

А. П. ТЕРЕНТЬЕВ и А. В. ДОМБРОВСКИЙ

СУЛЬФИРОВАНИЕ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ КАК РЕАКЦИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 2 VI 1949)

Химия углеводородов типа дивинила весьма обширна. Многочисленны и разносторонни исследования по окислению, полимеризации и особенно по реакциям присоединения самых разнообразных соединений. Между тем, в литературе почти нет указаний на случаи реакций непосредственного замещения винильных водородных атомов. Чуть ли не единственным примером такого рода являются исследования Мейера⁽¹⁾ по взаимодействию гомологов дивинила с наиболее активными ароматическими диазосоединениями. Подобно фенолам и ароматическим аминам, диены способны замещать на азогруппу водородные атомы, стоящие на краю сопряженной системы⁽²⁾. Эта реакция идет настолько полно, что может быть даже использована для качественного и количественного определения сопряженных диеновых углеводородов⁽³⁾.

Что же касается таких реагентов, как галоиды, азотная кислота, конц. серная кислота и др., то при взаимодействии с ними если и имеют место процессы замещения, то они подавляются и маскируются параллельными и последовательными реакциями присоединения, уплотнения, изомеризации и окисления.

Для сульфирования ацидофобных (т. е. легко осмоляющихся под действием конц. кислот) соединений одним из нас был предложен продукт присоединения серного ангидрида к пиридину⁽⁴⁾. При нагревании с пиридин-сульфотриоксидом непосредственно или в растворах дихлорэтана, бензола или эфира были просульфированы с хорошими выходами многочисленные производные фурана, тиофена, пиррола, индола и некоторые олефины.

В предыдущем сообщении⁽⁵⁾ мы привели характерный пример сульфирования α -фенилбутадиена с выходом 50% от теоретического. В настоящей статье мы показываем, что наш метод вполне применим для получения сульфокислот самых разнообразных и чрезвычайно активных диенов. Интересно было при этом определить место вступления сульфогруппы и изучить некоторые реакции этого неизвестного до сих пор типа диеновых сульфокислот.

В основном реакцию мы проводили таким образом: углеводород нагревали до 80—120° в запаянной трубке в растворе дихлорэтана с двойным молекулярным количеством пиридин-сульфотриоксида. Сульфомасса обрабатывалась сначала раствором аммиака, а затем баритом. Бариевые соли сульфокислот после выпаривания водного раствора переосадились спиртом.

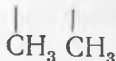
Дивинил дал выделенную в виде бариевой соли бутадиев-(1,3)-сульфоновую-(1) кислоту, с $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{SO}_3\text{H}$, выходом 77% от теоретического.

Строение было доказано следующим образом. Натриевая соль дивинилсульфокислоты была гидрирована (никель по Ренею) с присоединением двух атомов водорода. Строение полученной бутенсульфокислоты доказано окислением перманганатом. При этом образовалась серная кислота и пропионовая кислота; последняя определена в виде серебряной соли.

Анирид дивинилсульфокислоты, полученный через хлорангидрид, плавится при 83°.

Изопрен в подобных же условиях просульфировался с выходом 58% от теоретического до 2-метилбутадиев-(1, 3)-сульфоновой-(1) кислоты, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{SO}_3\text{H}$. Строение доказано было по предыдущему. После гидрирования кратной связи (3, 4) и окисления был выделен метилэтилкетон. Последний характеризуется в виде *n*-нитрофенилгидразона.

Диизопропенил нагреванием с пиридин-сульфотриоксидом дал с выходом 57% от теоретического 2,3-диметилбутадиев-(1, 3)-сульфоновую кислоту, $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} = \text{CH} - \text{SO}_3\text{H}$, выделенную в виде ба-

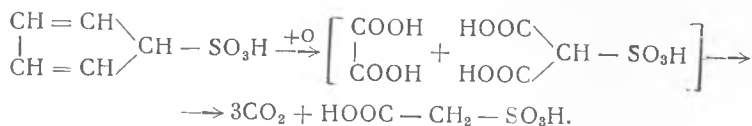


риевой соли. Натриевая соль ее, полученная обменным разложением бариевой соли сульфокислоты с сульфатом натрия, была окислена перманганатом калия. Образовавшийся диацетил был переведен в диметилглиоксим, который дал характерную реакцию с никелем (реакция Чугаева).

О сульфировании α -фенилбутадиев нами сообщено в предыдущей статье⁽⁵⁾. Получена была 1-фенилбутадиев-(1, 3)-сульфоновая-(4) кислота, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{SO}_3\text{H}$, с выходом 50% от теории.

Циклопентадиен оказался особенно трудным для сульфирования. Для уменьшения полимеризации потребовалось вести реакцию со свежеперегранным в атмосфере азота углеводородом. Раствор циклопентадиена в дихлорэтаноле и пиридин-сульфотриоксид нагревались при 50—80° в запаянной трубке, из которой предварительно воздух был вытеснен азотом. Выход моносулфокислоты циклопентадиена, выделенной в виде бариевой соли, составил 42%. Состав подтвержден анализом (Ba, C, H).

