Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 6

ХИМИЯ

В. О. ЛУКАШЕВИЧ

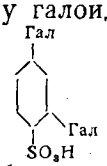
СУЛЬФИРОВАНИЕ ГАЛОИДОЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА; ОБРАЗОВАНИЕ АНГИДРИДОВ СООТВЕТСТВУЮЩИХ СУЛЬФОКИСЛОТ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 1 IX 1954)

Получение сульфокислот путем сульфирования галоидозамещенных бензола нередко бывает сопряжено с осложнениями, связанными как с отщеплением и перераспределением атомов галоида в молекуле, особенно при повышенной температуре, так и с трудной сульфируемостью ряда соединений (полигалоидобензолы). Повидимому, в этом кроются причины того обстоятельства, что многие из сульфокислот, соответствующих сульфируемым веществам, не описаны вовсе, другие же получены только обходными путями.

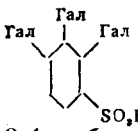
Учитывая изложенное, мы попытались применить для получения моносульфокислот полихлор- и полибромбензолов высококонцентрированный (60—65%) олеум в очень большом избытке*; возможность побочных реакций — дисульфирования и образования сульфонов — представлялась здесь маловероятной. Оказалось, что полихлор- и полибромбензолы сульфируются в общем гладко, однако в подавляющем большинстве случаев вместо ожидаемых моносульфокислот в качестве главных продуктов реакции получаются соответствующие ангидриды. Применив в дальнейшем метод сульфирования большими избытками олеума умеренной концентрации (20—25%) к прочим хлор-, бром- и некоторым иодзамещенным бензола, мы пришли без труда к соответствующим моносульфокислотам, причем нередко и здесь имело место обильное образование ангидридов сульфокислот.

Относительно возможности дисульфирования заметим следующее. Как хорошо известно, при сульфировании галоидозамещенных бензола атом галоида ориентирует сульфогруппу преимущественно в параположение. Этому отвечают факты легкой сульфируемости 2,4-дихлор-, 2,4-дибром- и 2,4-дииодбензолсульфокислот, соединений со свободным пара-местом к атому галоида (при условии отсутствия пространственных затруднений):



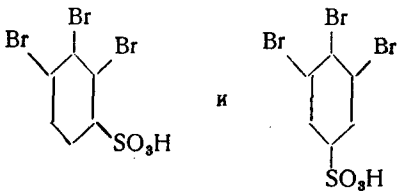
Названные сульфокислоты сульфируются легче, чем 4-хлор- и, соответственно, 4-бром- и 4-иодбензолсульфокислоты. Сказанное справедливо и для 2,3,4-трихлор- и 2,3,4-трибромбензолсульфокислот:

* Сульфирование ведут обычно при комнатной температуре.



, сульфирующихся легче, чем, например, 3,4-дихлор- и 3,4-дибромбензолсульфокислоты: даже олеум с содержанием 18—20% свободного SO_3 сульфирует последние соединения настолько медленно, что после 2—3-суточного взаимодействия не образуется значительных количеств дисульфокислот. Добавим, что в тех же условиях мета-дихлор-, дибром- и дииодбензолсульфокислоты нацело превращаются в дисульфопроизводные, так что для предупреждения дисульфирования процесс следует обрывать, как только будет достигнута полнота моносульфирования (или же работать без избытка свободного SO_3).

В тех случаях, где не исключается образование изомерных сульфокислот, как, например, при сульфировании хлор-, бром- и иодбензола или двугалоидных замещенных орто-ряда, мы смогли обнаружить только один из возможных изомеров, что доказывалось однородностью самих сульфокислот и отвечающих им производных — анилиновых солей, сульфохлоридов и сульфоанилидов. В одном случае, именно при сульфировании рядового трибромбензола, были обнаружены две возможные сульфокислоты:



Для идентификации второе соединение было синтезировано также известным способом через 2,6-дибромсульфаниловую кислоту [1].

Известно, что некоторые галоидозамещенные бензола обладают большой склонностью к образованию сульфонов при взаимодействии с хлорсульфоновой кислотой [2]. Как мы убедились, при сульфировании олеумом дело обстоит иначе: максимальное количество сульфона, которое мы обнаружили, относится к случаю сульфирования иодбензола олеумом (с содержанием в среднем 20% свободного SO_3) и составляет всего лишь 4—5% теории.

