

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ, ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ПОЛИТИКИ РФ
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра органической химии

СУЛЬФИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Практикум до курсу
"Органическая химия"

Самара 1992





Практикум предназначен для студентов, специализирующихся по химическим специальностям, и представляет собой руководство к лабораторным работам по органической химии.

Данные в практикуме методики посвящены сульфированию отдельных ароматических соединений. Экспериментальной части предшествует рассмотрение вопросов, связанных с сульфированием. После практических работ даны вопросы и задачи.


Составитель канд.хим.наук Г.Ф.Названова
Отв.редактор канд.хим.наук В.П.Гарькин
Рецензент канд.хим.наук П.Л.Трахтенберг

ВВЕДЕНИЕ

[1; 2, с. 501; 3; 4; 5, с. 451; 6, с. 512; 7, с. 121; 8; 9; 10]

Ароматическими сульфоновыми кислотами (сульфокислотами) называются соединения, содержащие сульфогруппу SO_3H в бензольном кольце (или в ядре ароматического гетероцикла). Различают моно-, ди- и трисульфокислоты, например, -бензолсульфокислота, -бензодисульфокислота, -сим-бензодисульфокислота, -сим-бензолтрисульфокислота.

Введение в молекулу какого-либо соединения сульфогруппы сильно увеличивает его растворимость в воде (из-за образования водородных связей). Именно этим, а также высокой химической стабильностью и определяется практическая возможность рассматриваемого класса соединений.

Некоторые сульфокислоты образуют устойчивые кристаллические гидраты, например, - $SO_3H \cdot 2H_2O$. Сульфокислоты обладают высокой кислотностью.

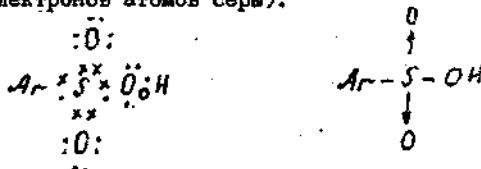
Применение ароматических сульфокислот

Ряд аренилсульфокислот имеет промышленное значение. Так, натриевые соли высших алкилбензолсульфокислот (сульфонаты, называемые также меркалянтами) с алкильным остатком из 12-15 углеродных атомов все шире применяют в качестве мощных средств и средств для химической чистки. Низшие алкилнафталинсульфонаты (прежде всего это соединения с бутильным остатком) используются как смазывающие, эмульгирующие и флотационные вещества. Сульфаниловая кислота и большое число сульфированных нафтолов и нафтиламинов пред-

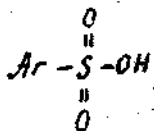
ставляют собой важные полупродукты при получении азокрасителей, которым они придают растворимость в воде благодаря наличие гидрофильных сульфокислотных групп. Сульфонаты натрия используются в производстве фенолов. Некоторые сульфокислоты имеют большое значение при получении лекарственных веществ (например, полупродукты при синтезе сульфамидных препаратов). Аммонийные соли сульфокислот гомологов тиофена применяются при лечении кожных болезней (иктиоя).

Строение сульфогруппы

В соответствии с октетной формулой сульфогруппа имеет две ковалентные и две семиполярные связи (они образованы с участием только электронов атомов серы):



Однако для сульфокислот может использоваться и формула с шестью ковалентными связями, так как атом серы имеет свободные *d*-орбитали, на которых могут быть размещены электроны (с расширением октета):



Поэтому действительное состояние атома серы является промежуточным между состояниями, отвечающими этим двум формулам.

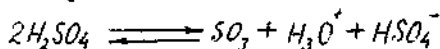
Механизм сульфирования. Сульфидирующие агенты.

Аренсульфокислоты получают реакцией сульфирования аренов или их производных, и эта реакция имеет наибольшее практическое значение. Однако механизм сульфирования не так хорошо изучен, как механизмы других реакций электрофильного замещения, в частности, нитрования и галогенирования. По-видимому, существуют различные

модификации механизма сульфирования. Не всегда ясна природа реагирующего электрофила: ион гидросульфония $^+SO_3H$ или оксид серы SO_3 (атом серы в молекуле SO_3 характеризуется сильным дефицитом электронов $O = \overset{\delta+}{S} \overset{\delta-}{O} \overset{\delta-}{O}$).

Представляется вероятным, что главным сульфлирующим агентом в дымящей серной кислоте является серный ангидрид SO_3 , поскольку реакция сульфирования имеет первый порядок относительно оксида серы. Ниже приводятся механизмы реакций сульфирования на примере бензола, где в качестве сульфлирующего агента выступает серный ангидрид (схема А) или катион гидросульфония (схема В).

