

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Е. Акопян

О комплексных соединениях ацетонсульфита  
с ароматическими аминами

В литературе нет данных относительно ацетонсульфита. Лишь в одном американском патенте [1] упоминается о способности ацетона при низких температурах поглощать двуокись серы. Вопрос об образовании при этом химического соединения между ними остается открытым.

Поглощение двуокиси серы ацетоном, конечно, не может служить доказательством образования химического соединения между ними, тем более, что  $SO_2$ , как известно, чрезвычайно легко растворяется во многих органических растворителях. Кроме того, полученный при растворении  $SO_2$  в ацетоне продукт постоянно отдает  $SO_2$  и при температуре кипения ацетона полностью диссоциирует на  $SO_2$  и ацетон.

Целью нашей работы было нахождение убедительных фактов, доказывающих, что при поглощения  $SO_2$  ацетоном не имеет место лишь процесс растворения, а между ними образуется химическое соединение.

Нам удалось синтезировать ряд новых комплексных соединений между продуктом, полученным при поглощении двуокиси серы ацетоном—ацетонсульфитом и некоторыми ароматическими аминами.

Экспериментальная часть

*Ацетонсульфит.* 128 г двуокиси серы, полученной по методу Неймана [2], через склянку Тищенко, содержащую небольшое количество воды и U-образную хлоркальциевую трубку вводилось в стеклянную колонку диаметром в 30 мм и высотой в 350 мм, содержащую 126 г ацетона. Энергичное поглощение двуокиси серы ацетоном протекало при комнатной температуре. Процесс поглощения ослабляется лишь после достижения эквимолярного соотношения. Выход ацетонсульфита—254 г; содержание в нем двуокиси серы—52.45%.

Полученный эквимолярный раствор двуокиси серы в ацетоне представляет собой легко летучую жидкость,  $d_4^{15}=1.0428$ . При стоянии на воздухе постоянно отдает сернистый газ, выделение которого становится бурным при добавлении минеральных кислот. При нагревании полностью разлагается на составные части. С ароматическими аминами легко образует комплексные соединения.

**Ацетонанилинсульфит.** В связи с исследованиями реакций между ацетоном и ароматическими аминами Шиффом [3] попутно указано, что при взаимодействии ацетона на эфирный раствор анилинсульфита возникает незначительное количество тонких блестящих игл, устойчивых лишь в эфирном растворе, насыщенном  $\text{SO}_2$ , улетучивающихся в течение 24 часов. Шифф этому соединению приписал формулу  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  допуская, что в возникновении комплексного соединения принимает участие также вода, содержащаяся в исходных веществах. Наши опыты показали, однако, что аналогичное соединение образуется также при применении абсолютно сухих исходных веществ.

Исходя не из анилинсульфита и ацетона, как поступил Шифф, а ацетонсульфита и анилина, получается комплексное соединение ацетонанилинсульфит.

При прибавлении 18,6 г анилина к 25 г ацетонсульфита кристаллы образовались из первых же капель и получилась кристаллическая масса. При прибавлении анилина в больших количествах реакционная смесь разогревалась за счет теплоты реакции, вызвав частичное разложение продукта, сопровождающееся выделением сернистого газа.

Выход кристаллической массы, промытой ацетоном и высушенной в эксикаторе—43.00 г. Бесцветные, длинные иглы. В чистом виде устойчивы, со слабым запахом  $\text{SO}_2$ . Разлагается на составные части действием кислот и щелочей, кипячением с водой, а также при нагревании до 75—80°.

При применении чистых исходных веществ и наличии небольшого избытка ацетонсульфита выход ацетонанилинсульфита соответствовал теоретическому количеству, рассчитанному на исходный анилин.

Содержание двуокиси серы в ацетонанилинсульфите определялось титрованием его водного раствора 0.1н раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина [4].

0.1704 г вещ. ; 15.60 мл 0.1н NaOH;

0.2254 г вещ. ; 20.50 мл 0.1н NaOH.

