

УДК 542.951.3+547.759.32

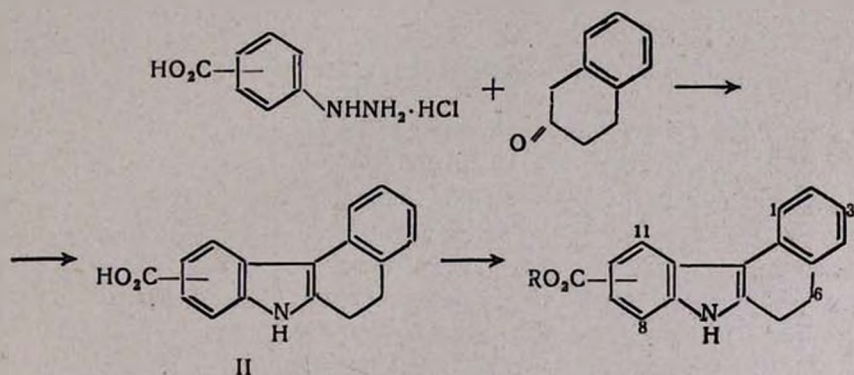
ДИАЛКИЛАМИНОЭТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ИЗОМЕРНЫХ 5,6-ДИГИДРО-7Н-БЕНДО(с)-КАРБАЗОЛ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Д. А. АВАНЕСОВА, А. Г. МУСАЕЛЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 8 XII 1971

В предыдущем сообщении [1] были описаны диалкиламиноэтиловые эфиры 1,4-диметокси-5,6-дигидро-7Н-бензо(с)карбазол-карбоновых кислот. В продолжение этого исследования синтезированы описываемые ниже аминоэфиры изомерных 5,6-дигидро-7Н-бензо(с)карбазол-карбоновых кислот (I), полученные с целью изучения их биологических свойств. Кислоты I синтезированы следующим путем:



III. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ I. $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}'_2$

Фишеровская конденсация β -тетралона с фенилгидразином происходит, как показал Гиги [2], то метиленовой группе положения-1. Следовательно, продукты конденсации β -тетралона с гидроклоридами изомерных карбоксифенилгидразинов должны иметь строение ангулярных бензо(с)карбазолов (II).

В отличие от кислот II, полученных из *о*- и *п*-карбоксифенилгидразинов, оказавшихся индивидуальными веществами, соединение II, полученное из *м*-карбоксифенилгидразина, как и следовало ожидать, образовалось в виде смеси двух изомерных кислот; изомеры, обнаруженные

ТСХ, не были разделены. Судя по относительной интенсивности пятен, один из изомеров имелся в незначительном количестве. После этерификации смеси изомеров очищенный перекристаллизацией эфир III оказался хроматографически индивидуальным веществом; изомер, имевшийся в малом количестве, был удален.

Коллар и Плант [3] показали, что продукт фишеровской конденсации циклогексанона с *м*-карбоксифенилгидразином на 72,7% состоит из 1,2,3,4-тетрагидрокарбазол-7-карбоновой кислоты, образовавшейся в результате циклизации промежуточного фенилгидразона в *пара* положении к карбоксильной группе; продукт циклизации в *орто* положении—1,2,3,4-тетрагидрокарбазол-5-карбоновая кислота составляла только 27,2% смеси. Поэтому для основного изомера, полученного из *м*-карбоксифенилгидразина, нами принято строение 5,6-дигидро-7Н-бензо(с)карбазол-9-карбоновой кислоты (II, 9—CO₂H).

Строение кислот II, вытекающее из способа их получения, подтверждает подобие их УФ спектров поглощения спектру 2-метил-3-фенилиндола [4], содержащего тот же хромофор.

Этерификацией изомерных кислот II получены их этиловые эфиры III, а перэтерификацией последних в присутствии каталитических количеств натрия—аминоэфиры I.

О результатах изучения биологических свойств соединений I будет сообщено отдельно.

Экспериментальная часть

5,6-Дигидро-7Н-бензо(с)карбазол-карбоновые кислоты (II). Смесь 12 г (0,082 моля) β-тетралона, 13,5 г (0,082 моля) гидрохлорида карбоксифенилтидазина и 200 мл 10%-ной серной кислоты нагревалась с обратным холодильником на кипящей водяной бане 8—10 часов. После охлаждения реакционная смесь разбавлялась водой и экстрагировалась эфиром, эфирные вытяжки промывались водой и высушивались сернокислым натрием. При концентрировании эфирного раствора выпадал осадок кислоты, который после повторной кристаллизации из эфира получался в виде светло-кремовых кристаллов (табл. I).

В ИК спектрах изомерных кислот имелись поглощения в области 2500—2800 (COOH) и 3420 см⁻¹ (NH). Кривая УФ поглощения кислоты II (10-CO₂H) показана на рисунке; аналогичные кривые получены и для других изомеров кислот II.

