

А. П. ТЕРЕНТЬЕВ и Л. А. КАЗИЦЫНА

**СУЛЬФИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРАНА**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 30 VII 1946)

Продолжая начатые в 1945 г. работы<sup>(1)</sup> по введению сульфогруппы в пятичленные гетероциклические соединения, мы просульфировали при помощи пиридин-сульфотриоксида гомологи и аналоги фурана: сильван, 2,5-диметилфуран, кумарон, тиофен.

Сульфирование проводилось по методике, разработанной для фурана и индола. Вещество нагревалось в запаянной трубке в избытке пиридин-сульфотриоксида в молярном отношении 1:3 при температуре 100—110° в течение 8—10 часов. Сульфомасса с водной суспензией карбоната бария нагревалась на водяной бане. Осадок углекислого и сернокислого бария отфильтровывался и промывался горячей водой. Фильтрат упаривался до небольшого объема и бариевая соль сульфокислоты высаживалась спиртом. Полученные бариевые соли белого или слегка желтого цвета легко растворимы в воде, плохо — в спирте и органических растворителях.

Сильван. Так же, как и сам фуран, весьма легко осмояется кислотами. До сего времени он не был еще просульфирован. Для реакции взят технический сильван. Предварительно он промывался бисульфитом, щелочью, водой, высушивался хлористым кальцием, металлическим натрием и дважды перегонялся над металлическим натрием. Т. кип. 62,2—63°,  $d_{20}^{20} = 0,9020$ ,  $n_D^{20} = 1,4323$ .

Сильван, 4,6 г, сульфировался по вышеуказанному методу пиридин-сульфотриоксидом, 26,4 г. Фильтрат после обработки углекислым барием был коричневого цвета. Для обесцвечивания кипятился с активированным углем. Осаждением фильтрата спиртом получено 17,8 г бариевой соли.

Для анализа соль дважды переосаждалась из воды спиртом. Полученная бариевая соль содержала две молекулы воды, очень прочно удерживаемых солью: простое нагревание в сушильном шкафу приводило лишь к разложению с обугливанием. Обезвоживание удалось провести отгонкой воды с толуолом.

Анализы двуводной и безводной бариевых солей отвечали дисульфокислоте сильвана.

1. 7,134 мг вещ.; 4,012 мг BaSO<sub>4</sub>.
2. 11,155 мг вещ.; 6,274 мг BaSO<sub>4</sub>.

Найдено %: Ba 33,09, 33,11.

C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>Ba·2H<sub>2</sub>O вычислено %: Ba 33,22.

1. 11,020 мг вещ.; 6,813 мг BaSO<sub>4</sub>.
2. 7,588 мг вещ.; 4,689 мг BaSO<sub>4</sub>.

Найдено %: Ba 36,38, 36,37.

C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>Ba вычислено %: Ba 36,39.

Натриевая соль сивландисульфокислоты получена действием соды на водный раствор бариевой соли. Белые кристаллы, легко растворимые в воде, мало — в спирте. Содержание натрия также отвечало дисульфокислоте сивлана.

1. 4,711 мг вещ.; 2,319 мг  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

2. 6,825 мг вещ.; 2,825 мг  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Найдено %: Na 15,95, 15,71.

$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_7\text{S}_2\text{Na}_2$  вычислено %: Na 16,02.

Серебряная соль получена из бариевой обработкой азотнокислым серебром; выделялась в виде трудно растворимого осадка, быстро темневшего на воздухе.

Свободная дисульфокислота получалась обработкой бариевой соли рассчитанным количеством серной кислоты. Выделить дисульфокислоту в аналитически чистом состоянии не удалось: при упаривании в вакууме над пятиокисью фосфора было получено густое бесцветное очень гигроскопическое масло.

Определение строения дисульфокислоты сивлана проводилось окислением бромной водой. Происходило выделение осадка сернокислого бария, что служит указанием на то, что одна из сульфогрупп находится в  $\alpha$ -положении. Поскольку наиболее реакционными в фурановых соединениях являются  $\alpha$ -водороды, очевидно, первой стадией было образование 2-метилфурансульфо-(5)-кислоты. При дальнейшем сульфировании вторая сульфогруппа из двух  $\beta$ -мест несомненно встала в положение 3, т. е. в орто-положение к метилу и мета-положение к первой сульфогруппе. Следовательно, полученной дисульфокислоте сивлана можно приписать строение 2-метилфурандисульфо-(3,5)-кислоты.

