

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ИЗОМЕРИЗАЦИИ МОНОСУЛЬФОКИСЛОТ НАФТАЛИНА

IV. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ, МЕЧЕННЫХ РАДИОАКТИВНОЙ СЕРОЙ

В. А. Коптюг, С. А. Школьник

В предыдущем сообщении [1] нами было показано, что при изомеризации 1-нафталинсульфокислоты-1- C^{14} в 91% серной кислоте при 100° образующаяся 2-нафталинсульфокислота содержит «изотопный изомер» с меткой в положении 1 в несколько большем количестве, чем можно было бы ожидать при протекании реакции только по межмолекулярному гидролитическому механизму с промежуточным образованием нафталина. Этот факт позволил заключить, что небольшая часть актов изомеризации 1-нафталинсульфокислоты (5—6%) осуществляется по иному механизму, обеспечивающему предпочтительный сдвиг сульфогруппы в соседнее β -положение.

Надеясь получить дополнительную информацию о роли этого параллельного процесса, мы провели в тех же условиях (3.7 моля 91% H_2SO_4 , 100°) опыты по изомеризации 1-нафталинсульфокислоты- S^{35} в немеченой серной кислоте. Чтобы облегчить интерпретацию данных по распределению изотопа S^{35} между компонентами реакционной смеси, степень превращения исходной сульфокислоты была выбрана несколько меньшей, чем в опытах с 1-нафталинсульфокислотой-1- C^{14} [1]. При продолжительности нагревания 10 минут образующаяся смесь сульфокислот содержала в среднем 65% (молярных) 1-нафталинсульфокислоты, 17% 2-нафталинсульфокислоты и 18% дисульфокислот (в основном 1,5-, 1,6- и, возможно, 1,7-изомеры).

Для определения радиоактивности компонент смеси моносulfокислоты отделяли от дисульфокислот хроматографированием на окиси алюминия и затем разделяли на изомеры, используя различия в растворимости их солей. За меру относительной радиоактивности соединений (в имп./мин. на 1 экв. S) принималась радиоактивность приготовленных из них стандартных образцов сульфата бария. Одновременное приготовление и измерение всех образцов каждого опыта исключало необходимость введения поправок на распад изотопа S^{35} . Воспроизводимость измерений радиоактивности составляла $\pm 2-3\%$.

Полученные данные по распределению радиоактивной серы между продуктами реакции приведены в таблице. Обсуждение их значительно облегчается тем обстоятельством, что процессы образования 2-нафталинсульфокислоты и дисульфокислот оказались в выбранных нами условиях практически необратимыми.

Изомеризация 1-нафталинсульфокислоты- S^{35}
в 91% серной кислоте (3.7 моля, 100°, 10 минут)

№ опыта	Относительная радиоактивность исходной 1-МСКН (в имп./мин.)	Относительная радиоактивность * компонент реакционной смеси (в имп./мин. на 1 экв. S)				Баланс по S^{35} (в % от исходного количества)	Степень превращения 1-МСКН в 2-МСКН без обмена со средой
		1-МСКН	2-МСКН	ДСКН	H_2SO_4		
1	14020	8090	2150	4750	* 1770	98	13
2	56900	31600	9570	21000	6940	96	15
3	53200	30300	9100	20100	8290	106	13

* Радиоактивность образца $BaSO_4$, исправленная на «мертвое время» счетчика. МСКН — моносulfокислота нафталина; ДСКН — дисульфокислоты нафталина.

Действительно, при нагревании 2-нафталинсульфокислоты с 3.7 моля 91% серной-S³⁵ кислоты (относительная радиоактивность 6500 имп./мин.) в течение 30 минут при 100° среди продуктов реакции не удалось обнаружить заметных количеств 1-нафталинсульфокислоты. Полученная при этом смесь сульфокислот содержала 62% (молярных) 2-сульфокислоты и 38% смеси 1,6- и 1,7-дисульфокислот. Выделенная из продуктов реакции 2-нафталинсульфокислота оказалась практически нерадиоактивной (20 имп./мин.). Эти результаты подтверждают высказанное в предыдущем сообщении [1] предположение, что в условиях наших опытов 2-нафталинсульфокислота не десульфировается до нафталина и не превращается в заметной степени в 1-изомер.

Проводя изомеризацию 1-нафталинсульфокислоты в присутствии смеси дисульфокислот (смесь 1,5-, 1,6- и 1,7-изомеров), меченных радиоактивным углеродом C¹⁴, мы убедились (ср. [1, 2]), что дисульфокислоты при 100° в 91% серной кислоте практически не превращаются в моносulfокислоты.