Найдено %  $\text{SO}_2$  29.25; 29.15;

$(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{NH}_2$ . Вычислено %  $\text{SO}_2$  29.75.

**Ацетондиметиланилинсульфит.** При прибавлении 12.1 г диметиланилина к 12.6 г ацетонсульфита вначале раствор окрашивался в коричневато-желтый цвет, затем началось выделение блестящих кристаллов. Полученные кристаллы были отфильтрованы и промыты несколькими порциями ацетона, пока ацетон перестал окрашиваться. Выход кристаллической массы—24.1г. Титрованием было определено содержание  $\text{SO}_2$  в высушенном продукте.

0.2484 г вещ. ; 20,2 мл 0.1 н NaOH;

0.2442 г вещ. ; 20.0 мл 0.1 н NaOH.

Найдено %  $\text{SO}_2$ —26.04; 26.23

$(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Вычислено %  $\text{SO}_2$  26.33.

**Ацетонметаклоранилинсульфит.** Мета-хлоранилин был полу-

чен по способу Бейльштейна и Курбатова [5] восстановлением мета-хлорнитробензола соляной кислотой и оловом лишь с тем видоизменением, что вместо непосредственного разрушения полученного гидрохлорида метахлоранилина гидроокисью кальция, реакционная смесь была разбавлена водой, избыток соляной кислоты выпарен на водяной бане, остаток растворен в воде, затем гидрохлорид разрушен действием щелочи и мета-хлоранилин перегнан с водяным паром.

Разрушение гидрохлорида без предварительной выпарки избытка соляной кислоты связано с большим расходом щелочи и с необходимостью разбавления реакционной смеси водой в больших объемах перед нейтрализацией что, в свою очередь, затрудняет перегонку мета-хлоранилина с водяным паром.

Ацетонметахлоранилинсульфит был получен постепенным смешиванием эквимолярных количеств мета-хлоранилина и ацетонсульфита. Вначале раствор окрашивался в темно-желтый цвет, а затем превратился в плотную массу. Несмотря на весьма осторожное приливание мета-хлоранилина к ацетонсульфиту и охлаждение колбы, реакция образования ацетонмета-хлоранилинсульфита всегда сопровождалась выделением сернистого газа. Таким образом мета-хлоранилин по отношению к ацетонсульфиту является более сильной щелочью, чем анилин. Полученный продукт устойчив только в закрытом сосуде. На воздухе быстро разлагается на  $SO_2$  и увлажненную массу, превращающуюся впоследствии в порошок, нерастворимый в воде и органических растворителях.

*Ацетон-орто-хлоранилинсульфит.* Орто-и пара-хлоранилины были получены из нитробензола восстановлением и хлорированием, проведенными в одной стадии электрохимическим путем по Лёбу [6].

С этой целью смесь нитробензола и дымящей соляной кислоты вливалась в глиняный цилиндр диаметром в 30 мм и высотой в 100 мм, погруженный в толстостенный стеклянный стакан, наполненный 10% раствором серной кислоты. Электролиз проводился с помощью платиновых электродов Вивклера (катод погружался в смесь дымящей соляной кислоты и нитробензола, а анод — в раствор серной кислоты) при силе тока 0,8 А и напряжении на электродах 4,5 В 30 часов, до израсходования нитробензола. Катодный раствор был отфильтрован, разбавлен водой до двухкратного объема и выпарен на водяной бане досуха. Полученные гидрохлориды орто-и пара-хлоранилинов после растворения в воде были разрушены щелочью и соответствующие хлоранилины отогнаны с водяным паром.

Разделение орто-и пара-хлоранилинов производилось по методу Бейльштейна и Курбатова [7] — обработкой смеси ангидридом уксусной кислоты, последующим воздействием на разделенные орто-и пара-хлорацетанилиды дымящей соляной кислотой при  $180^\circ$ , разложением полученных при этом соответствующих солянокислых солей

хлоранилинов щелочью и отгонкой свободных хлоранилинов с водяным паром.

