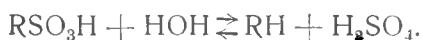


В. В. КОЗЛОВ

## О ГИДРОЛИЗЕ ДИСУЛЬФОКИСЛОТ АНТРАХИНОНА

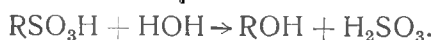
(Представлено академиком Б. А. Казанским 5 V 1948)

Как известно из литературы (1), в отличие от дисульфокислот бензола и его гомологов, нафталина и их производных, дисульфокислоты антрахинона не подвергаются гидролитическому расщеплению, обычно протекающему для ароматических сульфокислот по схеме:



Известно, что гидролиз  $\alpha, \alpha'$ -дисульфокислот антрахинона возможен при 190—200° лишь при наличии в реакционной сернокислотной среде (80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) сульфата ртути в количестве 1—5% от веса гидролизуемого вещества (2). При таких условиях у  $\alpha, \beta$ -дисульфокислот антрахинона отщепляется лишь  $\alpha$ -стоящая сульфогруппа с образованием  $\beta$ -сульфокислоты антрахинона. Как нами было установлено, гидролиз моноссульфокислот антрахинона, возможный лишь при нагревании в серной кислоте с ртутью, гладко протекает с образованием антрахинона и при отсутствии ртути в 80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 190—180°, но в закрытой системе (3).

Нами же на примере  $\alpha$ -сульфокислоты антрахинона впервые для ароматических соединений было установлено иное направление гидролитического расщепления с заменой сульфогруппы не на водород, а на гидроксил по схеме:



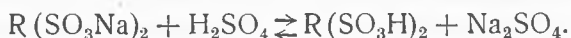
В настоящем сообщении мы приводим основные результаты по изучению отношения дисульфокислот антрахинона к гидролитическому действию воды. Наши опыты проводились с свободными дисульфокислотами антрахинона и их натриевыми солями в серной кислоте и в воде, в запаянных тугоплавких трубках химически стойкого стекла. 0,925 г дисульфокислоты антрахинона, или 1/400 г-мол. вещества, 25 мл воды или серной кислоты нагревались в трубке длиной 250 мм диаметром 20 мм.

Нагревание дисульфокислот антрахинона в 80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 260° в течение 6 час. показывает, что дисульфокислоты антрахинона принципиально не отличаются в своем отношении к гидролизу от любых ароматических сульфопроизводных. Отличие заключается лишь в том, что сульфокислоты антрахинона, образующиеся, как известно, при сульфировании антрахинона в достаточно жестких условиях, требуют для своего гидролитического расщепления также более жестких условий, нежели многие ароматические сульфокислоты. В концентрированной серной кислоте образуются продукты гидролиза с заменой на водород обеих сульфогрупп (антрахинон) или одной сульфогруппы ( $\alpha$ - или  $\beta$ -сульфокислота антрахинона), идентифицирован-

ные по температуре плавления их самих и полученных из них хлорантрахинонов. Нами установлено, что гидролиз в закрытой системе возможен не только для  $\alpha, \alpha'$ -дисульфокислот, но и для  $\beta, \beta'$ -замещенных. Фактором, смягчающим условия гидролиза дисульфокислот антрахинона до нагревания в 80—85%  $H_2SO_4$  при 190—200° в открытой системе, являются соли ртути. Последние обеспечивают гидролиз  $\alpha, \alpha'$ -дисульфокислот до антрахинона,  $\alpha, \beta$ -дисульфокислот и  $\beta, \beta'$ -дисульфокислот до  $\beta$ -сульфокислоты антрахинона. Таким образом, нами впервые установлено положительное действие ртути при гидролизе  $\beta$ -сульфокислот антрахинона. Глубина гидролиза  $\alpha$ -дисульфокислот антрахинона в присутствии ртути зависит от концентрации последней в реакционной среде, времени и температуры.

Опыты нагревания в запаянных трубках дисульфокислот антрахинона в воде привели нас, так же как и для моносульфокислот антрахинона (3), к иному результату гидролиза, с заменой сульфогрупп (одной или обеих) уже не на водород, а на гидроксил, с образованием оксисульфокислот или диоксиантрахинонов.

Гидролиз солей дисульфокислот антрахинона, в особенности в воде, проходит в 2—2,5 раза медленнее и более однозначно. Для некоторых дисульфокислот одинакового результата гидролиза для солей и свободных кислот можно достигнуть при нагревании солей с 0,5—0,25%  $H_2SO_4$ , взятой примерно в стехиометрическом соотношении, по схеме:



Гидролиз различных дисульфокислот антрахинона как в серной кислоте, так и в воде протекает весьма разнообразно. Чем ближе расположены обе сульфогруппы к одной из карбонильных групп, тем труднее идет гидролиз одной из сульфогрупп и тем однозначнее получается результат гидролиза. Степень чувствительности сульфогрупп у разных дисульфокислот антрахинона находится в соответствии с поведением их в известковых плавах (4).

