

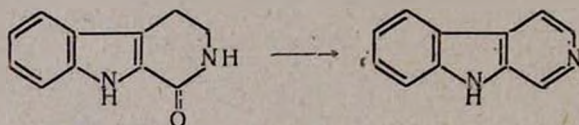
УДК 542.936.4 + 547.759

А. Г. Терзян и Г. Т. Татевосян

К вопросу о синтезе β-карболинов

В литературе описано несколько способов получения β-карболинов. Некоторые из них основаны на применении в качестве исходных веществ 3-оксо-3,4,5,6-тетрагидро-β-карболинов, являющихся в настоящее время сравнительно доступными веществами [1]. Эти кетооснования сначала восстанавливают в тетрагидро-β-карболины, обычно применяя в качестве восстановителя натрий и спирт, а затем продукт восстановления подвергают каталитической дегидрогенизации. В подобных синтезах первая стадия, как правило, протекает с низкими выходами.

В одном патенте [2] описана непосредственная дегидратация 3-оксо-3,4,5,6-тетрагидро-β-карболинов в β-карболины нагреванием с 5—10-кратным количеством хлорокиси фосфора



Об этом превращении сообщается и в работе Пахтера и сотрудников [3]. В указанных источниках нет данных о выходах β-карболинов, получаемых этим путем, но наши опыты по дегидратации с хлорокисью фосфора 3-оксо-3,4,5,6-тетрагидро-β-карболина и его 5-метилпроизводного показали, что β-карболины образуются с выходами, колеблющимися в широких пределах (10—32%).

Нами найдено, что непосредственная дегидратация 3-оксо-3,4,5,6-тетрагидро-β-карболинов может быть осуществлена и с пятихлористым фосфором. Замена хлорокиси фосфора пятихлористым фосфором не оказывает существенного влияния на выходы β-карболинов. Преимуществом предлагаемого метода является то, что взамен 5—10-кратного количества хлорокиси фосфора используется только эквивалентное с оксотетрагидрокарболином количество более дешевого реагента — пятихлористого фосфора. При этом упрощается и способ получения, так как отпадает необходимость отгонки избытка хлорокиси фосфора.

β-Карболин (норгарман). 1.86 г (0,01 моля) 3-оксо-3,4,5,6-тетрагидро-β-карболина хорошо растерты в ступке с 2 г (0,01 моля) пятихлористого фосфора и смесь нагревалась на масляной бане при

145—150° в течение 25 минут. После охлаждения темно-коричневый продукт измельчен, к нему прилито 200 мл холодной воды, затем 15 мл 2 н. соляной кислоты и после непродолжительного взбалтывания раствор отфильтрован от взвешанных нерастворившихся частиц (продукты поликонденсации). Светло-желтый фильтрат промыт эфиром и к нему прибавлен концентрированный раствор едкого натра до сильно щелочной реакции. Выделившееся вещество экстрагировано эфиром, эфирный раствор высушен едким кали и после удаления эфира остаток перекристаллизован из спирта. Получено 0,5 г (30%) β -карболина в виде бесцветных игл с т. пл. 198°; в литературе указана т. пл. 198,5° [4].

Йодметилат — желтые иглы с т. пл. 230—231° (из спирта). Найдено %: J 41,50. $C_{11}H_8N_2 \cdot CH_3J$. Вычислено %: J 40,97.

5-Метил- β -карболин (5-метилноргарман). Тем же путем, дегидратацией 2 г (0,01 моля) 3-оксо-5-метил-3,4,5,6-тетрагидро- β -карболина с 2,3 г пятихлористого фосфора и кристаллизацией продукта из спирта получено 0,53 г (29,1%) 5-метил- β -карболина в виде бесцветных игл с т. пл. 230—231°.

Йодметилат — желтые иглы с т. пл. 262°. В литературе указано для основания т. пл. 230—231°, для йодметилата т. пл. 262° [5].

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 10 III 1965

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. A. Abramovich, D. Shapiro, J. Chem. Soc. 1958; 4589; R. A. Abramovich, J. M. Muchnowski, Can. J. Chem. 38, 554 (1960); А. Г. Терзян, Р. Р. Сафразбеян, Р. С. Сукасян, Г. Т. Татевосян, Experientia 17, 493 (1961); Изв. АН АрмССР, ХН 14, 261 (1961); А. В. Мхитарян, А. А. Когодовская, А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 379 (1962).
2. Германский пат. 1.039.523 (1958); С. А. 54, 22701 (1960).
3. J. J. Pachter, R. J. Mohrbacher, D. E. Zacharias, J. Am. Chem. Soc. 83, 635 (1961).
4. W. O. Kermack, W. H. Perkin, R. Robinson, J. Chem. Soc. 119, 1602 (1921).
5. А. Г. Терзян, Ж. Г. Аюпян, Г. Т. Татевосян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 87 (1963).