

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

10. Окисление 9-этанолкарбазолов в 9-карбазолилуксусные кислоты

И. П. ЖЕРЕБЦОВ, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

9-карбазолилуксусные кислоты, или дифениленглицины, представляют интерес как потенциальные биологически активные вещества (1, 2) и как полупродукты для дальнейших синтезов [3].

Практическому использованию 9-карбазолилуксусных кислот препятствует в значительной мере отсутствие достаточно эффективного способа их получения, хотя недавно нами был описан [4, 5] удобный и имеющий более широкую приложимость способ, чем известный ранее [6, 7, 8].

Интересен и такой путь синтеза 9-карбазолилуксусных кислот, как окисление 9-этанолкарбазолов, так как синтез последних осуществляется легко и из вполне доступных реагентов [9, 10, 11].

Задачей нашей работы явилось изыскание способов окисления 9-этанолкарбазолов в 9-карбазолилуксусные кислоты.

Поэтому было испытано действие перманганата калия, азотной кислоты и щелочная плавка в присутствии различных окислителей. Окисление перманганатом приводит лишь к малым выходам кислот, вероятно, вследствие их дальнейшего окисления. Так, при действии избытка перманганата на 3, 6-дихлоркарбазол может быть выделен тетра-хлор-9, 9¹-дикарбазил.

Действие азотной кислоты на 9-этанолкарбазолы ведет, главным образом, к их нитропроизводным, что представляет самостоятельный интерес как путь получения нитропроизводных 9-этанолкарбазолов.

Лучшие результаты были получены при сплавлении 9-(β-окси)этилкарбазола с едким кали или едким натром в присутствии окиси меди. Однако этот способ не применим к галогензамещенным 9-этанолкарбазолом вследствие отщепления галогена в условиях щелочной плавки. Применение других окислителей (сульфат меди, нитраты калия или натрия, двуокиси марганца) мало эффективно в условиях щелочной плавки.

Строение получающегося вещества как 9-карбазолилуксусной кислоты доказано идентичностью ИК спектра со спектром известной 9-карбазолилуксусной кислоты, полученной по ранее описанному способу [4, 5].

Экспериментальная часть

9-карбазолилуксусная кислота

Метод А. Смесь 10 г 9-(β-окси)-этилкарбазола (т. пл. 81—82°), 10 г перманганата калия и 150 мл ацетона нагревают 2 часа при 40° и затем выдерживают 12 часов при комнатной температуре. Выпавший осадок двуокиси марганца отфильтровывают, а из ацетонового фильтрата выделяют 6,0 г непрореагировавшего спирта. Осадок двуокиси кипятят с водным раствором едкого кали и подкислением выделяют из щелочного раствора 0,6 г 9-карбазолилуксусной кислоты с т. пл. 201—202°.

Найдено, %: N 6,42; C₁₄H₁₁O₂N. Вычислено, %: N 6,22. Молекулярный вес: найдено (титрованием щелочью) 220,1; вычислено 225,2.

Метод Б. Смесь 10,6 г 9-(β-окси)-этилкарбазола, 13 г окиси меди и 5,6 г едкого кали нагревают в течение 15 минут при 240°. Охлажденный плав экстрагируют кипящим 10%-ным водным раствором едкого кали и из экстракта подкислением соляной кислотой по конго выделяют 5,4 г (48%) 9-карбазолилуксусной кислоты с т. пл. 200°C.

Анализ (титрованием щелочью) показывает, что образец содержит 95% чистого вещества. После перекристаллизации из дихлорэтана или ксилола степень чистоты возрастает до 98—99%.

Нагреванием полученной таким образом кислоты при 250—260° получают 9-метилкарбазол.

3,6-дихлор-9-карбазолилуксусная кислота

В условиях, аналогичных для 9-карбазолилуксусной кислоты, из 10 г 3,6-дихлор-9-(β-окси)-этилкарбазола, 15 г перманганата калия в 100 мл ацетона получают 0,34 г 3,6-дихлор-9-карбазолилуксусной кислоты с т. пл. 219—220°.

Молекулярный вес, найдено (титрованием щелочью): 308. C₁₄H₉O₂NC₂. Вычислено: 294,08.

При действии на 10 г 3,6-дихлор-9-(β-окси) этилкарбазола 22,5 г перманганата калия в 115 мл ацетона при кипячении в течение 4 часов выделены 4,85 г 3,6,3¹, 6¹-тетрахлор-9, 9¹-дикарбазола с т. пл. 236° (из дихлорэтана). Полученное вещество не обнаруживает депрессии в т. пл. с препаратом, полученным по известной методике [12].

3-нитро-9-(β-окси)-этилкарбазол

Смесь 10 г 9-(β-окси) этилкарбазола и 4,5 мл азотной кислоты (уд. вес 1,35) в 85 мл уксусной кислоты выдерживают 1 час при 40—50°. Выпавший при выливании смеси в воду осадок (11,3 г) перекристаллизуют из спирта, получая 7,1 г (58,5%) 3-нитро-9-(β-окси)-этилкарбазола с т. пл. 184°. Смесь полученного вещества с препаратом, полученным действием окиси этилена на 3-нитро-карбазол, плавится без депрессии.

Найдено, %: C 65,80; H 4,60; OH (по Верлею) 6,43; 6,85. C₁₄H₁₂O₃N₂. Вычислено, %: C 65,6; H 4,69; OH 6,55.

3-хлор 6-(?) нитро-9-(β-окси)-этилкарбазол

К 10 г 3-хлор-9-(β-окси)-этилкарбазола в 60 мл уксусной кислоты добавляют 3,5 мл азотной кислоты в 25 мл уксусной кислоты. После одночасового выдерживания при температуре 35—50° выпадает осадок (9 г, 76%). Перекристаллизация из уксусной кислоты приводит к веществу с т. пл. 199—200°C.

Найдено, %: Cl 11,87. C₁₄H₁₁O₃N₂Cl. Вычислено, %: Cl 12,2.

Выводы

1. При изучении действия окислителей на 9-этанолкарбазолы найдено, что при действии перманганата калия в ацетоне получают 9-карбазолилуксусные кислоты с незначительным выходом, а азотная кислота нитрует 9-этанолкарбазолы.

2. Удовлетворительный выход 9-карбазолилуксусной кислоты достигнут при щелочной плавке 9-этанолкарбазола в присутствии окиси меди.

ЛИТЕРАТУРА

- Швейц. пат. 274615; С. А. 1192, 1954.
2. Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков. Химия гербицидов и регуляторов роста растений, Госхимиздат, 1962.
3. Герм. пат. 397814; С. II, 1407, 1924.
4. В. П. Лопатинский, И. П. Жеребцов. Авт. свид. 183210; БИ 13, 1966.
5. В. П. Лопатинский, И. П. Жеребцов. Известия ТПИ (в печати).
6. Герм. пат. 255304; Фг. 11, 171, 1915.
7. R. Sesa, Ber. 57, 1527, 1924.
8. С. И. Омельченко, З. В. Пушкарева, С. Г. Богомолов. ЖОХ, 27, 3225, 1957.
9. В. П. Лопатинский, И. П. Жеребцов, Е. Е. Сироткина, С. К. Верещагина. Известия ТПИ, 136, 11, 1965.
10. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, И. П. Жеребцов. Авт. свид. 159533; БИ 1, 1964.
11. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, И. П. Жеребцов. Известия ТПИ, 112, 42, 1963.
12. F. Muzik, Z. Allg. Chem. Zisty, 50, 1808, 1956.
-