

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

36. Действие хлористого сульфурила на карбазол и его производные в ацетилирующей среде

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, И. П. ЖЕРЕБЦОВ, Л. И. КУЗНЕЦОВА, В. С. ГОРШКОВА

(Рекомендована научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Известно [1], что карбазол при действии на него двух молей хлористого сульфурила в смеси уксусного ангидрида и уксусной кислоты может быть превращен либо в 3,6-дихлоркарбазол, что происходит при низкой температуре, либо в 3,6-дихлор-9-ацетилкарбазол при несколько повышенной температуре, причем выхода последнего вещества автором не приводится.

Задачей данной работы явилось исследование синтеза 3,6-дихлор-9-ацетилкарбазола этим одностадийным методом с целью отыскания условий, при которых 3,6-дихлор-9-ацетилкарбазол может быть получен с возможно большим выходом, а также исследование действия хлористого сульфурила на 9-(β -оксиэтил)карбазол.

Необходимо было выяснить, в какой последовательности протекают хлорирование и ацетилирование карбазола при образовании 3,6-дихлор-9-ацетилкарбазола. Решение данного вопроса могло бы дать некоторые сведения о влиянии заместителей на реакционную способность карбазола при электрофильном замещении.

При исследовании синтеза 3,6-дихлор-9-ацетилкарбазола изучалось влияние на состав и выход продуктов (при действии 2,1 моля хлористого сульфурила на моль карбазола) следующих факторов: состава растворителя, температуры и продолжительности процесса. Результаты опытов представлены в табл. 1.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при увеличении содержания уксусного ангидрида в смешанном растворителе, состоящем из уксусной кислоты и уксусного ангидрида, до 50% объемных выход 3,6-дихлор-9-ацетилкарбазола растет, а выход 3,6-дихлоркарбазола падает. Оказалось возможным найти условия, при которых не удастся выделить 3,6-дихлоркарбазол, что осуществляется при перемешивании реакционной смеси в растворителе, содержащем не менее 50% уксусного ангидрида в течение трех часов при температуре 60°C. В этих условиях выход 3,6-дихлор-9-ацетилкарбазола достигает 55,5%. Из результатов опытов можно сделать вывод также о том, что хлорирование карбазола предшествует ацетилированию хлорпроизводного. Данный вывод был подтвержден специальными опытами, где в условиях, подобных описанным, мы пытались прохлорировать 9-ацетил- и 3-хлор-9-ацетилкарбазолы. Эти попытки успеха не имели. В обоих случаях обратно выде-

ляются исходные вещества. Полученные факты находятся в соответствии с наблюдением о неспособности хлорироваться хлористым сульфуром 9-бензоилкарбазола [2].

Таким образом, при введении к атому азота электроноакцепторных групп, таких как ацетильная или бензоильная, возможность электро-

Таблица 1

№ п. п.	Количество уксусного ангидрида в растворителе, %	Продолжительность, часы	Температура, °С	Выход 3, 6-дихлор-9-ацетилкарбазола, %	Выход 3, 6-дихлоркарбазола, %
1	50	1	60	42,0	19
2	50	2	60	50,1	6
3	50	3	60	55,5	—
4	50	4	60	55,5	—
5	50	3	30	33,3	20,7
6	50	3	70	55	—
7	0	1	60	—	69
8	25	2	60	24	32
9	40	1	60	39,2	22,3
10	75	1	60	42	14,2
11	100	1	60	42	13,9

фильного замещения водородов в ядре карбазола (по крайней мере в 3 и 6 положениях) уменьшается. Полученные данные говорят также о том, что 3,6-дихлоркарбазол в условиях опыта ацетируется быстрее, чем сам карбазол, так как образование 9-ацетилкарбазола не замечено.

9-(β-оксиэтил)карбазол хлорировался в уксусном ангидриде двумя и четырьмя молями сульфурилхлорида, в результате чего выделены 3,6-дихлор- и тетрахлор-9-(β-ацетокси)этилкарбазолы. Синтез последнего вещества данным способом представляет особый интерес, так как ранее описанный нами тетрахлоркарбазол [3] не оксиэтилируется в условиях, известных для карбазола и его галогензамещенных [4, 5]. Результаты опытов по действию хлористого сульфурила на 9-(β-оксиэтил)карбазол представлены в табл. 2.

Таблица 2

№ п. п.	Количество 9-(β-окси)этилкарбазола, г	Колич. молей сульфурилхлорида	Продолжительность, часы	Температура, °С	Выход продукта реакции, %
1	5	4	1,5	40	36,5
2	5	4	1,5	60	44
3	5	4	1	60	38
4	5	4	2,5	60	37
5	6	4	1,5	60	44
6	25	4	1,5	60	44
7	100	4	1,5	60	43
8	8	2,1	2	60	28

Омыление полученного эфира тетрахлор-9-(β-оксиэтил)карбазола в щелочной среде ведет к получению тетрахлор-9-(β-оксиэтил)карбазола с хорошим выходом. При действии хлористого тионила в пиридине получается тетрахлор-9-(β-хлоратил)карбазол, представляющий интерес для дальнейших синтезов, например, тетрахлор-9-винилкарбазола.

Экспериментальная часть

Исходные вещества

Карбазол-реактивный, с т. пл. 242°C.

Уксусный ангидрид, уксусная кислота и хлористый тионил имели квалификацию «хч».

Хлористый сульфурил — применялась фракция, отобранная при 69°C перегонкой технического продукта.

9-(β-оксиэтил)карбазол — получен по известной методике [4] т. пл. 81—82°C.

