

УДК 547.828+542.959

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ДИПИРИДИЛОВ

VII*. СУЛЬФИРОВАНИЕ γ, γ' -ДИПИРИДИЛА СЕРНЫМ АНГИДРИДОМ

А. А. Зияев, О. С. Отрощенко, А. С. Садыков

Ташкентский государственный университет им. В. И. Ленина

Поступило 23 XII 1963

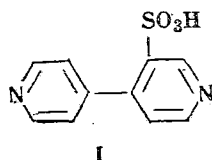
При взаимодействии γ, γ' -дипиридила с серным ангидридом при комнатной температуре образуется γ, γ' -дипиридилдисульфотриоксид, который при нагревании до 200° образует γ, γ' -дипиридил-3-сульфоокислоту. Получены соли γ, γ' -дипиридил-3-сульфоокислоты: калиевая, натриевая, бариевая и 3-циано- γ, γ' -дипиридил.

Предыдущая наша работа^{1, 2} была посвящена изучению реакции сульфирования γ, γ' -дипиридила серной кислотой. В настоящей статье сообщаются результаты сульфирования γ, γ' -дипиридила серным ангидридом при комнатной температуре в условиях получения пиридинсульфотриоксида³. Реакция проводилась сливанием дихлорэтановых растворов серного ангидрида и γ, γ' -дипиридила (2 : 1). При этом получен γ, γ' -дипиридилдисульфотриоксид — кристаллическое вещество, которое в отличие от исходного основания не растворяется в спирте, но растворяется в воде.

При нагревании γ, γ' -дипиридилдисульфотриоксида до 200° (в отличие от пиридинсульфотриоксида, который не изменяется в этих условиях) образовалась γ, γ' -дипиридил-3-сульфоокислота (I). Сульфокислота выделена в виде бариевой соли. Обменной реакцией из нее получены калиевая и натриевая соли. В свободном виде I была получена действием равномолекулярного количества серной кислоты на бариевую соль.

Для выяснения положения сульфогруппы было проведено сплавление калиевой соли I с железосинеродистым калием. Полученный нитрил оказался идентичным с 3-циано- γ, γ' -дипиридилом, полученным нами ранее из γ, γ' -дипиридил-3, 5, 3', 5'-тетрасульфокислоты.

Следовательно, для I возможна структурная формула:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

γ, γ' -Дипиридилдисульфотриоксид. К раствору 40 г кристаллического серного ангидрида в 200 мл сухого дихлорэтана при охлаждении прилит

* Сообщение VI см.¹.

раствор 20 г γ, γ' -дипиридина в 50 мл сухого дихлорэтана. Выпавший осадок отфильтрован, промыт дихлорэтаном и высушен в вакуум-эксикаторе. Т. пл. 201—202° (из спирта). Количество сульфогрупп определено осаждением хлористым барием.

γ, γ' -Дипиридил-3-сульфоокислота (I). 5 г γ, γ' -дипиридилдисульфотриоксида в круглодонной колбе нагрето на песчаной бане 3 часа при 200°. После охлаждения реакционная смесь растворена в воде и обработана углекислым барием (до нейтральной или слабощелочной реакции по лакмусу). Осадок сернокислого и углекислого бария отфильтрован. Фильтрат выпарен досуха и обработан спиртом; при этом выпал кристаллический осадок. Осадок отфильтрован и промыт спиртом. Получено 0,5 г (5,2%) бариевой соли I. Из маточного раствора при стоянии выпал γ, γ' -дипиридил.

Бариевая соль I представляет собой белое кристаллическое вещество, довольно легко растворяющееся в воде, нерастворимое в спирте и ацетоне. Для анализа бариевая соль высушивалась при 100° (1—2 мм). Найдено: Ba 23,83; 22,66; 22,70%. $C_{20}H_{14}N_4O_6S_2Ba$. Вычислено: Ba 22,84%.

K 1 г бариевой соли I, растворенной в горячей воде, прибавлено рассчитанное количество серной кислоты. Выпавший осадок сернокислого бария отфильтрован; фильтрат упарен на водяной бане до небольшого объема. Из раствора при стоянии выпали бесцветные кристаллы I. Кислота не растворяется в спирте, растворяется в воде. Для анализа кислота высушивалась при 100° (1—2 мм). Найдено: экв. 233,69; 234,15. $C_{10}H_8N_2O_3S$. Вычислено: экв. 236,00.

Калиевая соль I получена прибавлением к раствору бариевой соли эквимолекулярного количества углекислого калия; фильтрат после отделения от углекислого бария упарен, к остатку прибавлен спирт. Из спиртового раствора при стоянии выкристаллизовался осадок калиевой соли I, представляющий собой вещество слегка розоватого цвета, растворимое в воде, нерастворимое в спирте. Найдено: K 14,11; 14,07; 14,12%. $C_{10}H_7N_2O_3SK$. Вычислено: K 14,23%.

Натриевая соль I получена аналогично калиевой соли. Соль перекристаллизована из горячего спирта. Натриевая соль I представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, трудно в спирте. Для анализа соль высушивалась при 100° (1—2 мм). Найдено: Na 8,72; 8,88; 9,04%. $C_{10}H_7N_2O_3SNa$. Вычислено: Na 8,91%.

3-Циано- γ, γ' -дипиридил. 2 г калиевой соли I смешаны с 6 г железосинеродистого калия и нагреты в реторте на песчаной бане; при этом перегнано масло, застывающее в тубусе реторты. После перекристаллизации из толуола получено вещество с т. пл. 152—153°. Проба смешения с 3-циано- γ, γ' -дипиридилом депрессии не дала и плавилась при 151—152°. Найдено: N 22,08; 22,78%. $C_{11}H_7N_3$. Вычислено: N 23,20%.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Зияев, О. С. Отрощенко, А. С. Садыков, ЖОХ, 1964, 34, 351.
2. О. С. Отрощенко, А. С. Садыков, А. А. Зияев, ЖОХ, 1961, 31, 678.
3. А. П. Терентьев, Вестн. МГУ, 1947, 6, 9.

STUDIES IN THE FIELD OF CHEMISTRY OF DIPYRIDYLS (BIPYRIDINES)

VII. SULPHONATION OF γ, γ' -DIPYRIDYL WITH SULPHUR ANHYDRIDE

A. A. Ziyayev, O. S. Otroshchenko, A. S. Sadykov

V. I. Lenin Tashkent State University

Received December 23, 1963

Interaction of γ, γ' -dipyridyl with sulphur anhydride at room temperature yielded γ, γ' -dipyridylsulphotrioxide which heated to 200° formed γ, γ' -dipyridyl-3-sulphoacid. The potassium, sodium, barium salts of γ, γ' -dipyridyl-3-sulphoacid and 3-cyano- γ, γ' -dipyridyl have been prepared.