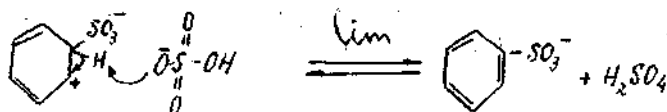
Схема А. Оксид серы SO_3 может существовать в равновесных концентрациях в серной кислоте:



Реакция начинается с того, что молекула бензола поставлет пару электронов атому серы (образование σ -комплекса). Сера ведет себя как электроноакцептор по двум причинам. Во-первых, три атома кислорода, связанные с серой, делают его электрононасыщенным. Во-вторых, образующаяся группировка $:SO_3^-$ резонансно стабилизирована.

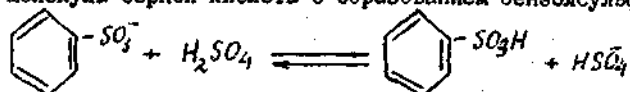


σ -Комплекс может затем отщепить протон с образованием аниона бензолсульфокислоты:



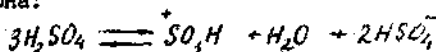
анион бен-
золсульфокислоты

Последняя стадия - отрыв анионом бензолсульфокислоты протона от молекулы серной кислоты с образованием бензолсульфокислоты:

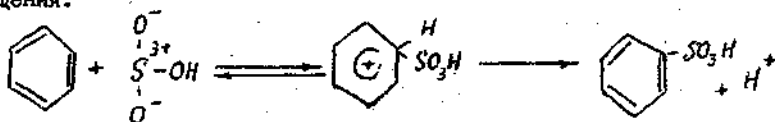


Так как каждая стадия процесса сульфирования обратима, то и весь процесс должен быть обратим. Это - одно из отличий реакции сульфирования от других реакций электрофильного замещения. Второе отличие: сульфирование замедляется при замене атомов водорода ароматического кольца более тяжелыми атомами радиоактивного изотопа трития ^3H , т.е. для сульфирования характерно наличие небольшого изотопного эффекта. Это обстоятельство указывает на то, что, в отличие от нитрования, стадией, лимитирующей скорость сульфирования, является отщепление протона от σ -комплекса, образующегося между бензолом и оксидом серы; образование же σ -комплекса происходит быстро и не лимитирует скорость реакции.

Схема Б. Можно представить такой путь образования гидросульфониowego иона:



Сульфирование проходит по обычному механизму электрофильного замещения:



Самыми распространенными сульфлирующими средствами являются 70-100%-е растворы серной кислоты - серная кислота, содержащая растворенный серный ангидрид SO_2 . (Избыток SO_2 испаряется в атмосферу и реагирует с влагой воздуха. Продуктом этой реакции оказывается облако из мельчайших капелек серной кислоты. Это облако как бы поднимается над дымящей серной кислотой).

Оксид серы значительно более реакционноспособен, чем серная кислота, и может быть использован в стехиометрических количествах.

При проведении сульфирования нужно подбирать активность сульфлирующего агента в соответствии с реакционноспособностью ароматического ядра. Серная кислота, как наименее активная из распрост-

раненных сульфлирующих средств, может применяться только для сульфирования реакционноспособных ароматических систем. Для сульфирования ароматических субстратов с умеренной реакционной способностью, например, бензола, нафталина, обычно используют концентрированную серную кислоту или олеум. Ароматические соединения, сульфирование которых происходит лишь в жестких условиях, т.е. соединения, содержащие заместители II рода, можно непосредственно сульфировать серным ангидридом, чаще олеумом. Реакции проводят с 5-30%-ми растворами олеума при различных температурах, которые зависят от реакционной способности данного соединения. Так, 10%-й олеум сульфировает бензол при комнатной температуре до моносульфокислоты, а при 200-250° С - до м-бензодисульфокислоты.

Серный ангидрид, комплексно связанный с пиридином - пиридинсульфотриоксид $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{SO}_3$, - может с успехом применяться для сульфирования более реакционноспособных веществ, например, фенола, антрацена.

Пятичленные гетероциклические соединения, такие, как фуран и пиррол, разлагаются в присутствии протонных кислот. Поэтому в реакции сульфирования таких ацидофобных (т.е. боящихся кислот) соединений источником SO_3 вместо дымящей серной кислоты служит также пиридинсульфотриоксид.

Тиофен легко сульфировается концентрированной серной кислотой на холоде, причем во избежание потерь из-за осмоления рекомендуется проводить сульфирование в петролейном эфире. Сульфогруппа вступает в α -положение цикла, и получается α -тиофенсульфокислота.

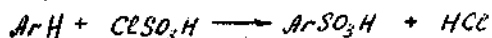
При сульфировании тиофена пиридинсульфотриоксидом (в условиях сульфирования фурана, например) сразу получается α, β' -тиофендисульфокислота: $\text{HO}_2\text{S}-\text{C}_4\text{H}_2-\text{SO}_3\text{H}$

Для сульфирования в мягких условиях подходят серная кислота или растворы серного ангидрида в различных растворителях (в хлороформе, в жидкой двуокиси серы, в диоксане и в упомянутом выше пиридине).

В промышленности все большее значение приобретает сульфирование в газовой фазе смесью ангидрида и воздуха.

