

**ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ
КАРБАЗОЛА
XXIII. СИНТЕЗ 3-ХЛОР-И 3,6-ДИХЛОР-9-ВИНИЛКАРБАЗОЛОВ**

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, И. П. ЖЕРЕБЦОВ

(Представлена научным семинаром проблемных лабораторий
химико-технологического факультета)

Известно, что полимеры и сополимеры 9-винилкарбазола обладают ценными техническими свойствами [1,2]. Представлял интерес синтез 9-винилкарбазолов с заместителями в бензольных кольцах карбазола с целью последующего изучения их влияния на свойства мономеров и полимеров.

В данном сообщении описывается синтез 3-хлор-и 3,6-дихлор-9-винилкарбазолов.

3-хлор-9-винилкарбазол был ранее получен винилированием карбазола ацетиленом [3] и описывается как вещество с т. пл. 69°C. Однако жесткие условия винилирования по Реппе и, как показали наши наблюдения, высокая способность получающегося при этом мономера к термической полимеризации делают этот способ синтеза малоприемлемым. Другой путь синтеза 3-хлор-9-винилкарбазола заключается в использовании 3-хлор-9-(β -окси) этилкарбазола как промежуточного продукта. Предварительные опыты показали, что дегидратация 3-хлор-9-(β -окси) этилкарбазола над едким кали в условиях дегидратации 9-(β -окси) этилкарбазола [4] приводит к получению лишь незначительных количеств мономера, загрязненного побочными продуктами. Поэтому мы выбрали способ синтеза 3-хлор-9-винилкарбазола замещением гидроксила на хлор в 3-хлор-9-(β -окси) этилкарбазоле действием пятихлористого фосфора с последующим дегидрохлорированием 3-хлор-9-(β -окси) этилкарбазола едким кали в метаноле аналогично методике Клемо и Перкина [5], описанной для 9-винилкарбазола. 3,6-дихлор-9-винилкарбазол синтезирован нами аналогичным образом. Полученные вещества идентифицированы по данным элементарного анализа и определению двойных связей методом гидрирования над платиной.

Экспериментальная часть

Исходные 3-хлор- и 3,6-дихлор-9-(β -окси) этилкарбазолы получались по методикам, описанным в предыдущем сообщении [6].

3-хлор-9-(β -хлор) этилкарбазол

В колбу, снабженную обратным холодильником и газоотводной трубкой, загружалось 10 г 3-хлор-9-(β -окси) этилкарбазола, 250 мл четыреххлористого углерода и 8,2 г пятихлористого фосфора. Смесь нагревалась на водяной бане 3 часа. После этого охлажденный раствор

промывался пятипроцентным раствором соды и затем водой. Раствор сушился над хлористым кальцием, растворитель отгонялся, и остаток подвергался перегонке в вакууме. При 215—220°C (5 мм рт. ст.) отогнано 8,1 г масла, кристаллизующегося при стоянии. После перекристаллизации из метанола получено 5,65 г (48,5% от теоретического) мелких игл с т. пл. 82—83°C. Перекристаллизация из гексана повышает т. пл. до 86°C. Анализы: найдено %: С 63,60; Н 4,09; Cl 26,48; N 5,46. Молекулярный вес (криоскопия в бензоле): 265. $C_{14}H_{12}NCl$. Вычислено %: С 63,6; Н 4,16; Cl 26,9; N 5,36. Молекулярный вес: 264,06.

3-х л о р-9-в и н и л к а р б а з о л

К смеси 3 г 3-хлор-9-(β-хлор) этилкарбазола и 6 г едкого кали приливалось 50 мл метанола и смесь кипятилась 4 часа на водяной бане с обратным холодильником. По охлаждении выделялась маслянистая жидкость, закристаллизовывавшаяся при стоянии в бесцветные иглы. После двукратной перекристаллизации из метанола выход 3-хлор-9-винилкарбазола с т. пл. 68—69°C составил 1,95 г (75% от теоретического).

3-хлор-9-винилкарбазол хорошо растворим в ароматических углеводородах, четыреххлористом углероде, хуже растворим в метаноле и этаноле и алифатических углеводородах, нерастворим в воде. Анализы: найдено % С 73,82; 73,62; Н 3,76; 3,67; N 5,87; 5,77; Cl 15,3. $C_{14}H_{10}NCl$. Вычислено %: С 73,78; Н 3,4; N 6,15; Cl 15,6. Молекулярный вес (криоскопия) найдено: 226,9; вычислено: 227,7. Определение двойных связей методом гидрирования над платиной показало, что полученный мономер имеет чистоту 98%.

При перекристаллизации 3-хлор-9-винилкарбазола из гексана получают иглы, не имеющие четкой т. пл. Размягчение начинается около 68—70°C и заканчивается около 200°C, что свидетельствует о быстрой термической полимеризации. По литературным данным [3], 3-хлор-9-винилкарбазол плавится при 69°C.

3,6-д и х л о р-9-(β-х л о р) э т и л к а р б а з о л

В колбу, снабженную обратным холодильником и газоотводной трубкой, загружалось 6 г 3,6-дихлор-9-(β-окси) этилкарбазола, 100 мл четыреххлористого углерода и 4,47 г пятихлористого фосфора. Смесь кипятилась на водяной бане 3 часа, промывалась водой от хлорокиси фосфора, высушивалась над хлористым кальцием. После удаления растворителя перегонкой и повторной перекристаллизации из спирта получено 2,7 г (42,2% от теоретического) вещества в виде мелких игл с т. пл. 132°C. Анализы: найдено %: С 56,50; Н 3,58; Cl 35,26. $C_{14}H_{10}NCl_3$. Вычислено %: С 56,40; Н 3,36; Cl 35,76.

3,6-д и х л о р-9-в и н и л к а р б а з о л

К 2,5 г 3,6-дихлор-9-(β-хлор) этилкарбазола прибавлялось 10 г едкого кали и 65 мл метанола. Смесь кипятилась с обратным холодильником в течение 5 часов, причем вещество оставалось все время в суспензии. После охлаждения осадок промывался водой и высушивался. Получено 1,8 г (82% от теоретического) вещества с т. пл. 132°C. Смешанная проба с 3,6-дихлор-9-(β-хлор) этилкарбазолом плавится при 110—118°C. Чистое вещество (из водного ацетона) представляет собой блестящие чешуйки с т. пл. 136°C. Анализы: найдено %: С 64,37; Н 3,23; N 5,38; $C_{14}H_9NCl_2$. Вычислено %: С 64,2; Н 3,32; N 5,34.

Определение двойных связей методом гидрирования над платиной показало, что мономер имеет чистоту 97%.

Вывод

Разработан метод получения 3-хлор-и 3,6-дихлор-9-винилкарбазолов из 3-хлор-и 3,6-дихлор-9-(β -окси) этилкарбазолов через соответствующие 9-(β -хлор) этилпроизводные.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мономеры, сб. 2, Издательство, 1953.
 2. П. Вацулик. Химия мономеров, т. I, Издательство, 1960.
 3. Химия ацетилена. Издательство, 1954.
 4. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, И. П. Жеребцов, М. А. Лейман. Труды Томского государственного университета, 170, 29, 1964.
 5. G. Cleto, W. Perkin, J. Chem. Soc., 125, 1804, 1924.
 6. В. П. Лопатинский, И. П. Жеребцов, Е. Е. Сироткина, С. К. Верещагина. Известия Томского политехнического института, 136, 1964.
-