

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ
КАРБАЗОЛА
XX. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ
КАРБАЗОЛА С ОКИСЬЮ ЭТИЛЕНА

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, И. П. ЖЕРЕБЦОВ, Е. Е. СИРОТКИНА,
С. К. ВЕРЕЩАГИНА

(Представлена научным семинаром проблемных лабораторий
химико-технологического факультета)

Ранее был описан [1] простой и удобный способ синтеза 9-(β -окси) этилкарбазола из карбазола и окиси этилена в присутствии едких щелочей в среде низших алифатических кетонов. Сведений о 9-(β -окси) этилпроизводных замещенных карбазолов в литературе нам не встречалось, хотя их синтез мог представлять значительный интерес в первую очередь для получения 9-винилпроизводных, а также для других целей.

В данном исследовании нами была поставлена задача разработать метод синтеза 9-(β -окси) этильных производных 3-хлор-, 3,6-дихлор-, 3-бром- и 3,6-дибромкарбазолов из галогенкарбазолов и окиси этилена, используя изученный ранее способ получения 9-(β -окси) этилкарбазола. Исходные галогензамещенные карбазола готовились по известным ранее методикам [2, 3], проверенным и уточненным.

Исследование различных факторов, влияющих на выход конечных продуктов оксиэтилирования, показало, что для получения хороших выходов 9-(β -окси) этильных производных галогензамещенных карбазола требуется соблюдение примерно таких же условий, как и при оксиэтилировании карбазола.

Наиболее энергично протекает оксиэтилирование в присутствии едкого кали в среде низших алифатических кетонов (ацетона или метилэтилкетона). При этом высокие степени превращения достигаются за 50—70 минут при температуре 40—50°C, избытке окиси этилена около 0,1—0,3 моля и эквимолекулярном количестве едкого кали. В этих условиях исходный галогенкарбазол регенерировать почти не удастся. Чистые 3-галоген- и 3,6-дигалоген-9-(β -окси) этилкарбазолы являются бесцветными кристаллическими веществами, не растворимыми в воде, хорошо растворимыми в спирте и ароматических углеводородах, труднее — в алифатических углеводородах. Идентификация продуктов проведена по данным элементарных анализов и содержанию гидроксильных групп (по Верлею).

Экспериментальная часть

3-хлоркарбазол

В колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой, загружалось 50 г карбазола и 350 мл хлороформа. После нагревания до 30°C при энергичном размешивании приливалось

по каплям 47,3 г хлористого сульфурила. Одновременно продолжалось нагревание с такой скоростью, чтобы к концу прибавления температура достигала 50°C. Затем смесь кипятилась в течение часа. После охлаждения выпал кристаллический осадок с т. пл. 189°C, который после перекристаллизации из этанола дал 26,2 г вещества с т. пл. 192—193°C. Из маточного раствора дополнительно извлечено 6 г 3-хлоркарбазола. Общий выход составил 52% от теоретического (по литературным данным, 3-хлоркарбазол плавится при 192—193°C [2], 195°C [4]).

3-хлор-9-(β-окси) этилкарбазол

В колбу из термостойкого стекла загружалось 44 г 3-хлоркарбазола, 90 мл ацетона и 12,3 г едкого кали. После охлаждения до 0°C вносилось 12,6 мл окиси этилена. Колба плотно закрывалась и выдерживалась 1 час в термостате при 45—50°C. После охлаждения реакционная масса выливалась в воду, затвердевшая масса промывалась водой до освобождения от щелочи. Выход продукта с т. пл. 84°C составлял 51 г. После перегонки в вакууме при 220—230°C (4—5 мм рт. ст.) собрано 44,1 г вещества с т. пл. 92—93°C. Перекристаллизация из смеси бензола и бензина (1 : 1) дает 37,5 г (69,5% от теоретического) 3-хлор-9-(β-окси) этилкарбазола с т. пл. 92,5—93°C. Анализы: найдено % : N 5,50; Cl 13,90; OH 6,70. $C_{14}H_{12}ONCl$. Вычислено % : N 5,7; Cl 14,4; OH 6,93.

3,6-дихлоркарбазол

В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, загружалось 75 г карбазола и 625 мл хлороформа. После нагревания до 50° и энергичном перемешивании приливалось в течение 5 минут 76 мл хлористого сульфурила. Реакционная масса перемешивалась 40 минут при 50°C и затем кипятилась в течение 1 часа. После охлаждения выпало 81,3 г кристаллического осадка с т. пл. 190—193°C. При перекристаллизации из этанола, а затем из ледяной уксусной кислоты получено 28 г бесцветных игл 3,6-дихлоркарбазола с т. пл. 204—205,5°C. Из маточного раствора дополнительно извлекалось 18,7 г вещества. Общий выход составил 50% от теоретического (по литературным данным, 3,6-дихлоркарбазол плавится при 202—203°C [2, 6, 7, 8, 9], 203°C [10], 206°C [11]).

3,6-дихлор-9-(β-окси) этилкарбазол

В колбу из термостойкого стекла загружалось 100 г 3,6-дихлоркарбазола, 23,6 г порошкообразного едкого кали и 200 мл метилэтилкетона. После охлаждения до 0° вносилось 21,2 мл окиси этилена. Колба плотно закрывалась и выдерживалась 50 минут в термостате при 50°C. После охлаждения содержимое колбы выливалось в воду и выпавшая затвердевшая масса промывалась водой до освобождения от щелочи. Выход продукта с т. пл. 139—140°C составлял 110 г. После перекристаллизации из этанола получено 91,2 г (80% от теоретического) 3,6-дихлор-9-(β-окси) этилкарбазола в виде тонких бесцветных игл с т. пл. 160—162°C. Анализы: найдено % : N 4,94; OH 6,15. $C_{14}H_{11}ONCl_2$. Вычислено % : N 5,0; OH 6,07.

