



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

206549

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 209/88

/22/ Přihlášeno 05 02 80
/21/ /PV 774-80/

(40) Zveřejněno 29 08 80

(45) Vydáno 15 01 83

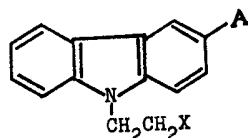
(75)
Autor vynálezu

PALEČEK JAROSLAV ing. CSc., LUTIŠANOVÁ MARTA a PAVLÍK MANFRED, PRAHA

(54) Způsob výroby 3-substituovaných-9-(2-halogenethyl)karbazolů

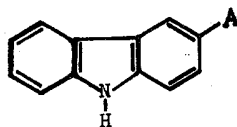
1

Vynález se týká způsobu výroby 3-substituovaných-9-(2-halogenethyl)karbazolů obecného vzorce I



(I)

kde X značí chlor nebo brom a A značí halogen, vodík, nitro-, acetyl nebo kyanoskupinu, pomocí jednostupňové reakce na dusíku (poloha 9) nesubstituovaného karbazolu obecného vzorce II



(II)

kde A má shora uvedený význam, s odpovídajícím 1,2-dihalogenethanem v dvoufázovém systému vodná-organická fáze za přítomnosti hydroxidů nebo uhličitánů alkalických kovů a malého množství katalyzátoru fázového přenosu.

Sloučeniny obecného vzorce I jsou významnými meziprodukty při syntese odpovídajících 9-vinylkarbazolů a jejich polymerů, které nacházejí široké uplatnění v řadě technických oborů. Dále slouží 3-substituované-9-(2-halogenethyl)karbazoly obecného vzorce I jako

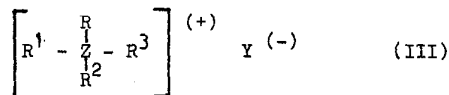
meziprodukty při přípravě fotovodivostních materiálů (Fr. pat. 2 107 285). Doposud známé používané způsoby výroby 3-substituovaných 9-(2-halogenethyl)karbazolů obecného vzorce I je možné rozdělit do dvou skupin.

První způsob výroby látek obecného vzorce I je založen na převedení odpovídajícího 9-(2-hydroxyethyl)karbazolu působením thionylchloridu nebo chloridu fosforečného v přítomnosti pyridinu. (SSSR pat. 170, 933). I když tento způsob poskytuje relativně dobré výsledky, vyžaduje práci s agresivními činidly, přičemž se jedná o vícestupňovou syntézu, uvažujeme-li výchozí sloučeninu substituovaný karbazol obecného vzorce II.

Do druhé skupiny způsobu výroby odpovídajících 9-(2-chlorethyl)karbazolů obecného vzorce I patří jednostupňová syntéza, která jako činidla k zavedení 2-chlorethylové skupiny používá 2-chlorethylester kyseliny p-toluensulfonové (J. Soc. Org. Synthetic Chem. Japan 7,41 /1949/; Nipton Kogaku Zosshi 85, 880 /1964/; Japan pat. 4246 /'67/; J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed 12, 257 /1976/). Tento způsob výroby je sice jednostupňový, avšak vyžaduje zvláštní přípravu činidla.

Způsob výroby 2-substituovaných-9-(2-halogenethyl)karbazolů podle vynálezu nevýhody dosud známých způsobů zcela odstraňuje tím, že se na dusíku nesubstituovaný karbazol obecného vzorce II působí 1,2-dichlor-, nebo 1,2-dibromethanem v dvoufázovém systému vodná-organická fáze v přítomnosti hydroxidu nebo uhličitanu alkalického kovu a katalyzátoru fázového přenosu a jako rozpouštědla nemísícího se s vodou se používá buď dihalogenethan nebo benzen a jeho alkylhomology, nebo chlor- a/nebo o-dichlorbenzen, přičemž na 1 mol karbazolu obecného vzorce II se přidá 1 až 6 molů hydroxidu nebo uhličitanu alkalického kovu a 1 až 10 molů dihalogenalkanu a 0,01 až 0,2 molu katalyzátoru fázového přenosu, načež po obvyklém zpracování reakční směsi se získá žádaný 3-substituovaný-9-(2-halogenethyl)karbazol obecného vzorce I.

