

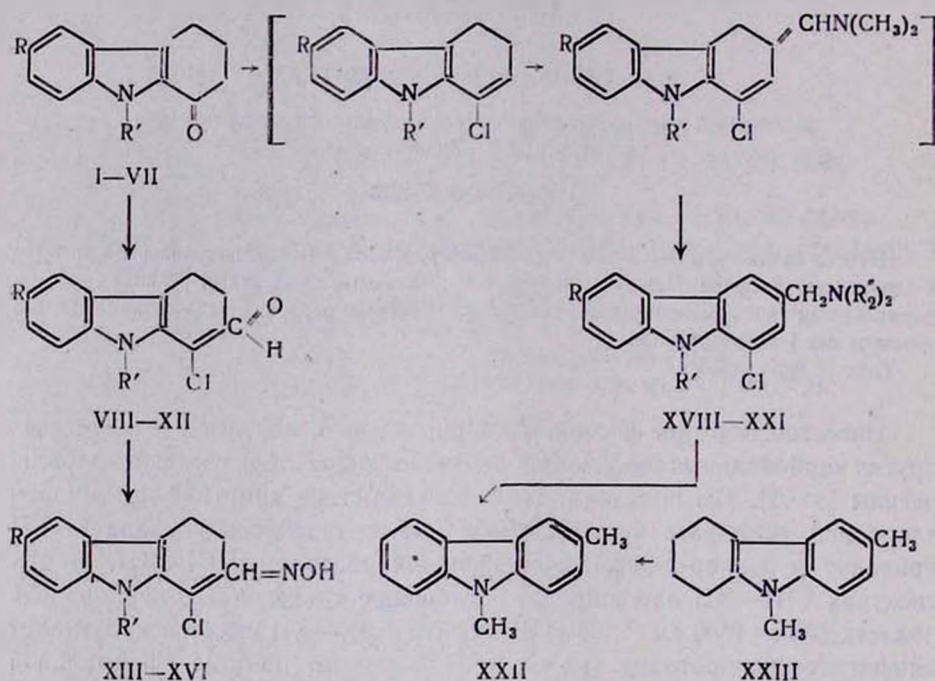
О ФОРМИЛИРОВАНИИ 1-КЕТОТЕТРАГИДРОКАРБАЗОЛОВ ПО ВИЛЬСМЕЙЕРУ

Поступило 6 X 1975

Табл. 3, библи. ссылок 6.

Интересно, что иногда при взаимодействии производных 1-кетотетрагидрокарбазола I, VI, VII с амидами муравьиной кислоты и хлорокисью фосфора образуются 3-аминометильные производные 1-хлоркарбазола XVIII—XXI, структура которых установлена на основании данных элементного анализа, ПМР и масс-спектров. Так, молекулярный вес 1-хлор-3-диметиламинометил-9-метилкарбазола (XVIII) равен M^+ 272/274. В ПМР спектре имеется синглет метильных групп при азоте амина 2,10 м. д., синглет метиленовой группы 3,35 м. д.; синглет метильной группы при азоте карбазола 4,00 м. д. В области 7,00—7,30 м. д. наблюдается мультиплет, соответствующий протонам при C_2 , C_6 , C_7 и C_3 . При 7,77 м. д. имеется синглет протона при C_4 , а в области 7,80—8,00—дублет протона при C_5 . Структура 1-хлор-3-диметиламинометил-9-метилкарбазола (XVIII) подтверждается также превращением его в 3,9-диметилкарбазол (XXII) при действии скелетного никелевого катализатора в ксилоле.

3,9-Диметилкарбазол (XXII) получен нами также встречным синтезом—при дегидрировании над скелетным никелевым катализатором описанного ранее [6] тетрагидро-6,9-диметилкарбазола (XXIII), т. е. по методу, применяемому обычно для получения карбазолов из тетрагидрокарбазолов. ИК, УФ и ПМР спектры 3,9-диметилкарбазолов XXII, полученных различными методами, идентичны, а температура плавления смешанной пробы их образцов не показала депрессии.