Результаты опытов с 1-нафталинсульфокислотой-S³⁵ позволяют оценить, какая доля актов перегруппировки 1-моносulfокислоты в 2-изомер в выбранных условиях не сопровождается обменом HO₂S группы с серной кислотой среды. При протекании изомеризации 1-нафталинсульфокислоты-S³⁵ нацело по межмолекулярному механизму с промежуточным образованием нафталина и уходом sulfогруппы в среду относительная радиоактивность получаемой 2-нафталинсульфокислоты должна быть близка к половине конечной радиоактивности серной кислоты. Например, в оп. № 1 эта величина должна была бы составлять ~ 885 имп./мин. Большая величина радиоактивности выделенной 2-нафталинсульфокислоты (2150 имп./мин.) свидетельствует о частичном протекании изомеризации без обмена sulfогруппы со средой. Полагая среднюю радиоактивность 1-нафталинсульфокислоты во время опыта равной 11050 имп./мин., находим, что ~ 13% актов превращения 1-нафталинсульфокислоты в 2-изомер осуществляются без обмена sulfогруппы со средой. В оп. №№ 2 и 3 были получены аналогичные результаты.

Эти данные подтверждают сделанный в предыдущем сообщении вывод, что превращение 1-сульфокислоты нафталина в 2-изомер в 91% серной кислоте при 100° протекает в основном по межмолекулярному гидролитическому механизму с промежуточным образованием нафталина. Наряду с этим изомеризация в небольшой степени осуществляется по иному механизму, при котором sulfогруппа не уходит в среду (~ 13% актов изомеризации *) и перемещается преимущественно в соседнее β-положение нафталинового ядра (5—6% актов изомеризации *). Этот механизм может быть связан либо с внутримолекулярным 1,2-сдвигом sulfогруппы, либо, что менее вероятно (см. [3]), с проявлением «эффекта клетки» [4]. Совершенно очевидно, однако, что этот побочный механизм играет значительно меньшую роль, чем можно было бы предполагать на основании данных Я. К. Сыркина с сотрудниками [5], а также Ф. М. Вайнштейн и Е. А. Шилова [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1 - Нафталинсульфокислота - S³⁵ (дигидрат) была приготовлена по методике Мегсона [6] sulfированием нафталина серной-S³⁵ кислотой при 75—80° и очищена через соль с 4-нитро-2-аминоанизолом. Выход дигидрата составил 60%, считая на взятую серную кислоту, т. пл. 88—89°. В литературе [7] для 1-нафталинсульфокислоты приводятся т. пл. 87, 88 и 90°. Чистота полученной 1-нафталинсульфокислоты-S³⁵ контролировалась методом двумерной хроматографии на бумаге [8, 9], а также по УФ-спектру поглощения водного раствора натриевой соли:

* Причина различия этих двух величин не ясна. Возможно, она связана с приближенным характером расчетов.

$\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$ 224 (4.80), 274.5 (3.76), 283 (3.80), 312 (2.84), 316.5 μ (2.84), который оказался идентичен спектру чистого образца [2].

Серная - S^{35} кислота готовилась растворением в 100% немеченой серной кислоте небольших количеств (0.02—0.5 вес.%) высокоактивного сульфата- S^{35} бария. Последний получали обработкой хлористым барием водного раствора продажной серной- S^{35} кислоты, к которому предварительно добавляли избыток ортофосфорной кислоты.

Изомеризация 1-нафталинсульфокислоты- S^{35} . Смесь 7.13 г дигидрата 1-нафталинсульфокислоты- S^{35} и 10.57 г 100% серной кислоты (с учетом гидратной воды концентрация серной кислоты составляла 91%) нагревали в герметически закрытой колбе за 3 минуты до 100° и размешивали при этой температуре 10 минут. Смесь становилась гомогенной через 2 минуты после повышения температуры до 100° . Сульфосмесь выливали на лед и нейтрализовали водным раствором аммиака. Небольшую часть полученного раствора использовали для определения количественного состава сульфокислот нафталина (о методике см. [2]) и радиоактивности серной кислоты. Из остальной части раствора хроматографированием на окиси алюминия [1] выделяли фракции аммониевых солей моно- и дисульфокислот нафталина. Выход смеси солей дисульфокислот 1.5 г. Фракцию моносульфокислот упаривали до объема ~ 40 мл, к раствору прибавляли при 95° 1.6 г 19% раствора хлористого магния, охлаждали льдом, осадок магниевой соли 2-нафталинсульфокислоты фильтровали (фильтрат 1) и многократно кристаллизовали из воды (фильтраты 2, 3, 4 и т. д.). Фильтраты 1 и 2 объединяли и 1-нафталинсульфокислоту осаждали по методике [6] в виде соли с 4-нитро-2-аминоанизолом, которую очищали 2-кратной кристаллизацией из воды. Соль разлагали 10% водным раствором аммиака, 4-нитро-2-аминоанизол отделяли экстракцией хлороформом и упариванием водного раствора получали аммониевую соль 1-нафталинсульфокислоты. Выход высушенной при 110° соли 2.5 г. Чистоту выделенных солей 1- и 2-нафталинсульфокислот контролировали методом хроматографии на бумаге [9], а также по совпадению радиоактивности образцов, полученных при двух последовательных кристаллизациях.