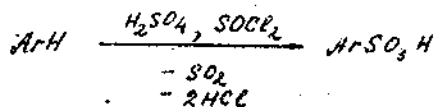
Арены можно сульфировать также действием хлорсульфоновой кислоты (на каждый моль ароматического соединения необходим один

моль хлорсульфоновой кислоты):



В ходе сульфирования серной кислотой скорость реакции уменьшается в результате разбавления серной кислоты водой, образующейся в результате реакции, и реакция замещения в конце концов приостанавливается. Чтобы сместить как можно больше равновесие сульфирования в правую сторону, следует либо применять избыток серной кислоты (однако это затрудняет выделение сульфокислоты), либо лучше удалять образующуюся воду. В простейшем случае это можно достигнуть азеотропной перегонкой, для чего добавляют подходящий растворитель (хлороформ, лигрои́н или избыток сульфируемого соединения).

Простой и удобный метод сульфирования без использования большого избытка серной кислоты связан с применением хлористого тиапи́ла для удаления воды, образующейся в реакции:



Эта реакция, как и предыдущая, проходит уже при комнатной температуре.

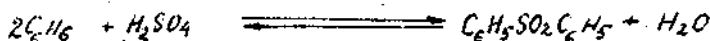
Побочные реакции при сульфировании

При действии на ароматические соединения таких энергичных сульфирующих агентов, как концентрированная серная кислота, олеум или серный ангидрид, протекают побочные реакции, особенно при повышенных температурах, из-за чего выход продукта сульфирования снижается.

Одной из побочных реакций является реакция окисления - образование оксигруппы в соединении и дальнейшие изменения вплоть до полного сгорания (обугливание).

Другой побочной реакцией является образование диарилсульфонов - соединений общей формулы $Ar-SO_2-Ar$. Эта реакция обычно наблюдается тогда, когда серную кислоту прибавляют к ароматическому соединению и в реакционной среде в избытке находится углеводород,

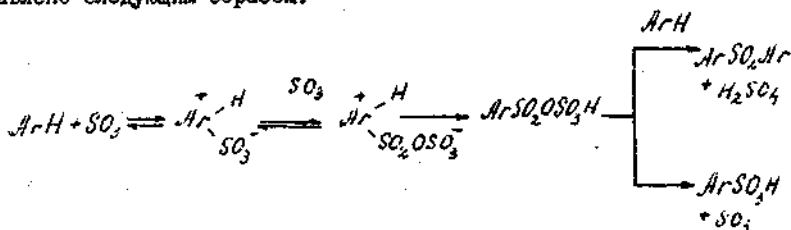
например :



дифенилсульфон

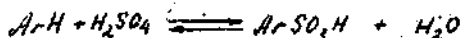
Этот побочный процесс можно исключить, если изменить порядок введения реагентов (ароматические соединения прибавлять к серной кислоте), т.е. если применять большой избыток серной кислоты (или олеума).

Образование сульфона в реакции сульфирования может быть представлено следующим образом:



Десульфирование сульфокислот

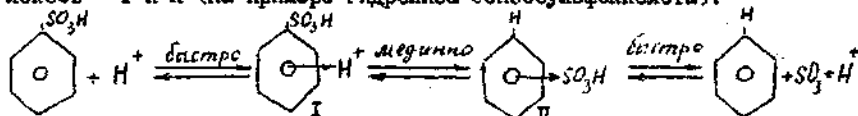
Как уже было отмечено выше, реакция сульфирования ароматических соединений в ядро под действием серной или дымящей серной кислоты обратима:



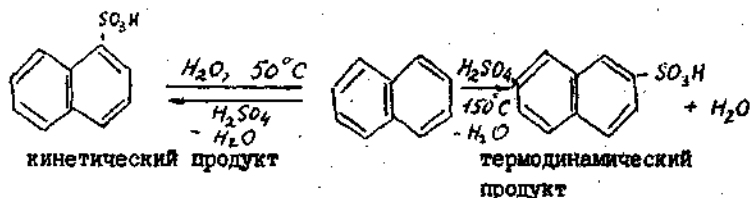
Обратная реакция - реакция гидролиза, или десульфирование, - не имеет места, если для сульфирования применяется олеум с таким содержанием серного ангидрида, которого было бы достаточно для связывания выделяющейся воды и сохранения концентрации сульфлирующего агента не ниже моногидрата (100%-я H_2SO_4). Напротив, увеличение концентрации воды или снижение концентрации кислоты приводит к обратному направлению реакции.

