

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

XXIX. О действии хлористого сульфурила на карбазол и его производные

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, И. П. ЖЕРЕБЦОВ, С. Ф. ЗЕЛИНСКАЯ

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

Мацара и Ламберти—Занарди [1] показали, что действие хлористого сульфурила на карбазол приводит к получению моно- и дихлорпроизводных карбазола в зависимости от соотношения реагентов. Ими же было установлено, что 9-бензоил-карбазол в условиях, принятых ими, не хлорируется.

В дальнейшем хлорирование хлористым сульфурилом было распространено на 9-алкилзамещенные карбазола, причем оказалось, что возможно введение трех атомов хлора в ядро карбазола [2, 3].

Кроме хлороформа, рекомендованного в качестве среды для проведения реакции, в качестве растворителей были использованы четыреххлористый углерод [4], ледяная уксусная кислота [5] и смесь ее с уксусным ангидридом [6]. Найдено, что наиболее чистый 3-хлоркарбазол получается, если в качестве растворителя использовать дихлорэтан [7].

Однако при всех известных способах хлорирования карбазола хлористым сульфурилом выходы как 3-хлор, так и 3,6-дихлоркарбазола сравнительно невелики, что объясняется образованием изомеров и продуктов более глубокого хлорирования, а также потерями, связанными с очисткой [7, 8]. Поэтому отыскание способов, позволяющих получать наиболее чистые хлоркарбазолы, а также продукты глубокого хлорирования представляет определенный интерес.

Задачей нашей работы явилось получение тетрахлоркарбазола действием хлористого сульфурила на карбазол, а также нахождение условий, при которых возможно хлорирование 9-бензоилкарбазола и 3-нитрокарбазола, что интересно для выяснения влияния заместителей на реакционную способность производных карбазола.

Как показали результаты опытов, действие четырех молей хлористого сульфурила на карбазол в хлороформе дает тетрахлоркарбазол с т. пл. 213°C, вероятно идентичный с веществом, полученным в работах [9] и [10].

Однако даже продолжительное нагревание с избытком хлористого сульфурила 9-ацетилкарбазола, 9-бензоилкарбазола и 3-нитрокарбазола в четыреххлористом углероде, хлороформе, дихлорэтаноле или в ледяной уксусной кислоте не приводит к хлорированию этих веществ, т. е. электроноакцепторные группы в 9 положении, так же, как нитрогруппа в положении 3 молекулы карбазола, затрудняют хлорирование.

Рассматривая хлорирование карбазола хлористым сульфурилом как процесс электрофильного замещения, следовало предположить, что вве-

дение в систему акцептора протона ускоряет процесс в соответствии с общепринятым механизмом электрофильного замещения [11].

Действительно применение пиридина в качестве катализатора при хлорировании 9-бензоилкарбазола позволяет ввести в его молекулу 2 атома хлора, однако далее полученный 3,6-дихлор-9-бензоилкарбазол не хлорируется, что находится в соответствии с фактом пониженной реакционной способности его в других реакциях [12].

3-нитрокарбазол под действием избытка хлористого сульфурила в присутствии каталитических количеств пиридина гладко превращается в моноклорпроизводное, вероятно, в 3-хлор-6-нитрокарбазол, полученный ранее другим путем [13].

Каталитическое действие пиридина проявляется и в реакции хлористого сульфурила с карбазолом, способствуя протеканию реакции в мягких условиях и резко сокращая продолжительность реакции. Благодаря этому появляется возможность получать, например, 3,6-дихлоркарбазол с гораздо большим выходом, чем обычно [8], так как продукт реакции не требует дальнейшей очистки.

Экспериментальная часть

Тетрахлоркарбазол. Смесь 20 г карбазола, 200 мл хлороформа, 33 мл хлористого сульфурила кипятят с обратным холодильником 1 час при перемешивании. После охлаждения смеси до комнатной температуры выпавший осадок отфильтровывают, высушивают и перекристаллизовывают из этилового спирта. Выход вещества с т. пл. 213°C составляет 16,3 г (60% от теоретического).

Анализы:

Найдено %: С 46,9; Н 1,50; Cl 46,1. $C_{12}H_5NCl_4$.

Вычислено %: С 47,2; Н 1,64; Cl 46,6.

3,6-дихлор-9-бензоилкарбазол. К 20 г 9-бензоилкарбазола в 100 мл хлороформа добавляют 16,1 мл хлористого сульфурила и 5 мл 10%-ного (по объему) раствора пиридина в хлороформе. Смесь нагревают до 45°C и выдерживают при этой температуре при перемешивании в течение часа.

Выпавший при охлаждении осадок дважды перекристаллизовывают из дихлорэтана, получая 12,7 г (50% от теоретического) 3,6-дихлор-9-бензоилкарбазола с т. пл. 204°C.

Анализы.

Найдено %: Cl 20,02; 20,09. $C_{19}H_{11}ONCl_2$.

