

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

30. АЛКАНОЛКАРБАЗОЛЫ И НЕКОТОРЫЕ ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

И. П. ЖЕРЕБЦОВ, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

Ранее было показано [1—6], что некоторые 9-этанолкарбазолы и их производные могут быть применены для синтеза 9-винильных производных карбазола. Представляло интерес получить новые этанолкарбазолы и их производные, что явилось целью данной работы. Кроме того, в задачу нашей работы входило уточнение методик синтеза некоторых производных этого ряда, приведенных ранее [4]. Наличие простого и эффективного способа синтеза 9-(β-окси)этилкарбазола делает этот продукт доступным и позволяет перейти от него к другим производным, например, к 9-(β-хлор)этилкарбазолу, полученному впервые действием хлорэтилового эфира паратолуолсульфокислоты на карбазол [1] и использованному для получения 9-винилкарбазола [1] и физиологически активных веществ [7].

Этот же путь может быть использован для получения С-замещенных карбазола с хлорэтильной группировкой в 9 положении, синтез которых другим способом почему-либо неудобен. Так, например, при синтезе 3-нитро-9-(β-хлор)этилкарбазола можно исходить из 3-нитрокарбазола, получаемого обычно трехстадийным синтезом, а также нитровать 9-(β-хлор)этилкарбазол, что проще. 9-(β-хлор)этилкарбазол получен нами действием хлористого тионила на 9-(β-окси)этилкарбазол с выходом 40%, т. е. с таким же, как и при синтезе по методу [1]. Он был пронитрован азотной кислотой в ледяной уксусной кислоте, а полученное нитросоединение превращено в 3-нитро-9-винилкарбазол с выходом 59% от теоретического. Этот способ был проведен и на других 9-этанолкарбазолах, в частности на 3,6-дихлор-9-(β-окси)этилкарбазоле. Одновременно было изучено влияние продолжительности кипячения и количества растворителя на выход 3,6-дихлор-9-(β-хлор)этилкарбазола при получении его по ранее описанному нами способу [6] действием пятихлористого фосфора. При этом установлено, что хорошие выходы могут быть достигнуты при продолжительности кипячения 1 час и количестве растворителя, равном 7,5 мл на 1 г 3,6-дихлор-9-(β-окси)этилкарбазола.

При проведении реакции окиси этилена с 3-нитрокарбазолом в щелочном ацетоне было замечено, что реакция идет несколько труднее, чем с карбазолом [4] и его галогензамещенными [5], что, вероятно, связано с повышенной кислотностью 3-нитрокарбазола ($pK_a = 14,10$) [8],

однако, и здесь может быть получено 9-оксиэтильное производное с удовлетворительным выходом.

Для идентификации некоторых этанолкарбазолов получены их пикраты, которые характеризуются более глубоким цветом, чем исходные карбазол и галогенкарбазолы. Сведения с пикратах приведены в табл. I.

Полученные вещества идентифицировались по точкам плавления (для ранее известных) и по результатам элементарного и функционального анализа.

Таблица I

Пикраты карбазола и его производных

Карбазольная составляющая пикрата	Растворитель	Т. пл., °C	Цвет пикрата
Карбазол	Спирт	185	Красный
9-(β-окси)этил-карбазол	Спирт	126	Темно-красный
3-хлоркарбазол	Хлороформ	142—143	Оранжево-красный
3-хлор-9-(β-окси)-этил-карбазол	Четыреххлористый углерод	107— —107,5	Темно-красный
3-хлор-9-(β-хлор)-этил-карбазол	Четыреххлористый углерод	91—92	Оранжево-красный
3,6-дихлоркарбазол	Четыреххлористый углерод	134—136	Оранжево-красный
3,6-дихлор-9-(β-окси)-этилкарбазол	Четыреххлористый углерод	132—133	Коричнево-красный

Экспериментальная часть

Исходные материалы и реактивы

9-(β-окси)этилкарбазол. Получен по ранее описанной методике [4] и имел т. пл. 81—82°C.

3,6-дихлор-9-(β-окси)этилкарбазол. Получен по ранее описанной [5] методике и имел т. пл. 162°C.

