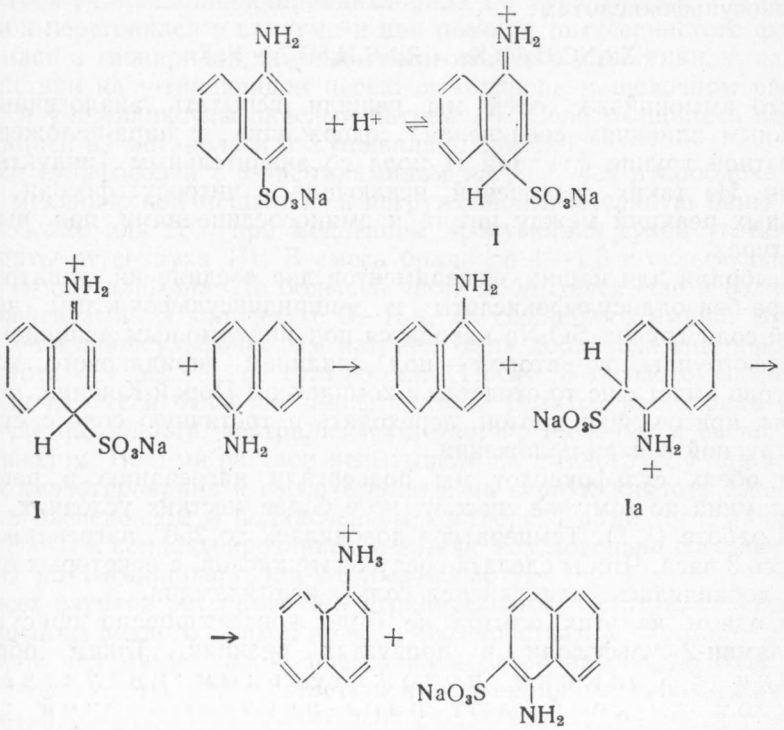
Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 4

ХИМИЯ

Действительный член АН УССР Е. А. ШИЛОВ и Ф. М. ВАЙНШТЕЙН

К ВОПРОСУ О ФОРМЕ ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОМПЛЕКСА ПЕРЕГРУППИРОВОК АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОСОЛЕЙ

Изучая миграции сульфонатной группы в ароматических сульфосолях, Е. А. Шилов, М. Н. Богданов и А. Е. Шилов пришли к схеме реакции, где промежуточными соединениями являются комплексы хиноидного строения (I и Ia), образованные протоном и сульфосолью (см. [1] и [2], стр. 309—317). Например, для перегруппировки нафтионовой соли:



Эта схема обоснована следующими соображениями.

1. Миграции сульфонатных групп выключаются малыми добавками оснований; отсюда следует, что для протекания реакции необходим протон (или протонодонор).

2. Перекрестные реакции с анилинами и фенолами показывают, что сульфонатные группы могут перемещаться из одной молекулы в другую.

3. Эти перемещения происходят без обмена сульфо-группы с сульфатами среды; следовательно, переход сульфонатной группы совершается непосредственно, а не путем гидролиза.

4. Миграции сульфонатных групп определяются действием электронодонорных функций NH_2 и OH, расположенных в хиногеновых положениях относительно SO_3Na-группы.

Несмотря на эти, казалось бы, основательные доводы, наша схема с хиноидным комплексом была встречена с недоверием и вызвала возражения некоторых органиков ([2], стр. 38 и 317). В частности, Б. А. Порай-Кошиц указал, что, по его мнению, реакция идет путем присоединения протона к аминогруппе нафтионовой соли. Образующаяся аммоний-группа активирует сульфонатную группу и делает ее способной к реакциям обмена ([2], стр. 317).

Представление Порай-Кошица сводит подвижность сульфонатной группы к индуктивному эффекту группы II рода. В аналогичных случаях мы наблюдаем скорее реакции нуклеофильного типа (например, обменные реакции галогена в пара-нитрохлорбензоле или в пара-бромбензолсульфонате), а не типические электрофильные реакции, какими являются перемещения сульфонатных групп. Тем не менее индуктивный механизм формально возможен, и мы сочли необходимым подвергнуть гипотезу Порай-Кошица опытной проверке.

Нет возможности взять для опыта аммонийное производное сульфоната, потому что аммонийные соли такого строения неустойчивы и тотчас превращаются в бетаины или внутренние соли, соответствующие свободным аминосульфокислотам:

$$XR_3\overset{+}{N}C_6H_4SO_3Na \rightarrow R_3\overset{+}{N}C_6H_4\overset{-}{S}O_3 + NaX.$$

Вместо аммонийных солей мы решили испытать аналогичные по электронным влияниям соединения, содержащие в пара-положении к сульфонатной группе функции II рода со значительным индуктивным эффектом. Из таких соединений исключались нитросульфосоли ввиду неизбежных реакций между нитро- и аминосоединениями при высоких температурах.

Мы выбрали для наших экспериментов два соединения: динатриевую соль пара-бензолдисульфокислоты и γ-пиридинсульфокислый натрий. В первой соли группа SO_3Na находится под индуктивным влиянием другой сульфогруппы, во второй — под влиянием пиридинового кольца. Вторая соль имеет еще то сходство с комплексом Порай-Кошица, что она могла бы, присоединяя протон, переходить в третичную соль с сульфонатной группой в пара-положении.

