

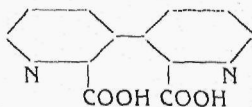
O pochodnych 3,3'-dwupirydyłu.

Sur les dérivés du 3,3'-dipyridyle.

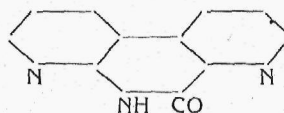
(Otrzym. 1.VII.1935 r.)

W pracy poprzedniej jednego z nas¹⁾ zostały opisane pewne pochodne kwasu 2,3'-dwupirydylo-2',3-dwukarboksylowego i ich przemiany. Kontynuując te doświadczenia, zmierzające do rozbudowy chemii dwupirydyłu, dokonaliśmy obecnie analogicznych przemian z kwasem 3,3'-dwupirydylo-2,2'-dwukarboksylowym (I). Obydwa izomeryczne kwasy różnią się od siebie tylko położeniem atomu azotu w jednym z pierścieni. Ta drobna różnica w budowie nie wywołuje zasadniczych różnic w sposobie reagowania tych związków i uwydatnia się jedynie w tym, że pochodne kwasu 3,3'-dwupirydylo-2,2'-dwukarboksylowego cechuje większa trwałość, znacznie mniejsza rozpuszczalność i znacznie wyższa temperatura topnienia w porównaniu z poprzednio opisanymi związkami izomerycznymi.

Kwas 2,3'-dwupirydylo-2',3-dwukarboksylowy z trudnością ulegał bezpośredniej estryfikacji, ale jednak przez odpowiedni dobór warunków powiodło się otrzymać obojętne estry tego kwasu w znośnej wydajności (ok. 60%). Natomiast estryfikacja izomerycznego z poprzednim kwasu 3,3'-dwupirydylo-2,2'-dwukarboksylowego przebiegała tak trudno, że tworzyły się tylko ślady estru obojętne, co nie jest zjawiskiem odosobnionem, gdyż trudność bezpośredniej estryfikacji niektórych kwasów heterocyklicznych jest rzeczą znaną²⁾. Wybitnie opornie reaguje również kwas 3,3'-dwupirydylo-2,2'-dwukarboksylowy z chlorkiem tionylu (według H. Meyera³⁾), ale otrzymany przez nas chlorek tego kwasu wykazuje dużą trwałość w porównaniu z innymi, opisanymi w literaturze chlorkami kwasów heterocyklicznych⁴⁾. Reakcja przejścia od dwuamidu kwasu 3,3'-dwupirydylo-2,2'-dwukarboksylowego do odpowiedniego dwuaminodwupirydyłu przebiega i tu w sposób skomplikowany. Oprócz dwuaminodwupirydyłu zaobserwowaliśmy tworzenie się jeszcze drugiego produktu reakcji o składzie elementarnym $C_{11}H_7ON_3$. Opierając się na analogii z przebiegiem tej samej reakcji w szeregu 2,3'-dwupirydyłu, przypuszczamy, że ten tworzący się ubocznie związek jest 3,3'-dwupirydylo-2,2'-pirydonem-2'' (II).



I



II

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

p-Fenantrolina. *p*-Fenantrolinę otrzymywaliśmy według K. Matsu-mury⁵⁾, ale zastosowaliśmy odmienny sposób oczyszczania, gdyż postępowanie ściśle według wskazówek autora nie dawało dobrych rezultatów.

10 g *p*-aminoazobenzenu, 18 g odwodnionej gliceryny, 18 g stęż. kwasu siarkowego i 7 g As_2O_5 ogrzewa się do wrzenia w ciągu 30 godzin. Masę poreakcyjną wymywa się z kolby gorącą wodą (ok. 600 cm³) i odsącza od części zwęglonych i zesmolonych. Po zalkalizowaniu odpę-dza się chinolinę z parą wodną. Pozostałość po przesączeniu na gorąco zadaje się dużym nadmiarem NaOH. Na zimno wypadają obficie żółtawo-brunatne, jedwabiste igielki *p*-fenantroliny. Wydajność 4 g surowej zasady t. j. 44% teor.

W celu oczyszczenia 14 g surowej fenantroliny rozpuszcza się w roz-cieńczonym kwasie siarkowym (20 cm³ H_2SO_4 , 80 cm³ H_2O) i zadaje nadmiarem nasyconego roztworu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (ok. 150 cm³). Po dłuższym staniu tego roztworu w temperaturze pokojowej (zwykle w tych razach gotowanie z dwuchromianem powoduje zupełne spalanie *p*-fenantroliny) wypada chromian fenantroliny w postaci czystych, żółtych kryształów. Po odsączeniu chromianu zadaje się go stężonym amonjakiem, przyczem wydziela się wolna fenantrolina, która po dokładnem przemyciu wodą jest lekko żółtawa i topnieje w 170—171°. Tym sposobem z 14 g surowej zasady otrzymuje się 10 g czystej fenantroliny.

