

А. П. ТЕРЕНТЬЕВ и А. Н. ГРИНЕВ

### СУЛЬФИРОВАНИЕ ХИНОНОВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 9 X 1951)

А. А. Воскресенский (1), получивший впервые бензохинон, наблюдал, что это соединение при действии конц. серной кислоты обугливается; разведенная же кислота дает коричневый хлопьевидный осадок. Как было впоследствии показано для бензохинона (2) и толухинона (3), в этих условиях реакция приводит к получению продуктов полимеризации хинонов.

Эрдтману (4) удалось, кроме высокополимерных продуктов, выделить и тример *n*-бензохинона.  $\alpha$ -нафтохинон растворяется в конц. серной кислоте и при разведении водой выпадает в неизменном состоянии (5); при нагревании же происходит разложение с выделением сернистого и углекислого газов (6).

Провести прямое сульфирование хинонов до сих пор не удалось. Целью нашей работы было исследовать действие на хинон серного ангидрида, связанного пиридином или диоксаном.

Пиридинсульфотриоксид, как было показано одним из нас (7-9), является хорошим сульфорирующим агентом для ацидофобных соединений (осмоляющихся при действии серной кислоты). Однако при помощи этого сульфорирующего агента с бензохиноном нам удалось получить лишь следы сульфокислот.

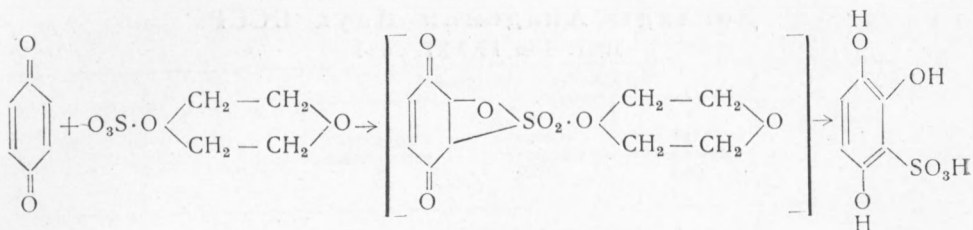
Более удачно проходит сульфирование *n*-бензохинона при действии диоксансульфотриоксида в растворе дихлорэтана. Реакция проходит в течение 2—3 суток при обычной температуре.

Серного ангидрида следует брать значительный избыток с тем, чтобы в конце реакции не оставалось непрореагировавшего хинона, так как он очень мешает выделению продукта реакции в чистом состоянии. Образовавшаяся кислота выделялась в виде бариевой соли путем обработки суспензией карбоната бария.

Все операции по выделению вещества необходимо проводить в атмосфере углекислого газа, так как во влажном состоянии бариевая соль очень легко окисляется и быстро темнеет.

По анализу и по свойствам выделенная соль отвечает сульфокислоте оксигидрохинона, ранее не полученной. В сухом состоянии довольно устойчива на воздухе, но при смачивании водой начинает энергично окисляться и чернеть, видимо, с образованием соединений типа хингидрона. При кипячении с кислотами и щелочами полученная сульфокислота не отщепляет сульфогруппы; тем самым показано, что эта группа стоит при углероде, а не при кислороде.

Таким образом, сульфирование *n*-бензохинона идет по схеме:



Аналогично идет сульфирование толухинона, приводящее, следовательно, к триоксиметилбензолсульфокислоте.

$\alpha$ -нафтохинон в таких же условиях сульфирования дает дисульфокислоту триоксинафталина; при этом вторая сульфогруппа вступает в незамещенное бензольное кольцо, так как при окислении полученного вещества не выделяется фталевой кислоты.

### Экспериментальная часть

**Сульфирование *n*-бензохинона.** В трубку помещается 20 мл дихлорэтана, а затем при охлаждении приливается 5,4 г серного ангидрида. Стенки трубки смываются 10 мл дихлорэтана. К раствору серного ангидрида в дихлорэтано прибавляется постепенно, при охлаждении и помешивании, 6 г тщательно высушенного диоксана (небольшой избыток от теоретического).

Для того чтобы серный ангидрид превратился в диоксансульфотриоксид, содержимое трубки короткое время нагревается. При этом образовавшийся первоначально осадок диоксансульфотриоксида быстро растворяется. К вновь охлажденному раствору присыпается 2,8 г высушенного и возогнанного *n*-бензохинона с т. пл. 116° (на 1 моль хинона 3 моля диоксансульфотриоксида). Приставший к стенкам трубки хинон смывается 5 мл дихлорэтана. Трубка запаивается и встряхивается в течение 25—30 час. После вскрытия трубки содержимое ее выливается при сильном размешивании механической мешалкой в 400—500 мл воды.

Образовавшийся светложелтого цвета раствор, не обладающий запахом хинона, выливается постепенно при сильном размешивании в водную суспензию карбоната бария. Осадок отсасывается, а совершенно прозрачный раствор бариевой соли оксигидрохинонсульфокислоты упаривается в вакууме в атмосфере углекислого газа. Выход бариевой соли 56%, считая на хинон.