Соли обеих сульфокислот мы подвергали нагреванию в расплаве α-нафтиламина по тому же способу, но в более жестких условиях, чем в прежней работе ([1], [2]). Температура доводилась до 250°, нагревание продолжалось 3 часа. Чтобы сделать среду более кислой, в некоторых опытах к смеси добавлялась солянокислая соль α-нафтиламина.

Ни в одном из этих опытов не было констатировано присутствия 1-нафтиламин-2-сульфосоли в продуктах реакции. Таким образом, функции с большим положительным индуктивным эффектом не сообщают пара-расположенной сульфонатной группе способности к электрофильным миграциям. По аналогии исключается механизм миграции через аммонийную соль аминосульфоната, и тем самым подтверждается вышеприведенная хиноидная схема перегруппировки сульфосолей.

Опираясь на новые данные, можно более уверенно говорить о механизме перегруппировки свободной нафтионовой кислоты в присутствии α-нафтиламина. Эта реакция сопровождается значительным обменом сульфонатной группы с сульфатом среды и, следовательно, идет гидролитическим путем ([1], [2]).

Как теперь ясно, нафтионовая кислота в биполярной форме (n-$H_3\overset{+}{N}C_{10}H_6\overset{-}{S}O_3$) не может явиться сульфирующим агентом. Она должна

предварительно перейти в форму аминосульфокислоты $H_2NC_{10}H_6SO_3H$. (Механизм этого перехода легко представить, допуская одновременное действие на биполярную соль молекул α-нафтиламина и его соли.) Перегруппировка аминосульфокислоты проходит в дальнейшем при участии протона через хиноидный комплекс, аналогичный комплексу I между протоном и нафтионовой солью. Однако свободная сульфогруппа гораздо легче подвергается гидролитическому замещению, чем группа SO_3Na. Поэтому свободная нафтионовая кислота сульфирует другие молекулы, главным образом, гидролитическим путем, а нафтионат — по преимуществу непосредственно.

Экспериментальные данные

н-бензолдисульфокислота получалась по Гаттерману из *п*-диазобензолсульфокислоты и SO_2 в присутствии медного порошка в сернокислом растворе ([3]). После окисления сульфобензолсульфиновой кислоты перманганатом полученная *п*-бензолдисульфокислота переводилась в бариевую соль, которая перекристаллизовывалась из 50% метанола и превращалась в натриевую соль при действии Na_2SO_4. Динатриевая соль бензолдисульфокислоты кристаллизовалась из воды и высушивалась при 120°.

γ-пиридинсульфокислый натрий мы получали, исходя из пиридина, который действием хлористого тионила и последующим гидролизом образовавшегося γ-пиридилпиридинийдихлорида ([4]) превращался в γ-пиридон. γ-пиридон перегонялся в вакууме и при помощи пятисернистого фосфора переводился в тиопиридон, желтые гексагональные пластинки, т. пл. 188°. При действии на γ-тиопиридон перекиси водорода в щелочном растворе получался γ-пиридинсульфокислый натрий ([5]). Соль очищалась перекристаллизацией из метанола и высушивалась при 120°.

Смеси сульфосолей с α-нафтиламином нагревались в пробирке, снабженной механической мешалкой и погруженной в масляную баню с температурой 220 или 250° при медленном пропускании сухой углекислоты для защиты от воздуха ([2]). В смесь брали по 1—1,3 г сульфосоли и от 3 до 8 г α-нафтиламина. По большей части добавлялся еще и солянокислый α-нафтиламин в количестве 9—15% от свободного амина. В одном опыте с γ-пиридинсульфокислым натрием была добавлена еще нафтионовая кислота — 1 вес. % от сульфосоли. После 3-часового нагревания извлекали из смеси бензолом α-нафтиламин. Остаток растворяли в воде и, в случае надобности, нейтрализовали раствор щелочью и снова извлекали бензолом. Водный раствор испытывали на аминогруппу при помощи реакций диазотирования и азосочетания и на серную кислоту хлористым барием в разведенном и подкисленном растворе. Кроме того, применяли $FeCl_3$ и $BaCl_2$ в концентрированном растворе как довольно специфические реактивы на 1-аминонафталин-2-сульфокислоту.

Во всех случаях результат был отрицательным. Остаток, перекристаллизованный из водного спирта, по всем его свойствам, в частности по виду кристаллов под микроскопом, представлял собой натриевую соль *п*-бензолдисульфокислоты или, соответственно, γ-пиридинсульфокислоты. Обратно возвращается очень значительная часть взятой соли — до 85—90%. Небольшое разложение сульфосолей, возможно, имеет место, но оно не ведет к образованию солей аминонафталинсульфокислот.

Институт органической химии
Академии наук УССР

Поступило
2 VIII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Е. А. Шилов, М. Н. Богданов, А. Е. Шилов, ДАН, **92**, 93 (1953). [2] Е. А. Шилов, М. Н. Богданов, А. Е. Шилов, Сборн. Проблемы механизма органических реакций, Изд. АН УССР, 1954. [3] L. Gattermann, Ber., **32**, 1136 (1899); A. Hollemann, J. Polak, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **29**, 424 (1908). [4] E. Koenigs, H. Greiner, Ber., **64**, 1049 (1931). [5] H. King, L. Ware, J. Chem. Soc., **873** (1939); E. Koenigs, G. Kinne, Ber., **54**, 1357 (1921).