Степень гидролиза сульфокислот зависит от их устойчивости,

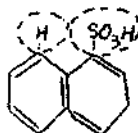
причем чем легче образуется сульфокислота, тем она легче десульфируется. Обычно реакции гидролиза проводят, пропуская перегретый водяной пар через разбавленный раствор сульфокислоты в серной кислоте; при этом нет необходимости вводить другие кислоты, поскольку сама сульфокислота играет роль катализатора. При десульфировании электрофильной частицей является протон. Реакция, по-видимому, протекает через стадии промежуточного образования двух σ -комплексов - I и II (на примере гидролиза бензосульфокислоты):



Обратимость реакции сульфирования особенно хорошо можно видеть на примере сульфирования нафталина. В зависимости от температуры реакция идет по-разному. При 50°C нафталин дает 1-нафталинсульфокислоту - продукт кинетически контролируемой реакции. При 150°C или при продолжительном времени реакции первоначально образующаяся α -нафталинсульфокислота превращается в β -нафталинсульфокислоту. Это превращение не является непосредственной изомеризацией; оно идет путем гидролитического отщепления сульфогруппы (десульфирования) и последующего сульфирования серной кислотой. Так как реакция сульфирования обратима, образуется более устойчивый в условиях реакции продукт из участвующих в равновесии, т.е. термодинамически контролируемый продукт.



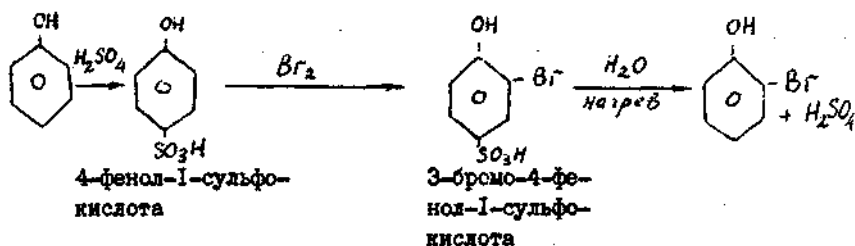
Процесс образования β -изомера необратим. 1-нафталинсульфокислота менее устойчива, чем 2-нафталинсульфокислота, из-за отталкивания между сульфогруппой при С I и протоном при С 8. В 2-нафталинсульфокислоте такое отталкивание отсутствует.



дестабилизирующее взаимодействие в молекуле 1-нафталинсульфокислоты

По этой же причине атака протоном с последующим десульфированием также легче происходит в α -положении.

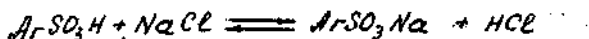
Обратный характер реакции сульфирования обуславливает возможность ее использования для временного блокирования какого-либо положения. В качестве примера можно рассмотреть получение о-бромфенола. Прямое бромирование последнего приводит к 2,4,6-трибромфенолу. Поэтому осуществляют следующие реакции:



Выделение сульфокислот

Выделение сульфокислот часто встречает трудности (из-за меньшей растворимости в воде и, как правило, в избытке сульфировющего агента). Обычно применяют один из двух способов.

1. Выливают реакционную смесь в концентрированный раствор поваренной соли:



Натриевые соли сульфокислот трудно растворимы в воде и еще хуже в растворах поваренной соли (оседают); могут быть непосредственно использованы для последующих реакций:

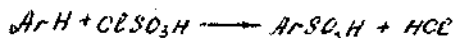
2. На реакционную смесь действуют баритовой водой или известью. Бариевые и кальциевые соли сульфокислот в противоположность щелочным сульфатам, как правило, растворимы в воде. Поэтому свободную кислоту ArSO_3H можно получить, добавляя эквивалентное количество серной кислоты, например, к водному раствору бариевой соли (до прекращения выпадения BaSO_4) и выпаривая досуха фильтрат, полученный после выделения BaSO_4 . С кальциевыми солями отделение менее полно вследствие некоторой растворимости гипса.

Кроме того, из щелочноземельных солей сульфокислоты может быть выделена в чистом виде с помощью ионнообменных смол.

Сульфохлорирование

Проблему выделения сульфокислот можно обойти, если вместо сульфирования проводить сульфохлорирование. Сульфохлорирование дает арилсульфохлориды $ArSO_2Cl$, которые в большинстве своем представляют труднорастворимые в воде вещества (они гидролизуются медленнее, чем большинство хлорангидридов карбоновых кислот).

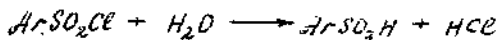
Сульфохлорирование осуществляется с помощью хлорсульфоновой кислоты, причем на каждый моль ароматического соединения необходимо не менее 2 моль хлорсульфоновой кислоты:



При сульфировании менее реакционноспособных соединений хлорсульфоновая кислота часто берется с большим избытком, чтобы предупредить образование сульфонов. Иногда выходы зависят в значительной степени от чистоты хлорсульфоновой кислоты, которую перед применением перегоняют.

Сульфохлорирование имеет то преимущество перед прямым сульфированием, что получающиеся сульфохлориды обычно растворимы в органических растворителях, и их поэтому легче выделить из реакционной смеси, чем ароматическую сульфокислоту.

