

УДК 547.992.3:634.0.861.15

В. М. Резников, В. С. Лисова

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

СУЛЬФИРОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА ПИРИДИНСУЛЬФОТРИОКСИДОМ

Изучение процесса сульфирования лигнина представляет, несомненно, научный интерес, так как широко используемая в органической химии реакция сульфирования в ее обычном исполнении применительно к лигнину оказалась совершенно неэффективной.

Сведения о сульфировании лигнина в литературе крайне скудны. В частности, известно только, что концентрированная и дымящая серная кислоты вызывают его осмоление [1], а при обработке гидролизованного лигнина концентрированной серной кислотой при 170—180° С происходит обугливание его с образованием активного угля «коллактивита» [2]. Было показано также [3], что обугливание лигнина крепкая серная кислота и олеум вызывают уже при 40° С.

В целях предотвращения осмоления и конденсации лигнина Фриз [4, 5] попытался осуществить сульфирование серной кислотой в искусном ангидриде, однако оказалось, что в этих условиях сульфогруппа не вступает в ароматическое ядро.

Мы предприняли попытку сульфирования концентрированной серной кислотой простейшей модели лигнина — этилгваяцилкарбинола (ЭГК). Этот опыт оказался неудачным, так как образовался смолообразный продукт, из которого не удалось выделить какое-либо индивидуальное соединение.

Таким образом, можно сказать, что лигнин, как и его простейшие модели, подобен известным в органической химии «ацидофобным» соединениям, которые обычно сульфuriруются комплексно связанным серным ангидридом. Представлялось интересным изучить возможность использования этого реагента для сульфирования лигнина.

При выборе соответствующего сульфuriрующего комплекса нужно учитывать, что комплексообразующее органическое основание должно быть настолько сильным, чтобы достаточно полно нейтрализовать образующуюся сульфокислоту во избежание ее осмоляющего действия на исходное вещество. С другой стороны, оно не должно прочно удерживать серный ангидрид. В настоящем исследовании в качестве сульфuriрующего агента использовался пиридинсульфотриоксид (ПСТО), отвечающий этим требованиям.

В литературе опубликована одна работа, посвященная сульфированию древесины ПСТО [6], однако авторы ее выделили только эфиры серной кислоты составных частей еловой древесины.

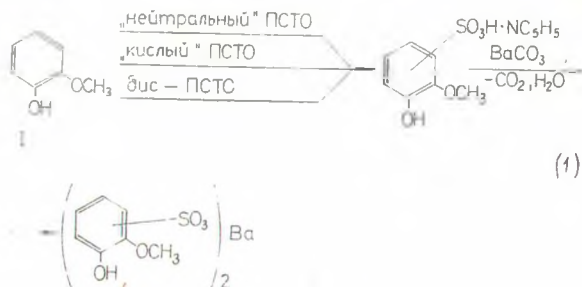
В целях выяснения возможности сульфирования лигнина ПСТО нами исследовалось поведение гваякола (I) и некоторых простейших моделей лигнина: ЭГК (II), этилвератрилкарбинола — ЭВК (III) и их α -метиловых эфиров, которые были получены согласно [7, 8].

Применяемый для сульфирования реагент ПСТО [9] может содержать незначительный избыток пиридина или некоторое количество сво-

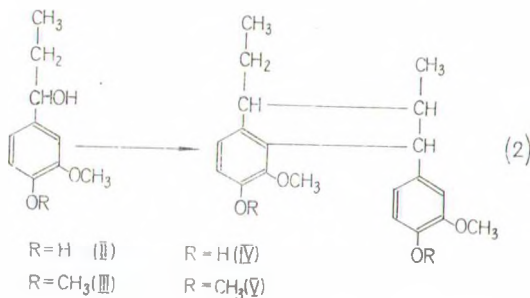
бодного серного ангидрида (около 1%). В дальнейшем мы их будем называть соответственно «нейтральным» и «кислым» ПСТО.

Терентьев с сотрудниками [10] показали, что «кислый» ПСТО и в особенности пиридин-бис-СТО энергично реагируют с «ацидофобными» соединениями. В настоящей работе использовались все три препарата.

