

А. П. ТЕРЕНТЬЕВ и М. А. ШАДХИНА

СУЛЬФИРОВАНИЕ ПИРРОЛА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 31 V 1946)

В 1885 г. Чиамичиан и Зильбер ⁽¹⁾ в краткой статье сообщили, что им удалось просульфировать α -ацетилпиррол, действуя на него дымящей серной кислотой. Была выделена калийная соль, отвечающая моносульфоокислоте ацетилпиррола. Положение сульфогруппы определено не было. Авторы надеялись, что таким же способом им удастся просульфировать и сам пиррол. Они придавали большое значение своим работам по сульфированию производных пиррола, рассчитывая применить такие сульфосоединения для синтезов в ряду пиррола. Но, повидимому, сульфирование дымящей серной кислотой оказалось мало применимо для пиррола. Во всяком случае, в литературе нет указаний на продолжение этих работ, не опубликовано также работ и других авторов в этом направлении. Таким образом, до сего времени этот ацетилсульфопиррол, недостаточно охарактеризованный, является единственным производным пиррола с сульфогруппой в ядре.

Можно полагать, что причиной отсутствия до сих пор у пиррола сульфопроизводных является не неустойчивость таковых, а только то, что обычно сульфирование производится с применением кислых агентов, которые полностью осмоляют и разрушают пиррол и его гомологи. Из цитированной работы Чиамичиана и Зильбера видно, что производные пиррола с отрицательными заместителями более устойчивы даже к кислотам. Хорошо сохраняются на воздухе без заметного окисления пирролкарбоновые кислоты и пирролальдегид. Таким образом, по аналогии можно было рассчитывать на достаточную устойчивость сульфопиррола, если он будет получен. Нужен лишь подходящий метод сульфирования.

В предыдущих сообщениях Терентьева с сотрудниками ⁽²⁾ было показано, что пиридин-сульфотриоксид (продукт присоединения пиридина к серным ангидридом) является таким агентом, который сульфирует чувствительные к кислотам соединения, не вызывая осмоления. При нагревании с ним получены были почти с количественными выходами α -фурансульфо- и α -индолсульфоокислоты. Соли этих кислот оказались вполне устойчивыми; свободные же кислоты выделить в чистом состоянии не удалось вследствие их гигроскопичности и малой устойчивости. Этот же метод мы решили применить для сульфирования пиррола, еще более чувствительного к кислотам, чем фуран и индол. После ряда опытов нам удалось найти условия, при которых сульфирование пиррола проходит с почти количественными выходами. Лучшие результаты получаются при нагревании пиррола с пиридин-сульфотриоксидом в молекулярных соотношениях 1:3, при температуре около 100°, в запаянных трубках. Наиболее чистый продукт получался при ведении реакции в растворе дихлорэтана.

Пример. В трубку для запаивания помещали 1 г пиррола, 6,6 г пиридин-сульфотриоксида и 5 мл дихлорэтана. Так как при реакции не развивается заметно повышенного давления, то можно брать трубки из обычного стекла. Нагревали на кипящей водяной бане 10 часов. Продукт реакции — светлокориичневая маслянистая масса; дихлорэтановый слой — бесцветный. Реакционный продукт обрабатывался при нагревании в течение часа избытком гидроокиси бария в водной суспензии. При этом удалялись с паром дихлорэтан и пиридин. Избыток барита осаждался углекислым газом. Масса отфильтровывалась в горячем состоянии, и осадок несколько раз промывался горячей водой. Фильтрат упарен до 5—6 мл и осажден спиртом. Получено 3 г бариевой соли пирролсульфонокислоты в виде белого порошка. Повторным растворением в воде и осаждением соль получена в аналитически чистом состоянии. По анализу (барий и азот) она отвечает безводной бариевой соли моносульфонокислоты пиррола. Соль хорошо растворима в воде, почти нерастворима в спиртах, нерастворима в других органических растворителях.

