

Г. В. ТИМОФЕЮК, Р. С. СОРОКИНА, Л. Ф. РЫБАКОВА, Е. М. ПАНОВ,
Л. Г. КУЗНЕЦОВА, академик К. А. КОЧЕШКОВ

СОЛИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ВИНИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТ

Соли винилбензолсульфокислоты находят значительное применение. Однако материалы на их основе используются только в сравнительно мягких условиях. Для работы при высокой температуре, тем более в присутствии агрессивной среды (кислот, окислителей), имеется существенная необходимость в мономерах нового типа, прежде всего во фторсодержащих аналогах обычного винилбензолсульфоната натрия. До нашего сообщения ⁽¹⁾ мономеры последнего типа описаны не были. Получить их сульфированием фторсодержащих галоидэтилбензолов, т. е. аналогично мономерам, не содержащим фтора, не удается. По нашим данным, сульфирование α,β -дибром- α,β -трифторэтилбензола серным ангидридом или хлорсульфоновой кислотой проходит с низким выходом. Дебромирование полученной натриевой соли α,β -дибром- α,β -трифторэтилбензолсульфокислоты цинковой пылью в ацетамиде проходит не до конца. Образующуюся натриевую соль α,β -трифторвинилбензолсульфокислоты отделить от примеси исходного продукта крайне трудно.

Фторированные стиролы в настоящее время достаточно доступны. Однако ввести сульфогруппу в ароматическое ядро этих мономеров с удовлетворительным выходом не удается. При низких температурах сульфирование не имеет места, при нагревании реакционная смесь осмоляется. Так, например, из продуктов взаимодействия α,β,β -трифторстирола (1 моль) с хлорсульфоновой кислотой (2 моля) при температуре -10 — -15° , трифторвинилбензолсульфохлорид выделен с выходом 8–10%:

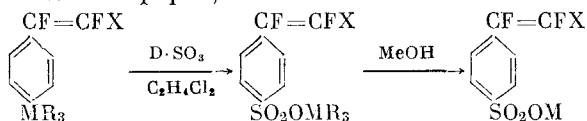


Продукт идентифицирован в виде амида трифторвинилбензолсульфокислоты. Действием едкого кали на амид получена калиевая соль α,β,β -трифторвинилбензолсульфокислоты. Сульфирование n - α,β -дифтор- β -хлорвинилфенола концентрированной серной кислотой до n - α,β -дифтор- β -хлорвинилоксибензолсульфокислоты проходит также с небольшим выходом.

Было найдено, что винильная группа, содержащая фтор, достаточно устойчива в условиях мягкого сульфирования (например, действие серного ангидрида в виде комплекса с диоксаном или пиридином). Так, взаимодействие α,β,β -трифторстирола с диоксаном трехокиси серы при температуре ниже нуля не приводит к осмолению реакционной смеси. Сульфирование также не имеет места. Исходный α,β,β -трифторстирол выделен в чистом виде. Как известно, обычный стирол в этих условиях дает с количественным выходом ω -винилбензолсульфокислоту ⁽²⁾. Между тем в том же стироле с триметилсилильной группой в ядре винильная группа в тех же условиях не затрагивается, реакция протекает с образованием силиловых эфиров винилбензолсульфокислоты.

В настоящей работе в реакциях с трехокисью серы и ее комплексами исследованы стиролы типа $\text{R}_3\text{MC}_6\text{H}_4\text{CF}=\text{CFX}$, где X — фтор или хлор. В реакции были исследованы n -триметилсилил- α,β,β -трифторстирол, n -триметилсилил- α,β -дифтор- β -хлорстирол и n -трибутилстанил- α,β -дифтор- β -хлорстирол, синтез которых описан нами ранее ^(3, 4). Соединения

этого типа реагируют с трехокисью серы или ее диоксанатом в растворе галоидуглеводорода при пониженных температурах с образованием силиловых или станиловых эфиров, по схеме



где M—Si, Sn; X—F, Cl; MOH—LiOH, NaOH, KOH.

Так, *n*-триметилсилил- α,β,β -трифторстирол (1 моль) образует с диоксанатом трехокиси серы (1 моль) в дихлорэтано при температуре -10 — -15° *n*-триметилсилиловый эфир α,β,β -трифторвинилбензолсульфокислоты. После удаления избытка растворителя реакционную смесь обрабатывают 10% водным раствором едкой щелочи. Соли *n*- α,β,β -трифторвинилбензолсульфокислоты выделяют с выходом 80—90%. Щелочные соли *n*- α,β -дифтор- β -хлорвинилбензолсульфокислоты получены аналогично.

Оловоорганические соединения в реакциях с трехокисью серы остаются почти не исследованными. Мы нашли, что взаимодействие между *n*-трибутилстанил- α,β -дифтор- β -хлорстиролом и диоксанатом трехокиси серы протекает с образованием станиловых эфиров сульфокислот. Если берут стирол и диоксанат трехокиси серы в эквимолекулярных количествах, то после обработки едкой щелочью получают натриевую и калиевую соли *n*- α,β -дифтор- β -хлорвинилбензолсульфокислоты с тем же выходом.

Нами синтезированы натриевая, калиевая, литиевая соли *n*- α,β,β -трифторвинилбензолсульфокислоты и натриевая, калиевая соли *n*- α,β -дифтор- β -хлорвинилбензолсульфокислоты. Это белые кристаллические вещества, неплавкие, нерастворимые в большинстве органических растворителей. Умеренно растворимы в метиловом, этиловом спиртах, воде. Литиевая соль α,β,β -трифторвинилбензолсульфокислоты обладает значительно большей растворимостью. Состав всех вновь полученных соединений был доказан полным элементным анализом.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
23 X 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Ф. Рыбакова, Г. В. Тимофеев и др., Авт. свид. № 291915; Бюлл. изобр., № 4 (1971). ² А. П. Терентьев, Р. А. Грачева, ЖОХ, **30**, 3663 (1960). ³ Г. В. Тимофеев, О. П. Петрий и др., ДАН, **168**, 613 (1966). ⁴ Р. С. Сорокина, Е. М. Панов, Е. А. Кочешков, ЖОХ, **35**, 1625 (1965).