

УДК 547.541.11+547.539.2

ХИМИЯ

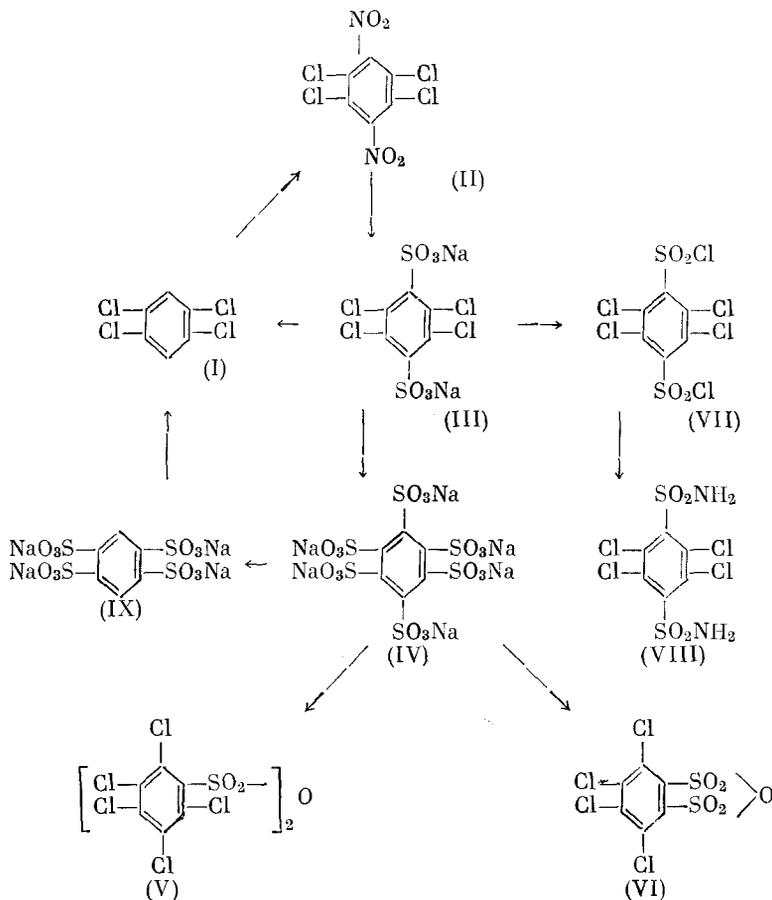
Н. С. ДОКУНИХИН, Л. А. ГАЕВА, Г. А. МЕЗЕНЦЕВА

**БЕНЗОЛГЕКСАСУЛЬФОКИСЛОТА**

(Представлено академиком Н. Н. Воронцовым 7 IV 1972)

Известна бензол-1,2-дисульфокислота (1). Замещенные бензола с большим числом вицинальных сульфогрупп не описаны. Недавно получены антрахинон-1,2,3-трисульфо- (2) и антрахинон-1,2,3,4-тетрасульфокислоты (3). Ароматические персульфокислоты нам не были известны. Можно собрать модель бензолгексасульфокислоты по Стюарту — Бриггсбу, однако возможность синтеза этого соединения была не очевидна и трудно было представить его свойства.

Исходным веществом для синтеза бензолгексасульфокислоты, учитывая взаимную активацию заместителей в реакциях нуклеофильного замещения, мы выбрали 2,3,5,6-тетрахлординитробензол (II) — продукт исчерпывающего нитрования доступного 1,2,4,5-тетрахлорбензола (I). При кипячении II с водно-диоксановым раствором сульфита натрия образуется соль 2,3,5,6-тетрахлорбензолдисульфокислоты (III) и небольшое количество