I, VIII, XVIII, XIX, R=H, R'=CH₃; II, IX, XIII, R=Cl, R'=CH₃; III, X, XIV, R=Br, R'=H; IV, XI, XV, R=Br, R'=CH₃; V, XII, XVI, R=COOC₂H₅; R'=H; VI, XX, R=R'=H; VII, XXI, R=R'=CH₃; XIX, R'', R''=(CH₂)O(CH₂)₂, во всех остальных случаях R''=CH₃.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометрах Perkin—Elmer и UR-10, УФ спектры—на спектрометре EPS-3T Hitachi в этаноле, спектры ПМР—на приборах JNM-4H-100 и C-60HL.

1-Хлор-2-формил-3,4-дигидрокарбазолы (VIII—XII). К 0,013 моля сухого амьда муравьиной кислоты прибавляют по каплям 3,9 г (0,026 моля) хлорид фосфора при 0°, выдерживают реакционную смесь при 0° 15 мин. Добавляют раствор 0,013 моля производного 1-кетотетрагидрокарбазола I—VII в 20 мл сухого хлороформа. Перемешивают реакционный раствор 3 часа при 30—40°. Упаривают хлороформ, остаток рас-

Характеристика производных 1-хлор-2-формил-3,4-дигидрокарбазола VIII—XII

Соединение	Т. пл., °С*	Найденно, %				Вычислено, %				ИК спектр, ν см ⁻¹ , C=O	ПМР спектр, внутренний стандарт ТМС (d ДМСО), δ , м. д.	Выход, %
		C	H	Cl	N	C	H	Cl	N			
VIII	94—95	68,40	5,00	14,16	5,76	68,39	4,91	14,43	5,69	1650	—	10
IX	123—124	60,12	3,94	24,93	4,83	60,02	3,95	25,30	5,00	1660	2,70 м (CH ₂ —CH ₂); 3,97 с (CH ₃); 7,22 кв. (7 H); 7,40 д (8 H); 7,50 д (5 H); 10,23 $\left(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right)$.	80
X	199—200	50,50	3,00	11,66		50,27	2,92	11,41		1650	2,71 м (CH ₂ —CH ₂); 7,90—8,14 (5H, 7H, 8H); 10, 11 с $\left(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right)$; 11,76 с (NH).	70
XI**	149—150	51,52	3,83	10,81		51,80	3,41	10,92		1660	2,73 (CH ₂ —CH ₂); 6,76—7,65 (5H, 7H, 8H); 10,03 $\left(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right)$; 11,63 (NH).	80
XII	182—183	63,29	4,81	11,58	4,47	63,27	4,64	11,67	4,61	1660	2,73 (CH ₂ —CH ₂); 4,00 (CH ₃); 6,76—7,65 (5H, 7H, 8H); 10, 25 $\left(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right)$.	60

* Для анализа соединения очищены кристаллизацией: VIII — из водного метанола, IX—XII — из ДМФА.

** Для XI найдено %: Br 24,40; вычислено %: Br 24,62.

творяют в минимальном количестве ацетона* и выливают в воду. Выпавшие кристаллы отфильтровывают. Данные о VIII—XII приведены в табл. 1.

Оксимы 1-хлор-2-формил-3,4-дигидрокарбазолов XIII—XVI. К раствору 0,01 моля 1-хлор-2-формил-3,4-дигидро-6R-9R¹-карбазола в 30 мл сухого пиридина приливают раствор 3,5 г (0,05 моля) гидрохлорида гидроксилamina в 30 мл абс. спирта. Реакционную массу кипятят 3 часа, охлаждают и выливают в воду. Выпавшие кристаллы отфильтровывают. Данные о XIII—XVI приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика оксимов 1-хлор-2-формил-3,4-дигидрокарбазолов XIII—XVI

