

А. П. ТЕРЕНТЬЕВ, Л. А. ЯНОВСКАЯ и Ев. А. ТЕРЕНТЬЕВА

ИЗУЧЕНИЕ ПИРРОЛСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 26 XI 1949)

Идентификация сульфокислот представляет часто значительные трудности, особенно если приходится работать с малыми количествами. Именно с таким случаем мы встретились, получая и исследуя сульфокислоты ряда пиррола⁽¹⁾.

После проведения процесса сульфирования нагреванием соответствующего пиррола с пиридинсульфотриоксидом, сульфокислоты выделялись в виде бариевых солей. Превращение их для целей идентификации в другие соли или производные с характерной точкой плавления далеко не всегда удается. Так например, полученные анилиды пирролсульфоновой, 1-метилпирролсульфоновой и 2,4-диметилпирролсульфоновой кислот плохо кристаллизовались и имели нечеткие температуры плавления.

Метод растворимости и выщелачивания, примененный нами в случае пирролсульфоновой- (1) кислоты, дал хорошие результаты, однако он все же довольно длителен и требует значительного количества вещества. Более удобным оказался в наших условиях полярографический метод.

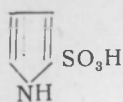
Насколько нам известно, в литературе до сих пор не было описано применение полярографии для анализа сульфокислот. Предварительные исследования показали, что пирролсульфоновые кислоты не восстанавливаются на ртутном капельном электроде; при переходе же к окислению нам удалось подобрать условия, при которых получились хорошие результаты. Оказалось, что в кислой среде все изученные нами пирролсульфокислоты легко окисляются, давая достаточно четкие волны на полярографических кривых.

Определение мы проводили на визуальной полярографической установке. Скорость капания ртути была равна 1 капле в секунду. Потенциал окисления определялся по отношению к 0,5 *N* каломельному электроду, точность измерения 0,002 в. Фоном служил 0,5 *N* раствор хлористого калия.

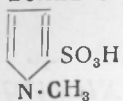
Наиболее гладко окисление проходило в слабо солянокислой среде (рН 4,2—4,7). Бариевые соли пирролсульфоновых кислот тщательно очищались перекристаллизацией из смеси со спиртом или переосаждались из спиртовых растворов эфиром. Для исследования применялись примерно 0,003 *N* растворы этих солей.

Результаты исследования показали, что α - и β -сульфокислоты пирролов резко различаются между собой по величинам окислительных потенциалов полуволн.

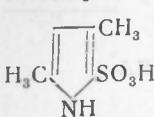
Кислоты с α -положением сульфогруппы



Пирролсульфоновая-(2) кислота. Строение ее было доказано химическим путем⁽¹⁾. Отсутствие второго возможного изомера даже в следах было доказано методом выщелачивания. На полярограмме оказалась единственная волна с потенциалом полувольты 0,022 в.



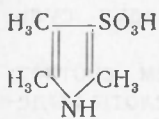
1-метилпирролсульфоновая-(2) кислота. Строение ее доказано химическим путем⁽²⁾. На полярограмме одна волна с потенциалом полувольты 0,018 в.



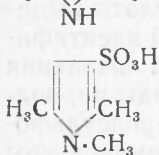
2,4-диметилпирролсульфоновая-(5) кислота. Строение было доказано ранее химическим путем. На полярограмме одна волна с потенциалом полувольты 0,015 в.

Таким образом, все испытанные α -кислоты обнаружили единственную волну, причем во всех случаях потенциал полувольты лежит в области 0,015—0,022 в, т. е. наши α -сульфо-кислоты имеют очень близкие окислительные потенциалы полувольт. Отметим, что накопление метильных групп несколько понижает значения потенциалов, т. е. окисление облегчается.

Кислоты с β -положением сульфогруппы



2,4,5-триметилпирролсульфоновая-(3) кислота. На полярограмме — одна волна с потенциалом полувольты, равным 0,052 в.



