

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ
ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА.
110. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ КАРБАЗОЛОВ
С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

И. П. ЖЕРЕБЦОВ, Н. А. КРЫКИНА, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ

(Представлена научно-методическим семинаром
химико-технологического факультета)

В недавней работе [1] показано, что 9-алкилкарбазолы образуют с формальдегидом олигомеры типа формолитов, однако, если положение 3 в карбазольном цикле занято каким-либо заместителем, то основным продуктом реакции является соответствующий дикарбазолилметан, т. е. в этом случае уже не происходит образования полимерных продуктов.

Олигомерные продукты на основе карбазолов представляют практический интерес, так как имеются предложения об использовании таких формолитоподобных продуктов в качестве светочувствительных материалов [2].

В данной работе изучено взаимодействие 3-хлор-9-этилкарбазола и 3-хлор-9-(2-ацетокси)-этилкарбазола с формальдегидом (в качестве источника последнего использовался формалин) в уксусной кислоте в присутствии фосфорной кислоты в качестве катализатора. При этом оказалось, что в зависимости от температуры проведения процесса могут быть получены как вещества типа дикарбазолилметанов, так и олигомеры, возникающие при повышенных температурах, причем могут быть найдены условия получения преимущественно тех или иных продуктов путем варьирования температуры.

Получение олигомеров при взаимодействии 3-хлорзамещенных 9-алкилкарбазолов с формальдегидом свидетельствует о том, что положения 1 и 8 в карбазольном ядре участвуют в реакции, при этом, видимо, следует учитывать возможность участия положений 1 и 8 и в образовании дикарбазолилметанов, хотя нами выделены в качестве основных продуктов вещества, имеющие строение 6,6'-дикарбазолилметанов.

Строение дикарбазолилметанов подтверждено результатами ИК- и ПМР-спектроскопии.

Полученные нами олигомеры имеют достаточную для практического использования в электрофотографии светочувствительность.

Дикарбазолилметан на основе 3-хлор-9-(2-ацетокси)-этилкарбазола и соответствующие олигомеры легко омыляются в щелочной среде с образованием спиртов, что может быть использовано для введения различных функциональных групп по спиртовому гидроксилу.

Экспериментальная часть

Исходные вещества и реагенты. В работе использовались: карбазол — ч. — реактив Харьковского коксохимического завода; техниче-

ский формалин с содержанием формальдегида — 34%; уксусная кислота — ледяная, х. ч.; фосфорная кислота — ч.

3-хлор-9-этилкарбазол. 257 г 3-хлоркарбазола, полученного по [3], 2600 мл ацетона и 180 г измельченного в порошок едкого кали с добавлением 238 мл бромистого этила в колбе емкостью 1 л взбалтывают при температуре 50—52°C в течение пяти часов, после чего продукт реакции выделяют по способу, описанному для получения 9-алкилкарбазолов [4]. Очистку производят перегонкой под вакуумом с последующими перекристаллизациями из изопропилового спирта. Получают 3-хлор-9-этилкарбазол с т. пл. 68°C с выходом около 60% от теоретического.

В ИК-спектре (здесь и далее — спектрофотометр ИКС-14, вазелиновое масло) имеются полосы при 722, 737 и 806 см^{-1} , свидетельствующие как о наличии замещения в положение 3 (806 см^{-1}), так и о наличии четырех смежных атомов водорода в карбазольном ядре (722 и 737 см^{-1}). В спектре отсутствует полоса около 3450 см^{-1} , обнаруживающая незамещенную аминогруппу.

3-хлор-9-(2-ацетокси)-этилкарбазол получен по [5], т. пл. 98—99°C. В ИК-спектре наблюдаются полосы: 722, 745, 802 и 825 см^{-1} (часто полоса, соответствующая замещению в положение 3, расщепляется на две), а также полоса при 1736 см^{-1} (карбонильная группа в сложном эфире).

Бис-(6-хлор-9-этил-3-карбазолил)-метан. К 5 г 3-хлор-9-этилкарбазола, 30 мл уксусной кислоты и 0,56 мл фосфорной кислоты добавляют 2,0 мл формалина, после чего смесь нагревают при перемешивании при температуре 70°C 3 часа. Выпавший при охлаждении осадок очищают перекристаллизациями из смеси спирта с хлороформом (1:1) и из бензола, получая с выходом около 30% от теоретического бис-(6-хлор-9-этил-3-карбазолил)-метан с т. пл. 189°C.

В ИК-спектре по сравнению со спектром 3-хлор-9-этилкарбазола происходит исчезновение полос при 722 и 737 см^{-1} при одновременном увеличении интенсивности полосы при 806 см^{-1} , что указывает на замещение в положение 6.