Хроматограмма кислоты II, полученной конденсацией *м*-карбоксифенилтидазина с β-тетралоном (силикагель—типс, хлороформ—ацетон, 5:1, проявитель—пары йода) содержала два пятна с R_f 0,23 (слабо) и R_f 0,44 (интенсивно).

Этиловые эфиры 5,6-дигидро-7Н-бензо(с)карбазол-карбоновых кислот (III). Смесь 2 г (0,007 моля) кислоты II, 100 мл безводного спирта и 1 мл концентрированной серной кислоты кипятилась с обратным холодильником 10—12 часов. После отгонки примерно трети спирта остаток

сливался на 200 мл 5%-ного раствора щелочи. Выделившийся продукт экстрагировался эфиром, эфирный раствор промывался водой и высушивался сернистым натрием. Осадок, выпадавший при концентрировании раствора, повторно перекристаллизовывался из эфира (табл. 1).

Таблица 1

II	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				най д е н о			в ы ч и с л е н о		
				С	Н	N	С	Н	N
8-CO ₂ H	37,5	268—270	C ₁₇ H ₁₃ NO ₂	78,10	5,30	5,11	77,40	4,94	5,32
9-CO ₂ H	61,9	220—223		77,65	5,00	5,42			
10-CO ₂ H	70,0	246—248		77,65	5,18	5,35			
III									
8-CO ₂ C ₂ H ₅	65,9	111—112	C ₁₅ H ₁₁ NO ₂	78,55	6,15	4,94	78,35	5,84	4,81
9-CO ₂ C ₂ H ₅	30,7	174—176		78,35	5,60	5,03			
10-CO ₂ C ₂ H ₅	95,0	213—215		78,11	5,80	4,72			

При хроматографировании эфира кислоты II, полученной из *m*-карбоксифенилгидразина (силикагель—гипс, хлороформ-ацетон, 10:1, проявитель—йод) получено одно пятно с R_f 0,52.

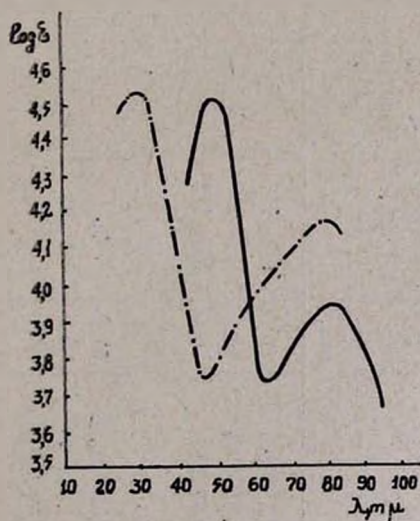


Рис.

Диалкиламиноэтиловые эфиры 5,6-дигидро-7Н-бензо(с)карбазол-карбоновых кислот (1). Смесь 25 мл диалкиламиноэтанола и 60 мл сухого толуола кипятилась с обратным холодильником, соединенным с колбой через водоотделитель, до прекращения выделения влаги, после че-

I	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула
8-CO ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	62,9	109—110	C ₂₂ H ₂₂ N ₂ O ₂
8-CO ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	63,0	97—99	
10-CO ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	70,0	150—152	
8-CO ₂ CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	51,2	76	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₂
9-CO ₂ CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	70,0	88—90	
10-CO ₂ CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	67,5	142—144	

Таблица 2

А н а л и з, %						Г и д р о х л о р и д		
най д е н о			в ы ч и с л е н о			т. пл., °C	% хлора	
С	Н	N	С	Н	N		най- д е н о	в ы ч и с - л е н о
75,42	6,58	8,77	75,45	6,58	8,38	211—212	9,74	9,58
75,15	6,83	8,03				96—98	9,28	
74,98	6,72	7,98				220—223	9,18	
76,42	7,44	8,11	76,24	7,18	7,73	195—197	8,45	8,91
75,97	6,93	7,44				80—82	8,64	
76,58	7,51	7,43				244—246	8,89	

го прибавлялось 0,035 г (0,015 г-ат) натрия, 52 мл сухого толуола и 10 г (0,028 моля) эфира III. Кипячение смеси продолжалось 6—8 часов, после чего отгонялся толуол; остатки толуола и избыток диалкиламиноэтанола полностью удалялись при 40 мм остаточного давления. Остаток обрабатывался 5%-ным раствором едкого натра, растворялся в эфире, эфирный раствор промывался разбавленной соляной кислотой, солянокислый экстракт подщелачивался едким натром и экстрагировался эфиром. После концентрирования эфирного раствора выпадавший осадок перекристаллизовывался из эфира. Аминоэфиры I получались в виде кристаллов кремового цвета (см. табл. 2).

Гидрохлориды аминоэфиров I осаждались из эфирных растворов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. А. Аванесова, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 23, 280 (1970).
2. E. Ghigl, Gazz. chim. Ital., 60, 194 (1930).
3. W. M. Collar, S. G. Plant, J. Chem. Soc., 1926, 808.
4. J. M. Bruce, F. K. Sutcliffe, J. Chem. Soc., 1957, 4789.