Соединение	Т. пл., °C (из ДМФА)	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, см ⁻¹ , $\nu(\text{OH})$	Выход, %
		Br	Cl	N	Br	Cl	N		
XIII	190—191		23,69	9,53		24,02	9,49	3300	60
XIV	230—231	24,09	10,69	8,61	24,54	10,88	8,60	3300	60
XV	186—187	23,66	10,50	8,53	23,53	10,44	8,24	3280	70
XVI	260—261		10,98	8,88		11,13	8,79	3300	60

Фенилгидразон 1,6-дихлор-2-формил-3,4-дигидро-9-метилкарбазола XVII. К раствору 1 г (0,003 моля) 1,6-дихлор-2-формил-3,4-дигидро-9-метилкарбазола (IX) в 9 мл сухого пиридина добавляют раствор 1,6 г (0,015 моля) фенилгидразина в 10 мл абс. спирта и реакционную массу кипятят 1 час, затем охлаждают и выливают в воду. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают. Выход фенилгидразона 1,6-дихлор-2-формил-3,4-дигидро-9-метилкарбазола 0,66 г (60%), т. пл. 132—134° (из смеси диоксан-метанол, 1:1). ИК спектр, см⁻¹: 3110 (ν_{NH}). Найдено %: C 64,90; H 4,60; Cl 18,88; N 11,31. C₂₀H₁₇Cl₂N₃. Вычислено %: C 64,87; H 4,62; Cl 19,15; N 11,34.

1-Хлор-3-аминометилкарбазолы XVIII—XXI. К 0,026 моля сухого амида муравьиной кислоты прибавляют при 0° по каплям 8 г (0,052 моля) хлорокиси фосфора. Реакционную смесь выдерживают при этой температуре 15 мин. К полученному комплексу прибавляют 0,026 моля раствора 1,2,3,4-тетрагидро-1-кето-6R-9R¹-карбазола в 40 мл сухого хлороформа и перемешивают реакционную массу 3 часа при 30—40°. Хлороформный слой экстрагируют приблизительно 2400 мл дистиллированной воды. Водный слой осветляют кипячением с активированным углем. Фильтруют, фильтрат подщелачивают до pH 10 разбавленным водным раствором едкого натра, охлаждают, а затем 3-аминометильное производное экстрагируют эфиром**. Эфирный слой сушат над сульфатом маг-

* После упаривания хлороформа VIII обрабатывают петролевым эфиром до образования кристаллов, добавляют ацетон и выливают в воду.

** При аналогичной обработке в случае соединений II—V аминотетильные производные не были выделены.

Характеристика производных 1-хлор-3-аминометилкарбазола XVIII—XXI

Таблица 3

Соединение	Т. пл., °C (MeOH:ацетон, 1:2)	Найдено, %				Вычислено, %				ИМР спектр, внутренний стандарт ГМСО (CCl ₄), δ, м. д.	Выход, %
		C	H	Cl	N	C	H	Cl	N		
XVIII	265—266	62,07	5,85	22,68	9,02	62,14	5,87	22,93	9,06	2,10 с ($\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$); 3,35 с (CH ₂); 4,00 с (CH ₃); 7,00—7,30 м (2H, 6H, 7H, 8H); 7,77 с (4H); 7,80—8,00 д (5H).	24
XIX	245—246	61,49	5,72	19,95	7,79	61,54	5,73	20,18	7,97	2,31 с (CH ₂ NCH ₃); 3,50 с (CH ₂ OCH ₃ и CH ₂ при C ₃); 7,00—7,45 м (2H, 6H, 7H, 8H); 7,80—8,05 д (5H); 7,75 с (4H).	17
XX	230—231	60,92	5,64	24,10	9,47	61,02	5,46	24,01	9,49	2,25 с ($\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$); 3,54 с (CH ₃); 6,90 — 7,28 м (2H, 6H, 7H, 8H); 7,40 с (4H); 7,50—7,79 д (5H)	15
XXI	250—251	63,00	5,97	21,93	8,50	63,16	6,23	21,93	8,66	1,19 с ($\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$); 1,41 с (CH ₃ при C ₆); 2,41 с (CH ₂); 3,00 с (CH ₃); 6,02—6,30 м (2H, 7H, 8H); 6,70 с (4H); 6,75 с (5H).	22,5

ния и нейтрализуют эфирным раствором хлористого водорода. Выпавшие кристаллы гидрохлорида отфильтровывают. • Данные о XVIII—XXI приведены в табл. 3.