Установлено, что гваякол при 120—122° С сульфировается «кислым» бис-ПСТО и «нейтральным» ПСТО при мольном соотношении 1 : 2. Выделенная соль гваяколсульфокислоты идентична соли моногваяколсульфофокислоты (тиокол), полученной прямым сульфированием гваякола серной кислотой по [11], и не содержит сульфатных групп:



«Кислый» ПСТО и пиридин-бис-СТО вызывают конденсационные превращения ЭГК и ЭВК, опережающие сульфирование:



Из продуктов реакции выделены и охарактеризованы диизоэвгенол (IV) и диизогомогенол (V).

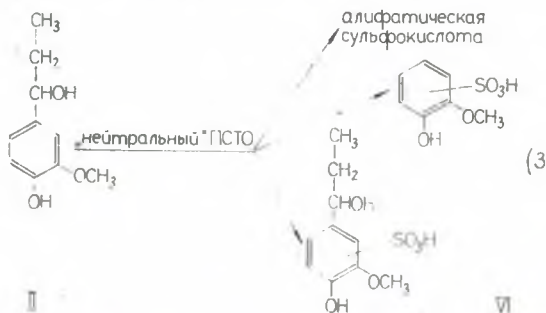
Что касается «нейтрального» ПСТО, то аналогичные незначительные изменения наблюдались после 7-часовой обработки.

На основании опытов сульфирования ЭГК (II) и ЭВК (III) «нейтральным» ПСТО при указанном температурном режиме можно считать доминирующим процесс сульфатирования.

В процессе дальнейших исследований было установлено, что при сульфировании выбранных объектов основное направление реакции определяется не только природой реагента и температурным режимом, но и мольным соотношением субстрата и реагента. При мольном соотношении модели и ПСТО «нейтрального» 1 : 2 имеет место дегидратация. Значительное количество смолообразного продукта образуется при обработке II «нейтральным» ПСТО в условиях сульфирования фенола [12] (170—175° С, мольное соотношение 1 : 3). В случае мольного соотношения модели и ПСТО 1 : 3—4 при температуре реакции 136—138° С и длительности нагревания 2 ч был получен сульфопроduct с незначи-

тельным содержанием сульфатной серы. Продукты IV и V в этих условиях не образуются.

После фракционирования продуктов реакции сульфирования II с помощью УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии выяснено, что основной компонент сульфосмеси содержит ароматическое кольцо, боковую пропановую цепь, фенольный и спиртовой гидроксилы. Сопоставляя эти данные с элементным составом, мы пришли к заключению, что в принятых нами условиях реакции получается сульфокислота VI¹. Кроме того, в небольших количествах выделены гваякол- и алифатическая сульфокислоты. Реакцию можно представить таким образом:



При исследовании продуктов сульфирования ЭВК были получены данные, свидетельствующие о присутствии в смеси в качестве основного продукта, по-видимому, сульфокислоты 1-вератрил-1-пропанола. Выделить в этом случае алифатическую и вератрол-сульфокислоту не удалось. Однако первая из них была все же получена при сульфировании метилового эфира ЭВК.

Очевидно, что сульфирование продукта III аналогично сульфированию продукта II и также соответствует схеме 3.

Синтез модельных соединений

Гваякол марки х. ч. хорошо высушен и перегнан в вакууме. Т. кип. 201—203° С. По литературным данным, т. кип. 205° С.

Этилгваяцилкарбинол синтезирован по Роберти [7]. После перекристаллизации из бензола т. пл. 84—85° С. Т. пл. по литературным данным 86° С.

Этилвератрилкарбинол получен также по [7]. Т. кип. 169—170° С (1 мм).

α -Метилловый эфир ЭГК синтезирован согласно [8]. Подвижный сироп с т. кип. 99—100° С (2 мм).

Метилловый эфир ЭВК также получен по [8], сироп с т. кип. 76—78° С (0,5 мм).

Сульфокислоты ЭГК и ЭВК получены сульфированием соответствующих соединений по [13].

