

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ
КАРБАЗОЛА74. Исследование ацилирования 9-метилкарбазола с применением
метода тонкослойной хроматографии

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Е. Е. СИРОТКИНА, В. Л. ИВАСЕНКО, В. Т. НОВИКОВ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Ацилирование 9-метилкарбазола по способу Фриделя-Крафтса с целью получения 3-ацетил-9-метилкарбазола хлористым ацетилом в присутствии хлористого алюминия можно проводить по двум методикам, отличающимся порядком загрузки компонентов реакционной системы:

а) 9-метилкарбазол и хлористый ацетил растворяются в бензоле или другом растворителе и к раствору добавляют катализатор;

б) растворяют 9-метилкарбазол в бензоле, вносят в раствор катализатор и на полученный малорастворимый комплекс 9-метилкарбазола с хлористым алюминием действуют хлористым ацетилом.

При проведении процесса ацилирования по методике «а» препаративный выход 3-ацетил-9-метилкарбазола составляет 30—40% (1), при использовании методики «б» препаративный выход целевого продукта более 80% (2); основным побочным продуктом в обоих случаях является 3,6-диацетил-9-метилкарбазол.

Нами было установлено, что при проведении процесса ацилирования в гомогенной системе (растворитель хлористый метилен, исходная концентрация 9-метилкарбазола — 2%) порядок загрузки компонентов не влияет на препаративный выход 3-ацетил-9-метилкарбазола. Поэтому было решено исследовать влияние появления твердой фазы в реакционной системе и длительности проведения процесса на образование побочного продукта (3,6-диацетил-9-метилкарбазола) в зависимости от порядка загрузки компонентов.

В качестве метода анализа была применена тонкослойная хроматография.

Результаты исследований влияния гетерогенности реакционной системы и продолжительности процесса ацилирования в зависимости от порядка загрузки компонентов реакционной системы приведены на рис. 1.

Как видно из данных, приведенных на рис. 1, количество 3,6-диацетил-9-метилкарбазола возрастает при увеличении времени проведения процесса ацилирования, причем при проведении процесса ацилирования по методике «а» скорость образования 3,6-диацетил-9-метилкарбазола значительно больше. Этот факт можно объяснить тем, что при проведении процесса по методике «а» в реакционной системе имеется значи-

тельное количество ацилоний-иона, который может атаковать как 9-метилкарбазол, так и малорастворимый комплекс 3-ацетил-9-метилкарбазола с хлористым алюминием (растворимость комплекса 0,5% в бензоле), так как введение ацетильной группы в одно из бензольных колец молекулы 9-алкил-карбазола не изменяет активности второго кольца (3—6). При проведении ацилирования 9-метилкарбазола по методике «б» количество атакующего ацилоний-иона в реакционной системе строго эквивалентно находящемуся в растворе 9-метилкарбазолу, так как 9-метилкарбазол поступает в раствор при разрушении комплекса его с хлористым алюминием под действием поступающего в систему хлористого ацетила.

Ранее В. Л. Ивасенко при помощи ИКС было установлено, что основные соединения, присутствующие в реакционной системе по комплексообразующей активности с хлористым алюминием, можно расположить в следующем порядке: 3-ацетил-9-метилкарбазол > хлористый ацетил > 9-метилкарбазол (7). В результате образующийся 3-ацетил-9-метилкарбазол выводится из системы в виде малорастворимого комплекса с хлористым алюминием.

Появление диацетильного производного при проведении ацилирования по методу «б» можно объяснить за счет изомеризации ацильной группы по межмолекулярному механизму, так как было установлено, что в условиях проведения реакции 3-ацетил-9-метилкарбазол под действием хлористого алюминия может претерпевать изменения, давая диацетильные производные.