Ацетон-орто-хлоранилисульфит<sup>3</sup> был получен медленным приливанием эквимолярного количества орто-хлоранилина к ацетонсульфиту при охлаждении. Вначале раствор окрашивался в желтый цвет, а под конец превратился в плотную массу светло-желтого цвета. Полученный продукт устойчив в закрытом сосуде. На воздухе обесцвечивается и с поверхности бумаги улетучивается в течение 24 часов, оставляя маслянистое пятно. В воде разлагается на ацетонсульфит и орто-хлоранилин.

*Ацетон-пара-хлоранилисульфит.* Эквимолярное количество ацетонсульфита было медленно прилито к насыщенному эфирному раствору пара-хлоранилина. После удаления эфира в вакуум эксикаторе была получена кристаллическая масса желтого оттенка. Продукт устойчив в закрытом сосуде, растворим в спирте и ацетоне (с незначительным выделением  $SO_2$ ), нерастворим в воде. На воздухе обесцвечивается и медленно превращается в белый порошок, нерастворимый в воде и органических растворителях.

Из полученных комплексных соединений ацетонсульфита и хлоранилинов пара-хлорпроизводное является сравнительно более устойчивым.

### Выводы

1. Установлено, что поглощение двуокиси серы ацетоном не есть лишь процесс растворения, а при этом образуется химическое комплексное соединение—ацетонсульфит.

2. Получены и идентифицированы неописанные в литературе комплексные соединения ацетонсульфита с анилином, диметиланилином, орто-, мета- и пара-хлоранилинами. Первые два соединения весьма устойчивые, последние три—неустойчивы.

Из хлорпроизводных ацетон-пара-хлоранилини сравнительно более устойчив.

Ереванский Политехнический Институт  
им. К. Маркса

Поступило 23 III 1946.

### ЛИТЕРАТУРА

1. F. L. Cambel, W. C. Fernellus—Амер. пат. № 2.381.257 от 7/8 1945; С. А. № 1, 168, 1946.
2. G. Neumann—Ber., 1584, 1887.
3. H. Schiff—Lieb. Ann., 11, 123, 1881.
4. Берл—Дунке—Химико-технические методы исследования, т. II, ч. I, в. II, 87, 1936.
5. Ф. Бейльштейн и А. Курбатов—ЖРФХО, VII, 10, 1875.
6. Löb—Ber., 1894, 1896.
7. F. Beilstein und A. Rurbatow—Lieb. Ann., 27, 163 (ссылка по Ber., 1894, 1896).

Հ. Ե. Հակոբյան

ԱՅԵՏՈՆՍՈՒԼՖԻՏԻ ԵՎ ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՐԱԾ  
ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ցույց է տրված, որ ծծմբային դազն աղետոնի մեջ կլանվելիս տեղի է ունենում ոչ թի լուծման պրոցես, այլ ծծմբային դազից և աղետոնից առաջանում է քիմիական միացութուն—աղետոնսուլֆիտ: Այդ ազդեցությամբ է նրանով, որ ստացված աղետոնսուլֆիտը մի շարք արոմատիկ ամինների հետ հեշտությամբ առաջացնում է կոմպլեքս միացություններ: Ստացված և իդենտիֆիկացված են նոր կոմպլեքսային միացություններ՝ աղետոնսուլֆիտ, աղետոնանիլինսուլֆիտ, աղետոնդիմեթիլանիլինսուլֆիտ, աղետոնօրթո-քլորանիլինսուլֆիտ, աղետոնմետա-քլորանիլինսուլֆիտ, աղետոնպարա-քլորանիլինսուլֆիտ:

Նշված քլորարտածյալներն անկայուն միացություններ են. նրանցից համեմատաբար ավելի կայուն է աղետոնպարա-քլորանիլինսուլֆիտը:

