

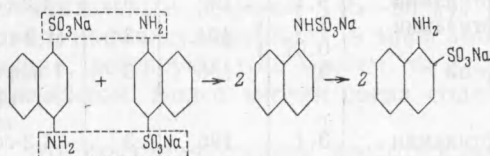
Действительный член АН УССР Е. А. ШИЛОВ, М. Н. БОГДАНОВ
и А. Е. ШИЛОВ

МЕХАНИЗМ ПЕРЕГРУППИРОВОК АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНО- И ОКСИСУЛЬФОСОЛЕЙ

Для солей amino- и оксисульфокислот известны случаи миграции сульфогруппы из менее устойчивых в более устойчивые расположения. Типической перегруппировкой такого рода является превращение нафтиононовых солей в 1-нафтиламин-2-сульфонаты при нагревании до 160—200° (1). Описаны другие аналогичные перегруппировки: 1-нафтол-4-сульфосоли в 1,2-изомер, 2-нафтиламин-1-сульфосоли в β-нафтилсульфаминовую соль, α-нафтилсульфаминовой соли в 1-нафтиламин-2-сульфосоль и др. (2).

С такими перегруппировками связаны, с другой стороны, реакции пересульфирования, происходящие при нагревании сульфосолей с фенилами и анилинами (3).

Существует два различных представления о механизме этих реакций. Согласно первому (4), перегруппировка сульфосоли идет путем гидролиза и нового сульфирования ароматического продукта гидролиза пиросульфатом, бисульфатом или серной кислотой. Согласно второму представлению (5, 6), реакция проходит через стадию сульфаминового производного (или аналогичной арилсернокислоты соли), следуя схеме:



(более ранний вариант схемы см. (5)).

Каждое из обоих представлений опирается на некоторые данные препаративного характера, которые можно истолковать различным образом. Более убедительный кинетический метод исследования оказался неприменимым за отсутствием подходящих растворителей для сульфосолей.

В настоящей работе для выяснения механизма миграции сульфонатной группы использованы меченые атомы в форме радиоактивного изотопа серы S³⁵.

Идея метода состоит в следующем. Реакции подвергается тесная смесь обычного нафтионата или другой соли с радиоактивным сернокислым натрием. Если перегруппировка происходит путем гидролиза, то образующаяся серная кислота или ее соль, смешавшись с Na₂SO₄, дадут радиоактивную 1,2-соль. Наоборот, при непосредственном переходе сульфогруппы образующаяся сульфосоль будет нерадиоактивной.

Гетерогенные условия изучаемых реакций могли бы явиться препятствием для применения метода. Однако опыт показал, что обмен серы между солями серной кислоты происходит достаточно быстро. С другой стороны, необходимо, чтобы сульфосоли не обменивались серой с сульфатами, минуя перегруппировку или пересульфирование. Оказалось, что аминокислоты с этой стороны вполне устойчивы. Окислы в слабо кислой среде подвергаются при нагревании постепенному обмену атомов серы, что, очевидно, ограничивает применение изотопного метода к нафтол-сульфоокислотам.

Мы вели реакции в широких пробирках, снабженных эффективной механической мешалкой, которые нагревались до 130—220° в парафино-