В отличие от большинства сульфокислот многие сульфохлориды можно перегонять. Кроме того, при синтезе сульфохлориды оказываются удобнее в качестве промежуточных соединений, чем сульфокислоты. Чистую сульфокислоту легко получают из сульфохлорида гидролизом:

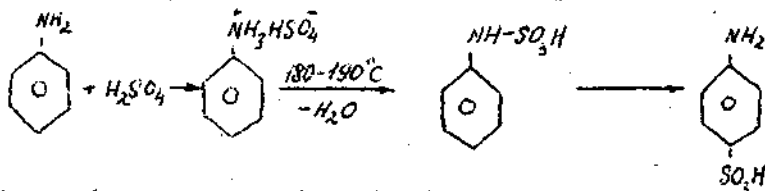


ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Сульфаниловая кислота

Сульфаниловую кислоту получают по методу запекания или в присутствии избытка серной кислоты.

Метод запекания [II, с. 139]

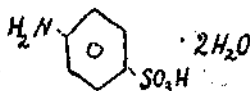


Анилин (свежеперегнанный) - 9,3 г (9,1 мл)
 Серная кислота ($d = 1,84$) - 10,1 г (5,5 мл)
 Едкий натр - 4 г
 2 н соляная кислота

В фарфоровую ступку налейте 5,5 мл концентрированной серной кислоты и осторожно, маленькими порциями, прибавьте 9,3 г свежеперегнанного анилина, тщательно растирая пестиком образующуюся кислую сернокислую соль анилина. Затем перенесите соль анилина в фарфоровую чашку, накройте ее куском асбестового картона с отверстием для термометра, поместите на плитку, опустите в соль термометр и нагревайте под тягой в течение 3-4 ч при 175-180° С. Нагревание проводите до тех пор, пока масса не сделается сухой и твердой, а взятая проба сульфомассы, разбавленная в пробирке водой, не перестанет выделять капелек анилина при прибавлении раствора едкого натра.

Полученную таким путем сульфаниловую кислоту еще горячей измельчите в ступке, растворите в растворе 4 г едкого натра в 40 мл воды, прокипятите 5 мин с активированным углем, отфильтруйте и выделите сульфаниловую кислоту, прибавляя соляную кислоту до ясно кислой реакции (на конго). Раствор охладите холодной водой, крис-

талии сульфаниловой кислоты состава



отсосите на воронке Бюхнера. Сульфаниловую кислоту перекристаллизуйте из воды, высушите. Выход составляет 11–12 г.

П р и м е ч а н и е. Растирание реакционной массы проводите в очках в вытяжном шкафу.

**Сульфирование в присутствии избытка
серной кислоты 12, с. 127**

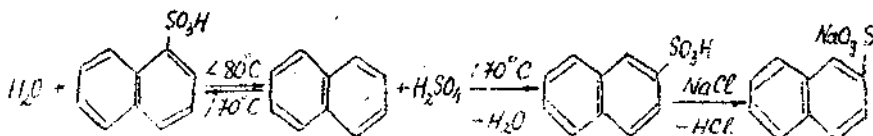
Анилин (свежеперегнанный) – 9,3 г (9,1 мл)

Серная кислота ($d=1,84$) – 30 г (16,3 мл)

Едкий натр

В круглодонную колбу налейте 9,3 г анилина и небольшими порциями при постоянном встряхивании добавьте 16,3 мл серной кислоты. (наблюдается сильное разогревание). Полученную массу нагревайте на масляной бане при 180–190°C (температура бани) в течение 4–5 ч. Чтобы установить конец сульфирования, несколько капель реакционной массы растворите в пробирке в небольшом количестве воды и полученный раствор нейтрализуйте раствором едкого натра. Если при этом не выделяется анилин, реакция считается законченной. Несколько охлажденную реакционную массу вылейте при помешивании в холодную воду, отфильтруйте выпавшую сульфаниловую кислоту, промойте ее небольшим количеством воды и перекристаллизуйте из воды. При очистке для удаления окрашенных примесей используйте активированный уголь. Выход составляет 10–12 г.

β -нафталинсульфокислота (натриевая соль)
[13, с. 116].



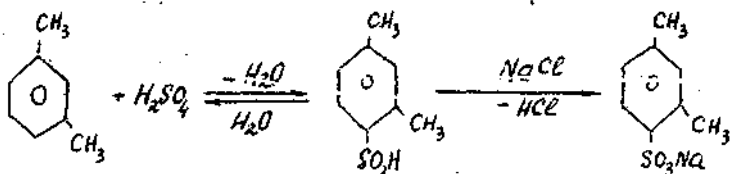
Нафталин - 12,5 г
 Серная кислота ($d=1,84$) - 18,4 г (10 мл)
 Хлорид натрия - 38 г

Образование β -нафталинсульфокислоты связано с обратимостью процесса сульфирования.