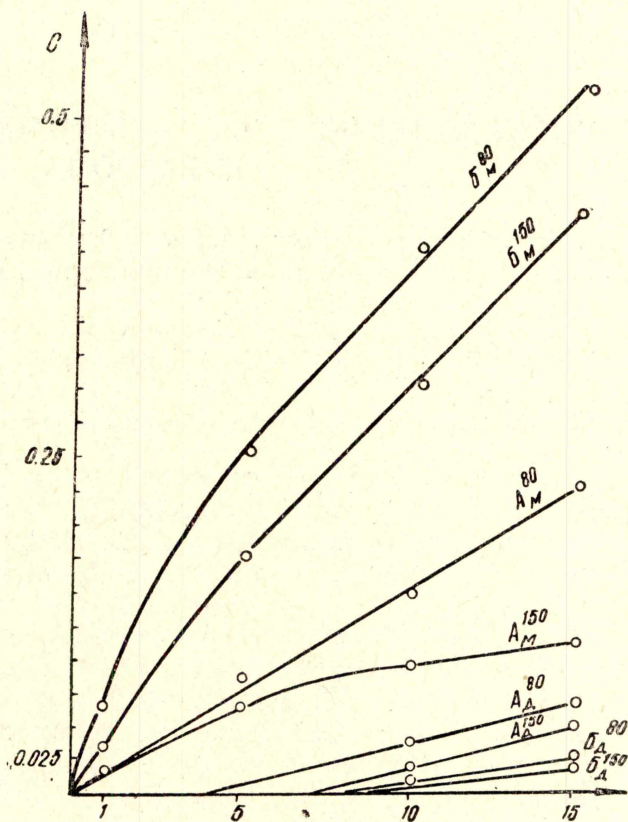


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов ацилирования от времени, метода, количества растворителя

Экспериментальная часть

Для построения зависимости выхода продуктов от продолжительности проведения процесса ацилирования использовался метод обрыва реакции. Для проведения процесса ацилирования 9-метилкарбазола использовались известные из литературы методики [8—9]. Соотношение реагентов в исходной системе (9-метилкарбазол: хлористый ацетил: хлористый алюминий: бензол) 1:1,25:1,1:12, температура — 10°C.

Для идентификации продуктов использовался метод тонкослойной хроматографии. Разделение проводилось на закрепленном слое активированного силикагеля марки КСМ, толщина слоя 0,5 мм, при стандарт-

ных условиях (10—11). Было подобрано несколько систем растворителей. Определенные величины значений приведены в таблице.

Таблица 1

Значения R_f для некоторых соединений карбазола

№ п. п.	Растворитель (объемное соотношение)	Карбазол	9-метил-карбазол	9-метил-3-ацетил-карбазол	9-метил-3,6-диацетил-карбазол
1	Петролейный эфир	0	0	0	0
2	Бензол	0,56	0,615	0,184	0,054
3	Бензол + этанол (95+5)	0,73	0,8	0,43	0,21
4	Бензол+этанол (80+20)	0,8	0,9	0,6	0,32
5	Хлороформ	0,79	0,91	0,56	0,115
6	Хлороформ + хлорбензол (20+80)	0,7	0,91	0,16	0,02
7	Четыреххлористый углерод + хлороформ (80+20)	0,5	0,71	0,14	0,06

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Виу-Нои, R. Royer. J. Org. Chem., **15**, 123, 1950.
2. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина. Изв. ТПИ. **126**, 62, 1964.
3. Гетероциклические соединения. ИЛ, т. 3, 1953.
4. N. Виу-Нои. Rev. trav. chim., **66**, 533, 1947.
5. Ю. С. Залькинд, М. Е. Комаренко. ЖПХ, **12**, 1134, 1939.
6. В. Ф. Бородкин. ЖПХ, **23**, 759, 763, 1105, 1950; **21**, 186, 1948.
7. В. Л. Ивасенко. Диссертационная работа ТПИ, 1968.
8. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, М. М. Аносова. Изв. ТПИ. **111**, 40, 1961.
9. S. Plant, K. Rogers, S. Williams. J. Chem. Soc., 741, 1935.
10. Ш т а л ь. Хроматография в тонких слоях. «Мир», 1965.