Описанные до сих пор случаи образования ангидридов сульфокислот при сульфировании очень немногочисленны [3]. Более известны случаи образования ангидридов при действии на соответствующие кислоты или соли таких водоотнимающих агентов, как тионилхлорид [4], хлорсульфоновая кислота [5], пятихлористый фосфор [6].

Просульфировав возможные хлор-, бром- и некоторые иодзамещенные бензола, в общей сложности 24 соединения, мы нашли, что для этих веществ образование ангидридов сульфокислот скорее общее явление, так как в 18 случаях были получены ангидриды, нередко в качестве главных веществ. Результаты представлены в табл. 1.

Сульфирование проводилось следующим образом: сульфируемое соединение (твердые вещества в состоянии тонкого измельчения) добавляют мало-по-малу при перемешивании к 10—20-кратному количеству олеума, обычно при комнатной температуре. Ввиду большого избытка олеума начальная и конечная концентрации свободного SO_3 существенно не отличались друг от друга. Если вещество относится к категории легко сульфирующихся, то иногда можно отчетливо наблюдать, как вслед за его растворением начинает постепенно выпадать в осадок ангидрид сульфокислоты (редко сульфокислота).

Реакция

$$2RSO_3H + SO_3 \rightleftarrows (RSO_2)_2O + H_2SO_4$$

Таблица 1

Ароматический радикал сульфокислоты	Сульфокислота		Ангидрид			Сульфохлорид, т. пл. в °С**	Сульфоанилид, т. пл. в °С
	кристал. вода, мол.*	форма кристаллов	выход, %	т. пл. в °С (приближен.)	форма кристаллов		
$4\text{-}ClC_6H_4$—	1	Не опр.	—	—	—	51,5	105—106
$3,4\text{-}Cl_2C_6H_3$—	$2^1/_2$	Оч. узк. призмы	—	—	—	23,5	101—102
$2,4\text{-}Cl_2C_6H_3$—	2	4-гран. призмы	—	—	—	55—56	130—131
$2,5\text{-}Cl_2C_6H_3$—	3	То же	63	215	Коротк. 6-гран. призмы	37—38	159—160
$2,3,4\text{-}Cl_3C_6H_2$—	2	Оч. плотн. табл.	19	210	Сростки 4- и 6-угольных таблиц	64,5—65,5	173—174
$2,4,5\text{-}Cl_3C_6H_2$—	3	Иглы	47	200—210	Не опр.	67,5—68,5	159—161
$2,4,6\text{-}Cl_3C_6H_2$—	2	Оч. узк. призмы	50	210—215	Таблицы или коротк. призмы	47—48	109—110
$2,3,4,5\text{-}Cl_4C_6H$—	4	Пучки игл	66	250—260	Ромбич. таблички	75—76	208—208,5
$2,3,4,6\text{-}Cl_4C_6H$—	4	Ромбич. таблицы	—	—	—	70—71	191—192
$2,3,5,6\text{-}Cl_4C_6H$—	2	Оч. узк. призмы	83	230—235	Коротк. призмы	102—103	184—185
$2,3,4,5,6\text{-}Cl_5C_6$—	2	6-угольн. пластинки	91	250—260	Оч. плотн. таблицы	74—75	227—228
$4\text{-}BrC_6H_4$—	1	Не опр.	50	170—180	4-гран. призмы	74,5—75,3	118—119
$3,4\text{-}Br_2C_6H_3$—	3	Оч. узк. призмы	73	163	Коротк. призмы	37,5—38,5	106—107
$2,4\text{-}Br_2C_6H_3$—	2	4-гран. призмы	5	200	Плоск. призмы	83—84	146—147
$2,5\text{-}Br_2C_6H_3$—	3	Узк. 4-гран. призмы	90	245	Оч. коротк. 6-гран. призмы	70,5—71,5	144—145
$2,3,4\text{-}Br_3C_6H_2$—	2	Пластинки	15	200	Сростки 4-угольн. пластинок	106—107	200—201
$2,4,5\text{-}Br_3C_6H_2$—	$1^3/_4$	Иглы	7	220—225	4-угольн. таблички	85,5—86,5	190—191
$2,4,6\text{-}Br_3C_6H_2$—	2	4- и 6-угольн. пласт.	81	220—227	Призмы	64—65	118,5—119,5
$2,3,4,5\text{-}Br_4C_6H$—	3	Не опр.	61	270—280	4-угольн. пластинки	119—120,5	246—247
$2,3,4,6\text{-}Br_4C_6H$—	3	Иглы	86	250—255	Мелк. 4-угольн. пластинки	96,5—97	219—221
$2,3,5,6\text{-}Br_4C_6H$—	2	Оч. узк. призмы	4	235—240	Коротк. 4-гран. призмы	130—132	193—194,5
$4\text{-}JC_6H_4$—	1	Не опр.	50	200—210	Призмы	83—84	142—143,5
$3,4\text{-}J_2C_6H_3$—	2	Пластинки	—	—	—	84—84,5	145—147
$2,4\text{-}J_2C_6H_3$—	Не опр.	4-гран. призмы	—	—	—	77—78	172—173

