментально изложенное выше положение, причем мы считали принципиально несущественным, что при решении поставленного вопроса в качестве объектов исследования будут взяты не жирно-ароматические кетоны, а полициклокетонны: химический характер обоих в значительной мере одинаков, а явление галохромии для последних даже более ярко выражено, чем для первых. В то же время для указанной цели карбоциклические полициклокетонны имеют и несомненное преимущество перед жирно-ароматическими кетонами, так как они обладают, как уже было нами отмечено ⁽³⁾, повышенной способностью давать так называемые оксониевые соли с минеральными кислотами, в том числе и сульфаты; последние же по вышеизложенным причинам представляли для нас особый интерес.

Данные об условиях выделения или даже просто о существовании сульфатов как таковых, а не в виде их растворов в ряду жирно-ароматических кетонов нами не найдены, в то время как для ряда полициклокетоннов в литературе можно найти достаточно многочисленные указания об их реальном существовании. Так, установлено, например, что следующие полициклокетонны дают сульфаты: фенантренхинон и хризенхинон ⁽⁴⁾, некоторые замещенные бензантрона ⁽⁵⁾ и дисдибензантрона ⁽⁶⁾, антантрон ⁽⁷⁾, пирантрон ⁽⁸⁾, трансдибензантрон ⁽⁹⁾, бензнафтон ⁽¹⁰⁾ и некоторые другие соединения. Образование сульфатов, но без их непосредственного выделения, часто используется для очистки соответствующих полициклокетоннов, причем эта очистка основана на меньшей растворимости сульфатов в H_2SO_4 (при

хорошей кристаллизационной их способности) по сравнению с примесями, часто сопутствующими полициклокетонам (7-9).

Существуют, по данным литературы, два приема образования сульфатов полициклокетонов. По одному методу синтез осуществляется при непосредственном взаимодействии кетонов с серной кислотой, по другому — в среде некоторых растворителей, в частности, в уксусной кислоте. Условия получения сульфатов по второму методу дают возможность иногда даже выделить их как таковые и установить их состав (5,10); но этот прием образования имеет ограниченное значение, так как лишь относительно небольшое число простейших полициклокетонов достаточно хорошо растворяется в уксусной кислоте, а кроме того, часто даже при этом условии сами сульфаты от действия уксусной кислоты быстро разлагаются. Прием же непосредственного взаимодействия полициклокетонов с серной кислотой более распространен, но зато само выделение сульфатов сложно и до сего времени удобного метода этого выделения, повидимому, не найдено: во всех вышеуказанных случаях, относящихся к этому приему их синтеза, лишь указывается на самый факт их образования в виде хорошо кристаллизующихся глубоко окрашенных продуктов; условия же выделения их не описаны.

Поэтому первой задачей работы явилась разработка метода выделения сульфатов из серной кислоты, т. е. способа отмывки свободной серной кислоты от сульфатов, естественно, без их разложения. После многочисленных опытов удалось установить, что отмывку серной кислоты можно производить уксусным ангидридом, смешивающимся при -15°C с H_2SO_4 почти без разложения сульфатов, с последующей отмывкой уже этого органического растворителя четыреххлористым углеродом, легко летучим и также не разлагающим сульфаты.

Разработанный нами метод выделения сульфатов полициклокетонов, к сожалению, не может быть признан достаточно универсальным (не все сульфаты выдерживают условия опыта), но все же он дал возможность получить хотя бы некоторые сульфаты, а следовательно, и установить их состав (разложением водой с последующим определением H_2SO_4 весовым и объемным методами). При этом оказалось, что иногда один и тот же полициклокетон, в зависимости от условий образования сульфата, главным образом в зависимости от концентрации H_2SO_4 , может давать сульфаты разного состава. Это явление уже было установлено и описано еще ранее в литературе, но на основании лишь разной цветности сульфатов (4).

В настоящее время это удалось подтвердить и данными анализа. Так например, пирантрон из 86,8% серной кислоты выпадает в виде фиолетово-синих кристаллов, содержащих, например, 26,4% H_2SO_4 (вместо 26,58% по теории для сульфата состава $2\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$), а из 88,6% серной кислоты в виде коричневых кристаллов, содержащих, например, 19,4% H_2SO_4 (вместо 19,44% по теории для сульфата состава $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$). Следует здесь отметить, что одновременно нами было отмечено явление самопроизвольного перехода в определенных условиях, непосредственно в серной кислоте, первого из вышеназванных сульфатов во второй, отчетливо наблюдаемого по изменению синих кристаллов в коричневые.

