

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

55. Синтез 3-моно- и 3,6-диуксусных кислот карбазола и его 9-алкилзамещенных

М. М. СУХОРОСЛОВА, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Е. Е. СИРОТКИНА,
Л. П. ЛЕВЧЕНКО, Т. Ф. ТУРЧИНА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

В литературе описаны 2- и 3-карбазолилуксусные кислоты, полученные омылением соответствующих амидов спиртовым раствором едкого кали [1]. Однако полученные нами [3] амиды и диамиды 9-алкилкарбазолилуксусных кислот почти нерастворимы в спиртах и их омыление в кислоты требует длительного нагревания (12—14 часов), что приводит к осмолению и потере значительных количеств продуктов в смолах. Поскольку в этих случаях часто применяют для омыления смесь уксусной и концентрированной соляной кислот [2], то нами была изучена возможность кислотного омыления амидов и влияние различных факторов на выход 9-алкилкарбазолилуксусных кислот на примерах синтеза 9-метил-3-карбазолилуксусной и 9-метил-3,6-карбазолилдиуксусной кислот.

Исследование показало, что омыление амидов лучше производить, применяя смесь уксусной и разбавленной соляной кислоты, причем при омылении можно использовать получающиеся при реакции Вильгеродта сырые амиды без очистки их кристаллизацией. Оптимальными условиями синтеза 9-метил-3-карбазолилуксусной кислоты являются: продолжительность омыления при кипении реакционной массы 30 мин., количества уксусной кислоты и хлористого водорода (на 1 г ацетамида) 30 мл и 5,64 г соответственно. Соляная кислота (уд. вес 1,36) разбавлялась водой в соотношении 1:3. Выход 9-метил-3-карбазолилуксусной кислоты, определенной в реакционной массе титрованием щелочью спиртового раствора кислоты, составляет в оптимальных условиях 58—60%. Однако при выделении часть кислоты остается в смолистых побочных продуктах и поэтому препаративный выход ее не поднимается выше 54—55% (табл. 1). В указанных оптимальных условиях с выходами 38—65% были получены другие 9-алкил-3-карбазолилуксусные кислоты, сведения о которых приведены в табл. 2.

При исследовании влияния факторов на выход 9-метил-3,6-карбазолилдиуксусной кислоты установлено, что оптимальными являются следующие условия: продолжительность омыления при кипении 10 мин., количества уксусной кислоты и хлористого водорода (на 1 г диацетамида) 100 мл и 30 г соответственно (табл. 3). Поскольку в этих случаях почти не наблюдалось осмоления, препаративный и

аналитический выходы кислоты близки друг к другу и достигают в оптимальных условиях 85% от теоретического.

Таблица I

Результаты некоторых опытов синтеза 9-метил-3-карбазолилуксусной кислоты

Продолжи- тельн. реакции, мин.	Кол-во HCl (газообраз- ного), г на 0,5 г исх. амида		Уксусная к-та, мл на 0,5 г исход. амида	Выход кислоты, % от теоретического	
	омыление	высажива- ние		аналитический	препара- тивн.
10	3,38	3,38	15	49,1	44,2
20	"	"	"	51,4	44,3
30	"	"	"	54,3	48,5
40	"	"	"	49,0	42,1
30	3,38	3,38	15	54,3	48,5
"	2,82	2,82	15	58,2	51,5
"	2,26	2,26	"	55,9	50,0
30	2,82	2,82	10	43,1	23,4
"	"	"	15	58,2	51,5
"	"	"	20	53,9	49,6
30	2,26	3,38	15	50,0	41,0
"	2,82	2,82	"	58,2	51,5
"	3,318	2,26	"	55,5	46,2
30	3,38 ¹	3,38 ¹	15	58,5	33,7
"	3,38 ²	3,38 ²	"	45,7	40,7
"	3,38 ³	3,38 ³	"	54,3	48,5
"	3,38 ⁴	3,38 ⁴	"	45,7	40,7

1. Разбавление HCl 1:1
2. " " 1:2
3. " " 1:3
4. " " 1:4

В указанных условиях были получены другие 9-алкил-3,6-карбазолилдиуксусные кислоты, а также 3,6-карбазолилдиуксусная кислота (табл. 2).

Следует отметить, что по мере увеличения алкильного радикала в 3,6-диацетамид-9-алкилкарбазолах улучшается их растворимость в уксусной кислоте, вследствие чего ее требуется меньше и соответственно с этим несколько уменьшается и количество соляной кислоты для омыления и высаживания уксусных кислот.

Экспериментальная часть

Исходные амиды и диамины 9-алкилкарбазол-3-уксусных, и 3,6-диуксусных кислот получены по методикам, приведенным в предыдущем сообщении [3], без дополнительной очистки кристаллизацией.