Гидролиз 2,6-дисульфокислоты антрахинона. Образование  $\beta$ -сульфокислоты антрахинона и антрахинона начинается при гидролизе в 80%  $H_2SO_4$  и 260°. В такой же кислоте при 290° за 6 час. образуется до 20%  $\beta$ -сульфокислоты, а при 10%  $HgSO_4$  — до 40%  $\beta$ -сульфокислоты и до 20% антрахинона. При нагревании дисульфокислоты антрахинона в воде заметные количества оксисульфокислоты начинают образовываться при 260°. При 290° за 9 час. гидролиз в воде дает до 20%  $\beta$ -сульфокислоты антрахинона и до 45% оксисульфокислоты.

Гидролиз 2,7-дисульфокислоты антрахинона. Гидролиз протекает труднее, чем 2,6-изомера. В 80%  $H_2SO_4$  при 290° за 6 час. образуется до 10%  $\beta$ -сульфокислоты, а 10%  $HgSO_4$  — до 20%  $\beta$ -сульфокислоты антрахинона. Гидролиз в воде при 290° за 9 час. дает до 30% оксисульфокислоты антрахинона.

Гидролиз 1,6-дисульфокислоты антрахинона. При нагревании дисульфокислоты в 80%  $H_2SO_4$  при 230° за 6 час. образуется 60%  $\beta$ -сульфокислоты антрахинона, количество которой увеличивается в присутствии 5%  $HgSO_4$  до 80% от теории. При снижении концентрации серной кислоты вместе с заменой  $\alpha$ -сульфогруппы на водород (образование  $\beta$ -сульфокислоты) имеет место и замена ее на гидроксил с образованием 1-окси-6-сульфокислоты антрахинона. Так, при гидролизе в 50%  $H_2SO_4$  при 230° за 6 час. образуется до 20%  $\beta$ -сульфокислоты и 30% оксисульфокислоты, при 50% оставшейся неизменной 1,6-дисульфокислоты антрахинона. При гидролизе в 0,5%  $H_2SO_4$  при 260° за 6 час. образуется уже только до 80% оксисульфокислоты и, наконец, с одной водой получается: за 3 часа при 260°

до 80% оксисульфокислоты, за 6 час. до 98% от теории оксисульфокислоты антрахинона. Следы оксисульфокислоты антрахинона в воде начинают появляться уже при 230°.

Гидролиз 1,7-дисульфокислоты антрахинона. Гидролиз 1,7-дисульфокислоты протекает труднее 1,6-изомера. В воде при 260° за 6 час. образуется до 50% оксисульфокислоты, дальнейшее

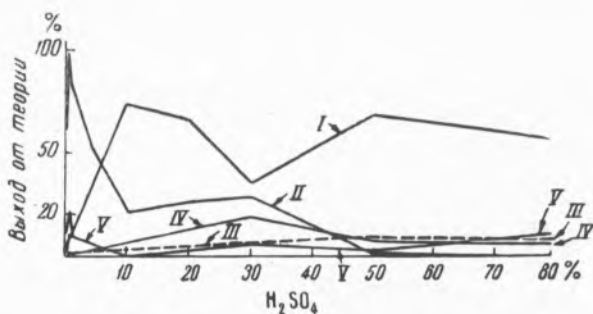


Рис. 1. Гидролиз 1,8-дисульфокислоты антрахинона. Влияние концентрации серной кислоты (0,925 г (1/400 г-мол.) дисульфокислоты; 25 мл  $H_2SO_4$ ; 260°; 6 час.). I—1,8 дисульфокислота антрахинона; II—1,8-оксисульфокислота антрахинона; III— антрахинон; IV—  $\alpha$ -сульфокислота антрахинона; V— оксиантрахиноны

нагревание способствует также замене сульфогруппы на водород с образованием, наравне с тем же количеством оксисульфокислоты, и до 20% от теории  $\beta$ -сульфокислоты антрахинона.

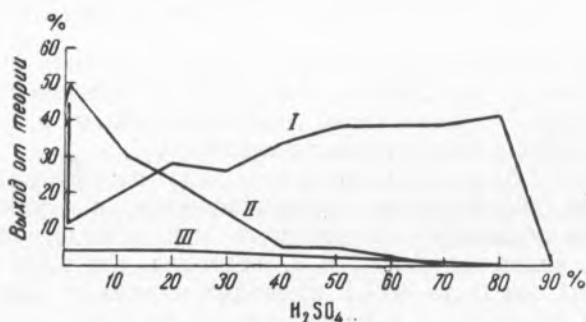


Рис. 2. Гидролиз 1,5-дисульфокислоты антрахинона в серной кислоте с образованием продуктов замены  $SO_2H$ -группы на водород (0,925 г (1/400 г-мол.) дисульфокислоты; 25 мл серной кислоты; 260°, 6 час.). I— антрахинон; II—  $\alpha$ -сульфокислота антрахинона; III— 1,5-дисульфокислота антрахинона