3,6-дихлор-9-ацетилкарбазол. В колбу, снабженную холодильником, мешалкой и капельной воронкой помещается 20 г карбазола и смесь из 75 мл уксусной кислоты и 75 мл уксусного ангидрида. В течение 5 минут приливается 21,3 мл хлористого сульфурила при интенсивном перемешивании, после чего температура повышается до 60°C. При этой температуре и при интенсивном перемешивании смесь выдерживается 3 часа, затем охлаждается; выпавшие кристаллы отфильтровываются, промываются водой и высушиваются. Получено 20,0 г вещества с т. пл. 172—175°C. После перекристаллизации из хлороформа выделено 18,5 г (55,5% от теоретического) 3,6-дихлор-9-ацетилкарбазола с т. пл. 185—186°C. По литературным данным 3,6-дихлор-9-ацетилкарбазол плавится при 185—186°C [2], 183° [1]. При выливании фильтрата после выделения 3,6-дихлор-9-ацетилкарбазола в воду выпадает вязкая жидкость, загустевающая при стоянии. После перекристаллизации из гексана получается 6 г вещества, плавящегося при 108—110°C (20% от теоретического).

Анализы. Найдено, % N, 4,97 $C_{14}H_9ONCl_2$; вычислено, % N 5,03.

Тетрахлор-9-(β-ацетокси)этилкарбазол

В колбу, снабженную мешалкой, газоотводной трубкой, капельной воронкой и обратным холодильником, загружается 10 г 9-(β-оксиэтил)-карбазола и 50,1 мл уксусного ангидрида. При температуре водяной бани 60°C в течение 5 минут при перемешивании приливается 15,4 мл хлористого сульфурила, после чего смесь выдерживается при перемешивании при указанной температуре 1,5 часа. По окончании реакции из смеси отгоняется хлористый ацетил, а продукт реакции выделяется высаживанием водой и перекристаллизацией из ацетона выпавшего осадка. Выход вещества с т. пл. 149—150°C составляет 7,6 г (44% от теоретического).

Молекулярный вес: (омылением щелочью) найдено 383; вычислено 391,2.

Тетрахлор-9-(β-оксиэтил)карбазол

Смесь 20 г тетрахлор-9-(β-ацетокси)этилкарбазола, 5,72 г едкого кали и 700 мл метанола кипятится с обратным холодильником в течение 2 часов. Выпавший после охлаждения реакционной массы осадок весом 17,2 г (96% от теоретического) с т. пл. 167—169°C перекристаллизовыв-

вается из метанола. В результате получается 15,2 г (85% от теоретического) тетрахлор-9-(β-окси)этилкарбазола с т. пл. 169—170°C.

Анализы. Найдено, % ОН (по Верлею) 4,41; $C_{14}H_9OCl_4N$; вычислено, % ОН 4,9.

Тетрахлор-9-(β-хлор)этилкарбазол

К смеси 3 г тетрахлор-9-(β-окси)этилкарбазола и 7 мл пиридина добавляется 0,6 мл хлористого тионила при температуре 30°C. После получасового нагревания при температуре 50°C смесь выливается в подщелоченную содой воду, а выпавший осадок, промытый от пиридина на фильтре, высушивается. После отмывания растворимой части ацетоном выход составляет 2,25 г (72,6% от теоретического). Тетрахлор-9-(β-хлор)этилкарбазол плавится при 200—201°C.

Анализы. Найдено, % N 3,61; $C_{14}H_8NCl_5$; вычислено, % N 3,80. 3,6-дихлор-9-(β-ацетокси)этилкарбазол.

К 8 г 9-(β-окси)этилкарбазола и 18 мл уксусного ангидрида приливается 6,6 мл хлористого сульфурила. После нагревания при 60°C в течение 2 часов смесь охлаждается и выливается в воду. Выпавший осадок перекристаллизовывается из спирта. Получается 3,4 г вещества с т. пл. 122—124°C.

Анализы. Найдено, % N 4,30; $C_{15}H_{13}ONCl_2$; вычислено, % N 4,36.

Выводы

Исследовано влияние различных факторов на синтез 3,6-дихлор-9-ацетилкарбазола действием хлористого сульфурила на карбазол в смеси уксусного ангидрида и уксусной кислоты.

2. Найдены оптимальные условия синтеза 3,6-дихлор-9-ацетилкарбазола с выходом 55,5%.

3. Установлено, что в данном случае хлорирование предшествует ацетилированию; показано также, что введение к атому азота такой электроноакцепторной группы, как ацетильная, затрудняет электрофильное замещение в ядре карбазола при хлорировании хлористым сульфурилом.

4. Показано, что при действии 2 и 4 молей хлористого сульфурила на 9-(β-оксиэтил)карбазол в уксусном ангидриде могут быть получены 3,6-дихлор-9-(β-ацетокси)этилкарбазол и тетрахлор-9-(β-ацетокси)этилкарбазол соответственно.

5. Омылением тетрахлор-9-(β-ацетокси)этилкарбазола синтезирован тетрахлор-9-(β-оксиэтил)карбазол, превращенный далее в тетрахлор-9-(β-хлорэтил)карбазол.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Sugimoto. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 71, 524, 1950.
2. G. Mazzara, M. Lamberti-Zanardi. Gazz. Chim. Ital. II, 236, 1896.
3. В. П. Лопатинский, И. П. Жеребцов, С. Ф. Зелинская. Изв. ТПИ, (в печати).
4. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, И. П. Жеребцов. Изв. ТПИ, 112, 42, 1963.
5. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, И. П. Жеребцов, С. К. Вещагина. Изв. ТПИ, 136, 1964.