3-бромкарбазол

Смесь 16,7 г карбазола, 17,8 г бромсукцинимиды и 0,18 г перекиси бензоила в 270 мл сухого четыреххлористого углерода кипятилась 1 час на водяной бане. После охлаждения реакционная масса фильтровалась и осадок на фильтре промывался горячей водой для удаления сукцинимиды. Выход сырого продукта 18,5 г. После трехкратной пере-

кристаллизации из этанола выделено 7,38 г (30% от теоретического) 3-бромкарбазола с т. пл. 194—195°C (по литературным данным), 3-бромкарбазол плавится при 194—195°C [4,15], 195—196°C [12], 197—198°C [13].

3-бром-9-(β-окси) этилкарбазол

В колбу из термостойкого стекла помещалось 12,5 г 3-бромкарбазола, 25 мл ацетона и 1,12 г. едкого кали. После охлаждения до 0°C вводилось 9,5 мл окиси этилена. Плотная закрытая колба выдерживалась в течение часа в термостате при 55°C и затем реакционная масса выливалась в воду, где затвердевала.

Выход сырого продукта (т. пл. 104°C), промытого водой для освобождения от щелочи, составил 15 г. При перегонке в вакууме при 240—245°C (5 мм рт. ст.) отогнана вязкая жидкость, затвердевшая при стоянии. После перекристаллизации из бензина и затем из смеси бензола с н-гексаном (1:1) выделено 9,17 г (61% от теоретического) 3-бром-9-(β-окси) этилкарбазола с т. пл. 128, 5—129°C. Анализы: найдено %: Br 25,57; OH 6,27. $C_{14}H_{12}NB_{Br}$. Вычислено %: Br 27,6; OH 5,90.

3,6-дибромкарбазол

Смесь 33,4 г карбазола, 68 г бромсукцинимида, 0,36 г перекиси бензоила и 400 мл четыреххлористого углерода кипятилась один час на водяной бане. Охлажденная реакционная масса фильтровалась, и остаток промывался горячей водой для удаления сукцинимида. После двукратной перекристаллизации из этанола получено 32,6 г (51,5% от теоретического) 3,6-дибромкарбазола с т. пл. 208,5—209°C (по литературным данным, 3,6-дибромкарбазол плавится при 208—209°C [5], 211—213°C [13].

3,6-дибром-9-(β-окси) этилкарбазол

В колбу из термостойкого стекла загружается 15 г 3,6-дибромкарбазола, 2,55 г едкого кали и 30 мл ацетона. После охлаждения до 0°C вносится 2,7 мл окиси этилена. Плотная закрытая колба выдерживается в течение 50 минут в термостате при 50°C. Содержимое колбы после охлаждения выливается в воду, и осадок (17,6 г) отмывается от щелочи. После перекристаллизации из смеси бензола и гексана (1:1) получено 11,1 г (65,5% от теоретического) 3,6-дибром-9-(β-окси) этилкарбазола с т. пл. 168—169°C. Анализы: найдено %: Br 42,64; OH 5,04. $C_{14}H_{11}NB_{Br_2}$. Вычислено %: Br 42,3; OH 4,6.

Выводы

1. Разработан способ получения 3-хлор-9-(β-окси) этил-, 3,6-дихлор-9-(β-окси) этил-, 3-бром-9-(β-окси) этил- и 3,6-дибром-9-(β-окси) этилкарбазолов путем взаимодействия соответствующих галогенкарбазолов с окисью этилена.

2. Проверены и уточнены методики синтеза 3-хлор-, 3,6-дихлор-, 3-бром- и 3,6-дибромкарбазолов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, И. П. Жеребцов. Известия Томского политехнического института, **112**, 42, 1963.
2. G. Mazzara, E. Lamberti, Gazz. chim. ital., **26**, II, 236, 1896.
3. H. Schmid, P. Carrer, Helv. chim. acta, **29**, 573, 1946.
4. S. Tucker, J. Chem. Soc., **125**, 1144, 1924.
5. G. Kränzle, Герм. пат. 510435; Z. 1931, II, 1762.
6. N. Вuu-Hoi, R. Royer, J. Org. Chem., **16**, 1198, 1951.

7. Герм. пат. 294016; Z. 1916, II, 619.
 8. F. Muth, Герм. пат. 522960; C. A. **25**, 4892, 1931.
 9. G. Mazzara, Leonardi, Gaz. ch. ital., 2511, 905, 1895.
 10. K. Sugimoto, J. Chem. Soc. Japan, P.C.S., **71**, 524, 1950; C. A. **44**, 6383, 1951.
 11. F. Muzik, Z. Allan, Ch. Listy, **51**, 984, 1957; C. A. **51**, 14657, 1958.
 12. P. Smith, B. Brown, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2485, 1951.
 13. M. Fondovila, O. Orazi, I. Salellas, Anal. assoc. quim. argent., **39**, 184, 1951; C. A. **47**, 2709, 1953.
 14. N. Campbell, B. Barclay, J. Chem. Soc., 1945, 530.
 15. И. Я. Постовский, Р. О. Матевосян, А. К. Чирков. ЖОХ, 30, 3190, 1960.
-