Найдено %: Ва 25,33  
 $(C_6H_5O_6S)_2Ba$ . Вычислено %: Ва 25,08

Бариевая соль оксигидрохинонсульфокислоты хорошо растворима в воде и метиловом спирте; нерастворима в эфире, бензоле, петролейном эфире. Из метилового спирта высаживается эфиром в виде белых кристаллов. Во влажном состоянии немедленно подвергается изменению на воздухе, причем образуется черный растворимый в воде аморфный осадок, который при стоянии на воздухе светлеет до кремового, а затем вновь чернеет с образованием вязкой черной массы.

Для того чтобы избежать окисления, осажденная из спиртового раствора бариевая соль оксигидрохинонсульфокислоты быстро отсасывается и после обильного промывания абсолютным эфиром высушивается в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием. Бариевая соль оксигидрохинонсульфокислоты — белый пушистый осадок; сохраняется в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием без изменения.

Натриевая соль оксигидрохинонсульфокислоты получена обработкой водного раствора бариевой соли сульфатом натрия.

Найдено %: Na 10,26  
 $C_6H_5O_6SNa$ . Вычислено %: Na 10,08

Натриевая соль оксигидрохинонсульфо кислоты хорошо растворима в воде, метиловом спирте; нерастворима в эфире, бензоле, петролейном эфире. Так же как и бариевая соль, натриевая соль оксигидрохинонсульфо кислоты на воздухе устойчива в сухом состоянии. Соли оксигидрохинонсульфо кислоты вызывают быстрое обесцвечивание бромной воды и раствора хамелеона. Легкая окисляемость влажных солей кислородом воздуха с образованием темных, растворимых в воде с красным окрашиванием осадков говорит об образовании соединений типа хингидрона.

Действие на раствор соли оксигидрохинонсульфо кислоты разбавленного раствора хлорного железа тоже приводит к образованию вишнево-красного окрашивания. В данном случае мы имеем также, повидимому, дело с образованием соединения хингидронного типа.

Сульфирование толухинона. В трубку с раствором диоксансульфотриоксида, полученного из 2 г серного ангидрида и 3 г диоксана в растворе 10 мл дихлорэтана, прибавляется 1 г тщательно высушенного и возогнанного толухинона с т. пл. 69°. После встряхивания в продолжение 30 час. содержимое трубки обрабатывается так же, как и при сульфировании *n*-бензохинона. Выход 54%.

Бариевая соль толуоксигидрохинонсульфо кислоты подобна по свойствам бариевой соли оксигидрохинонсульфо кислоты.

Найдено %: Ва 23,98  
 $(C_7H_7O_6S)_2Ba$ . Вычислено %: Ва 23,85

Сульфирование  $\alpha$ -нафтохинона. 1 г  $\alpha$ -нафтохинона, т. пл. 125°, смешивается в трубке с раствором диоксансульфотриоксида (3 г серного ангидрида и 4 г диоксана в растворе 10 мл дихлорэтана). Трубка запаивается и подвергается встряхиванию в течение 30—40 час. Затем содержимое трубки растворяется в 200 мл воды. От водного раствора, упаренного в атмосфере углекислого газа до 100 мл, отфильтровывается непрореагировавший  $\alpha$ -нафтохинон. Фильтрат прибавляется к суспензии карбоната бария в 100 мл воды. Образовавшийся раствор бариевой соли сульфо кислоты выпаривается в атмосфере углекислого газа. Осадок бариевой соли растворяется в метиловом спирте и осаждается из последнего эфиром. Выход 40%.

Найдено %: Ва 28,94  
 $C_{10}H_6O_6S_2Ba$ . Вычислено %: Ва 29,14

Окисление бариевой соли дисульфо кислоты. Окисление проводилось раствором 1% хамелеона по О. К. Миллеру<sup>(10)</sup>. Фталевой кислоты обнаружено не было. Выделена густая сиропообразная кислота, хорошо растворимая в воде и спирте. Данная кислота является сульфопталевой кислотой.

Лаборатория специального синтеза и анализа  
им. С. С. Наметкина  
Московского государственного университета  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
9 X 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. А. Воскресенский, Lieb. Ann., 27, 268 (1833). <sup>2</sup> С. Liebermann, Ber., 18, 967 (1885). <sup>3</sup> О. Spica, Gazz., 12, 225 (1882). <sup>4</sup> Н. Erdtmann, Proc. Roy. Soc., ser. A, 143, 191 (1933). <sup>5</sup> С. Croves, Lieb. Ann., 167, 358 (1873). <sup>6</sup> М. Oechsner de Coninck, C. R., 137, 263 (1903). <sup>7</sup> А. П. Терентьев и Л. А. Казицына, ЖОХ, 18, 723 (1948). <sup>8</sup> А. П. Терентьев и Л. А. Казицына, ЖОХ, 19, 531 (1949). <sup>9</sup> А. П. Терентьев и Л. А. Яновская, ЖОХ, 19, 538, 1365 (1949). <sup>10</sup> О. К. Миллер, ЖРХО, 45, 1477 (1913).