Для измерения радиоактивности навески солей 1- и 2-нафталинсульфокислот (210—220 мг), а также смеси дисульфокислот (180—190 мг) разлагали по методике Мельникова [10] и сульфат-ион осаждали хлористым барием. Образцы сульфата бария для измерения радиоактивности готовили по методике [11], описанной для приготовления образцов $BaC^{14}O_3$, промывали их ацетоном и высушивали при $50-60^\circ$. Толщина образцов во всех случаях составляла $35-40$ мг/см², что превышает толщину слоя «насыщения» (согласно [12], 16 мг/см²).

Изомеризация 1-нафталинсульфокислоты в присутствии нафталиндисульфокислот- C^{14} . 0.22 г смеси * нафталиндисульфокислот- C^{14} и 0.44 г дигидрата немеченой 1-нафталинсульфокислоты нагревали при 100° с 0.92 г 99% серной кислоты 30 минут. Анализ полученной смеси сульфокислот [2] дал следующие результаты (мол. %): 1-нафталинсульфокислота — 31, 2-изомер — 15, смесь 1,6- и 1,7-нафталиндисульфокислот — 40 и 1,5-изомер — 14. Хроматографией на окиси алюминия были выделены фракции аммониевых солей моно- и дисульфокислот нафталина (0.27 и 0.46 г), относительные молярные активности [11] которых оказались равными соответственно 90 и 16 300 имп./мин. Радиоактивность исходной смеси дисульфокислот составляла 29 700 имп./мин.

Нагревание 2-нафталинсульфокислоты с серной - S^{35} кислотой. 1.06 г моногидрата 2-нафталинсульфокислоты (т. пл. $122-123^\circ$) нагревали 30 минут при 100° с 1.78 г 95% серной- S^{35} кислоты (относительная радиоактивность 6550 имп./мин.). При перера-

* Смесь аммониевых солей дисульфокислот получена в качестве побочного продукта при изомеризации 1-нафталинсульфокислоты-1- C^{14} [1]. Выделенная из солей смесь свободных дисульфокислот имела брутто-состав $C_{10}H_6(SO_3H)_2 \cdot H_2O$.

ботке реакционной смеси получено 0.78 г аммониевых солей моносульфо-кислот и 0.88 г солей дисульфокислот. УФ-спектр фракции монокислот совпал со спектром чистой 2-нафталинсульфокислоты. Измерение относительной радиоактивности сульфокислот нафталина и серной кислоты дало следующие результаты (имп./мин. на 1 экв. S): 2-нафталинсульфокислота — 20, смесь 1,6- и 1,7-нафталиндисульфокислот — 3120, серная кислота — 6420.

Выводы

Степень перехода радиоактивной серы в среду при перегруппировке 1-нафталинсульфокислоты-S³⁵ в 2-изомер в 91% серной кислоте при 100° свидетельствует о протекании изомеризации в основном по межмолекулярному гидролитическому механизму с промежуточным образованием нафталина. Лишь небольшая часть (13—15%) актов изомеризации осуществляется без перехода сульфогруппы в среду.

Литература

- [1] В. А. Коптюг, С. А. Школьник, *ЖОрХ*, 1, 1452 (1965). — [2] В. А. Коптюг, С. А. Школьник, *ЖОрХ*, 1, 1448 (1965). — [3] Н. Н. Ворожцов-мл., В. А. Коптюг, А. М. Комагоров, *ЖОХ*, 31, 3330 (1961). — [4] Ф. М. Вайнштейн, Е. А. Шилов, *ЖОХ*, 27, 2559 (1957). — [5] С. Э. Шноль, Я. К. Сыркин, В. И. Якерсон, Л. А. Блюменфельд, *ДАН СССР*, 101, 1075 (1955). — [6] F. H. Megson, *The mechanism of the rearrangement of naphthalene monosulphonic acids*, Diss., N. Y. University (1955). — [7] Elsevier's *Encyclopaedia of Org. Chem.*, Ser. III, 12B, 4844 (1955). — [8] J. Látina, *Coll. Cz. Chem. Commun.*, 25, 1649 (1960). — [9] G. Hornuff, E. Wiphaus, *J. Chromatography*, 8, 90 (1962). — [10] Р. П. Ластовский, Ю. И. Вайнштейн. *Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей*, М., 56 (1958). — [11] Н. Н. Ворожцов-мл., В. А. Коптюг, *ЖОХ*, 28, 372 (1958). — [12] Л. З. Кулишенко, *ЖФХ*, 28, 1186 (1954).

Поступило в Редакцию
3 января 1966 г.
ЖОрХ, т. 2, в. 10

Новосибирский институт
органической химии
Сибирского отделения
Академии наук СССР