3,9-Диметилкарбазол XXII. а). Кипятят 1,5 г (0,0072 моля) 1-хлор-3-диметиламинометил-9-метилкарбазола (XIII) в 250 мл *о*-ксилола с 1 г пасты скелетного никелевого катализатора 8 час. Катализатор отфильтровывают, промывают горячим *о*-ксилолом, объединенный фильтрат упаривают. Выход 3,9-диметилкарбазола (XXII) 0,8 г (56%), т. пл. 84—85° (из метанола). УФ спектр. $\lambda_{\text{макс.}}$ в спирте, ϵ (lg): 238 (4,54); 264 (4,20); 286 (4,17); 326 (3,54); 349 (3,57); ПМР спектр, внутренний стандарт ТМС (CCl_4), σ м. д., 2,44 с (CH_3 при C_6); 3,33 с (CH_3); 6,70—7,30 м/Н. 2Н, 3Н. 7Н, 8Н); 7,67 с (5Н); 7,83 д. (4Н). Найдено %: С 86,35; Н 6,80; N 7,12. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$. Вычислено %: С 86,11; Н 6,71; N 7,17.

б). Аналогично из 5 г (0,025 моля) 1,2,3,4-тетрагидро-6,9-диметилкарбазола (XXIII), 750 мл *о*-ксилола и 1 г пасты скелетного никелевого катализатора (в спирте) получают 4 г (80%) 3,9-диметилкарбазола (XXII), т. пл. 84—85° (из метанола). Найдено %: С 86,49; Н 6,73; N 7,13. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$. Вычислено %: С 86,11; Н 6,71; N 7,17.

1-ԿԵՏՈՏԵՏՐԱԶԻԴ-ՐՈՒԿԱՐԲԱԶՈԼՆԵՐԻ ՖՈՐՄԻԼԱՑԻՄ ԸՍՏ ՎԻԼՍՄԵՅԵՐԻ

Ա. Ն. ԴՐԻՆՅՈՎ և Ի. Ն. ՆԻԿՈԼԱԵՎԱ

Ուսումնասիրվել է 1-կետոտետրահիդրոկարբազոլների ածանցյալների ֆորմիլացումն ըստ Վիլսմայերի Ցուլց է տրված, որ *о*-քլորալդեհիդների հետ միասին ստացվում են ռեակցիայի անոմալ արդասիքները՝ 1-քլորկարբազոլի 3-ամինոմեթիլ ածանցյալներ: Ստացված են նաև *о*-քլորալդեհիդների օքսիդները:

ON THE PROCESS OF FORMYLATION ACCORDING TO VILSMAYER'S REACTION

A. N. GRINYOV and I. N. NIKOLAEVA

The process of formylation of 1-ketotetrahydrocarbazols according to Vilsmeier's reaction has been studied. It has been shown, that anomaly products 3-aminomethyl derivatives of 1-chlorcarbazol is formed simultaneously with *о*-chloraldehydes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. R. Benson, A. E. Pohland, J. Org. Chem., 30, 1126 (1965).
2. K. E. Schulte, J. Retsch, U. Stoess, Angew., 24, 1141 (1965).
3. O. Aki, Y. Nakagawa, Chem. Pharm. Bull., 20, 1327 (1972).
4. W. Ziegenbein, W. Franke, Angew., 71, 628 (1959).
5. J. Zemlčka, Z. Arnold, Collection Czech. Chem. Commun., 26, 2852 (1961).
6. L. Braun, L. Schöring, Ber., 58, 2158.