Dalším významem způsobu výroby látek obecného vzorce I podle předmětu vynálezu je to, že jako hydroxidu nebo uhličitanu alkalických kovů se s výhodou používá hydroxidu a uhličitanu sodného nebo draselného. Dále se nárokováný způsob výroby vyznačuje tím, že katalyzátorem fázového přenosu jsou kvartérní amoniové nebo fosfoniové soli obecného vzorce III



kde

R, R¹, R² je alkyl s 1 až 8 atomy uhlíku a R³ je alkyl s 1 až 16 atomy uhlíku nebo aralkyl s 1 až 5 atomy uhlíku v alkylovém řetězci, Z značí atom dusíku nebo fosforu, Y značí halogen, zejména chlor nebo brom nebo hydrogensulfoskupinu.

Způsob výroby podle vynálezu využívající reakce, která probíhá ve dvou fázích, je výhodný především pro snadnou izolaci produktu, který zůstává v organické fázi, zatímco anorganické soli se oddělí s vodnou fází. Dále přítomnost katalyzátoru fázového přenosu umožňuje provést reakci při relativně nízké teplotě. Další předností nárokováného způsobu je zejména podstatné zvýšení bezpečnosti a hygieny práce tím, že se nahradí agresivní činidla, jako thionylchlorid nebo chlorid fosforečný. Jelikož se jedná o jednostupňovou syntézu, jsou výtěžky produktu ve většině případů vyšší než u dosud používaných postupů. Z uvedeného je zřejmé, že i požadavky na technologické zařízení jsou nižší, čímž prokazuje společně s dříve uvedenými skutečnostmi i ekonomickou výhodnost.

Způsoby výroby 3-substituovaných-9-(2-halogenethyl)karbazolů obecného vzorce I jsou blíže objasněny na dále uvedených příkladech, které rozsah vynálezu nikterak neomezuji, přičemž v příkladu 1 je popsán způsob výroby 9-(2-chlorethyl)karbazolu, v příkladu 2 způsob

výroby 3-chlor-9-(2-chlorethyl)karbazolu, v příkladu 3 způsob výroby 3-nitro-9-(2-chlorethyl)karbazolu, a v příkladu 4 způsob výroby 9-(2-bromethyl)karbazolu.

P ř í k l a d 1

9-(2-chlorethyl)karbazol

K suspenzi 13,37 g karbazolu, 2,3 g triethylbenzylamoniumchloridu ve 100 ml 1,2-dichlorethanu bylo za intenzivního míchání přidáno 25 ml 50% hydroxidu sodného a reakční směs byla zahřívána 8 hodin při teplotě 60 až 70 °C. (Z reakční směsi uniká vinylchlorid, který byl zachycen v předloze ochlazené na -75 až -78 °C a jeho struktura potvrzena pomocí hmotnostního spektra). Po ochlazení byla vyloučená sraženina odsáta, promyta 2x 30 ml 1,2-dichlorethanu a spojené organické podíly vysušeny síranem hořečnatým. Po oddestilování rozpouštědel byl krystalický zbytek (10,3 g) překrystalován a získán produkt t. t. 130 až 131 °C. Struktura produktu byla potvrzena pomocí spekter.

P ř í k l a d 2

3-Chlor-9-(2-chlorethyl)karbazol

Ke směsi 6,05 g 3-chlorkarbazolu, 0,69 g trioktylmethylemoniumchloridu ve 100 ml 1,2-dichlorethanu bylo přidáno 25 ml 50% hydroxidu draselného a zahříváno na 60 až 65 °C celkem 5 hodin. Průběh reakce byl sledován pomocí chromatografie na tenké vrstvě (silikagel, fa Merck). Po ochlazení byla vodná fáze oddělena, vytřepána 2x 25 ml 1,2-dichlorethanu. Spojené organické podíly byly vysušeny síranem hořečnatým a rozpouštědla odpařena. Krystalizací zbytku ze směsi ethanol-hexan bylo získáno 5,7 g produktu t. t. 81 až 82 °C, jehož struktura byla potvrzena pomocí PMR- a hmotnostního spektra.