Приготовление ПСТО. ПСТО был получен по Баумгартену [9, 14] добавлением сухого пиридина к раствору серного ангидрида в сухом дихлорэтане при 0° С. Т. пл. «нейтрального» ПСТО 170—174° С. Т. пл. пиридин-бис-СТО 80—83° С. Т. пл. «кислого» ПСТО 130—135° С.

Сульфирование гваякола ПСТО. 0,4 г (0,0032 моля) гваякола (I) и 1,05 г (0,0066 моля) ПСТО нагревали в запаянной ампуле в течение 3 ч при 120—122° С. Реакционную массу — густое светло-коричневое масло — растворяли в воде и обрабатывали суспензией углекислого бария при нагревании на водяной бане. Выделив-

¹ Строение сульфокислоты VI не было установлено однозначно, так как выделить ее в чистом виде не удалось.

шийся серноокислый барий и избыточный углекислый барий отфильтровывали, промывали горячей водой, после чего фильтрат упаривали в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из разбавленного спирта.

Получено 0,7 г (80% от теоретического) бариевой соли гваяколсульфокислоты. Белый порошок, хорошо растворимый в воде, с FeCl_3 дает интенсивное синее окрашивание, не образует осадка при нагревании с BaCl_2 . Идентичность полученной гваяколсульфокислоты и тиокола подтверждается элементарным анализом и УФ-спектрами. Серу определяли по Шонигеру [15].

Найдено: S — 9,33; 9,45%. $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_5\text{S}1/2\text{Ba}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Вычислено: S — 9,81%.

Сульфирование ЭГК

Сульфирование «кислым» ПСТО. 0,4 г этилгваяцилкарбинола (II) и 1,2 г «кислого» ПСТО (бис-ПСТО) нагревали в запаянной ампуле в течение 5 ч при 125—127°С. К реакционной массе добавляли воду, нерастворившуюся часть отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции и перекристаллизовывали из бензола. Высушенный продукт бледно-желтого цвета не содержит серы по Лассену. Выход 0,3 г. Т. пл. 178—180°С. УФ-спектр идентичен спектру динизоэвгенола (IV). Т. пл. чистого динизоэвгенола 180—181°С.

Найдено: С — 72,8; Н — 7,5%. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$.

Вычислено: С — 73,1; Н — 7,31%.

Из фильтрата выделено незначительное количество сульфопродукта, который дальнейшему анализу не подвергался.

Сульфирование «нейтральным» ПСТО. 0,52 г (0,0028 моля) ЭГК и 1,8 г (0,0112 моля) ПСТО нагревали в запаянной ампуле при 136—138°С в течение 2 ч. Однородный темно-коричневый плав полностью растворялся в воде. Водный раствор экстрагировали эфиром, а затем добавляли $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и нагревали на кипящей водяной бане в течение 1 ч или оставляли стоять при комнатной температуре на 10 ч. В полученную суспензию пропускали ток CO_2 и осадок отфильтровывали. После повторной экстракции эфиром получен прозрачный раствор желтого цвета объемом около 200 мл. Его упаривали на водяной бане до 1/2 объема. Выпавший осадок отфильтровывали (а), а фильтрат пропускали через колонку с КУ-1 в Н-форме. Затем кислый раствор (рН 2), не содержащий сульфат-ионов, пропускали через колонку с КУ-2 в К-форме и упаривали в вакуум-сушильном шкафу над CaCl_2 . Темно-желтый порошок, высушенный до постоянного веса над P_2O_5 , хорошо растворим в воде, с FeCl_3 не дает окрашивания. ИК- и УФ-спектроскопическими исследованиями не обнаружено бензольное кольцо.

Найдено: S — 12,57%.

Осадок (а) вновь растворили в воде и упарили раствор. Выпавший осадок (б) отфильтровали, а фильтрат исследовали описанным путем. Растворимый в воде продукт дает окрашивание с FeCl_3 , не образует осадка при нагревании с BaCl_2 . УФ-спектр идентичен спектру гваяколсульфокислоты.

Найдено: S — 8,85; 9,0%. $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_5\text{S}1/2\text{Ba}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Вычислено: S — 9,81%.

