Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 6

ХИМИЯ

С. Э. ШНОЛЬ, член-корреспондент АН СССР Я. К. СЫРКИН,
В. И. ЯКЕРСОН и Л. А. БЛЮМЕНФЕЛЬД

О МЕХАНИЗМЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ α-НАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТЫ В β-НАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТУ

Известно, что сульфирование нафталина при температуре 60° дает преимущественно α-нафталинсульфокислоту, а при температуре, близкой к 160°, образуется главным образом β-изомер (1). Если вести сульфирование в условиях преимущественного получения α-изомера и затем реакционную смесь нагреть до 160°, поддерживая эту температуру в течение нескольких часов, то наблюдается уменьшение количества α-изомера и увеличение количества β-изомера. Возможны два механизма α → β-превращения. Большинство исследователей полагает, что процесс превращения идет межмолекулярно. Эта мысль напрашивается в связи с тем, что α-изомер гидролизуется легче, чем β-изомер, и с фактом прямого сульфирования в β-положении при повышенной температуре. Высказаны также соображения, что процесс может идти внутримолекулярно.

В настоящей работе мы попытались, используя метод меченых атомов в сочетании с бумажной хроматографией и спектрофотометрией, выяснить по какому из двух указанных механизмов идет α → β-превращение.

Нами были синтезированы α- и β-нафталинсульфокислоты, содержащие радиоактивную серу S^{35}, а также немеченые сульфокислоты. Важно было получить препараты высокой чистоты, свободные от примесей других изомеров и радиоактивного сульфата. Меченая α-нафталинсульфокислота освобождалась от примеси радиоактивного сульфата многократным осаждением из раствора α-кислоты неактивной серной кислоты при помощи окиси кальция. При этом неактивная серная кислота служила носителем. Осаждаясь в виде сульфата кальция, она увлекает в осадок примесь радиоактивного сульфата. Отсутствие радиоактивности в осадке сульфата кальция служило доказательством чистоты полученного препарата меченой α-кислоты в отношении примеси радиоактивного сульфата. Одновременно достигалось освобождение от β-изомера, кальциевая соль которого весьма плохо растворима.

Измерения активности осадков сульфата кальция, последовательно полученных при добавлении серной кислоты и окиси кальция к сульфосмеси, дали следующие результаты:

Номер осадка	1	3	5	7	9
Активность в имп/мин на 2,5 см²	32 200	860	200	100	7

Таким образом, после 9-го осаждения серной кислоты препарат меченой α-нафталинсульфокислоты практически не содержит примеси радиоактивного сульфата. Препарат меченой β-кислоты многократно отмывался от примеси радиоактивного сульфата раствором хлористого натрия. Хроматографический анализ показал отсутствие радиоактивного сульфата в препарате меченой α-кислоты и наличие относительно небольшого загрязнения препарата β-кислоты.

Ультрафиолетовые спекры поглощения полученных препаратов мы измеряли на фотоэлектрическом спектрофотометре СФ-4. Кривые

поглощения α- и β-нафталинсульфокислот имеют характерные отличия, особенно в области спектра 3250—3150 Å. Длинноволновый максимум α-кислоты лежит при 3165 Å. Для β-кислоты в этой точке кривая поглощения проходит через минимум. Длинноволновой максимум β-кислоты лежит при 3210 Å, где поглощение α-кислоты незначительно. Кривые поглощения приготовленных нами препаратов подтвердили их чистоту. Используя полученные данные по интенсивностям поглощения чистых препаратов, мы вывели следующую формулу для расчета процентного содержания P β-нафталинсульфокислоты в смеси изомеров:

$$P = 100\,\frac{0{,}321d^{3210} - 0{,}128d^{3165}}{0{,}338d^{3165} + 0{,}017d^{3210}}\ \%,$$

где d^{3210} и d^{3165} — оптические плотности смеси при 3210 и 3165 Å, соответственно.

Прежде всего естественно поставить вопрос о том, достаточно ли для α → β-превращения одного только повышения температуры. С точки зрения внутримолекулярного механизма энергия активации процесса в основном обусловлена необходимостью перемещения сульфогруппы. Если так, то повышение температуры должно ускорить этот процесс, а среда должна играть только вторичную роль. Мы проверили это предположение, осуществляя нагревание препаратов меченой и немеченой α-сульфокислот нафталина в глицерине при 160°, когда содержание воды в глицерине крайне мало. В пробы с немеченой α-кислотой добавлялся радиоактивный сульфат $Na_2S^{35}O_4$. Используя фенилгидразиновый метод, было показано отсутствие образования β-кислоты из α-кислоты в данных условиях. Кривые поглощения чистых α- и β-кислот, подвергшихся нагреванию в глицерине, совпадали с кривыми исходных препаратов. При помощи хроматографии на бумаге было показано, что не происходит обмена сульфогруппы сульфокислоты со средой. Радиоактивный сульфат из среды не входит в состав сульфогруппы сульфокислоты, и наоборот, в пробах, где нагревалась радиоактивная сульфокислота, радиоактивность в среде не появлялась. Эти результаты, как мы думаем, сильно снижают вероятность внутримолекулярного превращения.