Синтетический сивлан, полученный восстановлением фурфурола по Кижнеру<sup>(2)</sup>, сульфировался так же, как и технический, с той только разницей, что раствор бариевой соли был почти бесцветным. Выход тот же, т. е. около 80% от теории, считая на сивлан.

2,5-Диметилфуран. Просульфирован нами также впервые. Он был получен восстановлением 5-метилфурфурола гидразингидратом по Кижнеру<sup>(2)</sup>. Т. кип. 93—94°;  $d_{20}^{20} = 0,9033$ ;  $n_D^{19} = 1,4450$ .

Диметилфуран, 1,9 г, и пиридин-сульфотриоксид, 9,5 г (молярные соотношения 1:3), дали 3 г бариевой соли сульфокислоты. Для анализа она однажды перекристаллизовывалась из горячей воды. Содержание бария отвечало моносульфокислоте диметилфурана.

1. 9,982 мг вещ.; 3,412 мг  $\text{BaSO}_4$ .

2. 7,970 мг вещ.; 2,590 мг  $\text{BaSO}_4$ .

Найдено %: Ba 27,97, 28,32.

$(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{S})_2\text{Ba}$  вычислено %: Ba 28,18.

Натриевая соль получена обработкой содой бариевой соли. Белые кристаллы, легко растворимые в воде. Содержание натрия в ней также соответствовало моносульфокислоте диметилфурана.

6,397 мг вещ.; 2,333 мг  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Найдено %: Na 11,82.

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{NaS}$  вычислено %: Na 11,60.

При действии азотнокислого серебра на раствор бариевой соли серебряная соль сульфокислоты не осаждалась.

Таким образом, полученная нами моносульфокислота, очевидно, является 2,5-диметилфурансульфо-(3)-кислотой. Сульфогруппа в  $\beta$ -положении очень резко отличалась от  $\alpha$ -сульфогруппы по своему отношению к бромной воде. В то время как последняя уже на холоду

легко отщепляется, полученная нами бариевая соль диметилфурансульфокислоты не образует осадка сернокислого бария даже при кипячении с бромной водой.

Кумарон. Как известно, кумарон при действии серной кислоты легко осмоляется, давая „кумароновую смолу“. Получение кумаронсульфокислоты описывается нами впервые. Взятый в реакцию кумарон имел следующие константы:  $d_{20}^{20} = 1,0817$ ,  $n_D^{20} = 1,5656$ .

Кумарон, 2,2 г, и пиридин-сульфотриоксид, 7,5 г (молярные соотношения 1:3), обработаны вышеуказанным способом. Выход бариевой соли количественный (4,9 г). Бариевая соль кумаронсульфокислоты заметно менее растворима в воде, чем предыдущие. Она выкристаллизовывалась из воды в виде блестящих белых пластинок. Содержание бария отвечало моносulfокислоте кумарона.

1. 4,095 мг вещ.; 1,763 мг BaSO<sub>4</sub>.

2. 4,573 мг вещ.; 1,965 мг BaSO<sub>4</sub>.

Найдено %: Ba 25,34, 25,38.

(C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>Ba вычислено %: Ba 25,84.

Натриевая соль кумаронсульфокислоты — белые кристаллы, легко растворимые в воде. Содержание натрия также отвечало моносulfокислоте кумарона.

4,698 мг вещ.; 1,544 мг Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Найдено %: Na 10,64.

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>NaS вычислено %: Na 10,45.

Серебряная соль получена действием азотнокислого серебра на бариевую соль. Она довольно хорошо растворима в воде, может быть выделена прибавлением спирта в виде быстро темнеющего осадка.

Обработка водного раствора бариевой соли кумаронсульфокислоты бромной водой уже на холоду вызывала выделение осадка сернокислого бария; нагревание ускоряло реакцию. Это указывает на то, что sulfогруппа находится в α-положении фуранового кольца. Таким образом, при sulfировании кумарона нами получена кумаронсульфоновая-(2) - кислота.