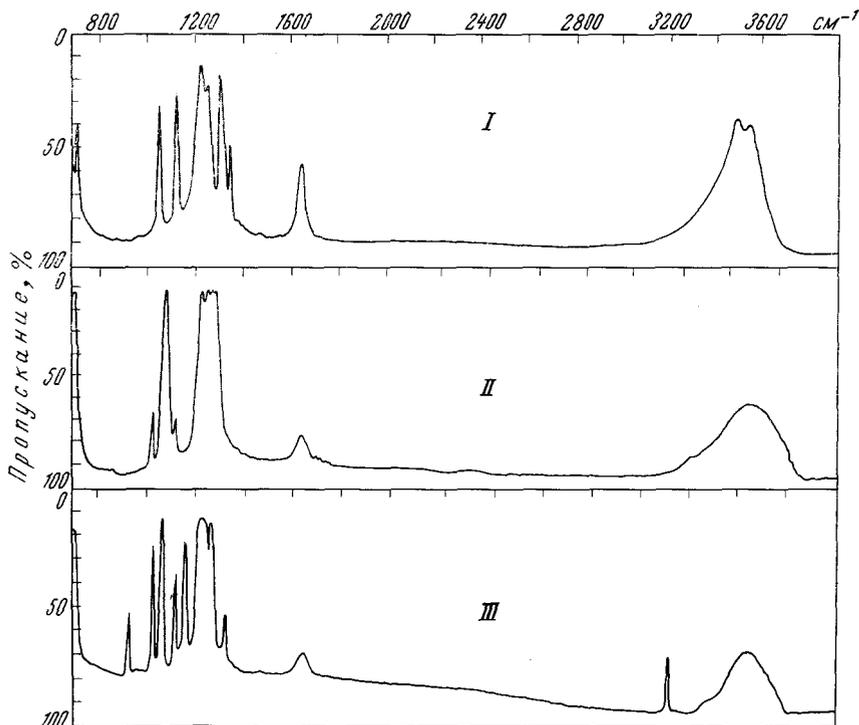


Рис. 1

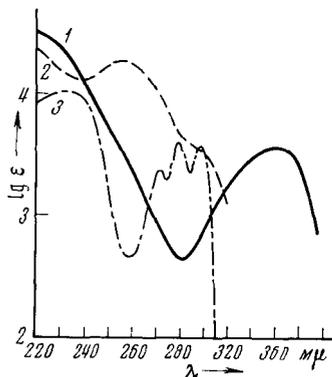


Рис. 2

Рис. 1. И.-к. спектры бензолсульфо-  
кислот. *I* — 2,3,5,6-тетрахлорбен-  
золдисульфокислота, *II* — бензол-  
гексасульфокислота, *III* — бензол-  
тетрасульфокислота (1, 2, 4, 5)

Рис. 2. У.-ф. спектры бензолсуль-  
фокислот. *I* — 2,3,5,6-тетрахлор-  
бензолдисульфокислота, *2* — бен-  
золгексасульфокислота, *3* — 1,2,4,5-  
бензолтетрасульфокислота

2,3,5,6-тетрахлорнитрофенола. Если взаимодействие осуществлять в при-  
сутствии солей меди, то сразу можно получить натриевую соль бензолгек-  
сасульфокислоты (IV) с выходом 75%. Последняя гладко образуется из  
2,3,5,6-тетрахлорбензолдисульфокислоты при действии водного сульфита  
натрия только в присутствии солей меди. В отличие от свободной кисло-  
ты, соли бензолгексасульфокислоты сравнительно трудно растворимы.  
Растворимость гексанатриевой соли в 1 л воды составляет всего 4,5 г при  
20° и 13,1 г при кипении. Соль прочно удерживает 3 молекулы кристалли-  
зационной воды при длительном нагревании в вакууме над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при 200°.  
Безводная соль получена кипячением в уксусном ангидриде.