Таблица 1

Сульфосоли или сульфокислоты	Добавки	r*	T-ра в °	Время нагревания в час.	Продукт реакции	Выход в % теор.	% обмена серы
Натрий-нафтионат	Нафталин	1	195	3,5	1,2-соль	51	3
	α-нафтиламин	2—4	180—200	2	1,2-соль	60—90	5—10
	α-нафтиламин сода	3 0,04	196	2	(1,2-соль)	0	
	α-нафтол	2		4	1-нафтол- 2-сульфонат	35	4
Нафтионовая кислота	α-нафтиламин	3	186	2	1,2-соль	45	74
α-нафтил-сульфаминат	нафталин	2,2	150	2	1,2-соль	60	Значит.
	α-нафтиламин	0,8			1,4-соль	7	
	H ₂ SO ₄	0,02	186	1,3		1,2-соль	67
	нафталин	5,8			186	1,3	1-нафтол- 2-сульфонат
	α-нафтиламин	2	190	3			1,2-соль
	нафталин	0,3			4	1,1	
Натрий-сульфанат	α-нафтиламин	3,1	193	3	1,2-соль	90	5
	α-нафтиламин сода	3,1 0,07	194	3	(1,2-соль)	0	
	α-нафтол	5			3	1-нафтол- 2-сульфонат	50
	Сульфаниловая кислота	α-нафтиламин	3,1	196	3	1,2-соль	42
Натрий-2-нафтиламин-1-сульфонат	α-нафтиламин	3,2	183	3	1,2-соль	47	6
	α-нафтиламин сода	3,2 0,16	183	3	(1,2-соль)	0	
	α-нафтол	3			3	1-нафтол- 2-сульфонат	30
	α-нафтол хинолин	1,9 0,8	184	3	1-нафтол- 2-сульфонат	30	0
2-нафтиламин-1-сульфокислота	α-нафтиламин	3			185	3	1,2-соль
Натрий-1-нафтол-4-сульфонат	нафталин	2,7	166	3	1-нафтол- 2-сульфонат	50	71
	α-нафтиламин	2,1	166	2	1,2-соль	40	1

* r означает отношение веса добавки к весу взятой сульфосоли; 1,2-соль = натриевая соль 1-нафтиламин-2-сульфоокислоты.

вой бане. В пробирку помещалась смесь, содержащая от 1 до 5 г сухой сульфосоли, тонко растертой вместе с радиоактивным серноокислым натрием, от 2 до 15 г α -нафтиламина, α -нафтола или нафталина и иногда другие добавки. Над смесью медленно пропускался ток сухой углекислоты для предохранения от окисления кислородом воздуха.

Продукт реакции извлекался бензолом и остаток переводился в водный раствор, к которому обычно прибавлялось немного щелочи для устранения кислой реакции.

Растворенные в воде сульфосоли определялись при помощи соответствующих аналитических методов. В частности, для отделения 1-нафтил-амин-2-сульфосоли от нафтионата обрабатывали смесь солей 70% водным спиртом, взятым в количестве несколько большем, чем необходимо для растворения всего нафтионата. 1-нафтиламин-2-сульфосоль определялась в остатке титрованием нитритом.

Для определения радиоактивности навеска сульфосоли (0,1—0,12 г) прокаливалась в платиновом тигле вместе с таким количеством едкого натра, чтобы после прокаливания вся сера оказалась в виде серноокислого натрия. Получившаяся соль растворялась в нескольких каплях горячей воды, и раствор выливался по каплям в лунку алюминиевого блока, нагретого до 102—105°. Радиоактивность остатка на лунке блока измерялась при помощи торцового счетчика, укрепленного в свинцовом домике и соединенного с установкой для счета импульсов.

Число импульсов, которое дает данная проба Na_2SO_4 , определяется удельной радиоактивностью вещества и мало зависит от общего количества соли в лунке. На этом основании можно было сравнивать радиоактивности различных фракций продуктов реакции между собой и с радиоактивностью исходного серноокислого натрия и оценивать таким образом процент обмена. При полном обмене измеряемая радиоактивность пробы составляла 400—1500 имп/мин над фоном 35—45 имп/мин.

Сводка опытных результатов дана в извлечении в табл. 1.

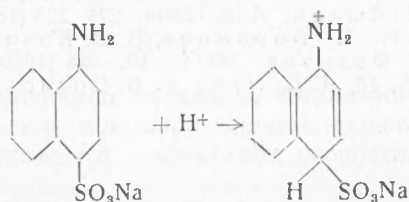
Из нее можно видеть, что сульфогруппа во многих случаях мигрирует без обмена или с очень малым обменом с внешним сульфатом. Это относится к реакциям солей нафтионовой, сульфаниловой, 2-нафтиламин- и 2-нафтолсульфоновой кислот и отчасти к α -нафтилсульфаминовой соли.

Наоборот, нафтионовая и 2-нафтиламин-1-сульфоная кислоты реагируют с очень значительным обменом (45—90%). Натрий-1-нафтол-4-сульфонат и натрий- α -нафтилсульфаминат, в зависимости от состава смеси и условий реакции, реагируют то с малым, то с большим обменом с радиоактивным сульфатом. Более кислая среда содействует вообще обменным реакциям.