P ř í k l a d 3

3-Nitro-9-(2-chlorethyl)karbazol

Směs 2,12 g 3-nitrokarbazolu, 0,29 g triethylbenzylamoniumchloridu, 3,1 ml 50% hydroxidu sodného a 40 ml 1,2-dichlorethanu byla zahřívána za intenzivního míchání 6 hodin při teplotě lázně 40 až 45 °C. Potom byla reakční směs ochlazená, nerozpustné podíly odsáty a promyty 40 ml vody a nakonec 30 ml horkého benzenu. Vodné fáze byly vytřepány 3x 50 ml benzenu, spojené organické podíly byly vysušeny bezvodým síranem hořečnatým a rozpouštědla odpařena. Krystalizací bylo z destilačního zbytku izolováno 0,89 g produktu t. t. 196 až 200 °C. Spektrální charakteristiky jsou v soulase s navrženou strukturou.

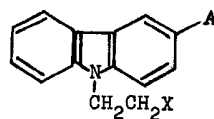
P ř í k l a d 4

9-(2-bromethyl)karbazol

Ke směsi 13,37 g karbazolu, 0,8 g tributylhexadecylfosfonium bromidu, 10 ml vody a 5 g potaše ve 100 ml benzenu bylo za intenzivního míchání při teplotě 30 až 35 °C přidáno ve třech dávkách (stejných) vždy po 1 hodině celkem 39,6 g 1,2-dibromethanu. Po dalších 3 hodinách míchání při této teplotě byly pevné podíly odsáty, promyty 20 ml chloroformu. Organická fáze byla oddělena od vodné vrstvy, vodná vrstva extrahována 2x 10 ml chloroformu a spojené organické podíly byly vysušeny síranem hořečnatým. Po odpaření rozpouštědel byl produkt (11,3 g) překrystalizován ze směsi ethanol-cyklohexan. Struktura produktu byla potvrzena pomocí PMR- a hmotnostního spektra.

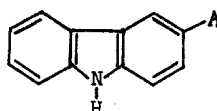
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby 3-substituovaných-9-(2-halogenethyl)karbazolů obecného vzorce I



(I)

kde X značí brom nebo chlor, A značí vodík, halogen, nitro-, acetyl-, nebo kyanoskupinu vyznačující se tím, že se na dusíku nesubstituovaný karbazol obecného vzorce II



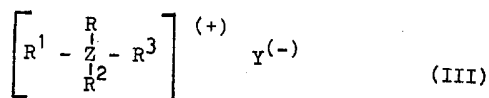
(II)

kde A má shora uvedený význam,

působí 1,2-dihalogenethanem v dvoufázovém systému vodná-organická fáze v přítomnosti hydroxidu nebo uhličitanu alkalického kovu a katalyzátoru fázového přenosu při teplotě 30 až 100 °C a rozpouštědla nemísícího se s vodou, přičemž na 1 mol karbazolu obecného vzorce II se přidá 1 až 6 molů hydroxidu nebo uhličitanu alkalického kovu a 1 až 10 molů dihalogenalkanu a 0,01 až 0,2 molu katalyzátoru fázového přenosu.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se jako hydroxid nebo uhličitán alkalického kovu použije s výhodou hydroxid nebo uhličitán sodný nebo draselný.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se jako katalyzátor fázového přenosu použije kvartérní amoniová nebo fosfoniová sůl obecného vzorce III



kde R, R¹, R² je alkyl s 1 až 8 atomy uhlíku a R³ je alkyl s 1 až 16 atomy uhlíku nebo aralkyl s 1 až 5 atomy uhlíku v alkylovém řetězci, Z značí atom dusíku nebo fosforu, Y značí halogen zejména chlor nebo brom nebo hydrogensulfoskupinu.

4. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že rozpouštědlem nemísícím se s vodou je dihalogenethan nebo benzen a jeho alkylhomology obsahující 1 až 2 atomy uhlíku v alkylovém řetězci nebo chlor- nebo o-dichlorbenzen.