1,2,5-триметилпирролсульфоновая-(3) кислота. На полярограмме — одна волна с потенциалом полувольты, равным 0,044 в.

Таким образом, β -сульфо-кислоты также окисляются на капельном ртутном электроде. На поляриметрических кривых мы получили, как и в случае α -кислот, по одной волне, однако потенциалы полувольт лежат в иной области, а именно 0,044—0,052 в, т. е. значительно выше, чем для α -сульфо-кислот.

Наличие такой значительной разницы в потенциалах позволяло надеяться, что α - и β -сульфо-кислоты можно будет различать в смеси. С этой целью мы приготовили и сняли полярограмму с искусственной смеси бариевых солей пирролсульфоновой-(2) и 2,4,5-триметилпирролсульфоновой-(3) кислот, а затем исследовали бариевые соли некоторых пирролсульфоновых кислот, которые показали неоднородность при химическом исследовании.

Смеси α - и β -сульфо-кислот

Пирролсульфоновая-(2) и 2,4,5-триметилпирролсульфоновая-(3) кислоты. На полярограмме этой искусственной смеси мы получили две волны с потенциалами окисления, равными, соответственно, 0,021 и 0,44 в, т. е. лежащими в области потенциалов окисления чистых исходных солей.

1-фенилпирролсульфоновая кислота. Эта кислота при химическом исследовании показала неоднородность — наличие в смеси 1-фенилпирролсульфоновой-(2) и 1-фенилпирролсульфоновой-(3) кислот⁽²⁾. На полярограмме мы получили две волны с потенциалами окисления полувольт 0,026 и 0,052 в.

1-фенилпирролдисульфоновая кислота. При химическом изучении показала наличие 1-фенилпирролдисульфоновой-(2,5) и 1-фенилпирролдисульфоновой-(2,4) кислот⁽²⁾. На полярограмме обнаружено две волны с потенциалами окисления полувольт 0,020 и 0,042 в.

1-(*n*-нитрофенол)-пирролсульфоновая кислота. При химическом исследовании показала наличие 1-(*n*-нитрофенил)-пирролсульфоновой-(2) и 1-(*n*-нитрофенил)-пирролсульфоновой-(3) кислот^(?). На полярограмме — две волны с потенциалами окисления полувольт 0,019 и 0,050 в.

Таким образом, полярографическое исследование дает возможность установить наличие смеси α - и β -сульфоновых кислот. На полярограмме присутствие α - и β -сульфонокислот в смеси обнаруживается появлением двух волн с потенциалами окисления полувольт, лежащими в областях, характерных для α - и, соответственно, β -сульфонокислот.

Мы применили полярографический метод для определения строения некоторых пирролсульфоновых кислот. Так например, мы полярографировали 1-*o*-толилпирролсульфоновою кислоту, для которой мы могли подозревать неоднородность на основании результатов, полученных для 1-фенилпирролсульфоновою кислоты. На полярограмме, однако, была отмечена единственная волна с потенциалом окисления полувольт 0,024, т. е. 1-*o*-толилпирролсульфоновою кислота является индивидуальным соединением, имеющим строение α -сульфонокислоты. При полярографировании же 1-ацетилпирролдисульфоновой кислоты на полярограмме были отмечены две волны с потенциалами окисления полувольт 0,024 и 0,053 в, т. е. кислота не являлась индивидуальной, а представляла смесь изомерных α - и β -сульфонокислот.

Из всего вышесказанного очевидно, что окислительный метод полярографического исследования можно использовать для определения положения сульфогрупп в пирролсульфоновых кислотах и определения индивидуальности пирролсульфоновых кислот.

Научно-исследовательский институт химии
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 XI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. П. Терентьев и Л. А. Яновская, ЖОХ, 19, 538, 1365 (1949). ² А. П. Терентьев и Л. А. Яновская, Вестн. МГУ, № 11, 123 (1948).