

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

37. Синтез сложных эфиров 9-(β-оксиэтил)карбазола и его хлорзамещенных

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, И. П. ЖЕРЕБЦОВ, Л. И. ШЕЛКОВНИКОВА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Флауэрс и др. синтезировали ряд эфиров 9-(β-оксиэтил)-карбазола, причем показали, что эфиры могут быть использованы для получения 9-винилкарбазола [1]. Синтез эфиров представляет интерес также в связи с возможным их физиологическим действием. Имея в виду последнее, мы в данной работе осуществили получение ряда новых сложных эфиров 9-(β-оксиэтил)карбазола, а также его 3-хлор и 3,6-дихлорзамещенных.

В работе [1] эфиры были получены действием кислот, их ангидридов или хлорангидридов при нагревании с 9-(β-оксиэтил)карбазолом. Оказалось, что действуя кислотами на 9-(β-оксиэтил)карбазолы в присутствии *p*-толуолсульфокислоты с одновременной отгонкой воды в виде азотропа с бензолом, можно значительно сократить время, необходимое для получения достаточно высоких выходов эфиров, уменьшив при этом расход ацилирующего агента (метод I). Однако при использовании бензойной кислоты нам не удалось достичь того же эффекта в связи с ее пониженной реакционной способностью и поэтому синтез бензоатов осуществлен нами действием хлористого бензоила в пиридине (метод II).

Найдено также, что действуя уксусным ангидридом в пиридине на 9-(β-оксиэтил)карбазолы, можно получить соответствующие ацетаты за более короткое время, чем описано ранее [1]. Синтезированные вещества идентифицированы по результатам анализа на азот и количеству ацильных групп, полученному при омылении их щелочью в метаноле в течение двух часов по известной методике [2].

Экспериментальная часть

Исходные реагенты

9-(β-оксиэтил)карбазолы готовились по методикам, описанным нами ранее [3, 4]. Уксусная кислота, хлористый бензоил и уксусный ангидрид имели квалификацию «хч». Монохлоруксусная кислота, трихлоруксусная, феноксиуксусная кислоты, бензол и *p*-толуолсульфокислота имели квалификацию «чистый». Пиридин очищался по известной методике [5].

Таблица 1

Сложные эфиры	Этерифицирующий агент и его количество, г	Растворитель и его количество, мл	Количество спирта, г	Количество катализатора, г	Продолжительность, часы	Выход, %	Т. пл., °С	Анализ			
								Азот, %		Молекулярн. вес	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
9-(β-оксипропил)-карбазола	Уксусная кислота 5,4	Бензол 150	20	2	2	78,3	75	5,80	5,55	255	253
	Ацетат	Пиридин 50	10	—	1,5	85	74	5,80	5,55	250	253
	Ацетат	Пиридин 38	30	—	0,5	70,1	142	—	—	310	315,5
	Бензоат	Бензол 150	20	2,5	2	79,4	80	5,03	4,88	280	287,7
	Хлорацетат	Хлоруксусная кислота 13,4	Бензол 150	20	—	2	79,4	80	5,03	4,88	280
3-хлорацетат	3-хлоруксусная кислота 4,26	Бензол 37,5	5	0,37	2	76	144	3,96	3,93	354	356
	Феноксиацетат	Бензол 50	5	0,5	2	80,2	77	4,11	4,06	343	345
3-хлор-9-(β-оксипропил) карбазола	Уксусная кислота 3,6	Бензол 75	10	1,0	2	76	99	5,0	4,86	286	287,7
	Ацетат	Пиридин 50	10	—	2	86	98	5,1	4,86	284	287,5
	Ацетат	Бензол 112	15	1,5	2	79,2	85	4,16	4,35	315	322
	Хлорацетат	Хлоруксусная кислота 6,35	Бензол 112	15	1,1	91,6	124	3,65	3,57	384,5	391
	3-хлорацетат	3-хлоруксусная кислота 15	Пиридин 70	25	—	1,5	80,5	149	—	—	364
3, 6-дихлор-9-(β-оксипропил) карбазола	Уксусный ангидрид 10	Пиридин 24	45	—	1,5	87,5	123	4,51	4,35	320	321
	Ацетат	Бензол 150	20	1,3	2	77,8	127	4,36	4,35	332	321
	Ацетат	Бензол 150	20	1,3	2	82,3	119	4,10	3,92	349	356,5
	Хлорацетат	Хлоруксусная кислота 7,42	Бензол 150	20	1,3	81,6	123	3,27	3,29	423	425,5
Трихлорацетат	Трихлоруксусная кислота 17,6	Бензол 150	20	1,2	2	74,5	130	3,62	3,38	422	414
	Феноксиацетат	Феноксиуксусная кислота 17	Пиридин 12	—	1	84	173	—	—	390	384

Синтез эфиров по методу I

К спирту, растворенному в бензоле, добавляется *p*-толуолсульфокислота и кислота, эфир которой необходимо синтезировать. Смесь кипятится на водяной бане с обратным холодильником, соединенным с ловушкой Дина и Старка. После двух часов кипячения выделение воды прекращается, что свидетельствует об окончании реакции. Бензол отгоняется, а остаток перекристаллизовывается из подходящего растворителя.

Синтез эфиров по методу II

К спирту, растворенному в бензоле, добавляется хлористый бензонил (или уксусный ангидрид), смесь выдерживается при 50°C в течение 0,5—1,5 часов, выливается в воду, а выпавший осадок перекристаллизовывается из подходящего растворителя.

Условия синтеза и полученные результаты сведены в табл. 1.

Выводы

1. Синтезирован ряд сложных эфиров 9-(β -оксиэтил)карбазолов.
2. Показано, что этерификацией кислотами с одновременной отгонкой воды некоторые эфиры 9-(β -оксиэтил)карбазола могут быть получены за более короткое время и с меньшим расходом ацилирующего агента, чем по методике, известной в литературе.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Flowers, H. Miller, L. Flowers. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3019, 1948.
2. И. Губен-Вейль. Методы органической химии. Методы анализа. Госхимиздат, 1963.
3. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, И. П. Жеребцов. *Изв. ТПИ*, **112**, 42, 1963.
4. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, И. П. Жеребцов, С. К. Верещагина. *Изв. ТПИ*, **136**, 1964.
5. Ю. К. Юрьев. Практические работы по органической химии. Госхимиздат, 1961.