Ester dwuetylowy kwasu 3,3'-dwupirydylo-2,2'-dwukarboksyłowego. 7 g obojętnej soli srebrowej kwasu 3,3'-dwupirydylo-2,2'-dwukarboksyłowego (kwas ten otrzymywaliśmy ściśle według Smitha⁶⁾ przez utlenia-nie *p*-fenantroliny nadmanganianem). 14 g jodku etylowego (trzykrotny nadmiar) i 10 g suchego benzenu gotuje się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2½ godz. Osad jodku srebra odsącza się i wygotowuje 4-krot-nie 20 cm³ benzenu. Po oddestylowaniu benzenu pozostaje gęsty olej, krzepnący po oziębieniu. Surowy produkt krystalizuje się z benzenu i następnie dwukrotnie z octanu etylu. Temp. topn. 82°—84°. Wyd. 2,8 g t. j. 60% teor.

Powolna krystalizacja z benzenu daje wyjątkowo duże (ok. 8 mm dł.), bezbarwne, pięknie wykształcone kryształy. Pomiarzy krystalograficzne kryształu, wykonane przez prof. T. J. Wojnę wykazały, iż jest to sub-stancja jednoskośna ze ścianami słupów (110), (111) i dwuścianów (001), (201). Płaszczyzna osi równoległa do płaszczyzny symetrii.

Analiza: 0,1430 g subst. 0,3364 g CO_2 , 0,0726 g H_2O ; 0,1948 g subst. 0,4582 g CO_2 , 0,0985 g H_2O ; 0,0997 g subst. 8,5 cm³ N (740 mm, 22°).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$. Obl. 64,01% C, 5,37% H, 9,33% N. Znal. 64,16% C, 5,68% H, 9,60% N, 64,15% C, 5,65% H.

Ester dwumetylowy kwasu 3,3'-dwupirydylo-2,2'-dwukarboksylowego. 8 g suchej soli srebrowej kwasu dwupirydylo - dwukarboksylowego, 15,5 g jodku metylowego (3-krotny nadmiar) i 20 cm³ suchego benzenu gotowaliśmy pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3½ godzin. Przeróbka analogiczna jak w przypadku poprzednim. Po trzykrotnej krystalizacji z benzenu otrzymaliśmy produkt o temp. topn. 153⁰—153,5⁰.

Analiza: 0,1736 g subst. 0,4053 g CO₂, 0,0767 g H₂O; 0,1007 g subst. 8,9 cm³ N (746 mm, 21⁰).

C₁₄H₁₂O₄N₂. Obl. 61,73% C, 4,45% H, 10,29% N; znal. 61,89% C, 4,81% H, 10,07% N.

Dwuamid kwasu 3,3'-dwupirydylo-2,2'-dwukarboksylowego. 2 g estru dwuetylowego kwasu dwupirydylo-dwukarboksylowego i 12 cm³ alkoholu bezwodnego, nasyconego amonjakiem w — 10⁰, ogrzewa się w rurze zatopionej w ciągu 8 godzin w temp. 135 — 145⁰. Po ostygnięciu rury cała zawartość jej została się w kryształach. Kryształy po odessaniu i dokładnem przemyciu alkoholem poddaje się krystalizacji z wody. Trzykrotna krystalizacja daje śnieżno-białe blaszki o temp. topn. 268,5—270⁰ (z rozkł.). Produkt rozpuszcza się dobrze w gorącej wodzie, trudno w etanolu (3 g w 1 litrze) i metanolu (4 g w 1 litrze).

Z przesączu, pozostałego po odsączeniu surowego produktu i przemyciu go, został oddestylowany rozpuszczalnik; zregenerowany tą drogą ester w postaci wolno krzepnącego oleju ponownie był ogrzewany w rurze zatopionej z alkoholowym amonjakiem. W ten sposób po uwzględnieniu obydwu etapów przeróbki wydajność wynosiła z 12 g estru 8,4 g dwuamidu t. j. 86% teor.

Analiza: 0,1222 g subst. 0,2669 g CO₂, 0,0476 g H₂O; 0,1273 g subst. 0,2782 g CO₂, 0,0493 g H₂; 0,0510 g subst. 10,3 cm³ N (747 mm, 21⁰).

C₁₂H₈O₂N₄. Obl. 59,31% C, 4,16% H, 23,14% N; znal. 59,56% C, 4,36% H, 23,05 N 59,60% C, 4,33% H.

Chlorek kwasu 3,3'-dwupirydylo-2,2'-dwukarboksylowego. 10 g kwasu dwupirydylo-dwukarboksylowego i 100 g chlorku tionylu ogrzewa się do wrzenia w kolbce z doszlifowaną chłodnicą zwrotną. Osad powoli rozpuszcza się i po upływie 3 godzin pozostają tylko resztki nierozpuszczonego kwasu. Nadmiar chlorku tionylu oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a krystaliczną, nieco zabarwioną pozostałość szybko wygotowuje się kilkakrotnie z suchym benzenem. Do roztworu benzenowego dodaje się następnie 2—3 krotną objętość wysuszonej lekkiej benzyny (t. t. wrz. 35 — 50⁰). Po kilku godzinach wydzielają się żółtawe igiełki, które krystalizuje się powtórnie z mieszaniny benzenu i benzyny. Tak oczyszczony chlorek ma odcień lekko żółtawy, jest dość trwały — szybkie sączenie na powietrzu nie rozkłada go. Po wysuszeniu nad P₂O₅ daje się przechowywać w zatopionych rurkach przez długi czas bez zmiany. Temp. topn. 147⁰ — 150⁰ (w 120⁰ zaczyna lekko ciemnieć).