В следующей серии опытов мы исследовали возможность α → β-превращения при нагревании в кислотной, но не сернокислотной среде. Это существенно ввиду того, что процесс α → β-превращения обычно осуществляется в сернокислотной среде при высокой температуре, когда возможность прямого сульфирования в β-положении затрудняет трактовку с точки зрения теории внутримолекулярного механизма. В то же время можно допустить, что перемещение сульфогруппы из α- в β-положение облегчается наличием кислоты в среде (случай кислотного катализа). Производилось нагревание препаратов α- и β-сульфокислот нафталина в 85% ортофосфорной кислоте при 130—160° в течение 2 час. В процессе нагревания H_3PO_4 концентрировалась. Отмечен сильный гидролиз препаратов. Доказано отсутствие образования β-сульфокислоты из α-сульфокислоты по спектрам поглощения и по осаждению фенилгидразинового производного β-сульфокислоты. Результаты хроматографического анализа показали, что радиоактивный сульфат среды не входит в молекулу сульфогруппы нафталина, а радиоактивная сульфогруппа α-сульфокислоты в результате гидролиза появляется в среде. Эта серия опытов еще более уменьшает вероятность гипотезы о внутримолекулярном механизме превращения.

В третьей серии опытов мы исследовали превращение α-сульфокислоты нафталина в β-сульфокислоту при нагревании в серной кислоте. Опыты проводились при условиях, описанных в литературе. Извест-

но, что та же реакционная смесь, которая при температуре 60° дает главным образом α-изомер, при температуре 160° приводит к образованию значительного количества β-изомера. 1 г Na-соли соответствующей сульфокислоты добавлялся к 1 мл серной кислоты, концентрация которой в разных опытах менялась от 94 до 97%. Нагревание велось на масляной бане с терморегулятором при температурах до 160° в течение нескольких часов. Радиоактивный сульфат добавлялся в объеме 0,1 — 0,2 мл в виде $Na_2S^{35}O_4$ с активностью от $3 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^7$ имп/мин. После окончания нагревания пробы разбавлялись 5—10 мл воды, нейтрализовались NaOH и из них 0,1 мл в несколько приемов наносилось на хроматограмму. Мы применяли одномерную нисходящую хроматографию на бумаге. Испробованы различные разделяющие смеси. Наиболее существенным было отделение на хроматограмме пятна сульфокислот от следов сульфата. Удовлетворительное отделение сульфата от сульфокислот достигается при использовании бутанола, насыщенного водой, с добавлением аммиака, а также смесью пиридина, бутанола и воды в соотношении 1 : 1 : 1. После окончания разделения, когда фронт растворителя проходил по бумаге около 30 см, хроматограмма извлекалась из камеры и высушивалась. Производилось определение активности на ходу пятна последовательно в каждом сантиметре при помощи торцового счетчика с окошком, закрытым свинцовой пластинкой с отверстием в 1 × 2,5 см. Результаты отсчетов наносились на график.

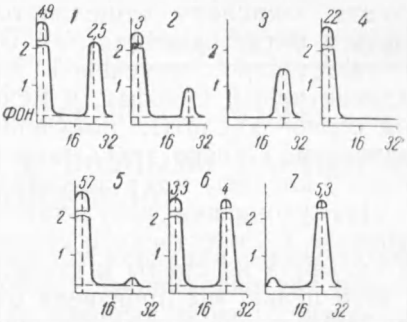


Рис. 1. По оси ординат — число импульсов в минуту (1 деление = 128 имп/мин); по оси абсцисс — расстояние на хроматограмме в сантиметрах

Таблица 1

№ варианта	Состав пробы	Т-ра в °С
1	Немеченая α-кислота + H_2SO_4 + $Na_2S^{35}O_4$	160
2	Меченая α-кислота + H_2SO_4	160
3	Меченая α-кислота + H_2SO_4	20
4	H_2SO_4 + $Na_2S^{35}O_4$	20
5	Немеченая β-кислота + H_2SO_4 + $Na_2S^{35}O_4$	160
6	Меченая β-кислота + H_2SO_4	160
7	Меченая β-кислота + H_2SO_4	20