В спектре ПМР (здесь и далее — прибор Вариан-60А, растворитель, служащий одновременно внутренним стандартом — хлористый метилен, шкала τ) наблюдаются сигналы: 2,0 τ , относительная интенсивность — 2, протоны в 4 и 5 положении карбазольного ядра; 2,60 τ , мультиплет, относительная интенсивность — 4, протоны в остальных положениях карбазольного ядра; 5,64 τ , квартет, протоны метиленовых групп в этильных группах; 5,70 τ , синглет, протоны метиленового мостика между карбазольными ядрами, относительная суммарная интенсивность сигналов от протонов метиленовых групп — 3,8,62 τ , триплет, относительная интенсивность — 3, протоны метильных групп в этильных группах.

Анализы: хлор, %, найдено: 15,05 $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Cl}_2$, вычислено: Cl, %, 15,07.

Бис-(6-хлор-9-(2-ацетокси)-этил-3-карбазолил)-метан. 30 г 3-хлор-9-(2-ацетокси)-этилкарбазола в 180 мл уксусной кислоты в присутствии 18 мл фосфорной кислоты нагревают с 34 мл формалина при температуре 70°C в течение 3 часов при перемешивании, выпавший осадок при охлаждении реакционной смеси отмывают от кислот водой, высушивают и перекристаллизовывают из изопропилового спирта, получая 21 г вещества в виде мелких игл с т. пл. 132—133°C. Молекулярный вес (криоскопия в бензоле) — 597, эфирное число — 186,5, элементный анализ, %, найдено: С — 67,14; Н — 5,01; Cl — 12,18. $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$, вычислено: С — 67,77; Н — 4,80; Cl — 11,90. В ИК-спектре наблюдается исчезновение полос при 722 и 745 см^{-1} при одновременном увеличении интенсивности полосы около 806 см^{-1} . В спектре ПМР наблюдаются сигналы:

2,04 τ, мультиплет, протоны в положениях 4 и 5 карбазольных ядер; 2,64 τ, мультиплет, протоны в остальных положениях карбазольных ядер; относительная интенсивность сигналов от ароматических протонов — 2,08; 5,60τ, синглет, протоны метиленовых групп в оксиэтильных остатках; относительная интенсивность — 1,45; 5,67τ, синглет, протоны метиленового мостика между карбазольными ядрами, относительная интенсивность — 0,28; 8,10τ, синглет, протоны метильных групп, относительная интенсивность — 1.

Олигомер из 3-хлор-9-этилкарбазола и формальдегида. 5 г 3-хлор-9-этилкарбазола, 30 мл уксусной кислоты и 0,56 мл фосфорной кислоты с 2,0 мл формалина кипятят с обратным холодильником 3 часа, охлаждают, выпавший осадок очищают дважды переосаждением из бензольного раствора гексаном. Получают 2,0 г вещества, плавящегося в капилляре при температуре 160—165° С. Относительная вязкость 1%-ного раствора в бензоле в вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра 0,78—1,04 мм. Продукт обладает пленкообразующими свойствами. При нанесении 30%-ного раствора в толуоле на стальную подложку образуется покрытие без видимых неоднородностей. Фоточувствительность, определенная аналогично [6], — около 15 люкс. сек. 10⁻³.

Молекулярный вес (по Расту) около 1100.

Олигомер из 3-хлор-9-(2-ацетокси)-этилкарбазола и формальдегида. 5 г 3-хлор-9-(2-ацетокси)-этилкарбазола, 30 мл уксусной кислоты, 5 мл формалина и 3 мл фосфорной кислоты кипятят с обратным холодильником в течение 3 часов. Выпавший осадок после охлаждения реакционной смеси очищают двойным переосаждением из бензольного раствора октаном. Относительная вязкость 5%-ного раствора — 1,30. Темпостойкость последнего использовался формалин) в уксусной кислоте в ность — 15—16 люкс. сек. 10⁻³. Эфирное число — 165. Молекулярный вес (по Расту) около 1400.

Выводы

Показано, что при взаимодействии 3-хлор-9-этилкарбазола и 3-хлор-9-(2-ацетокси)-этилкарбазола в зависимости от температуры могут быть получены как вещества типа дикарбазолилметанов, так и олигомеры типа формолитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bruck P. J. Org. Chem. 35, 2222, 1970.
2. Фр. пат. 1399095, С. А. 64, 5996, 1966.
3. Лопатинский В. П., Жеребцов И. П. Методы получения химических реактивов и препаратов, 11, 102. М., ИРЕА, 1964.
4. Лопатинский В. П., Сироткина Е. Е., Сухорослова М. М. Методы получения химических реактивов и препаратов, 11, 69, М., ИРЕА, 1964.
5. Лопатинский В. П., Жеребцов И. П., Шелковникова Л. И. Известия ТПИ, 163, 22, 1970.
6. Лопатинский В. П., Сироткина Е. Е., Сутягин В. М. Известия ТПИ, 163, 176, 1970.