

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ
ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА
79. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 9-АЛКИЛКАРБАЗОЛОВ
С ХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

М. М. СУХОРОСЛОВА, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, В. И. СУШКОВ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

1-, 4-[1], 2- и 3-карбазолилуксусные кислоты [2] получены щелочным омылением соответствующих ацетамидов карбазола, которые, в свою очередь, синтезированы по реакции Вильгеродта из ацетильных производных. Кислотным омылением 3-ацетамид-, 3,6-диацетамид-9-алкилкарбазолов и 3,6-диацетамидкарбазола, полученных также по реакции Вильгеродта, синтезированы 9-алкил-3-карбазолилуксусные, 9-алкил-3,6-карбазолилдиуксусные и 3,6-карбазолилдиуксусная кислота [3].

Синтез замещенных в ядре карбазолилуксусных кислот через соответствующие ацетамиды состоит из трех стадий. Поэтому получение карбазолилуксусных кислот в одностадийном процессе представляет несомненный интерес.

Галоидные производные кислот взаимодействуют с ароматическими углеводородами в присутствии кислот Льюиса с образованием нормально замещенных соединений [4]. Особенно хорошо изученным является процесс алкилирования нафталина галогензамещенными кислотами [5].

В данной работе было изучено взаимодействие 9-метилкарбазола с хлоруксусной кислотой. В качестве катализаторов были опробованы безводный хлористый алюминий, порошкообразный алюминий, хлорное железо, эфират трехфтористого бора и смесь порошкообразного железа и бромистого калия. Положительные результаты были получены при использовании эфирата трехфтористого бора и смеси порошкообразного железа и бромистого калия.

Наиболее подробно исследована конденсация 9-метилкарбазола с хлоруксусной кислотой в присутствии смеси порошкообразного железа и бромистого калия. Было изучено влияние продолжительности, температуры, соотношения компонентов, соотношения порошкообразного железа и бромистого калия на выход смеси 9-метил-3-карбазолил- и 9-метил-3,6-карбазолилдиуксусной кислот. Качественный состав продуктов реакции определялся хроматографически в тонких слоях на силикагеле. Количественный анализ производился титрованием щелочью в водно-спиртовом растворе.

Исследование показало, что независимо от соотношения компонентов образуется смесь 9-метил-3-карбазолилуксусной и 9-метил-3,6-карбазолилдиуксусной кислот. Процесс протекает без растворителя. Наиболее благоприятной является температура 170—180°С. Повышение температуры увеличивает осмоление, понижение температуры приводит к снижению выхода. Оптимальное время реакции составляет 5 часов. Максимальный выход смеси кислот получен при молярном соотношении

железа к бромистому калию $8,5 \cdot 10^{-4} : 1,7 \cdot 10^{-3}$ (соотношение 9-метилкарбазол : хлоруксусная кислота равно 0,03 : 0,06).

Таким образом, оптимальными условиями процесса взаимодействия 9-метилкарбазола с хлоруксусной кислотой являются молярное соотношение 9-метилкарбазол : хлоруксусная кислота : железо : бромистый калий $1:2:2,83 \cdot 10^{-2}:5,66 \cdot 10^{-2}$, при температуре 170—180°С и продолжительности процесса 5 часов.

Экспериментальная часть

Исходный 9-метилкарбазол был приготовлен по методике [6] и имел т. пл. 87—88°С.

Хлоруксусная кислота, безводный хлористый алюминий, бромистый калий, хлорное железо имели квалификацию «чистый».

9-метил-3(3,6)-карбазолилуксусные кислоты. В колбу, снабженную воздушным холодильником, заправляют 5,43 г (0,03 М) 9-метилкарбазола, 5,67 г (0,06 М) монохлоруксусной кислоты, 0,048 г ($8,5 \cdot 10^{-4}$ М) порошкообразного железа и 0,198 г ($1,7 \cdot 10^{-3}$ М) бромистого калия. Смесь нагревают на масляной бане до 170°С и выдерживают 5 часов. После окончания нагревания смесь охлаждают до 110°С, в нее приливают 200 мл нагретого до 80—85°С 5%-ного раствора щелочи и кипятят в течение двух часов. Затем реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, осадок отфильтровывают, промывают 100 мл дистиллированной воды. В фильтрат добавляют 200 мл разбавленной (1 : 3) соляной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции и сушат при 80°С. Выход смеси 9-метил-3-карбазолил- и 9-метил-3,6-карбазолилдиксусных кислот составляет 8,5 г (95,4% от теоретического в расчете на 9-метил-3,6-карбазолилдиксусную кислоту). Тонкослойная хроматография на силикагеле указывает на преимущественное содержание в смеси карбазолилдиксусной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. H. F. Manske, M. Kulka, Can. J. Research, В 28, 443—52, 1950.
2. H. Gilman, S. Avakian, J. Am. Chem. Soc., 68, 2104, 1946.
3. М. М. Сухорослова, В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, Л. П. Левченко, Т. Ф. Турчина. Известия ТПИ, т. 198, в печати.
4. Ч. Томас. Безводный хлористый алюминий в органической химии. ИЛ, 1949.
5. Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков. Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М., Госхимиздат, 1962.
6. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, М. М. Сухорослова. Методы получения химических реактивов и препаратов. Вып. 11, ИРЕА, М., 1964.