

А. П. ТЕРЕНТЬЕВ и А. В. ДОМБРОВСКИЙ

### СУЛЬФИРОВАНИЕ $\alpha$ -ФЕНИЛБУТАДИЕНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 31 I 1949)

Предложенный одним из нас <sup>(1)</sup> метод сульфирования ацидофобных (боящихся кислот) соединений посредством пиридин-сульфотриоксида  $\langle \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \rangle \cdot \text{N} \cdot \text{SO}_3$  был испытан для сульфирования  $\alpha$ -фенилбутадиена. Уплотнение этого углеводорода идет значительно быстрее большинства других диеновых углеводородов. Полимеризация фенилбутадиена и строение его полимеров были исследованы С. В. Лебедевым и А. А. Ивановым <sup>(2)</sup>. Ими было установлено, что при 150° за сутки происходит почти полная полимеризация. Кинетика полимеризации изучалась одним из нас с М. Э. Зегельманом <sup>(3)</sup> с помощью разработанного нами метода диазометрического определения диеновых углеводородов. При этом было показано, что уже при 100° за 10 час. фенилбутадиен полимеризуется на 87%. Кроме отмеченной в этой работе реакции азосочетания, в литературе до сих пор не было описано примеров прямого замещения у этого легко изменяющегося углеводорода.

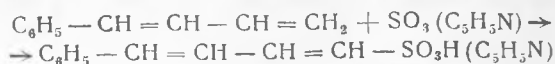
Нам удалось с помощью пиридин-сульфотриоксида просульфировать фенилбутадиен с выходом 50% от теории при нагревании до 100° в течение 4 час. Полученные бариевая и натриевая соли фенилбутадиенсульфоокислоты — белые кристаллические вещества, плохо растворимые в холодной воде, обесцвечивают перманганат калия и бромную воду, присоединяют четыре атома водорода в присутствии никелевого катализатора.

Положение сульфогруппы в боковой цепи было нами доказано окислением перманганатом. При этом сульфогруппа полностью отщепляется в виде сульфат-иона и образуется бензойная кислота. Для уточнения места сульфогруппы в боковой цепи натриевую соль восстановили над никелем, приготовленным по Ренею, присоединяя только два атома водорода. Как мы наблюдали в других случаях, при этом гидрируется кратная связь, отдаленная от сульфогруппы. Полученная дигидросульфоокислота фенилбутадиена окислялась перманганатом калия.



Сульфогруппа при этом отщеплялась в виде сульфат-иона, из раствора была выделена гидрокоричная кислота, которая была идентифицирована по анализу ее серебряной соли.

Таким образом, фенилбутадиеп, реагируя с пиридин-сульфотриоксидом, замещает водород в  $\omega$ -положении, давая 1-фенилбутадиеп-(1,3)-сульфовую-(4) кислоту



#### Экспериментальная часть\*

$\alpha$ -фенилбутадиеп был получен по способу, описанному Граммитом и Беккером<sup>(4)</sup>, с дополнениями к методике А. П. Терентьева<sup>(5)</sup>. Т. кип. фенилбутадиепа была 73—78° при 8—10 мм,  $n_D^{20} = 1,6092$ ,  $d_4^{16} = 0,99202$ , что соответствует литературным данным<sup>(4,5)</sup>.

Сульфирование фенилбутадиепа проводилось следующим образом. 5 г (0,04 моля) свежеперегнанного фенилбутадиепа растворяли в 6 мл дихлорэтана, прибавляли в качестве стабилизатора 0,3 г *m*-динитробензола и нагревали в запаянной трубке при 100° в течение 4 час. Сплавившуюся сульфомассу коричневого цвета обрабатывали крепким раствором аммиака. В отделившемся слое дихлорэтана содержится, кроме пиридина, небольшое количество аммонийной соли фенилбутадиепсульфокислоты, которая остается после отгонки летучих растворителей. Соль была прибавлена к водноаммиачному раствору. Последний обрабатывался баритом для удаления сульфатов и аммиака. Избыток барита осаждался углекислым газом. При выделении бариевой соли фенилбутадиепсульфокислоты из ее смеси с сульфатом и карбонатом бария требовалось применить экстракцию горячей водой, так как соль трудно растворима в холодной воде. Получено 5,3 г бариевой соли (49,6%). Оставшаяся часть фенилбутадиепа превратилась в полимер.

