Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 4

ХИМИЯ

В. О. ЛУКАШЕВИЧ

ДЕЙСТВИЕ HBr НА АНГИДРИДЫ СУЛЬФОКИСЛОТ; ПОЛУЧЕНИЕ ДИАРИЛДИСУЛЬФИДОВ И АРИЛСУЛЬФОБРОМИДОВ

(*Представлено академиком Б. А. Казанским 10 III 1955*)

Под действием концентрированных водных растворов хлористого или бромистого водорода на ангидриды сульфокислот ароматического ряда ([1]), помимо сульфокислот, образуются соответствующие сульфохлориды или сульфобромиды. Так например, если ангидрид 2,5-дихлорбензолсульфокислоты (2,0 г) перемешивать с концентрированной хлористоводородной или бромистоводородной кислотой (15 мл) на кипящей водяной бане, то по истечении получаса ангидрид исчезает, а в реакционной смеси, кроме сульфокислоты, легко открывается сульфохлорид или, соответственно, сульфобромид в количестве 50—60% теоретически возможного.

Очевидно, что взаимодействие ангидридов с галоидоводородными кислотами протекает согласно схеме:

$$\begin{matrix}RSO_2\\ \\ RSO_2\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup O + HCl \rightarrow RSO_2Cl + RSO_3H \qquad (1)$$

и что эта реакция успешно конкурирует с реакцией гидролитического расщепления ангидридов.

Для случаев с иодистоводородной кислотой схемой (1) выражается лишь первая стадия всего процесса: в силу восстановительных свойств HJ вместо ожидаемого сульфоиодида получается соответствующий дисульфид. Заметим, что в литературе описаны случаи образования дисульфидов из сульфохлоридов под действием иодистоводородной кислоты ([2]).

Мы испытали также действие на ангидриды сульфокислот растворов галоидоводородных кислот в ледяной уксусной кислоте. Сама по себе ледяная уксусная кислота на холоду лишь очень медленно разрушает ангидриды, в то время как при умеренном нагревании (70—80°) для полноты превращения требуется не более получаса. Происходит так называемая переангидризация:

$$\begin{matrix}RSO_2\\ \\ RSO_2\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup O + 2CH_3COOH \rightarrow 2RSO_3H + \begin{matrix}CH_3CO\\ \\ CH_3CO\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup O, \qquad (2)$$

т. е. ангидрид сульфокислоты заменяется уксусным ангидридом. С хлористым водородом в уксусной кислоте при комнатной температуре реакция протекает очень медленно; при нагревании (70—80°) уже через 15—20 мин. ангидрид переходит в раствор; количество сульфохлорида не превышает 50% теории. Близкие результаты получаются также с ангидридами других сульфокислот.

При взаимодействии ангидридов с HBr в ледяной уксусной кислоте наряду с сульфобромидами часто наблюдается обильное образование соответствующих диарилдисульфидов, причем суммарное количество сульфобромида и дисульфида доходит иногда до 90% теории. Как видно, здесь отчетливо сказывается восстановительное действие HBr, который реагирует с ангидридами гораздо быстрее, нежели HCl, вследствие чего присутствие уксусной кислоты не искажает результатов реакции HBr с ангидридами. HBr в уксусной кислоте сравнительно очень медленно восстанавливает сульфохлориды. В противоположность этому, с сульфобромидами, даже при комнатной температуре, реакция заканчивается обычно через 20—30 мин. Процесс восстановления сульфобромидов бромистым водородом обратим:

$$2RSO_2Br + 8HBr \rightleftarrows RS-SR + 10Br + 4H_2O.$$

В литературе описаны случаи получения сульфобромидов путем окисления бромом меркаптанов, а также сульфиновых кислот ([3]). Необходимо, однако, подчеркнуть, что, по нашим наблюдениям, в некоторых случаях окисление дисульфидов не доходит до конца и вместо сульфобромидов получаются промежуточные вещества. Полнота превращения сульфобромида в дисульфид могла бы быть достигнута, например при удалении из сферы реакции дисульфида или брома. Многие дисульфиды вследствие малой растворимости в уксусной кислоте почти полностью выкристаллизовываются, благодаря чему естественным путем выводятся из реакции. Что касается брома, то, как будет видно из дальнейшего, он без труда может быть связан искусственно.