Пятихлористый фосфор — квалификации «ч. д. а.».

Четыреххлористый углерод — квалификации «ч. д. а.».

Хлористый тионил — квалификации «х. ч.».

Пиридин. Получался очисткой по известной методике [9] из парата квалификации «чистый».

Уксусная кислота — квалификации «х. ч.».

Пикриновая кислота — квалификации «х. ч.».

Азотная кислота — квалификации «ч. д. а.» с плотностью = 1,34.

9-(β-хлор)этилкарбазол.

В колбу, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником и мешалкой, загружается 30 г 9-(β-окси)этилкарбазола и 12,6 мл пиридина. При температуре 10°C при перемешивании из капельной воронки приливается по каплям в течение 20 минут 10,7 мл тионилхлорида. При дальнейшем перемешивании содержимое нагревается до 60°C и выдерживается при этой температуре 1,5 часа, после чего мазеобразная масса почти вся переходит в раствор. Для удаления пиридина реакционная смесь несколько раз промывается водой при перемешивании. Остаток растворяется в ацетоне и выливается в воду. Выделившееся зеленоватое твердое вещество трижды экстрагируется свежими порциями бензина (т. кип. 70—190°C) при кипячении. Бензиновый раствор при стоянии выделяет кристаллы с т. пл. 114—116°C. После перекристаллиза-

ции из спирта выход вещества с т. пл. 125—126°C составляет 12,7 г (42% от теоретического). По литературным данным, т. пл. 125—126°C, 131°C [1].

3-нитро-9-(β-хлор)-этилкарбазол. К 5 г 9-(β-хлор)-этилкарбазола, суспендированного в 35 мл уксусной кислоты, при комнатной температуре приливается при перемешивании смесь из 2 мл азотной кислоты и 5 мл уксусной кислоты в течение 0,5 часа. Полученная желтая масса перемешивается еще 0,5 часа, после чего нагревается при перемешивании до 40°C; после получасового перемешивания и охлаждения отфильтровывается. Осадок промывается на фильтре водой для удаления кислот и высушивается. Получается 6,3 г вещества с т. пл. 194—195°C (92% от теоретического). После двухкратной перекристаллизации из толуола т. пл. повышается до 197—198°C. 3-нитро-9-(β-хлор)-этилкарбазол представляет собой призматические кристаллы темно-желтого цвета, умеренно растворимые в толуоле, уксусной кислоте и этаноле. В ацетоне растворяется хорошо.

Анализы. Найдено %: N 10,25; 9,98. $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$;
вычислено %: N 10,04.

3-нитро-9-винилкарбазол. 3 г 3-нитро-9-(β-хлор)-этилкарбазола кипятятся с обратным холодильником в 50 мл метанола с 8 г едкого кали в течение 3 часов. По охлаждении выкристаллизовывается 1,5 г темно-желтых игл (59% от теоретического). После двухкратной перекристаллизации из метанола и толуола т. пл. 111—112°C.

Анализы. Найдено %: C 70,50; H 4,05; N 11,82. $C_{14}H_{10}O_2N_2$;
вычислено %: C 70,58; H 4,20; N 11,76.

3-нитрокарбазол. Получен по известной методике [10] и имел т. пл. 211—212°C.

3-нитро-9-(β-окси)-этилкарбазол. К смеси 10 г 3-нитрокарбазола, 25 мл ацетона и 2,7 г порошкообразного едкого кали добавляется при 0°C 3 мл окиси этилена. Плотнозакрытая колба выдерживается в термостате 1 час. 45 мин. при температуре 50°C. Продукт реакции после охлаждения выливается в воду; сразу же выпадает желтый осадок, который отфильтровывается, промывается водой и высушивается. Получается 10,85 г желтого продукта с т. пл. 151—154°C. Он перекристаллизовывается из метанола до прекращения образования красной окраски от прибавления щелочи и ацетона, что свидетельствует об отсутствии 3-нитрокарбазола. Получается 4,85 г (40% от теоретического) вещества, кристаллизующегося из метанола в виде тонких мелких игл желтого цвета с т. пл. 183,5—184°C.