#### Определение бария

2,683 мг вещества, 1,124 мг BaSO<sub>4</sub>  
Найдено %: Ba 24,65  
C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>SBa<sub>1/2</sub>. Вычислено %: Ba 24,71

Натриевую соль получали осаждением кипящего раствора бариевой соли горячим раствором соды. Она представляет собой белые кристаллы, растворимые в воде.

#### Определение натрия

2,796 мг вещества, 0,832 мг Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
Найдено %: Na 9,64  
C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>SNa. Вычислено %: Na 9,90

1 г натриевой соли растворили в воде, слегка подщелочили едким натром, раствор довели до кипения и в кипящую смесь влили небольшими порциями 1% раствор перманганата калия до остающейся слабой окраски. В начале окисления отмечался запах бензальдегида. Фильтрат, после отделения от двуокиси марганца, упарили досуха на водяной бане. Из раствора после подкисления выпала бензойная кислота. Идентифицирована по температуре плавления 121° и по смешанной пробе плавления с бензойной кислотой.

Раствор 1 г (0,0043 моля) натриевой соли поместили в утку с 3 г никеля, приготовленного по Ренею. После встряхивания утки на качалке, соединенной с газометром, наполненным водородом, в течение 3 час. при комнатной температуре поглотилось 192 мл (0,0086 моля)

\* Экспериментальная часть выполнена совместно с Г. А. Полонниковой.

водорода. Дальше поглощение водорода прекратилось. Раствор восстановленной соли не обесцвечивал ни раствор перманганата, ни бромную воду.

#### Определение натрия

4,343 мг вещества, 1,263 мг  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Найдено %: Na 9,42

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{SNa}$ . Вычислено %: Na 9,73

Для восстановления одной двойной связи водный раствор 1 г (0,0043 моля) натриевой соли встряхивали в утке над никелем, дав возможность поглотиться только 96 мл (0,0043 моля) водорода. Раствор такой соли обесцвечивал перманганат калия с отщеплением сульфогруппы в виде сульфат-иона, а также обесцвечивал бромную воду. К раствору 1 г восстановленной соли при частом встряхивании прибавляли концентрированный раствор 2 г перманганата калия. Происходило разогревание и быстрое обесцвечивание, появился запах бензальдегида. К концу реакции смесь немного нагрели на водяной бане. Безцветный фильтрат, после отделения от двуокиси марганца, упарили до небольшого объема. Из раствора после подкисления выпал белый осадок (т. пл.  $96^\circ$ ) с характерным запахом гидрокоричной кислоты. Так как, помимо последней, в осадке содержалось значительное количество бензойной кислоты, то он был обработан водной взвесью окиси магния. Гидрокоричная кислота была отогнана с водяным паром и после нейтрализации аммиака осаждена азотнокислым серебром. Выпал белый осадок, который после промывания был перекристаллизован из горячей воды.

#### Определение серебра

3,796 мг вещества, 1,609 мг Ag

Найдено %: Ag 42,39

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Ag}$ . Вычислено %: Ag 41,97

Химический факультет  
Московского государственного университета  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
30 I 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. П. Терентьев, Вестн. МГУ, 6, 28 (1947). <sup>2</sup> С. В. Лебедев и А. А. Иванов, ЖРХО, 48, 997 (1916). <sup>3</sup> А. П. Терентьев и М. Э. Зегельман, Уч. зап. МГУ, 6, Химия, 257 (1936). <sup>4</sup> O. Grummit and E. J. Becker, J. Am. Soc., 70, 149 (1948). <sup>5</sup> A. Klages, Ber., 37, 2309 (1902).