Замечательно, что известная степень кислотности оказывается необходимой для развития реакции. Это видно из того, что малая добавка соды почти во всех смесях выключает миграцию сульфо-группы. Исключение представляет α -нафтилсульфаминат, где сода и другие основные добавки не являются препятствием для реакции (ср. ^{5, 6})).

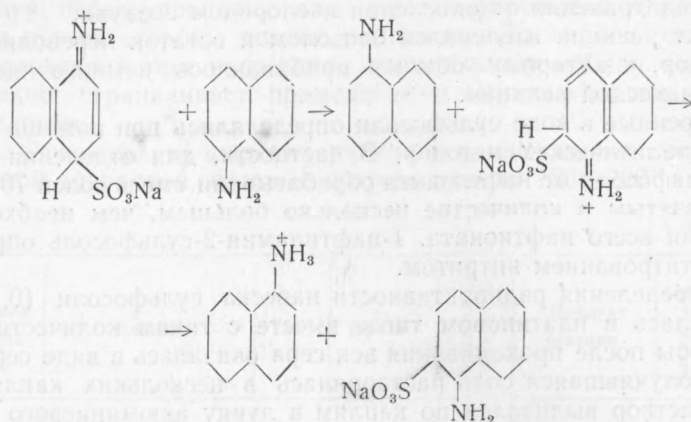
Анализ опытных данных, касающихся условий миграции и обмена сульфогрупп, приводит к следующей схеме течения этих реакций.

Сначала молекула с амино- или оксигруппой присоединяет протон, переходя в промежуточное соединение хиноидной структуры:

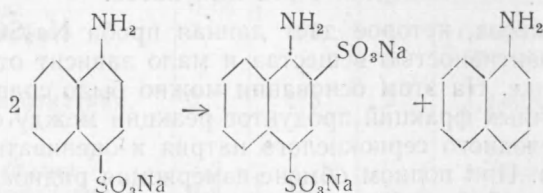


Это допущение получает обоснование в отмеченном факте исключения перегруппировок сульфосоей в присутствии соды.

Хиноидное соединение сульфирует затем другую молекулу амина или фенола.



Присутствие α -нафтиламина очень облегчает реакцию, но не является необходимым для ее начала. В его отсутствие сначала идет реакция



Как только в смеси накопится некоторое количество α -нафтиламина, реакция будет идти целиком при его участии, так как это более легкий путь.

Имея в виду, что α -нафтилсульфаминат легко и непосредственно сульфирует α -нафтол, надо полагать, что и его собственная перегруппировка в 1,2-соль идет как межмолекулярная реакция с участием α -нафтиламина.

Изложенные представления относятся к механизму непосредственного сульфирования ароматических соединений аминами и оксисульфокислотами. С повышением кислотности среды усиливается, как мы видели, другой — гидролитический — способ миграции сульфогруппы, связанный с изотопным обменом. Переходные состояния для такого механизма определяются общей теорией сульфирования ароматических соединений серной кислоты или ее кислыми солями.

Институт органической химии
Академии наук УССР

Поступило
30 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Герм. пат. 56563, 1890; Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation (Frdl.), 2, 269. ² Герм. пат. 74688, 79132, 1893; 237396, 1917; Frdl., 3, 440, 4, 527; 10, 177; Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и их красителей, 1950, стр. 75. ³ J. Obermiller, Ber., 43, 1413 (1910); герм. пат. 75319, 47118, 1892; Frdl., 3, 428, 429. ⁴ E. Erdmann, Ann. Chem., 275, 223 (1893); В. М. Уфимцев, ЖОХ, 16, 1619 (1916). ⁵ Н. Н. Ворожцов, В. В. Козлов, В. В. Аристов, А. И. Барышев, М. Ф. Федюлов, ЖОХ, 10, 894 (1940). ⁶ В. В. Козлов, М. А. Шлосберг, ЖОХ, 16, 1292 (1916); В. В. Козлов, А. Г. Кузнецова, ЖОХ, 17, 2244 (1917).