

А. П. ТЕРЕНТЬЕВ и Л. А. ЯНОВСКАЯ

СУЛЬФИРОВАНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 9 IX 1950)

Большинство алифатических и алициклических альдегидов и кетонов весьма чувствительно к обычным сульфорирующим агентам, как то: крепкой серной кислоте, хлорсульфоновой кислоте и т. п. Воздействие таких агентов приводит, как правило, не к сульфированию, а к конденсации или полимеризации карбонильного соединения. По этому признаку альдегиды и кетоны следует отнести к ацидофобным соединениям. Неудивительно, что в литературе описаны лишь одиночные случаи прямого сульфирования кетонов и в особенности альдегидов. Так, при действии 50% олеума на уксусный альдегид, пропионовый альдегид, ацетон, наряду с продуктами разложения удается получить дисульфоацетальдегид, дисульфопропионовый альдегид и трисульфоацетон (1). 15% олеум сульфорирует ацетофенон в растворе уксусного ангидрида до ω -сульфоацетофенона (2).

Успешное применение для сульфирования гетероциклических ацидофобных соединений пиридинсульфотриоксида и диоксансульфотриоксида (3,4) побудило нас испытать эти реагенты для сульфирования альдегидов и кетонов, обладающих, как известно, весьма подвижными водородными атомами в α -положении. Как оказалось, пиридинсульфотриоксид явился мало подходящим сульфорирующим агентом для альдегидов и кетонов. Реакция сульфирования начиналась только при повышенной температуре и осложнялась значительной полимеризацией и осмолением альдегида или кетона. Выходы сульфокислот (выделяемых в виде бариевых солей по нашей обычной методике) были невелики. Зато диоксансульфотриоксид оказался прекрасным сульфорирующим реагентом для этого класса соединений.

Методика сульфирования во всех случаях была единообразной. К взвеси диоксансульфотриоксида в дихлорэтаноле при сильном охлаждении прибавлялся альдегид или кетон, наблюдалось растворение диоксансульфотриоксида и незначительное разогревание смеси. Полученный бесцветный раствор оставляли стоять при комнатной температуре 12 час., после чего обрабатывали водной взвесью углекислого бария до нейтрализации, выпаривали на водяной бане досуха и остаток экстрагировали кипящей водой. Экстракт упаривали и осаждали бариевую соль сульфокислоты альдегида или кетона спиртово-эфирной смесью.

В зависимости от количественных соотношений реагентов можно получать как моносulfокислоты, так и дисulfокислоты. Особенно легко образуют дисulfокислоты низшие альдегиды и кетоны. Нами просulfированы: ацетальдегид, альдегиды — пропионовый, масляный, изомасляный, изовалерьяновый, гептиловый, октиловый и дециловый,

а кроме того, фенилацетальдегид как представитель жирно-ароматических альдегидов. Из кетонов были просульфированы: ацетон, дипропилкетон, диизопропилкетон, ацетофенон и циклогексанон (см. табл. 1 и 2).

Таблица 1

Сульфирование альдегидов

Альдегид	Отношение реагентов	Конечный продукт, альдегид	Выход в %	Альдегид	Отношение реагентов	Конечный продукт, альдегид	Выход в %
Ацетальдегид	1:1	Сульфоуксусный	39	Изовалерьяновый	1:1	Сульфоизовалерьяновый	78
	1:3	Дисульфоуксусный	80		1:1	Сульфогептиловый	65
Пропионовый	1:1	Сульфопропионовый	55	Октиловый	1:1	Сульфооктиловый	60
	1:1	Сульфомасляный	61		1:1	Сульфодециловый	43
Масляный	1:3	Дисульфомасляный	78	Дециловый	1:3	Дисульфодециловый	34
	1:1	Сульфоизомасляный	75		1:1	Фенилсульфоуксусный	57

Таблица 2

Сульфирование кетонов

Кетон	Отношение реагентов	Конечный продукт	Выход в %	Кетон	Отношение реагентов	Конечный продукт	Выход в %
Ацетон	1:1	Сульфоацетон	53	Диизопропилкетон	1:1	Сульфодиизопропилкетон	90
	1:3	Дисульфоацетон	Колич.		1:1	Сульфоацетофенон	90
Дипропилкетон	1:1	Сульфодипропилкетон	95	Циклогексанон	1:1	Сульфоциклогексанон	84
	1:3	Дисульфодипропилкетон	Колич.				

Строение сульфокислот ацетальдегида и ацетофенона как α -фенилсульфоуксусного альдегида и ω -сульфоацетофенона доказано окислением их бариевых солей перманганатом калия до бензойной кислоты. α -положение сульфогруппы доказано для сульфомасляного и сульфогептилового альдегидов окислением их хромовой смесью с последующим выделением и идентификацией в виде серебряных солей уксусной и масляной кислоты. α - и α, α' -положение сульфогруппы в сульфодипропил- и дисульфодипропилкетоне доказано окислением их хромовой смесью с последующим выделением и идентификацией в виде серебряной соли пропионовой кислоты. α -положение сульфогруппы в остальных сульфокислотах принимается по аналогии.

Все бариевые соли сульфоальдегидов и кетонов, за исключением сульфокислоты ацетофенона, хорошо растворимы в воде. Большинство из них кристаллизуется с одной молекулой воды, которую довольно трудно удалить. Альдегидосульфокислоты дают реакцию серебряного

зеркала и восстанавливают фелингову жидкость, однако не дают окраски с фуксинсернистой кислотой. Получить обычными методами оксимы, фенилгидразоны и семикарбазоны альдегидо- и кетоносульфокислот не удалось.

Таким образом, диоксансульфотриоксид может быть предложен как сульфлирующий агент для получения моно- и дисульфокислот алифатических альдегидов, алифатических, жирно-ароматических и алициклических кетонов *.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9 IX 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ M. Delépine, C. R., 133, 876 (1900); Bull., (3) 27, 7 (1900). ² A. Doering and E. Beringer, Journ. Am. Chem. Soc., 71, 2221 (1949). ³ А. П. Терентьев, Вестн. МГУ, № 6, 9 (1947). ⁴ А. П. Терентьев, Л. А. Яновская и П. Б. Терентьев, там же, № 2, 83 (1950). ⁵ W. Truce and C. Alfieri, Journ. Am. Chem. Soc., 72, 2740 (1950).

* Уже после того как настоящая работа была закончена, в печати появилась работа (⁵), где для сульфирования альдегидов и кетонов используется диоксансульфотриоксид. Однако методика сульфирования отличается от нашей, выходы сульфокислот значительно ниже. Реакция проведена только на примере трех альдегидов (изомасляного, гептилового и фенилацетальдегида), из кетонов использованы жирно-ароматические, для алифатических даны два примера (ацетон и пинаколин).