Осадок (б) растворили в воде и пропустили последовательно через указанные катиониты. После упаривания в вакууме продукт представляет собой порошок светлокоричневого цвета, с FeCl_3 дает менее интенсивное окрашивание, не образует осадка с BaCl_2 . Максимумы поглощения УФ-спектров выделенного продукта и сульфитированной модели не совпадают. ИК- и ЯМР-спектры подтверждают наличие спиртового и фенольного гидроксидов, а также пропановой цепи.

При определении кристаллизационной воды продукт разлагался. Тогда, если по аналогии с бариевой солью гваяколсульфокислоты принять, что полученный продукт

содержит три молекулы кристаллизационной воды, можно рассчитать брутто-формулу $C_{10}H_{13}O_6SK \cdot 3H_2O$.

Вычислено: S — 9,04%.

Найдено: S — 7,69; 7,66%.

Такие результаты анализа для сырого продукта могут быть признаны удовлетворительными.

После упаривания объединенных эфирных вытяжек получен незначительный маслянистый остаток с запахом пиридина.

В аналогичных условиях сульфовали и выделяли продукты сульфирования α -метилового эфира ЭГК и ЭВК. В обоих случаях выделены алифатические сульфокислоты с содержанием серы около 13%.

Сульфирование этилвератрилкарбинола ПСТО

ЭВК сульфовали в указанных условиях в течение 5 ч. Выделяли по описанной методике.

После испарения эфира выделено незначительное количество кристаллов с т. пл. 95—96° С. Т. пл. диизогомогена (V) 97—98° С.

Найдено: С — 73,7; 73,5%; Н — 6,97; 7,2%. $C_{22}H_{28}O_4$.

Вычислено: С — 74,1%; Н — 7,3%.

Сульфопродукт, выделенный из реакционной смеси, увлажняется на воздухе и не образует осадка при нагревании с хлористым барием. УФ-спектр не идентичен 1-вератрил-1-сульфопропану.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brauns F. E. The Chemistry of Lignin. N. Y., 1952, 359.
2. Чепиго С. В., Жигуленко Л. Н., Банникова А. А. Получение активного угля-коллагтивита из гидролизного лигнина. — Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1955, 3, 12.
3. Мендлина Н. Г. Активирование гидролизного лигнина обработкой его разными методами. — Журн. прикл. химии, 1951, 24, 6, 640.
4. Friese H. Die Darstellung und Sulfonierung des Lignins aus Roggenstroh und Fichtenholz. — Chem. Ber., 1937, 70, 5, 1059.
5. Friese H., Clotofski E. Über die Sulfonierung des Lignins. — Chem. Ber., 1937, 70, 9, 1986.
6. Freudenberg K., Keller R. Schwefelsäure-ester der Bestandteile des Fichtenholzes. — Chem. Ber., 1939, 72, 2, 331.
7. Roberti P., York R., Macgregor W. Preparation of 3,4-Dimethoxyphenyl- and 4-Hydroxy-3-methoxyphenylalkylcarbinols. — J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 12, 5760.
8. Adler E., Gierer J. The Alkylation of Lignin with Alcoholic Hydrochloric Acid. — Acta chem. scand., 1955, 9, 1, 84.
9. Терентьев А. П., Казицына Л. А. Сульфирование комплексно связанным серным ангидридом. — В кн.: Реакции и методы исследования органических соединений, 2. М.—Л., 1952, 276.
10. Терентьев А. П., Кадатский Г. М. Сульфирование тиофена. — Журн. общ. химии, 1952, 22, 153.
11. Беркенгейм А. Н., Альбицкая О. П. Метод сульфирования гваякола. — Журн. общ. химии, 1934, 4, 104.
12. Baumgarten P. Über eine Methode zur Sulfonierung anorganischer und organischer Stoffe. — Chem. Ber., 1926, 59, 8, 1976.
13. Елкин В. В., Шорыгина Н. Н. О взаимодействии некоторых моделей лигнина с бисульфитом натрия. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, 10, 1788.
14. Baumgarten P. Über N-Pyridiniumsulfonsäure. — Chem. Ber., 1926, 59, 6, 1166.
15. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., 1967, 117.

Поступило 9/IX 1974 г.