Таблица 1

№ опыта	Ароматический радикал сульфокислоты	Диарилдисульфид, в % теории	Сульфобромид в % теории
1	2, 5-$Cl_2C_6H_3$—	15,2	78,4
2	2,4,5-$Cl_3C_6H_2$—	71,2	17,0
3	2,3,5,6-Cl_4C_6H—	85,6	—
4	4-BrC_6H_4—	14,1	74,2
5	2,5-$Br_2C_6H_3$—	57,8	27,1
6	4-JC_6H_4—	53,0	36,5

Результаты взаимодействия некоторых ангидридов сульфокислот с HBr, относящиеся к состоянию установившегося равновесия, приводятся в табл. 1.

Опыт проводят следующим образом. Тонко измельченный ангидрид сульфокислоты (0,0035 мол.) вносят в раствор HBr (0,0175 мол.) в ледяной уксусной кислоте (15 мл) и, слегка встряхивая, нагревают до 70—75°; через 20—30 минут ангидрид исчезает. По охлаждении выкристаллизовывается дисульфид (иногда для полноты выделения требуется добавить немного воды); его отделяют и промывают 85% уксусной кислотой. Фильтрат очень постепенно разбавляют водой для лучшей кристаллизации сульфобромида; оба вещества получаются в чистом состоянии.

Мы убедились, что сульфобромиды могут быть полностью исключены, если выделяющийся во время реакции бром связывать, например, фенолом, который очень быстро превращается в трибромфенол. Важно, что в присутствии фенола количество брома в реакционной смеси хотя и падает очень резко, но все же остаточная концентрация его вполне достаточна для беспрепятственного окисления промежуточно образующегося меркаптана в дисульфид. Фенол (0,5 г) можно вводить в реакционную смесь или в начале опыта или после исчезновения ангидрида. В опытах 1, 2, 4, 5, 6 количество полученного таким образом дисульфида достигает 85—90% теории.

На основании схемы (3) при удалении HBr из реакционной смеси можно полностью превратить дисульфид в сульфобромид. Для связывания HBr мы применили ацетат натрия. Если после исчезновения ангидрида ввести в охлажденную смесь ацетат натрия (0,02 мол.), то дисуль-

фид быстро переходит в раствор. По разбавлении водой выделяется сульфобромид в количестве 80—85% теоретически возможного.

Как уже говорилось, HBr в уксусной кислоте обычно лишь очень медленно реагирует с сульфохлоридами, превращая их в дисульфиды. С другой стороны, сульфохлориды в растворе ледяной уксусной кислоты отличаются большой устойчивостью, выдерживая длительное нагревание при умеренной температуре; благодаря этому обеспечивается гладкое превращение их в дисульфиды. При условии связывания выделяющегося брома фенолом удается получить с хорошими результатами, например, дифенилдисульфид, 2,2′-динафтилдисульфид (и другие легко бромирующиеся соединения), в то время как в отсутствие фенола главными про-

Таблица 2

	Ароматический радикал сульфохлорида	Дисульфид			Сульфобромид		
		выход %	т. пл., °С	форма кристал.	выход %	т. пл., °С	форма кристал.
1	C_6H_5	80	60—61	4-Гран. призмы	77,3	Жидк.	—
2	4-$CH_3C_6H_4$—	84,5	44,5—45,5	То же	77,2	95—96	Оч. плотн. таблицы или 4-Гран. призмы
3	4-ClC_6H_4—	87,6	71—72	6-Угольн. таблицы	80,2	55,5—56,5	4-Гран. призмы
4	2,5-$Cl_2C_6H_3$—	94,3	81,5—82	4-Гран. призмы	87,0	73—74	Пло ные 4-Угольн. таблицы
5	2,4,5-$Cl_3C_6H_2$—	94,8	146,5—147,5	Узкие призмы	83,4	84,5—85,3	4-Гран. призмы или оч. плотн. таблицы
6	2,3,5,6-Cl_4C_6H—	95,6	138—139	4-Гран. призмы	—	—	—
7	2,3,4,5,6-Cl_5C_6—	98,0	235—237	То же	—	—	—
8	4-BrC_6H_4—	94,6	93,54—94	6-Угольн. таблицы	86,5	76—77	4-Гран. призмы
9	2,5-$Br_2C_6H_3$—	93,8	112—113	Узкие призмы	86,4	114—115	4-Гран. призмы или оч. плотн. таблицы
10	4-JC_6H_4—	92,7	124,5—125,5	6-Угольн. пластинки	79,0	97—98	То же
11	2,5-$J_2C_6H_3$—	92,9	157,5—158,5	Плотн. таблицы или призмы	77,0	ок. 125	То же
12	3-$(NO_2)C_6H_4$—	90,0	82—82,5	4-Гран. призмы	78,0	66,5—67,5	4-Гран. призмы, основания скошены
13	4,5-$CH_3(NO_2)C_6H_3$—	93,5	86—86,7	Иглы	82,2	Жидк.	—
14	2,5-$Cl(NO_2)C_6H_3$—	93,0	143—143,5	Узкие призмы	87,6	91,5—92,5	Иглы
15	4,5-$Cl(NO_2)C_6H_3$—	90,0	116—117	Многогранники	80,6	59—60	Узк. 4-гран. призмы
16	$C_{10}H_7$-(2)—	83,0	140—141	4-Угольн. пластинки	75,0	96—97	4-Гран. призмы

