

А. В. ДОМБРОВСКИЙ

### СУЛЬФИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 21 IX 1951)

Непределённые альдегиды и кетоны с  $\alpha$ -,  $\beta$ -положением двойной связи в большинстве случаев очень чувствительны к обычным сульфорирующим агентам. Воздействие на них  $H_2SO_4$ ,  $HSO_3Cl$ ,  $SO_3$  и т. п. ведёт, как правило, не к сульфированию, а к сложным процессам полимеризации, конденсации и др. Для подобных ацидофобных соединений А. П. Терентьевым <sup>(1)</sup> был предложен метод сульфирования пиридинсульфотриоксидом. Однако, как показали наши опыты, пиридинсульфотриоксид не пригоден для сульфирования непределённых карбонильных соединений, на холоду реакция не идет, а при нагревании до 80—100° наблюдается осмоление.

Мы применили для сульфирования непределённых карбоксильных соединений диоксансульфотриоксид  $O \langle \text{шестиугольник} \rangle O \cdot SO_3$  — комплексное соединение серного ангидрида с диоксаном. Как недавно было показано А. П. Терентьевым и Л. А. Яновской <sup>(2)</sup>, диоксансульфотриоксид является подходящим сульфорирующим агентом для сульфирования насыщенных алифатических и алициклических альдегидов и кетонов в  $\alpha$ -положение. Нами испытано действие диоксансульфотриоксида на акролеин, кротоновый и коричный альдегиды, окись мезитила, форон, бензальацетон, дибензальацетон. Во всех случаях нами были получены непределённые моно- и дисульфокислоты с достаточно высокими выходами (см. табл. 1).

Методика сульфирования была единообразной. К раствору непределённого карбонильного соединения в диоксане постепенно прибавляли равномолекулярное количество свежеприготовленного диоксансульфотриоксида в виде взвеси в дихлорэтано. В случае акролеина и кротонового альдегида процесс вели при 0°. Для кетонов и коричневого альдегида реакция проводилась при повышенной температуре (40—60°) и для своего завершения требовала 2—3 час. Полученные сульфокислоты выделяли в виде бариевых солей после нейтрализации реакционной смеси водной взвесью углекислого бария. Обменной реакцией с сернокислым калием получают хорошо кристаллизующиеся калиевые соли. Наиболее подробно было изучено сульфирование акролеина, кротонового альдегида, окиси мезитила, которые образуют моносульфокислоты с сульфогруппой у углеродного атома в конце сопряженной системы  $C = C - C = O$ :

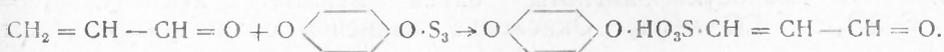
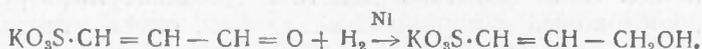


Таблица 1

Карбонильное соединение	Получ. сульфокислота	Т-ра реакции в °	Выход в %
Акролеин . . . . .	$\text{HO}_2\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$	0	98,0
Кротоновый альдегид . . .	$\text{CH}_3\text{C}(\text{SO}_3\text{H})=\text{CHCH}=\text{O}$	0	75,0
Окись мезитила . . . . .	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{SO}_3\text{H})\text{COCH}_3$	0	50,4
" " . . . . .	Смесь моно- и дисульфокислоты	35	78,7
" " . . . . .	Дисульфокислота	70	50,0
Форон . . . . .		50	36,8
Бензальацетон . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCH}_2\text{SO}_3\text{H}$	50	65,0
Дибензальацетон . . . . .	Смесь моно- и дисульфокислоты	50	73,0
Коричный альдегид . . . . .	Моносульфокислота	60	12,0

Если реакцию сульфирования вести таким образом, чтобы вводить раствор альдегида в диоксансульфотриоксид, то образуются не моно-, а дисульфокислоты.

Соли приготовленных сульфокислот дают реакцию серебряного зеркала, восстанавливают фелингову жидкость. С фуксинсернистой кислотой окраски не образуется. Таким образом, карбонильная группа в сульфокислотах сохраняется. Двойная связь в сульфокислотах легко обнаруживается по обесцвечиванию раствора перманганата калия и бромной воды на холоду. Водные растворы солей сульфокислот гидрируются над никелем по Ренею, присоединяя два атома водорода. При этом восстановление проходит по карбонильной группе, а не по двойной связи. После гидрирования реакции на карбонильную группу становятся отрицательными, а непредельный характер сульфосоединений сохраняется. Гидрирование акролеинсульфокислоты, например, можно изобразить в виде следующей схемы:



Аналогичное явление наблюдалось ранее для дивинилсульфокислоты при гидрировании которой над никелем по Ренею двойная связь при углероде, связанном с сульфогруппой, сохранялась (3).

Положение сульфогруппы в полученных солях доказывалось окислением солей в щелочной среде перманганатом калия. В продуктах окисления акролеинсульфокислоты были обнаружены: углекислота, сернокислый калий и щавелевая кислота, идентифицированная микроскопическим путем в виде кальциевой соли. Аналогичные продукты получены и при окислении сульфокислоты кротонового альдегида. Это позволяет заключить, что исходные сульфокислоты имели строение:



При окислении моносульфокислоты окиси мезитила образовались ацетон, уксусная кислота и сернокислый калий. Это подтверждает строение моносульфокислоты окиси мезитила как  $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C}(\text{SO}_3\text{H}) - \text{CO} - \text{CH}_3$ . Окисление калиевой соли сульфокислоты

бензальацетона привело к получению бензойной и сульфоксусной кислот, что позволяет приписать кислоте строение  $C_6H_5-CH=CH-CO-CH_2-SO_3H$ . В этом случае ориентирующее влияние  $SO$ -группы, повидимому, преобладает над влиянием  $C_6H_5CH=CH-$ . Сульфокислоты фрона, дибензальацетона и коричневого альдегида нами подробно не исследовались. Однако отметим, что при действии на растворы их солей бромной воды или перманганата калия наблюдалось во всех случаях отщепление сульфогруппы в виде сульфат-иона. Это указывает, что сульфогруппа в исходных слоях находилась в винильном положении по отношению к двойной связи.

Обменной реакцией бариевых солей с серной кислотой были получены свободные сульфокислоты акролейна, кротонового альдегида и окиси мезитила. Это — сильные кислоты, устойчивые лишь в водных растворах. При упаривании растворителя на бане или в вакуум-эксикаторе наблюдается постепенное осмоление кислот и отщепление сульфогруппы в виде сульфат-иона.

Таким образом, диоксансульфотриоксид является подходящим сульфирующим агентом для введения сульфогруппы в винильное положение молекулы непредельного карбонильного соединения. Интересно отметить, что сульфогруппа вступает, главным образом, к концевому углероду сопряженной системы связей  $C=C-C=O$ .

Черновицкий государственный  
университет

Поступило  
5 IX 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. П. Терентьев, Вестн. МГУ, 6, 28 (1947). <sup>2</sup> А. П. Терентьев и Л. А. Яновская, ДАН, 75, 235 (1950). <sup>3</sup> А. П. Терентьев и А. В. Домбровский, ЖОХ, 21, 704 (1951).