При сопоставлении литературных сведений и наших экспериментальных данных о цветности, с одной стороны, сульфатов полициклокетонов, а с другой стороны, сульфеноксидов (3, 11, 22) можно сделать следующие замечания.

1) Для одного и того же полициклокетона установлена возможность существования сульфатов разного состава и при этом обязательно разной цветности.

2) В отличие от этого, для сульфеноксидов тех же полициклоке-

тонов хотя и установлена также возможность различия в их составе (в определенных пределах), но при этом цветность их всегда почти одна и та же.

3) В то время как цветность сульфатов может и отличаться и быть идентичной цвету растворов полициклокетонов в серной кислоте, цветность сульфоноксидов неизменно соответствует цвету раствора данного полициклокетона в крепкой серной кислоте.

После того как мы получили, используя найденный нами метод выделения, несколько сульфатов полициклокетонов определенного состава, мы решили выяснить, в связи с вышеизложенной точкой зрения П. Пфейфера на их роль в реакции сульфирования, возможность их перехода в сульфокислоты. В качестве основных объектов в наших опытах служили два вышеуказанные сульфата пирантрона и сульфат бензнафтена⁽¹⁰⁾ как представители сульфатов наиболее простых и наиболее сложных полициклокетонов. Подвергая эти и другие сульфаты запеканию при температуре до 200° С в течение нескольких часов, мы не обнаружили ни в одном случае образования сульфокислот. Оказалось, что в выбранных условиях запекания, при соблюдении полной герметичности (отсутствии влаги), сульфаты обладают значительной устойчивостью, в то время как по опытам П. Пфейфера и П. Негреану аналогичные, предполагаемые сульфаты некоторых жирно-ароматических кетонов якобы переходят (правда, лишь в избытке серной кислоты) в соответствующие сульфокислоты даже при комнатной температуре.

Изложенные экспериментальные данные в сопоставлении с экспериментальными данными, полученными и опубликованными ранее^(11,12), дают возможность высказать нижеследующие соображения по теории сульфирования полициклокетонов.

1. Утверждение П. Пфейфера о роли сульфатов кетонов как о промежуточных продуктах при сульфировании этих кетонов серной кислотой не соответствует экспериментальным данным и должно быть отвергнуто.

2. В то время как сульфаты полициклокетонов не переходят в сульфокислоты, сульфоноксиды тех же полициклокетонов в разных условиях достаточно легко и полно образуют сульфокислоты⁽¹²⁾.

3. Сульфирование полициклокетонов осуществляется обычно серной кислотой высокой концентрации и при относительно высоких температурах, т. е. при условиях, способствующих увеличению в серной кислоте количества лабильно связанного SO₃ (или, иначе, соответствующей мезомерной формы H₂SO₄), а поэтому в серной кислоте в этих условиях более вероятно образование не сульфатов, а сульфоноксидов полициклокетонов.

4. Косвенное подтверждение наличия в растворах полициклокетонов в серной кислоте их сульфоноксидов, а не сульфатов мы находим также при сопоставлении цветности сульфатов и сульфоноксидов как таковых с цветностью растворов полициклокетонов в концентрированной H₂SO₄⁽¹¹⁾.

5. Таким образом, условия сульфирования, соответствующие спектроскопические измерения, легкость перехода в сульфокислоты сульфоноксидов, а не сульфатов, — все согласованно говорит в пользу признания сульфоноксидов в качестве наиболее вероятных первичных продуктов взаимодействия полициклокетонов с сульфорирующим агентом не только при сульфировании серным ангидридом, но и серной кислотой.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. Pfeiffer u. S. P. Negreanu, Ber., **50**, 1465 (1917). ² P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, (1927), S397. ³ А. М. Лукин и Г. Б. Заварихина, ДАН, **55**, 623 (1947). ⁴ F. Kehrmanн u. M. Mattisson, Ber., **35**, 343 (1902). ⁵ A. Perkin, J. Chem. Soc. (London), **117**, 696 (1920). ⁶ Scot. Dyes Limited, англ. пат. 181304 от 27 XI 1920; Fr. 15, 760. ⁷ J. G.—R. Herze u. W. Zerweck, герм. пат. 501493 от 24 VII 1928; Fr. 17, 1243. ⁸ J. Ogevie and M. Fleyscher, амер. пат. 2055699 от 25 VIII 1934. ⁹ Л. Г. Кролик, Авт. свид. № 56094 от 21 V 1938. ¹⁰ А. М. Лукин, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 411 (1941). ¹¹ А. М. Лукин и Г. Б. Заварихина, ДАН, **56**, 173 (1947). ¹² А. М. Лукин и Г. Б. Заварихина, ДАН, **58**, № 9 (1947)