В круглодонную колбу на 100 мл поместите 10 мл концентрированной серной кислоты и постепенно при перемешивании стеклянной палочкой прибавьте 12,5 г растертого в порошок нафталина. Колбу закройте пробкой с боковым вырезом и термометром. Шарик термометра должен быть погружен в реакционную массу. Последнюю нагревают в течение 4 ч на масляной бане при 170–180° С. По окончании реакции массу дайте охладиться и постепенно прилейте ее в охлажденный льдом стакан, содержащий насыщенный раствор поваренной соли (38 г в 125 мл воды). Через полчаса натриевую соль β -нафталинсульфокислоты отфильтруйте на воронке Бюхнера и промойте ледяной водой (две порции по 7–8 мл), затем тщательно отожмите. Соль сушат при 100° С. Выход около 17 г.

П р и м е ч а н и е. Взвешивание нафталина и саму работу проводить в вытяжном шкафу.

2,4-Диметилбензолсульфокислота (натриевая соль) [12 с.128]



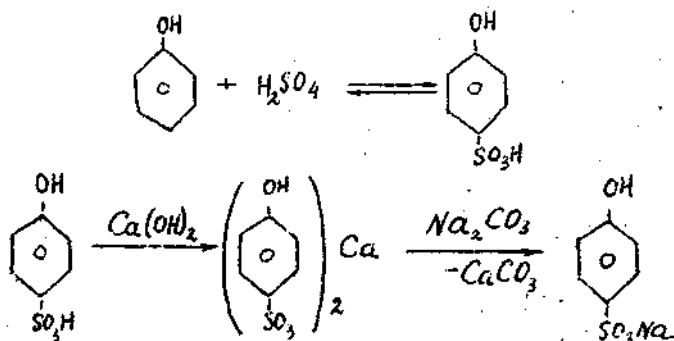
m-Ксилол (сухой) - 7,8 г (9 мл)
 Серная кислота ($d=1,84$) - 14,9 г (8,1 мл)
 Хлорид натрия

Прибор для сульфирования состоит из реакционной колбы, снабженной обратным холодильником и мешалкой. В реакционную колбу загрузите m-ксилол, а затем серную кислоту. Смесь m-ксилола и серной

кислоты при энергичном перемешивании нагревайте на кипящей водяной бане до исчезновения двух слоев и образования однородной массы (1,5 - 2 ч).

Охлажденную до комнатной температуры реакцию смесь вылей-те в стакан, содержащий 45 мл насыщенного раствора хлористого натрия. Выпавшие кристаллы натриевой соли сульфокислоты отфильтруйте, тщательно отожмите на фильтре и промойте насыщенным раствором хлористого натрия (5 мл). Полученный продукт растворите в 30 мл кипящей воды и горячий раствор фильтруйте. Фильтрат постепенно охладите до 0°C и выпавшие кристаллы натриевой соли сульфокислоты отфильтруйте, тщательно отожмите на фильтре и промойте двумя порциями воды (по 5 мл каждая). Выход составляет 9 г.

п-Фенолсульфокислота (натриевая соль) [II, с. 141]



Фенол - 9,4 г
 Серная кислота ($d=1,84$) - 11 г (6 мл)
 Гидроксид кальция - 6,5 г
 Раствор соды (10%-й)

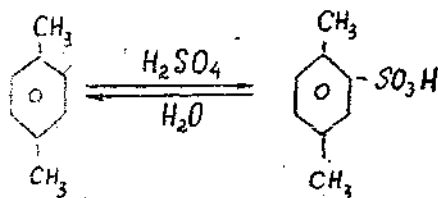
В круглодонной колбе на 50 мл смешайте 9,4 г фенола с 6 мл концентрированной серной кислоты, нагревайте смесь 15-16 ч на водяной бане до исчезновения запаха фенола и вылейте в 100 мл холодной воды. Затем нагрейте раствор до 50°C и нейтрализуйте избыток серной кислоты, прибавляя постепенно 6,5 г гашеной извести, поддерживая температуру на уровне 55-60°C и сохраняя реакцию раствора сла-

бокислой для получения легко отфильтровывающегося осадка гипса. По охлаждении гипс отфильтруйте, а фильтрат обработайте 10%-м раствором соды, чтобы перевести кальциевую соль фенолсульфокислоты в натриевую соль; раствор соды прибавляйте до слабощелочной реакции и прекращения выделения осадка углекислого кальция. Отделите осадок фильтрованием, раствор упарьте до начинающейся кристаллизации. При медленном охлаждении получаются крупные кристаллы натриевой соли п-фенолсульфокислоты, содержащей две молекулы воды. Выход около 14 г.

Примечания. 1. Работу проводить в вытяжном шкафу.

2. Взвешивание фенола проводить в стаканах, перчатках, в вытяжном шкафу.