Анализы. Найдено %: C 65,80; H 4,60; N 11,06; OH (по Верлею) 6,43; 6,85: $C_{14}H_{12}O_3N$;
вычислено %: C 65,6; H 4,69; N 10,95; OH 6,65.

3,6-дихлор-9-(β-хлор)этилкарбазол.

1. В колбу, снабженную обратным холодильником и газоотводной трубкой, загружается 20 г (0,071 моля) 3,6-дихлор-9-(β-окси)-этилкарбазола, 150 мл четыреххлористого углерода и 14,9 г (0,071 моля) пятихлористого фосфора. Содержимое кипятится в течение часа на водяной бане. Выделяющийся хлористый водород поглощается щелочью в склянке Тищенко. По окончании реакции содержимое охлаждается, отмывается водой от кислот и высушивается над хлористым кальцием. Растворитель удаляется отгонкой; получается остаток с т. пл. 127—130°C с выходом 20,66 г (97%). После перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты и четыреххлористого углерода выход вещества с т. пл. 132—132,5°C составляет 12,8 г (60,6% от теоретического). По литературным данным, т. пл. 132—133°C [6].

2. В колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, загружается 20 г 3,6-дихлор-9-(β -окси)-этилкарбазола в 79 мл пиридина и при температуре около 10°C и интенсивном перемешивании приливается по каплям 5,12 мл хлористого тионила в течение получаса. Смесь перемешивается в течение 2-х часов при комнатной температуре и 1 час на кипящей водяной бане, после чего выливается в воду; получается 19,17 г вещества (90% от теоретического) с т. пл. 106—107°C. После перекристаллизации из спирта и уксусной кислоты выделяется 10,39 г (53,5% от теоретического) мелких игл с т. пл. 132—133°C. Точка плавления смеси веществ, полученных по методам 1 и 2, не обнаруживает депрессии.

Получение пикратов. Пикраты получались по обычной методике. Следует отметить, что некоторые пикраты при использовании в качестве растворителя спирта получить не удается и поэтому был выбран менее полярный растворитель — четыреххлористый углерод или хлороформ.

Выводы

1. Получены и охарактеризованы некоторые этанолкарбазолы и их производные.

2. Замещением гидроксила на хлор с помощью тионилхлорида в пиридине получены 9-(β -хлор)-этилкарбазол и 3,6-дихлор-9-(β -хлор)-этилкарбазол из 9-(β -окси)-этилкарбазола и 3,6-дихлор-9-(β -окси)-этилкарбазола соответственно.

3. На примере нитрования 9-(β -хлор)-этилкарбазола показана возможность получения из 9-(β -хлор)-этилкарбазола производных, замещенных в ядре. Получен 3-нитро-9-(β -хлор)-этилкарбазол, превращенный затем в 3-нитро-9-винилкарбазол.

4. Реакция оксиэтилирования, примененная ранее к карбазолу и его галогензамещенным, распространена на 3-нитрокарбазол, причем получен 3-нитро-9-(β -окси)-этилкарбазол.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Clemo, W. Perkin. J. Chem. Soc. 125, 1805 1924.
2. R. Flowers, H. Miller, L. Flomers, J. Am. Ch. Soc. 70, 3019, 1948
3. H. Otsuki, I. Okano, T. Takeda, J. Soc. Ch. Ind. Jap. 49, 169, 1946; C. A. 42, 6354, 1948.
4. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, И. П. Жеребцов. Известия Томского политехнического института, 112, 42, 1963.
5. В. П. Лопатинский, И. П. Жеребцов, Е. Е. Сироткина, С. К. Вещагина. Известия Томского политехнического института, 126, 1964.
6. В. П. Лопатинский, И. П. Жеребцов. Известия Томского политехнического института, 136, 1964.
7. P. Pratesi, a. a., Farmaco EL. Sci. 9, № 3, 135—143, 1954.
8. R. Stewart, J. O'Donnell, J. Am. Chem. Soc. 84, 494, 1962.
9. Ю. К. Юрьев. Практические работы по органической химии, вып. 2, МГУ, 1957.
10. Р. К. Эйхман, В. О. Лукашевич, Е. Л. Силаева. ПОХ, 6, 93, 1939.