Для определения места вступления сульфогруппы в пиррольное ядро бариевая соль была подвергнута окислению хромовой смесью по Планшэ и Каттадори⁽³⁾. Выделено кристаллическое вещество с характерным (медовым) запахом, с. т. пл. 92—93°, что отвечает малеинимиду. Проба плавления на смесь с малеинимидом, полученным из пиррола тем же методом, депрессии не дала. Для дополнительного контроля того факта, что отщепление сульфогруппы обусловлено реакцией окисления, а не гидролизом, было испытано действие на бариевую соль 10% соляной кислоты в течение нескольких часов при 80—90°. Выделился едва заметный осадок сульфата бария.

Таким образом установлено, что сульфогруппа вступила в α -положение пиррольного ядра. Подобное направление реакций замещения вообще характерно для пиррола. Алкилирование и ацилирование пиррола при низкой температуре приводит сначала к продуктам замещения у азота; при повышенной температуре наблюдается обычно изомеризация с переходом заместителей к углероду в α -положение. Вероятно, и при сульфировании сульфогруппа сначала вступает к азоту, переходя при нагревании в α -положение. Мы наблюдали, что при более низких температурах выделяемые при обработке бариевые соли быстро темнели и изменялись на воздухе и при нагревании с водой. Такое поведение характерно для легко гидролизующихся ацильных производных *N*-замещенных пиррола. Подобный же ход процесса наблюдался нами и при сульфировании индола.

Полученная нами бариевая соль пирролсульфонокислоты позволила получить некоторые производные и проделать несколько предварительных испытаний. Свободная сульфокислота представляет собой гигроскопические, быстро темнеющие на воздухе кристаллы. Она получалась при осаждении рассчитанным количеством серной кислоты бариевой соли и последующим упариванием раствора. Натриевая соль получена обработкой содой бариевой соли. Белые, хорошо растворимые в воде и мало растворимые в спирте кристаллы. Действием раствора азотно-кислого серебра на растворимые соли осаждается малорастворимая в воде серебряная соль, быстро темнеющая при хранении. По анализу эти соли также отвечают моносульфонокислоте пиррола.

При действии бромной воды на раствор бариевой соли уже на холоду происходило выпадение желтоватого осадка. После обработки спиртом и эфиром остался нерастворимый в кислотах осадок сульфата бария. Из эфирного раствора выделены кристаллы с т. пл. 224—225°, что соответствует температуре плавления диброммалеинимида⁽⁴⁾. При

кипячении водного раствора бариевой соли с 2% амальгамой натрия наблюдалось выделение сернистоокислого бария; с водяным паром отгонялось какое-то органическое основание, напоминающее по запаху этаноламин (предполагаем 4-аминобутанол-1).

Характерна реакция бариевой соли с диазосоединениями. При действии диазотированного паранитранилина в уксуснокислом растворе на холоду наблюдается постепенное красное окрашивание и выпадение осадка. Последний представляет собой сернистый барий в смеси с растворимым в органических растворителях каким-то азокрасителем. Видимо, азосочетание приводит к отщеплению сульфогруппы. Подобное же вытеснение азогруппой наблюдалось для α -пирролкарбоновой кислоты (5).

Таким образом, поведение пирролсульфокислоты при реакциях указывает на большую подвижность сульфогруппы, что также характерно для α -замещенных пиррола.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступило
31 V 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹G. Ciamician и P. Silber, Ber., 18, 879 (1895). ²А. Терентьев и Л. Казицына, ДАН, 51, 603 (1946); А. Терентьев и С. Голубева, ДАН, 51, 689 (1946). ³G. Plancher, Cattadori, R. A. L. (5), 13, 1, 489; Zbl, 1904, 11, 305. ⁴Г. Фишер и Г. Орт, Химия пиррола, 1, 1937, стр. 448. ⁵G. Plancher, E. Soncini, Zbl., 1901, 1, 1323.