Analiza: 0,0982 g subst. 8,7 cm³ N (751 mm, 24°); 0,0861 g subst. 0,0871 g AgCl. C₁₂H₆O₂N₂Cl₂. Obl. 9,97% N, 25,23% Cl. Znal. 10,06% N, 25,03% Cl.

W celu otrzymania dwuamidu kwasu 3,3'-dwupirydylo-2,2'-dwukarboksylowego surowy chlorek, bezpośrednio po reakcji i oddestylowaniu nadmiaru chlorku tionylu, oziębialiśmy lodem i dodawaliśmy ostrożnie stężonego, oziębionego amonjaku. Następowala burzliwa reakcja, połączona z silnem wywiązywaniem ciepła, i odrazu wytrącał się obfity osad, który został oczyszczony przez krystalizację z wody z dodatkiem węgla. Z 10 g kwasu otrzymano tym sposobem ok. 5,5 g dwuamidu t. j. 50% wyd. teor.

2,2'-Dwuamino-3,3'-dwupirydył. Roztwór 5,6 g KOH w 50 cm³ wody oziębia się do — 5° i mieszając dodaje się 4 g bromu. Po rozpuszczeniu się bromu dodaje się 3 g drobno sproszkowanego dwuamidu kwasu dwupirydylo-dwukarboksylowego, stale mieszając, i równocześnie usuwa się mieszaninę oziębiającą. Rozpuszczanie się osadu trwa około 20 minut. Potem ogrzewa się roztwór na łaźni wodnej. Zaraz po ogrzaniu zaczyna się wydzielać osad, który odsącza się. Następnie przesącz zagęszcza się na łaźni wodnej do jednej trzeciej objętości i powtórnie wydzielony osad odsącza się ponownie. Przesącz odparowuje się teraz do suchości i suchą pozostałość ekstrahuje w aparacie Soxhleta przez kilka godzin suchym benzenem. Wyekstrahowany produkt oczyszcza się przez trzykrotną krystalizację z benzenu. Temp. topn. 181,5 — 182,5°. Wydajność 0,6 g t. j. 25% teor.

Analiza: 0,0946 g subst. 0,2241 g CO₂, 0,0480 g H₂O; 0,1147 g subst. 0,2705 g CO₂, 0,0582 g H₂O; 0,0440 g subst. 11,6 cm³ N (750 mm, 21°).

C₁₀H₁₀N₄. Obl. 64,47% C, 5,41% H, 30,12% N. Znal. 64,60% C, 5,68% H, 30,21% N 64,32% C, 5,68% H.

3,3'-Dwupirydylo-2,2'-pirydon-2''. Produkt krystaliczny, wydzielający się w ilości 1,5 g w czasie ogrzewanie roztworu po reakcji Hofmanna, był przez nas oczyszczony przez trzykrotną krystalizację z rozcieńczonego kwasu octowego. Temp. topn. 366°—368° (z rozkł.). Związek ten jest bardzo trudno rozpuszczalny w etanolu i wodzie; w lodowatym kwasie octowym na gorąco rozpuszcza się łatwo.

Analiza; 0,0982 g subst. 0,2424 g CO₂, 0,0324 g H₂O; 0,0929 g subst. 17,4 cm³ N (756 mm, 23°).

C₁₁H₇ON₃. Obl.: 66,97% C, 3,58% H, 21,32% N. Znal.: 67,32% C, 3,69% H, 21,48% N.

R é s u m é.

Les auteurs ont préparé quelques dérivés du 3,3'-dipyridyle: les éthers diméthylique et diéthylique de l'acide 3,3'-dipyridyle-2,2'-dicarbonique, l'amide et le chlorure de l'acide 3,3'-dipyridyle-2,2'-dicarbonique. La trans-

position de Hofmann de l'amide en amine correspondante donne de la 3,3'-dipyridyle-2,2'-diamine et de la 3,3'-dipyridyle-2,2'-pyridone-2''.

P R Z Y P I S Y.

- 1) W. Brydówna, Roczniki Chem., 14, 304 (1934); 2) A. Hantsch, Ber. 19, 31 (1886), A. Ladenburg, Ber. 25, 2768 (1892); 3) H. Meyer, Monatsh. 22, 109 (1902), H. Meyer i R. Graf, Ber. 61, 2202 (1928); 4) E. Späth i H. Spitzer, Ber. 59, 1477 (1926); 5) K. Matsumura, J. Am. Chem. Soc. 52, 3974 (1930). 6) C. R. Smith, J. Am. Chem. Soc. 52, 397 (1930).
-