* Количества кристаллизационной воды отвечают воздушно-сухим веществам при 20—25°; 4-хлор-, 4-бром- и 4-иодбензолсульфокислоты высушены при 80—90°.

** Температуры плавления устанавливались при помощи 10-кратной лупы и относятся к хорошо очищенным веществам.

обратима, для завершения образования ангидрида смесь оставляют стоять сутки и более, после чего выливают в лед, ангидрид отделяют фильтрованием, хорошо промывают ледяной водой для удаления сульфокислот, подчас трудно растворимых в разбавленной серной кислоте, затем, очень быстро, охлажденным ацетоном и эфиром. Через несколько минут вещество приобретает постоянный вес — это ангидрид сульфокислоты, иногда с примесью небольшого количества сульфона. Сульфокислоты в виде натриевых солей выделяются обычно при насыщении кислотных фильтратов хлористым натрием; лишь в случаях большой растворимости натриевых солей (дисульфокислоты) мы прибегали к так называемому «гипсованию».

Все ангидриды, с которыми мы познакомились, представляют собой хорошо кристаллизующиеся высокоплавкие вещества, не имеющие четких точек плавления. Подходящими растворителями для их очистки являются абсолютированные натрием простейшие ароматические углеводороды, хлорбензол, иногда лигроин. Кипячение (даже в бензоле) или длительное нагревание приводят к обильному образованию сульфокислот. Ангидриды сульфокислот не растворимы в воде и на холоду, лишь очень медленно разрушаются холодной водой или разбавленной серной кислотой, но уже при непродолжительном кипячении с водой количественно превращаются в сульфокислоты, которые выделяются из концентрированных водных растворов соляной кислотой. Это, пожалуй, лучший способ получения свободных сульфокислот, которым мы широко пользовались. Другой удобный способ — это гидролиз сульфохлоридов при кипячении с концентрированной соляной кислотой.

Если подействовать анилином на ангидрид, суспендированный в бензоле или другом подходящем растворителе при 20—25°, то очень быстро и количественно получаются соответствующие сульфоанилид и анилиновая соль в равномолекулярных количествах. Последние вещества очень просто разделяются, так как все сульфоанилиды растворимы в бензоле, нередко уже на холоду. Само собой разумеется, что если ангидрид находится в смеси с сульфокислотой, то количество сульфоанилида отвечает содержанию ангидрида в смеси.

Этим методом мы пользовались для того, чтобы установить выходы ангидридов при сульфировании.

Наши анилиновые соли — превосходно кристаллизующиеся вещества с очень умеренной, порой ничтожно малой (до 0,001 мол. в литре) растворимостью в воде. Все они, будучи высушены на воздухе при обыкновенной температуре, свободны от кристаллизационной воды, чрезвычайно выгодно отличаясь этим свойством от солей металлов: простое титрование анилиновой соли щелочью или нитритом позволяет быстро и точно установить молекулярный вес сульфокислоты (или степень ее очистки).

Экспериментальная часть работы выполнена при участии С. А. Собчинской.

Государственный научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей им. К. Е. Ворошилова

Поступило 15 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Lenz, Ann., **181**, 29 (1876). [2] Beckurts, Otto, Ber., **11**, 2065 (1878); Ullmann, Korselt, Ber., **40**, 642 (1907); Pummerer, Ber., **42**, 1804 (1909); E. H. Huntress, F. H. Carten, J. Am. Chem. Soc., **62**, 511 (1940). [3] Rosenberg, Ber., **19**, 653 (1886); L. Blangey, H. E. Fierz-David, Helv. chim. Acta, **32**, 631 (1949) [4] Meyer, Schlegl, Monatsh., **34**, 569 (1913); Meyer, ibid., **36**, 721 (1915). [5] W. R. Hurtley, S. Smiles, J. Chem. Soc., 1821 (1926). [6] A. F. Holleman, H. J. Choufoer, N. J. Alozery, Rec. trav. chim., **48**, 1075 (1929).