Тиофен. Как известно из работ В. Мейера<sup>(3)</sup>, тиофен осмоляется при действии крепкой серной кислоты, но может быть просulfирован в растворах. При этом образуется α-sulfотиофен. Проведенное нами sulfирование пиридин-sulfотриоксидом в запаянной трубке при 100° дало дисulfокислоту.

Из 2,2 г тиофена и 11,4 г пиридин-sulfотриоксида (молярные отношения 1:3) получено 5 г бариевой соли тиофендисulfокислоты. Продукт получен совершенно белым. Для анализа соль дважды пересажена спиртом из водного раствора.

1. 6,512 мг вещ.; 4,004 мг BaSO<sub>4</sub>.

2. 5,413 мг вещ.; 3,328 мг BaSO<sub>4</sub>.

Найдено %: Ba 36,18, 36,18.

C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub>Ba вычислено %: Ba 36,23.

При действии бромной воды на раствор бариевой соли выпадал осадок sulfата бария, что указывает на то, что по крайней мере одна sulfогруппа занимает α-положение. Мы имеем в виду вернуться к sulfированию тиофена с тем, чтобы изучить возможность получения моносulfокислоты и исследовать строение получаемых веществ.

Наши опыты по sulfированию пятичленных гетероциклических соединений при помощи пиридин-sulfотриоксида интересны в том отношении, что они являются единственным примером реакции, оди-

наково и единообразно применимой к фурану, тиофену, пирролу, кумарону и индолу. При температурах около 100° сульфогруппа направляется в  $\alpha$ -положение. Это имеет место как для фурана и пиррола, обычно реагирующих  $\alpha$ -водородным атомом, так и для индола, в котором большинство реакций замещения (щелочными реагентами) направляется по  $\beta$ -месту. Изучаемая нами реакция позволяет в некоторой мере сравнить реакционную способность и оценить так называемую степень „ароматичности“ ряда соединений и, в первую очередь, пятичленных гетероциклических соединений и их производных.

Если принять за исходное для сравнения легкость сульфирования фурана, то оказывается, что силван более реакционен, так как в тех же условиях он дает дисульфокислоту. Очевидно, наличие метильной группы усиливает подвижность смежного водорода в  $\beta$ -положении. Неожиданно тиофен оказался в этой реакции более активным, чем фуран, так как дал дисульфокислоту. Кумарон, пиррол и индол подобно фурану дают моноссульфокислоты.

Интересно сравнить легкость сульфирования пиридин-сульфотриоксидом ряда других соединений и, прежде всего, типичных ароматических. Баумгартен (4) показал, что нафталин, фенол и анилин при 160° сульфируются до моноссульфокислот. Для сравнения мы испытали действие этого реагента на бензол, толуол, мезитилен и некоторые другие гомологи бензола. Оказалось, что при нагревании до 120° в запаянных трубках эти углеводороды не давали даже следов сульфокислот. По реакционной способности фуран принято сравнивать с анизолом (5). Из проделанных нами опытов оказалось, что анизол реагирует с пиридин-сульфотриоксидом несколько легче, чем фуран. При 100° он дает количественный выход моноссульфокислоты.

Проделанные нами предварительные опыты показали, что олефины и даже диолефины в ряде случаев реагируют с пиридин-сульфотриоксидом без осмоления. Эта реакция может оказаться полезной с аналитической точки зрения.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступило  
30 VII 1946

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Терентьев и Л. Казицына, ДАН, 51, 603 (1946); А. Терентьев и С. Голубева, ДАН, 51, 689 (1946); А. Терентьев и М. Шадхина, ДАН, 55, № 3 (1947). <sup>2</sup> Н. Кижнер, ЖРХО, 43, 1563 (1909). <sup>3</sup> V. Meyer, Ann., 236, 222 (1886); M. Kreis, Ber., 16, 2173 (1883). <sup>4</sup> P. Baumgarten, Ber., 57, 1622 (1924); 59, 1166, 1976 (1926). <sup>5</sup> H. Gilman, Chem. Rev., 11, 323 (1924).