дуктами реакции являются 4,4′-дибромдифенилдисульфид и 1,1′-дибром-2,2′-динафтилдисульфид. При помощи HBr в уксусной кислоте легко переводятся в дисульфиды те нитроарилсульфохлориды (см. табл. 2, опыты 12—15), которые при взаимодействии с обычными восстановителями образуют аминоарилмеркаптаны. Этим же методом исключительно гладко превращаются в дисульфиды полихлор- и полибромбензолсульфохлориды, в то время как при восстановлении, например, цинком или оловом в присутствии минеральных кислот, наряду с меркаптанами, образуются в обильных количествах соответствующие полигалоидбензолы. Действуя HBr на арилсульфохлориды в ледяной уксусной кислоте, мы получили ряд дисульфидов. Некоторые из них помещены в табл. 2.

Техника эксперимента очень проста: арилсульфохлорид (0,01 мол.) в растворе HBr (0,06 мол.) в ледяной уксусной кислоте (50 мл) после добавления фенола (0,011 мол.) нагревают более или менее продолжительное время (обычно 20—30 час.) при 55—60°. По охлаждении реакционную смесь осторожно разбавляют водой, получая дисульфид в чистом состоянии.

Для того, чтобы перейти от сульфохлоридов к сульфобромидам, реакцию проводят попрежнему, но в отсутствие фенола, получая обычно смесь дисульфида с сульфобромидом. Затем, для перевода дисульфида в мелкокристаллическое состояние, реакционную массу быстро нагревают, по растворении дисульфида тотчас же охлаждают до 20°, в течение нескольких минут добавляют порошкообразный ацетат натрия (0,03 мол.) и встряхивают 15—30 мин., пока смесь почти полностью не обесцветится. Отделив незначительный осадок (NaBr), раствор постепенно разбавляют большим количеством воды для полнейшего выделения кристаллов сульфобромида. В опытах 1 и 2 исходными веществами для получения сульфобромидов служат готовые дисульфиды, к растворам которых в 98% уксусной кислоте при 20° добавляют рассчитанное количество брома и затем кристаллический ацетат натрия. В опыте 16 дисульфид суспендируют в уксусной кислоте, добавляют ацетат натрия и очень малыми порциями (во избежание бромирования) вводят бром.

Взаимодействием с анилином все полученные нами сульфобромиды количественно превращаются в соответствующие анилиды, в точности отвечающие тем же веществам, получающимся из исходных сульфохлоридов. С другой стороны, при помощи HBr в уксусной кислоте в присутствии фенола сульфобромиды почти количественно превращены в соответствующие дисульфиды.

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

Поступило
9 III 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. О. Лукашевич, ДАН, 99, № 6 (1954). [2] P. T. Cleve, Ber., 20, 153 (1887); 21, 1099 (1888); 23, 962 (1890). [3] R. Otto, Chem. Ann., 141, 372 (1867); 142, 98 (1867); 145, 324 (1868); R. Otto, A. Rössing, J. Tröger, J. Pr. Chem., (2), 47, 99 (1893); H. Limpricht, Chem. Ann., 278, 246 (1894); F. Ullmann, A. Lehner, Ber., 38, 732 (1905); Th. Zinke, W. Frohneberg, Ber., 42, 2721 (1909); 43, 837 (1910).