Вычислено %: Cl 19,88.

По литературным данным [12] 3,6-дихлор-9-бензоилкарбазол плавится при 204°C.

Омыление полученного вещества спиртовым раствором едкого кали дает 3,6-дихлоркарбазол с т. пл. 202-203°C, причем смесь этого вещества с заведомо известным 3,6-дихлоркарбазолом не обнаруживает депрессии температуры плавления.

3-нитро-6-хлоркарбазол. 5 г 3-нитрокарбазола с т. пл. 213°C, суспендированного в 75 мл четыреххлористого углерода, сливают с 5 мл хлористого сульфурила и к смеси добавляют 10 капель пиридина. После кипячения с обратным холодильником в течение часа и охлаждения смеси осадок отфильтровывают. Получают 5,7 г (98% от теоретического) хлор-нитрокарбазола, плавящегося в интервале 270—280°C. После перекристаллизации из водного диметилформамида получают 3,76 г вещества в виде тонких желтых игл с т. пл. 282°C (на блоке). По литературным данным, 3-нитро-6-хлоркарбазол плавится при 284°C [13].

Анализы.

Найдено %: Cl 14,0; 14,25; N 10,95; 11,40; $C_{12}H_7O_2N_2Cl$.

Вычислено %: Cl 14,36; N 11,32.

Дихлоркарбазолы. К 66,8 г карбазола в 600 мл хлороформа при комнатной температуре добавляют 65 мл хлористого сульфурила и после тщательного перемешивания — 2 мл 10%-ного раствора пиридина в хлороформе, после чего начинается самопроизвольная реакция с выделением газов. Реакционную смесь охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают и высушивают, причем получается 46,5 г 3,6-дихлоркарбазола с т. пл. 202—203°C.

Фильтрат отгоняют до 1/3 первоначального объема и извлекают путем охлаждения и отфильтровывания выпавшего осадка дополнительное количество (9,8 г) 3,6-дихлоркарбазола с т. пл. 198—200°C.

Из оставшегося фильтрата растворитель удаляют полностью, а остаток перегоняют под вакуумом, отбирая фракцию, кипящую при 220—222°C (6—7 мм рт. ст.). Получают 18,9 г вещества, плавящегося около 89°C. После трех последовательных перекристаллизаций из 95%-ного водного этанола и петролейного эфира (т. кип. 70—100°C) и снова из петролейного эфира получено 3,0 г (3,28% от теоретического) вещества, кристаллизующегося в виде мелких пластинок с т. пл. 113—114,5°C и являющегося дихлоркарбазолом неустановленного строения.

Общий выход 3,6-дихлоркарбазола составляет 56,3 г (61,5% от теоретического).

Анализы.

3,6-дихлоркарбазол, найдено %: С 60,92; Н 3,24; Cl 29,95; $C_{12}H_7NCl_2$.

Дихлоркарбазол (т. пл. 113—114,5), найдено %: С 61,24; Н 3,50; Cl 30,06; $C_{12}H_7NCl_2$. Вычислено %: С 61,04; Н 2,96 ; Cl 30,05.

Выводы

1. Показано, что карбазол хлорируется до тетрахлоркарбазола при действии четырех молей хлористого сульфурила.

2. Найдено, что пиридин является эффективным катализатором хлорирования карбазола хлористым сульфурилом и тех некоторых его производных, которые не хлорируются без применения катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Mazzara, E. Lamberti-Zanardi, Gazz. chim. ital., **26**, 11, 238, 1896.
2. N. Bun-Hoi, R. Royer, J. Org. Chem., **17**, 1198, 1951.
3. N. Bun-Hoi, R. Royer, J. Org. Chem., **15**, 123, 1950.
4. И. Я. Постовский, Р. О. Масевосян, А. К. Чирков. ЖОХ, **30**, 3190, 1960.
5. G. List, Герм. пат. 275833; С. II, 162, 1914.
6. K. Sugimoto, J. Chem. Soc. Jap., P. C. S., **71**, 524, 1950; С. А. **45**, 6383, 1951.
7. В. П. Лопатинский, И. П. Жеребцов. Методы получения химических реактивов и препаратов. ИРЕА, **11**, 102, 1964.
8. В. П. Лопатинский, И. П. Жеребцов, С. К. Верещагина. Методы получения химических реактивов и препаратов ИРЕА, **11**, 56, 1964.
9. P. Chabrier, Ann. chim., **17**, 353, 1940; С. А. **38**, 3256, 1944.
10. P. Chabrier, Boungault, Compt. rend., **213**, 400, 1941; С. А. **37**, 1010, 1943.
11. Г. Беккер. Введение в электронную теорию органических реакций. «Мир», 1965.
12. S. Plant, J. Powell, J. Chem. Soc., 9379, 1947.
13. G. Coker, S. Plant, P. Turner, J. Chem. Soc., 110, 1951.