Известными приемами нам не удалось превратить бензолгексасульфо-  
кислоту в сульфохлорид. С пятихлористым фосфором в жестких условиях,  
в зависимости от соотношения реагентов, образуется ангидрид пентахлор-  
бензолсульфокислоты (V) или циклический ангидрид 3,4,5,6-тетрахлорди-

сульфокислоты (VI). Для 2,3,5,6-тетрахлорбензолдисульфокислоты получены дихлорид (VII) и диамид (VIII). Гидролиз бензолгексасульфокислоты в 10% серной кислоте при 180° приводит к отщеплению только двух сульфогрупп с образованием бензол-1,2,4,5-тетрасульфокислоты (IX), которая при нагревании с пятихлористым фосфором переходит в 1,2,4,5-тетрахлорбензол (I). Последний образуется и при гидролизе 2,3,5,6-тетрахлорбензолдисульфокислоты (III).

В и.-к. спектрах III и IV в области 1600—1500 см<sup>-1</sup> отсутствуют полосы колебаний ароматического кольца (рис. 1), что было замечено и для гексагалогидзамещенных бензола (4). Электронные спектры по положению и интенсивности полос поглощения характерны для производных бензола (рис. 2). Следует отметить устойчивость бензолгексасульфокислоты к действию электрофильных и нуклеофильных агентов.

### Экспериментальная часть

Гексанатриевая соль бензолгексасульфокислоты (IV). а) 4,2 г динатриевой соли тетрачлорбензолдисульфокислоты (III), 7,6 г сульфита натрия, 0,05 г сульфата меди и 40 мл воды грели 4 часа при 100°. Получена трехводная соль бензолгексасульфокислоты с выходом 80%. Бесцветные ромбические кристаллы из воды. Данные элементарного анализа соответствуют формуле C<sub>6</sub>Na<sub>6</sub>O<sub>18</sub>S<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O. Бензилтиурошневая соль C<sub>54</sub>H<sub>66</sub>N<sub>12</sub>O<sub>18</sub>S<sub>12</sub>. Т. пл. 231,5—232,5°.

б) Раствор 3,1 г 2,3,5,6-тетрахлординитробензола (II) в 20 мл диоксиана добавляли к раствору 15 г сульфита натрия и 0,03 г сульфата меди в 50 мл воды. Получили C<sub>6</sub>Na<sub>6</sub>O<sub>18</sub>S<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O с выходом 75%.

Ангидрид пентахлорбензолсульфокислоты (V). Смесь 3,45 г IV и 6,3 г пятихлористого фосфора грели в ампуле 6 час. при 160—170°, выливают на лед. Получено 0,6 г V. Иглы из петролейного эфира. Т. пл. 152—153°. Данные элементарного анализа отвечают формуле C<sub>12</sub>Cl<sub>10</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>.

Ангидрид 3,4,5,6-тетрахлорбензолдисульфокислоты (VI). Смесь 2,8 г IV и 10 г пятихлористого фосфора грели 6 час. в ампуле при 170°, выливали на лед. Получено 0,97 г (68%) ангидрида (VI). Иглы из петролейного эфира. Т. пл. 178—179°. Данные элементарного анализа отвечают формуле C<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>. М.в. найдено и вычислено 358.

Бензол-1,2,4,5-тетрасульфокислота (IX). 3 г IV в 30 мл 10% серной кислоты грели 8 час. при 180° в ампуле. Разбавлением 20 мл спирта выделили натриевую соль бензолтетрасульфокислоты (IX) с выходом 87%. Данные элементарного анализа отвечают формуле C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Na<sub>4</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub>. Бензилтиурошневая соль C<sub>38</sub>H<sub>46</sub>N<sub>8</sub>O<sub>12</sub>S<sub>8</sub>, т. пл. 248—249°.

Научно-исследовательский институт  
органических полупродуктов и красителей  
Москва

Поступило  
19 III 1972

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Е. Armstrong, S. S. Napper, Chem. News, 82 (1900). <sup>2</sup> Л. А. Гаева, Н. С. Докунихин, И. И. Земскова, Журн. орг. хим., 4, 1 (1968). <sup>3</sup> Л. А. Гаева, Н. С. Докунихин, И. И. Земскова, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 16, 1 (1971). <sup>4</sup> P. Delorme, F. Denisselle, V. Lorenzelli, J. chim. phys., 64, 4 (1967).