п-Ксилолсульфокислота [14, с. 136]



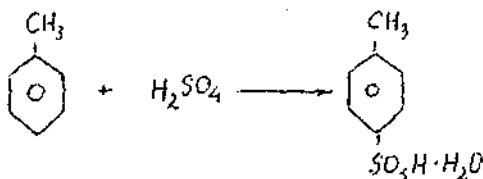
п-Ксилол (сухой) ($d_4^{20}=0,86$) - 21 г (24,4 мл)
 Серная кислота ($d_4^{20}=1,84$) - 55,2 г (30 мл)
 Соляная кислота (конц.) - 5,5 мл

В двухгорлую колбу емкостью 100-150 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, внесите 21 г п-ксилола и при энергичном перемешивании 30 мл концентрированной серной кислоты. Колбу поместите на водяную баню и нагрейте до 90-95° С. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь вылейте в 50 мл ледяной воды, затем доведите температуру до -10° С (баня со смесью льда и соли), отфильтруйте выпавшую п-ксилолсульфокислоту на стеклянном фильтре, промойте охлажденным до 5° раствором 15 мл конц. соляной кислоты в 10 мл воды и тщательно отожмите. Для

очистки от примеси серной кислоты полученную *p*-ксилолсульфокислоту перекристаллизуйте из 40 мл конц. соляной кислоты, разбавленной 25 мл воды.

Выход дигидрата *p*-ксилолсульфокислоты с т.пл. 86° около 30 г.

p-Толуолсульфокислота [15, с.132]



Толуол - 11,3 г (13 мл)
 Серная кислота ($d=1,84 \text{ г/см}^3$) - 14,7 г (8 мл)
 Хлорид натрия

В круглодонную колбу емкостью 100 мл, соединенную с обратным холодильником, поместите 13 мл толуола (абсолютного) и 8 мл концентрированной серной кислоты. Добавьте 2-3 кипятыльника и нагревайте смесь на песчаной бане при слабом кипении толуола в течение 1 ч, часто перемешивая смесь. К этому времени слой толуола должен исчезнуть и реакция закончиться, на что указывает очень медленное образование конденсата в холодильнике. Теплую реакционную смесь выливают в стакан емкостью 200 мл, в котором находится 40 мл воды. К полученному раствору темного цвета добавляют активированный уголь (лучше брать карболен) и кипятят его в вытяжном шкафу до обесцвечивания. При кипячении отгоняются остатки толуола. Уголь отфильтровывают через складчатый фильтр, а полученный почти бесцветный раствор упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до объема 20 мл. Затем раствор охлаждают льдом со снегом. В холодный раствор пропускают хлороводород (в вытяжном шкафу), который получают в колбе Вюрца из хлорида натрия и конц. серной кислоты (перед добавлением кислоты соль следует смочить конц. со-

ляной кислотой). Для высушивания хлороводород пропускают через склянку с серной кислотой. Хлороводород пропускают до насыщения раствора и выпадения осадка. Выпавшую *p*-толуолсульфокислоту отсасывают на воронке с пористой стеклянной пластинкой № 1 или № 2. Осадок переносят в стаканчик или бюкс и сушат в вакуум-эксикаторе сначала над серной кислотой, затем над щелочью (последняя необходима для связывания хлороводорода). Выход *p*-толуолсульфокислоты (моногидрат) 15 г.

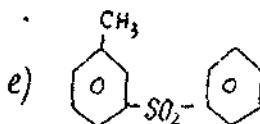
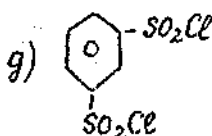
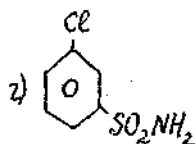
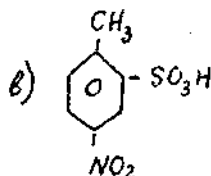
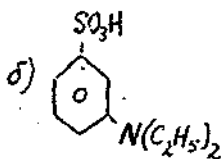
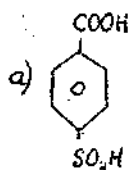
p-Толуолсульфокислота (4-метилбензолсульфокислота) – бесцветное кристаллическое вещество, из воды кристаллизуется с 1 моль H_2O , хорошо растворима в воде, растворима в спирте и эфире. Вещество гигроскопично, на воздухе поглощает влагу и расплывается. Т.пл. 104–105° С.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Напишите реакцию: а) устанавливающую конец сульфирования анилина; б) характеризующую отношение сульфаниловой кислоты к действию бромной воды.

2. Какие побочные реакции усиливаются при перегревании реакционной массы при получении β -нафталинсульфокислоты?

3. Назвать соединения:



4. Напишите структурные формулы следующих соединений:

а) бензолсульфоната бария; б) *m*-нитробензолсульфохлорида; в) метил-*p*-толуолсульфоната.

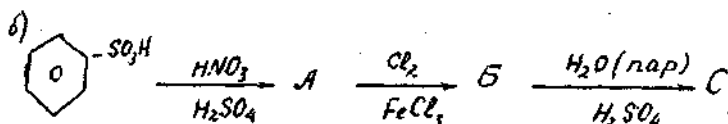
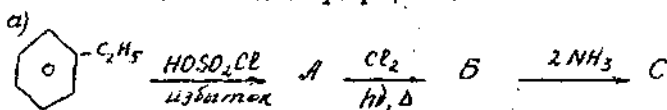
5. Расположите в порядке увеличения активности в реакции сульфирования следующие соединения: толуол, м-нитротолуол, бензол, кумол, п-хлоротолуол, п-бромобензойная кислота.