Бариевая соль заметно отличалась по химическим свойствам от таковых же солей сульфокислот дивинила, изопрена, диизопропенила и α -фенилбутадиев. В то время как все последние при окислении легко отщепляли сульфогруппу в виде сульфата бария, циклопентадиен-сульфокислота окислялась без образования серной кислоты. Это указывало на то, что в ней сульфогруппа не занимает винильного положения. В продуктах реакции была обнаружена выделенная в виде трудно растворимой бариевой соли сульфокислота. Таким образом, это показывает, что строение полученной нами кислоты отвечало циклопентадиен-(1, 3)-сульфоновой-(4) кислоте; в таком случае окисление должно пройти по схеме:

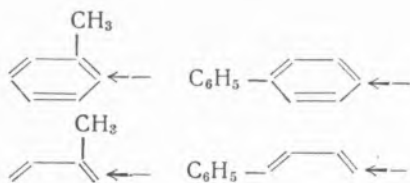


Эти кислоты в виде солей оказались вполне устойчивыми и хорошо растворимыми в воде; исключение составляют сравнительно мало

растворимые серебряные соли, быстро чернеющие с разложением. Свободные кислоты, получающиеся из бариевых солей обменом с серной кислотой, устойчивы лишь в не очень концентрированных растворах. При упаривании они превращались в густые сиропы, быстро чернеющие с разложением. Все эти кислоты, кроме кислоты, полученной из циклопентадиена, принадлежат к весьма мало исследованному типу винильных сульфокислот: $R - CH = CH - SO_3H$.

Сульфогруппа резко снижает активность смежной, но сравнительно мало изменяет характер удаленной двойной связи; последняя сравнительно легко гидрируется. Геминальный с сульфогруппой атом водорода легко замещается на бром при действии даже бромной воды.

Мы хотели бы обратить внимание еще на одну сторону исследованной нами реакции. Сульфирование диеновых углеводородов есть реакция прямого замещения. Тип и механизм ее, несомненно, близки к реакциям замещения у бензольных углеводородов, т. е. механизм имеет характер скрытно-ионный в отличие от радикального механизма замещения у парафинов. Эта близость подтверждается также сходством направляющего влияния заместителей у производных бензола и дивинила:



Можно было бы говорить об „ароматическом характере“ диенов, если принять бензол за тип. Однако правильнее было бы за тип принять сам дивинил как более простую систему, чем бензол. Кроме того, и реакции замещения у диенов идут легче, чем у типических ароматических углеводородов. Как известно, бензол и ближайшие его гомологи не вступают в реакцию с диазосоединениями. Пиридин-сульфотриоксид не сульфировает бензола и его гомологов даже при 150°. Это дает право говорить о реакциях замещения у бензола как о частном случае „винильного“ замещения. Отсюда, однако, не следует, что мы имеем в виду игнорировать специфичность строения, свойства и реакции ароматических углеводородов. Но нам представляется более правильным при описании общих свойств и реакций таких гетероциклических соединений, как фуран, тиофен, пиррол, индол, сравнивать их не с бензолом („ароматический характер“), а с дивинилом („винильный характер“).

Для этих пятичленных гетероциклических соединений характерны реакции замещения водородных атомов на краях сопряженной системы (α -замещение), и эти реакции идут гораздо легче, чем у бензольных углеводородов. Вместе с тем, у них в полной мере сохраняется способность к реакциям присоединения и полимеризации, что еще больше роднит их с диенами, а не с бензолом.

Интересно отметить, что как диены, так и пятичленные гетероциклические соединения требуют для получения хороших выходов моносульфокислот двойного (и более) молекулярного количества пиридин-сульфотриоксида. Для изучения причин этого явления мы провели анализ продукта взаимодействия пиридин-сульфотриоксида с большим избытком углеводорода. Оказалось, что стирол и дивинил дают при этом первичные соединения, как показали анализы, содержащие в своем составе две молекулы пиридин-сульфотриоксида на одну молекулу углеводорода. Эти первичные продукты при дальнейшей обра-

ботке аммиаком и баритом превращаются в соли моносulfоокислот, освобождая одну молекулу серного ангидрида в виде серной кислоты.

Мы пока воздерживаемся от предположения о возможном строении этих первичных продуктов реакции, но полагаем, что дальнейшее исследование их будет иметь значение для суждения о механизме реакции сульфирования как самих олефинов и диолефинов, так и сходных с ними гетероциклических соединений и более отдаленных, но все же родственных им ароматических углеводородов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1 VI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹К. Н. Меуер, Бер., 52, 468 (1919). ²Б. А. Арбузов и С. Рафиков, ЖОХ, 7, 2195 (1937). ³А. П. Терентьев и Л. А. Солохин, Синт. кауч., 5, 12 (1933); А. П. Терентьев и М. Э. Зегельман, Уч. зап. МГУ, химия, 6, 257 (1936); А. П. Терентьев, ЖОХ, 7, 2026 (1937); А. П. Терентьев и Е. М. Иванова, ЖОХ, 7, 2028 (1937); А. П. Терентьев и Л. Л. Гомберг, ЖОХ, 8, 662 (1938). ⁴А. П. Терентьев, Вестн. МГУ, 6, 9 (1947). ⁵А. П. Терентьев и А. В. Домбровский, ДАН, 65, № 4 (1949).