9-метил-3-карбазолилуксусная кислота

В колбу, снабженную обратным холодильником, загружалось 0,5 г 3-ацетамид-9-метилкарбазола, 15 мл уксусной кислоты. Смесь нагре-

Таблица 2

9-алкил-3-карбазолилуксусные и 3, 6-карбазолилдиуксусные кислоты

№ п. п.	9-алкил-	3-карбазолилуксусная кислота			3,6-карбазолилдиуксусная кислота	
		выход 100%-ной кислоты, % от теоретического		температура плавл., °С	выход 100%-ной кислоты, % от теоретич.	температура плавления, °С
		аналитич.	препарат.			
1	9-метил-	59,0	54,0	156—157	84,6	255—256,5
2	9-этил-	67,6	66,1	143—144	68,2	210—211
3	9-н-пропил-	65,3	43,2	123—124	68,6	220—221
4	9-изопропил-	68,4	50,2	153—154	56,6	205—206
5	9-н-бутил-	76,9	43,2	107—108	53,2	201—202
6	9-н-амил-	—	—	—	66,1	175—176
7	9-изоамил-	69,8	38,0	118,5— —119,5	53,0	201—202
8	3,6-карбазолилдиуксусная кислота	—	—	—	68,5	243—244

Таблица 3

Результаты некоторых опытов синтеза 9-метил-3, 6-карбазолилдиуксусной кислоты

Кол-во HCl (газообразного), г/г амида		Уксусная кислота, мл/г амида	Продолж. реакции, мин.	Выход кислоты, % от теоретического	
на омыление	на высаживание			аналитич.	препаративн.
18,30	91,5	100	10	72,5	67,0
24,40	"	"	"	75,0	71,5
30,5	"	"	"	87,5	84,5
36,60	"	"	"	82,5	78,4
45,75	"	"	"	70,0	65,5
30,5	54,5	250	20	65,0	57,5
"	73,0	"	"	70,0	65,1
"	91,5	"	"	74,2	71,5
"	109,5	"	"	69,5	65,0
"	122,0	"	"	68,5	64,0
30,5	91,5	50	20	18,0	16,5
"	"	100	"	78,5	78,0
"	"	150	"	76,5	76,5
"	"	200	"	78,0	74,0
30,5	91,5	100	5	70,0	66,6
"	"	"	10	87,5	84,6
"	"	"	20	65,0	61,8
"	"	"	25	65,0	61,8

валась на песчаной бане до растворения амида, затем раствор фильтровался. В фильтрат добавляли для омыления 25 мл (2,82 г HCl) соляной кислоты, разбавленной 1 : 3, смесь доводилась до кипения и кипятилась в течении 30 минут. После этого смесь снова фильтровалась от образовавшейся смолы. Фильтрат выливался в стакан, в который приливали еще 25 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 3) для высаживания 9-метил-3-карбазолилуксусной кислоты. Продукт выпадает в виде мелких бесцветных игл, которые после охлаждения отфильтровывают, промывают водой и сушат при температуре 60—80°C.

Выход кислоты 0,26 г (в пересчете на 100%-ную), что составляет 51,5% от теоретического. Температура плавления перекристаллизованной из этанола 9-метил-3-карбазолилуксусной кислоты 156—157°C.

Анализ полученной кислоты проводился титрованием 0,1 N раствором КОН спиртового раствора кислоты. Содержание кислоты в сыром продукте составило от 92,5 до 98%, в перекристаллизованном 98—100%.

9-метил-3,6-карбазолилдиуксусная кислота

В колбу, снабженную обратным холодильником, вносилось 0,2 г 3,6-диацетамид-9-метилкарбазола и 20 мл уксусной кислоты. Смесь кипятилась на песчаной бане до растворения амида, затем в колбу приливали 50 мл (6,1 г HCl) разбавленной (1 : 3) соляной кислоты. Смесь кипятят в течение 10 минут и фильтруют. В фильтрат приливают 150 мл (18,3 г HCl) разбавленной соляной кислоты 1 : 3. При охлаждении раствора выпадает 0,18 г 9-метил-3,6-карбазолилдиуксусной кислоты в виде легких хлопьев белого цвета.

Содержание кислоты в сыром продукте 96,7%. Выход 100%-ной кислоты составляет 0,17 г (84,6% от теоретического). Температура плавления кислоты после перекристаллизации из этанола 255—256,5°C, содержание кислоты в ней 99,85%.

3,6-карбазолилдиуксусная кислота

Получена по методике, описанной для 9-метил-3,6-карбазолилдиуксусной кислоты, из 1,12 г 3,6-диацетамида, 40 мл уксусной и 50 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 3). На высаживание добавлялось 120 мл соляной кислоты (1 : 3). Выпадает 0,8 г 3,6-карбазолилдиуксусной кислоты, содержание кислоты в ней 97,7%. Выход 100%-ной кислоты на исходный амид 68,5% от теоретического, температура плавления 243—244°C.

Выводы

1. Исследовано влияние основных факторов на синтез 3-моно- и 3,6-диуксусных кислот карбазола и его 9-алкилзамещенных.
2. В оптимальных условиях осуществлен синтез 14 не описанных в литературе 9-алкилкарбазолилуксусных кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Gilman, S. Avakian. J. Am. Chem. Soc., 68, 2104, 1946.
2. Органические реакции, сб. 3, ИЛ., 1951.
3. М. М. Сухорослова, В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, Л. П. Левченко, Т. Ф. Турчина. Известия ТПИ (в печати).