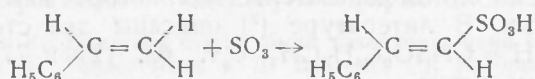


А. П. ТЕРЕНТЬЕВ, Р. А. ГРАЧЕВА и З. Ф. ЩЕРБАТОВА
СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ ω -СТИРОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 11 IV 1952)

В работах одного из нас с сотрудниками (1) было показано, что диеновые углеводороды могут быть просульфированы без заметного осмоления и часто с высокими выходами действием серного ангидрида, комплексно связанного с пиридином (пиридинсульфотриоксидом). Стирол легко сульфировается как диоксансульфотриоксидом (2), так и еще лучше пиридинсульфотриоксидом, причем сульфогруппа вступает в ω -положение. Здесь, так же как и у производных бензола, фенильная группа, ориентант первого рода, направляет заместители в положение 2 (орто). В ароматическом соединении в каждом орто-положении имеется только по одному водороду, у этиленовой связи имеется два различных атома водорода. Естественно возникает вопрос, который из двух атомов водорода, в цис- или транс-положении к фенилу, подвергается замещению сульфогруппой.

В нашей работе мы показываем, что сульфостирола, полученный по нашему методу нагреванием стирола с пиридинсульфотриоксидом, является транс-изомером.



При облучении кварцевой лампой в течение более 100 час. амида транс-кислоты нами был получен более низкоплавкий цис-изомер.

Эти же данные нашли себе подтверждение в инфракрасном спектре и спектре комбинационного рассеяния обоих сульфонамидов.

α -форма (транс) амида ω -стиролсульфокислоты. Стирол (1 мол.) нагревался 10 час. при 100—110° с пиридинсульфотриоксидом (2 мол.) в запаянной ампуле. К продукту реакции прибавили избыток пятихлористого фосфора и полученную массу обработали ледяной водой; выделившийся сульфохлорид (т. пл. 88°) без дальнейшей очистки перевели в амид нагреванием с избытком карбоната аммония. Амид, перекристаллизованный из воды, плавится при 143°.

Диэтиламид стиролсульфокислоты (транс), т. пл. 68°. Метилловый эфир стиролсульфокислоты (транс) получен из серебряной соли сульфокислоты при действии иодистого метила. Этот же эфир получается также при обработке продукта реакции после сульфирования стирола избытком диметилсульфата. Кристаллы из спирта, т. пл. 67°.

По ряду причин для получения стереоизомера мы взяли амид стиролсульфокислоты. Он имеет четкую и высокую температуру плавления и достаточно устойчив при облучении. Облучение метанольного

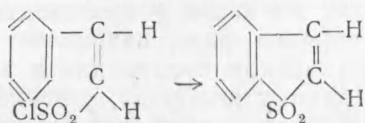
раствора α -формы амида (т. пл. 143°) кварцевой лампой ПРК-4 в течение свыше 100 час. привело к почти полной изомеризации. Была выделена β -форма амида, охарактеризованная анализами. Этот стереоизомер, как и следовало ожидать для цис-формы, имеет более низкую температуру плавления (96°) и значительно более высокую растворимость по сравнению с исходной транс-формой.

Диэтиламид (т. пл. 68°) при облучении превратился в маслообразное вещество, температуру плавления которого определить не удалось.

Калиевая соль α -формы ω -стиролсульфокислоты также изомеризуется при облучении, но в меньшей степени, чем амид. Полученный из нее сульфохлорид давал при обработке карбонатом аммония смесь обеих форм амида. Однако выделить в чистом состоянии более растворимую β -форму не представилось возможным.

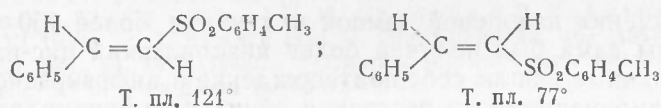
Дополнительным подтверждением того, что первично образующаяся стиролсульфокислота имеет транс-конфигурацию, которая при облучении изомеризуется в цис-форму, служит сравнение реакционной способности обоих изомеров. Раствор амида с т. пл. 143° в метиловом спирте значительно медленнее обесцвечивает бромную воду, чем такой же раствор амида с т. пл. 96° (7 мин. против 21 мин.).

