

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

13. О строении дихлоркарбазолов, образующихся при действии хлористого сульфурила на карбазол

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, И. П. ЖЕРЕБЦОВ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

В одной из предыдущих работ было показано [1], что при хлорировании карбазола двумя молями хлористого сульфурила возможно выделение, по меньшей мере, двух изомерных дихлоркарбазолов. Один из них, образующийся в наибольшем количестве, является 3,6-дихлоркарбазолом и его строение доказано встречным синтезом [2, 3]. Второй изомер с т. пл. 111—113°, как видно из табл. 1, ранее не был описан.

Изомер с т. пл. 111—113° кристаллизуется в виде пластинок, в то время как наиболее близкий к нему по т. пл. 1,6-дихлоркарбазол кристаллизуется в виде игл и имеет более высокую температуру плавления, чем рассматриваемый изомер. Кроме того, в данном случае мало-

Таблица I

Изомерные дихлоркарбазолы

Название	Т. пл. °С	Литература
3,6-дихлоркарбазол	201—203	[2]
	204	[3]
	206	[4]
1,4-дихлоркарбазол	84—85	[5]
1,6-дихлоркарбазол	123—124	[2]
2,7 дихлоркарбазол	204	[6]
??-дихлоркарбазол	181	[4]
??-дихлоркарбазол	111—113	[1]

вероятно образование 1,4-изомера, так как обычно в реакциях электрофильного замещения в молекуле карбазола атакуются в первую очередь положения 3, 6, 1, 8.

В данном сообщении описываются результаты некоторых опытов по установлению строения этого изомера.

Как показали наши опыты, при хлорировании 3-хлоркарбазола одним молем хлористого сульфурила основная масса исходного веще-

ства превращается в 3,6-дихлоркарбазол. Однако и здесь, как и в случае хлорирования карбазола двумя молями хлористого сульфурила, с небольшим выходом образуется один и тот же изомер дихлоркарбазола с т. пл. 111—113°. Следовательно, этот изомер содержал один атом хлора в положении 3.

В ИК спектре его присутствуют полосы при 760 и 796 см^{-1} , соответствующие четырем смежным атомам водорода в ароматическом кольце молекулы карбазола [8, 9]. Полоса при 823 см^{-1} характерна для производных карбазола с двумя смежными водородами в бензольном кольце [10]. Однако в нашем случае она отсутствует; полоса при 768 см^{-1} отвечает изолированному атому водорода в бензольном кольце.

Следовательно, изучаемому изомеру следует приписать строение 1,3 или 2,3-дихлоркарбазола. Последнее мало вероятно [7] по соображениям, изложенным выше.

Экспериментальная часть

Хлорирование 3-хлоркарбазола. К 100 г 3-хлоркарбазола в 700 мл дихлорэтана добавляют 41 мл хлористого сульфурила и (после перемешивания) 1 мл 5%-ного раствора пиридина в дихлорэтаноле. После прекращения выделения газов смесь нагревают до 70° и медленно охлаждают до комнатной температуры. Выпавший осадок (84 г) является 3,6-дихлоркарбазолом с т. пл. 201—202°C.

Из фильтра отгоняют $\frac{2}{3}$ первоначального объема растворителя, а из остатка выделяют при охлаждении еще 10 г 3,6-дихлоркарбазола. Общий выход 3,6-дихлоркарбазола составляет 80% от теоретического. Остаток очищают вакуум-перегонкой при 200—220°C (давление 5 мм рт. ст.) и двумя последовательными перекристаллизациями из петролейного эфира, причем получают 3,0 г вещества с т. пл. 111—113°, не обнаруживающего депрессии в т. пл. в смеси с изомером, полученным при хлорировании карбазола [1].

Инфракрасный спектр этого вещества снимали в вазелиновом масле на приборе ИКС-14. Обнаружены полосы поглощения при следующих частотах: (см^{-1}) 730 с, 766 с, 796 сл, 844 сл, 868 сл, 903 сл, 918 сл, 1020 ср. (с — сильная полоса, сл — слабая полоса, ср — средняя полоса).

Выводы

1. Один из изомеров, образующихся при хлорировании карбазола двумя молями хлористого сульфурила, а также при хлорировании 3-хлоркарбазола, является 1,3-дихлоркарбазолом.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Лопатинский, И. П. Жеребцов, С. Ф. Зелинская. Известия ТПИ (в печати).
2. H. Grotz, Ch. Riggle, A. Barse. I. Org. Chem., 29 (8), 2474, 1964.
3. S. Plant, J. Powell. J. Chem. Soc., 9379, 1947.
4. F. Muzik, Z. Alban. Chem. Listy, 50, 1808, 1956.
5. V. Barclay, N. Campbell. J. Chem. Soc., 530, 1945.
6. H. Leditschke. Ber., 86, 522, 1953.
7. Гетероциклические соединения, т. 3, под ред. Эльдерфильда, ИЛ, 1953.
8. Применение спектроскопии в химии, сборник под ред. Веста, ИЛ, 1959.
9. Физические методы в химии гетероциклических соединений, под ред. Катрицкого, «Химия», 1966.
10. D. Murphy, F. Schwartz, J. Picard, J. Kaufman. J. Am. Chem. Soc., 75, 4289.