6. Приведите схему диссоциации бензолсульфокислоты в воде. Объясните, почему эта кислота характеризуется значительно меньшим значением pK_a (0,7), чем бензойная кислота (4,18).

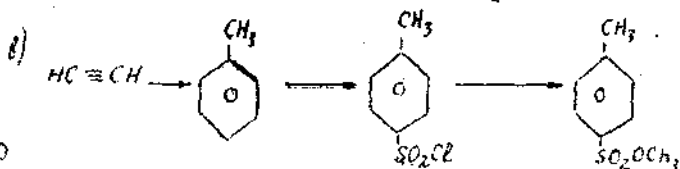
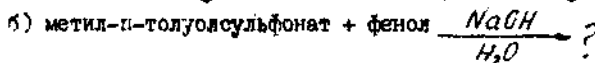
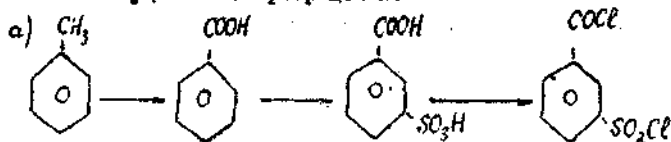
7. Объясните следующие факты: а) при сульфировании бензолсульфокислоты первоначально образуется м-бензолдисульфокислота, однако, если реакционную массу подвергнуть длительному нагреванию, то образуется равновесная смесь, содержащая 66% м- и 34% п-бензолдисульфокислоты; б) при сульфировании толуола образуется смесь о- и п-изомеров дисульфокислоты, если реакционную смесь выдержать несколько часов при нагревании, то получается п-толуолсульфокислота с примесью м-изомера.

8. Объясните, почему п-толуолсульфокислота десульфируется легче, а п-бромобензолсульфокислота труднее, чем бензолсульфокислота.

9. Заполните схемы превращений:



10. Осуществите превращения:



11. Напишите схемы получения, исходя из бензола, следующих соединений (обратите внимание на последовательность реакций замещения):

- а) 3-нитро-4-хлор-1-бензолсульфокислоты;
- б) п-хлорбензолсульфамида;
- в) 3-бromo-5-нитро-1-бензолсульфокислоты;
- г) 3-бromo-4-метил-1-бензолсульфохлорида.

12. Сопоставьте строение амида бензойной кислоты и амида бензолсульфокислоты. В чем различие химических свойств этих соединений?

13. Соединение $C_8H_{10}O_3S$ при кипячении с разбавленной серной кислотой превращается в п-ксилол. Какое заключение можно сделать о строении исходного соединения?

14. Определите строение соединения состава $C_6H_5O_3SCl$, если известно, что в результате его перегонки с водяным паром в присутствии серной кислоты получается вещество C_6H_5Cl , а при сульфировании - только один трехзамещенный изомер.

15. Какое строение имеет соединение состава $C_6H_6O_4S$, которое дает фиолетовое окрашивание с $FeCl_3$, а при сплавлении со щелочью превращается в соединение, легко окисляющееся в п-кинон?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Органикум. М.: Мир, 1979. Т. I.
2. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М.: Мир, 1977.
3. Терней А. Современная органическая химия. М.: Мир. 1981, Т. I.
4. Гауптман З., Грефе В., Ремане Х. Органическая химия. М.: Химия, 1979.
5. Сигару Ова. Химия органических соединений серы. М.: Химия, 1975.
6. Общая органическая химия. М.: Химия, 1983. 512 с.
7. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1971.
8. Петров А.А., Бальян Х.В., Троценко А.Т. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1981.
9. Вопросы и задачи по органической химии. М.: Высшая школа, 1988.
10. Альбицкая В.М., Серкова В.И. Задачи и упражнения по органической химии. М.: Высшая школа, 1983.
11. Брьев П.К. Практические работы по органической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1961. Вып. 3.
12. Лабораторные работы по органической химии. М.: Высшая школа, 1982.
13. Лабораторные работы по органической химии. М.: Высшая школа, 1974.
14. Агрономов А.Е., Шабаров В.С. Лабораторные работы в органическом практикуме. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1971, 136 с.
15. Лабораторные работы по органическому синтезу. М.: Просвещение, 1979. 132 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3 .
Применение ароматических сульфокислот	3
Строение сульфогруппы	4
Механизм сульфирования. Сульфирующие агенты	4
Побочные реакции при сульфировании	8
Десульфирование сульфокислот	9
Выделение сульфокислот	11
Сульфохлорирование	12
ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ	13
Сульфаниловая кислота	13
<i>p</i> -нафталинсульфокислота	14
2,4-Диметилбензолсульфокислота (натриевая соль)	15
<i>p</i> -Фенолсульфокислота (натриевая соль)	16
<i>p</i> -Ксилолсульфокислота	17
<i>p</i> -Толуолеульфокислота	18
ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ	19
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	22