В табл. 1 приводится схема одного типичного опыта. Нагревание в этом опыте продолжалось 2,5 часа. Результаты хроматографического анализа опыта изображены на рис. 1. Из анализа хроматограмм видно, что удается вполне четкое отделение сульфокислот нафталина от неорганического сульфата и что исходные препараты радиоактивных сульфокислот не содержат радиоактивного сульфата. Расстояние, которое проходят α- и β-сульфокислоты, одинаково (в данном случае 24 см). Сульфат остается на месте. Подтверждаются данные спектрального анализа о чистоте исходных препаратов в отношении других сульфопроизводных нафталина (3-й, 4-й, 7-й варианты опыта). Отмечается появление радиоактивности в пятне моносульфокислот нафталина в пробах из 1-го варианта опыта, где производилось нагревание немеченой α-сульфокислоты в среде, содержащей радиоактивный сульфат. В пробах этого варианта образование β-кислоты было настолько явным, что его можно было отметить осаждением нерастворимой Mg-соли β-кислоты. Образование дисульфокислот, как показали данные хроматографического анализа, практически не имеет места.

Таким образом, при образовании β-кислоты сульфат среды входит в состав сульфогруппы, что свидетельствует в пользу межмолекулярной реакции.

Во втором варианте производилось нагревание радиоактивной α-кислоты в серной кислоте. Анализ приводит к выводу, что сульфогруппа α-кислоты отщепляется и появляется в среде (радиоактивность в пятне сульфата Na). В 5-м и 6-м вариантах при нагревании, соответственно, немеченой β-сульфокислоты в среде, содержащей радиоактивный сульфат, и меченой β-кислоты в среде нерадиоактивной серной кислоты, получены данные, аналогичные 1-му и 2-му вариантам. Однако здесь появление радиоактивности из среды и гидролиз β-кислоты идут значительно медленнее.

Для уточнения результатов 3-й серии опытов было необходимо провести количественное сравнение степени внедрения радиоактивного сульфата из среды и степени превращения α-кислоты в β-кислоту. С этой целью мы произвели одновременно количественное определение образования β-кислоты спектральным методом и количественный хроматографический анализ в опытах, в которых производилось нагревание чистого препарата Na-соли α-кислоты в 94% H_2SO_4 и в 78% H_2SO_4 при 160°.

Анализ хроматограмм показал, что при нагревании α-кислоты в менее крепкой серной кислоте радиоактивный сульфат среды в 8—10 раз интенсивнее входит в состав моносульфокислот нафталина (соответствующее пятно на хроматограмме), чем при нагревании в более крепкой серной кислоте. По расчету при 100% превращении α-кислоты в β-кислоту через среду, когда удельные активности сульфата среды и сульфогруппы выравниваются, активность пятна моносульфокислот должна составить 4% от активности пятна Na_2SO_4. Опыт показал, что через 30 мин. активность пятна моносульфокислот равна 3% от активности пятна сульфата, что соответствует 75% превращения через среду. Расчет при помощи формулы по данным спектрального анализа дает близкое значение (~80%). Это свидетельствует о том, что в 78% серной кислоте процесс превращения α-сульфокислоты в β-изомер идет в основном (если не полностью) через среду. За то же время в 94% серной кислоте, по данным хроматографического анализа, превращение через среду прошло только на 8%, в то время как спектр поглощения показал 15% превращения α-кислоты в β-кислоту. Это несоответствие показывает, что в более крепкой серной кислоте процесс превращения α-изомера в β-изомер идет более сложным путем. Происходит ли при этом внутримолекулярное перемещение или взаимная межмолекулярная передача сульфогруппы от одной молекулы α-нафталинсульфокислоты к другой с образованием β-изомеров, решить однозначно на основании этой серии опытов нельзя. Возможно, что в менее крепкой серной кислоте процесс также не исчерпывается вторичным β-сульфированием освободившегося в результате гидролиза нафталина. Повидимому, реакция гидролиза затемняет картину. Однако, при интерпретации результатов, полученных в этой серии опытов, следует иметь в виду, что вышеописанные опыты с глицерином и фосфорной кислотой однозначно указывают на отсутствие внутримолекулярного перемещения сульфогруппы в этих условиях.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. С. Иоффе, Сульфирование органических веществ, 1944; Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, 1950; А. А. Спрысков, ЖОХ, **16**, 1057 (1946); **17**, 1309 (1947).