Гидролиз 1,8-дисульфокислоты антрахинона. Из рис. 1 видно, что гидролиз 1,8-дисульфокислоты антрахинона протекает разносторонне. Гидролитическое отщепление сульфогрупп в 10—80%  $H_2SO_4$  сравнительно невелико. Вместе с тем, так же как и для  $\alpha$ -сульфокислоты антрахинона (3), с переходом к серной кислоте высокой концентрации резко выявляется каталитическая роль иона водорода (5), направляющего реакцию в сторону обычного течения гидролитического расщепления, с заменой сульфогрупп (одной или обеих) на водород. В этих условиях наблюдается образование и продуктов замены сульфогруппы на гидроксил в виде небольших количеств 1,8-диоксиантрахинона и 1-окси-8-сульфокислоты антрахинона. Гидролиз в 80%  $H_2SO_4$  с 10%  $HgSO_4$  от веса дисульфокислоты при 230° за 6 час. приводит к 80% от теории антрахинона и 15%  $\alpha$ -сульфо-

кислоты. Гидролиз 1,8-дисульфокислоты в воде также идет неоднозначно. При 230° в воде за 6 час. образуется до 35% 1-окси-8-сульфокислоты и 6,5%  $\alpha$ -сульфокислоты антрахинона. При 260° количество 1-окси-8-сульфокислоты достигает 75—80% от теории. Скорость и полнота гидролиза 1,8-дисульфокислоты антрахинона увеличивается с удлинением времени и разбавлением (40 мл воды на 1/400 г-мол. вещества). Более высокая температура (290°) для воды способствует появлению в указанных выше продуктах гидролиза до 48% от теории смеси 1,8-диокси- и  $\alpha$ -оксиантрахинонов.

В отличие от других сульфокислот антрахинона, более однозначно и полно гидролиз 1,8-дисульфокислоты антрахинона протекает в 0,25%  $H_2SO_4$ , достигая при 260° и 6 час. количественных выходов (98% от

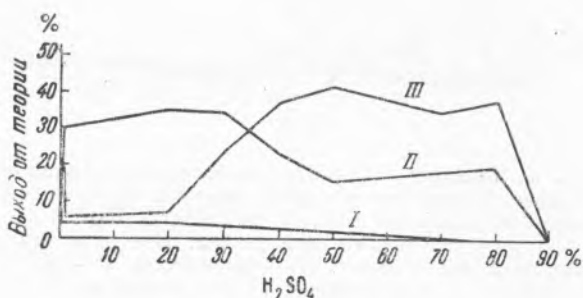


Рис. 3. Гидролиз 1,5-дисульфокислоты антрахинона в серной кислоте с образованием продуктов замены  $SO_2H$ -группы на  $OH$ -группы (0,925 г (1/400 г-мол.) дисульфокислоты; 25 мл серной кислоты; 260°; 6 час.). I—1,5-дисульфокислота антрахинона; II—1,5-окисисульфокислота антрахинона; III—оксиантрахиноны

теории) 1-окси-8-сульфокислоты антрахинона. Кислота получается прекрасного качества, с т. пл. 253° и не показывает депрессии при плавлении в смешанной пробе с веществом, приготовленным из 1,8-дисульфокислоты антрахинона известковым плавом (4).

Гидролиз 1,5-дисульфокислоты антрахинона. Поведение этой дисульфокислоты характеризуется, в отличие от других изомеров, разнообразием превращения как в воде, так и в серной кислоте. Как видно из рис. 2 и 3, гидролиз для всех концентраций серной кислоты (от 0 до 80%) приводит к замене одной или обеих сульфогрупп и на водород и на гидроксил. Реакционность обеих сульфогрупп, стоящих у одинаково заряженных атомов углерода, одинаковое влияние на каждую из них со стороны обоих карбониллов не позволяют провести ни при каких условиях реакцию гидролиза однозначно. При гидролизе 1,5-дисульфокислоты антрахинона в воде выделены все теоретически возможные для гидролитического превращения вещества: 1-окси-5-сульфокислота,  $\alpha$ -сульфокислота,  $\alpha$ -оксиантрахинон, 1,5-диоксиантрахинон и антрахинон.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступило  
28 IV 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> De Berry-Barnett, Anthracene and Anthraquinone, 1921, p. 176—180; W. Anderau, Die Anthrachinonsulfosäuren, Dissertation, Zürich, 1925; A. Kresner, Über die katalytische Disulfierung des Anthrachinons, Dissertation, Zürich, 1925; И. С. Иоффе, Сульфирование органических веществ, 1944. <sup>2</sup> K. Lauer, J. prakt. Chem., 135, 182 (1932). <sup>3</sup> В. В. Козлов и А. А. Егорова, ДАН, 57, № 5 (1947). <sup>4</sup> Герм. пат. 106505, Farbwerke, F. V., 5, 275; герм. пат. 195874, Wedeking, F. V., 9, 683; М. А. Ильинский, Жизнь, труды и изобретения, сб., изд. АН СССР, 1938, стр. 299—300. <sup>5</sup> R. Lanz, Bull. Soc. Chem. Fr., (5), 6, 302 (1939); А. А. Спрысков, ЖОХ, 8, 1857 (1938).