Как доказательство «от противного» можно использовать тот факт, что имевшийся в нашем распоряжении сульфохлорид не удалось перевести при многочисленных попытках в циклический сульфон, который должен был бы получиться, если бы сульфохлорид имел цис-конфигурацию.

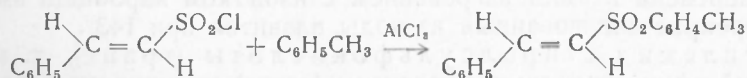


Как показали наши предварительные опыты, хлорангидрид 1,1-дифенилэтиленсульфовой-2 кислоты действительно дает подобное соединение в присутствии хлористого алюминия.

Для подтверждения транс-строения ω -стиролсульфокислоты мы воспользовались еще одним доказательством, которое нам подсказали литературные поиски. В литературе ⁽³⁾ описаны два стереоизомерных сульфона $C_6H_5CH=CHSO_2C_6H_4CH_3$ с т. пл. 121 и 77° , полученные довольно длинным путем:



Высокоплавкий изомер, очевидно, представляет собой транс-форму. Как легко видеть, из транс-формы стиролсульфохлорида (т. пл. 88°) действием толуола в присутствии хлористого алюминия должна получиться высокоплавкая форма сульфона; процесс совершается без затрагивания стерического центра.



Это действительно и было нами подтверждено экспериментом. Был получен и охарактеризован анализом сульфон с т. пл. 121° в соответствии с литературными указаниями. Это превращение еще раз подтверждает транс-строение стиролсульфокислоты.

Спектроскопическое исследование обеих форм амидов в полной мере подтвердило чисто химическое доказательство их стереоизомерии.

Как указано в литературе (⁴), для коричневых кислот стереоизомерия мало отражается на ультрафиолетовых спектрах поглощения. Аналогичное наблюдалось нами и для спектров цис- и транс-форм амидов стиролсульфокислот.

Геометрическая изомерия в гораздо большей степени сказывается на инфракрасных спектрах и спектрах комбинационного рассеяния*.

Инфракрасные спектры поглощения снимались на спектрографе Д-209 с призмой из каменной соли. Спектры комбинационного рассеяния света были сняты на трехпризменном стеклянном спектрографе с камерой $f = 27$ см. Были взяты насыщенные растворы обеих форм амида в хлороформе.

Таблица 1

Колебательные спектры цис- и транс-амидов стиролсульфокислоты

	Цис	Транс
Инфракрасные спектры	1630, 1590, 1450, 1370, 3320	1615, 1590, 1445, 1380, 3250
Спектры комбинационного ассеяния света	1625 (10), 1605 (7), 1465 (5), 1226 (2), 1182 (2), 1031 (2)	1618 (10), 1602 (6), 1458 (4), 1226 (2), 1185 (2), 1033 (2)

Спектры показали полную идентичность химического состава обеих форм амида стиролсульфокислоты. Наблюдаемая разница частот для цис- и транс-производных амида может служить доказательством их различного геометрического строения.

Таким образом, и химические и физические методы подтвердили, что ω -стиролсульфокислота существует в форме цис- и транс-изомеров.

Примечание. Когда данная статья была закончена, нами был получен номер журнала со статьей Х. Рондестведта и Д. Вайганта (⁵). Авторы поставили вопрос о вероятном существовании геометрических изомеров у производных сульфостирола. Им, однако, не удалось выделить ни в одном случае второго изомера, и они ограничились только косвенным доказательством транс-строения полученного ими метилового эфира *n*-нитростиролсульфокислоты.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 IV 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. П. Терентьев, Вестн. Москов. ун-та, 6, 9 (1947). ² F. G. Bordwell, C. M. Suter and A. J. Webber, J. Am. Soc., 67, 827 (1945); F. G. Bordwell and C. S. Rondestwedt, *ibid.*, 70, 2429 (1948). ³ E. P. Kohler and H. Potter, *ibid.*, 57, 1316 (1935). ⁴ H. Stobbe, Ber., 43, 504 (1910). ⁵ C. S. Rondestwedt and J. C. Wygant, J. Am. Soc., 73, 5785 (1951).

* Работа по снятию этих спектров была проведена в Институте им. Карпова при консультации Д. Н. Шигорина,