

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

58. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЖИРНО-АРОМАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

Е. Е. СИРОТКИНА, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, В. Л. ИВАСЕНКО,
В. П. КОЗЛОВА, В. Т. ПЕРЕМИТИНА, В. Д. ФИЛИМОНОВ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Ранее некоторыми из нас было установлено, что алкиларилкетоны карбазольного ряда могут быть превращены в одну стадию в винильные производные 9-алкилкарбазолов с выходом 46—100%, путем восстановления 3-ацетил- и 3,6-диацетил-9-алкилкарбазолов изопропилатом алюминия в среде ароматических углеводородов [1, 2].

Представляло интерес распространить этот метод синтеза винильных производных на ряд других ароматических и гетероциклических соединений.

Целью данной работы было изучение влияния заместителей в ядре жирноароматических кетонов на реакционную способность при восстановлении кетонов по методу Меервейна-Пондорфа-Верлея.

I. Синтез жирно-ароматических кетонов

Синтез кетонов ацилированием ароматических соединений хлорангидридами кислот по методу Фриделя-Крафтса является одним из основных способов получения алкиларилкетонов.

Процесс ацилирования обычно проводят следующим образом: к охлаждаемому раствору ароматического углеводорода и ацилирующего агента при перемешивании добавляется катализатор. При таком проведении процесса ацилирование некоторых ароматических углеводородов приводит к низким выходам (15—20%) конечных продуктов и получению изомеров в случае моноацетильных производных, либо к ухудшению их качества в случае диацетильных производных [3].

При выборе метода синтеза жирно-ароматических кетонов мы исходили из того, что все исходные ароматические соединения можно представить в виде производных бензола с электронодонорными заместителями, повышающими электронную плотность в ароматическом кольце, что было подтверждено расчетом электронных плотностей по методу молекулярных орбиталей. Поэтому мы решили применить ранее разработанный метод синтеза моноацетильных производных 9-алкилкарбазолов [1, 10] для получения вышеперечисленных кетонов. Этот метод

синтеза отличается от общепринятых [4, 5] тем, что при взаимодействии с хлористым алюминием активируется не ацилирующий агент, а бензольное кольцо карбазольного ядра, причем хлористый алюминий присоединяется в строго фиксированном положении к атому, обладающему наибольшей электронной плотностью. Это позволяет ускорить последующую конденсацию с ацилирующим агентом и получать не смеси изомеров, а индивидуальные соединения.

Результаты синтезов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика синтезированных кетонов

Вещество	Температура плавления, °С		Температура кипения, °С/Р. мм		Выход, %	
	най- дено	литера- турн. данные	най- дено	литературн. данные	най- дено	литерат. данные
4-ацетилдифенил . . .	121	120—121	$\frac{148-150}{3}$	$\frac{168}{6}$	65	67—70
4-ацетилдифенилоксид .	49	49	$\frac{166-167}{4}$	$\frac{153-154}{2}$	67—68	68
2-ацетилдифениленоксид	72	81	$\frac{168-170}{5}$	$\frac{167-169}{1}$	70	50
4-ацетилдифенилсульфид	62	—	$\frac{190-200}{3}$	—	72,5	—
2-ацетилдифениленсуль- фид	107,5	111—112	$\frac{190-210}{2,5}$	$\frac{180-200}{2}$	82,5	20

Строение алкиларилкетонных соединений устанавливалось при помощи инфракрасной спектроскопии и анализами на кетонную группу. Таким образом нами значительно увеличен выход целевых продуктов по сравнению

Таблица 2

Характеристика синтезированных кетонов карбазольного ряда

№ п. п.	Вещество	Содержание азота, %		Температура плавления, °С		Выход, %
		най- дено	теоре- тич.	най- дено	литера- турн. данные	
1	3-ацетилкарбазол . . .	6,35	6,77	168—169	167—168	58
2	9-фенил-3-ацетилкарба- зол	4,72	4,91	144—145	—	67
3	6-хлор-9-метил-3-ацетил- карбазол	5,42	5,44	136—137	—	69
4	6-нитро-9-метил-3-ацетил- карбазол	9,30	10,44	243—244	—	76,5
5	6,9-диэтил-3-ацетилкарба- зол	5,6	5,28	69—70	—	57

с известными методами синтеза [3], в несколько раз уменьшено время синтеза, получены индивидуальные продукты, а не смеси изомеров.

9-метил-6-нитро-3-ацетилкарбазол получен нитрованием 3-ацетил-9-метилкарбазола по методике синтеза 9-этил-6-нитро-3-ацетилкарбазола [10], очистка проводилась перекристаллизацией из нитробензола.

3-ацетилкарбазол был получен перегруппировкой фриса из 9-ацетилкарбазола. Е. Мейтцнером [6] был получен 3-ацетилкарбазол с выходом 50—60% при нагревании 9-ацетилкарбазола с хлористым алюминием в нитробензоле. Но воспроизвести результаты опытов, указанных в работе [6], нам не удалось и выходы 3-ацетилкарбазола не превышали 10—15%. Поэтому, используя методику Е. Мейтцнера, мы решили активировать хлористый алюминий, пропуская непрерывно через реакционную массу хлористый водород. В дальнейшем 3-ацетилкарбазол очищался вакуум-перегонкой и перекристаллизацией из бензола и выход его достиг 55—58%. Результаты синтезов ацетилкарбазолов приведены в табл. 2.

II. Анализ синтезированных кетонов

Для анализа кетонов нами была выбрана полярография, исходя из быстроты, несложности по сравнению с другими методами анализа, возможности одновременного определения нескольких соединений и работы с малыми количествами веществ, когда не сказываются концентрационные факторы. Кроме того, мы надеялись извлечь из полярографических данных некоторые сведения об электронном состоянии функциональной группы >C=O . Была разработана методика анализа для всех синтезированных кетонов с применением литий-ацетатных буферов.

Методика определения потенциалов полуволн полярографического восстановления кетонов при различных значениях рН

Применяемая аппаратура:

1. Полярограф типа ОН—101
2. Ртутный капельный электрод
3. Электролизер
4. рН-метр типа ОР—201/1

Применяемые реактивы и растворы:

1. Уксусная кислота х.ч.
2. Гидроокись лития х.ч.
3. Этиловый спирт х.ч., очищенный от альдегидов по методике [8].
4. Диоксан х.ч., очищенный от перекисных соединений по методике [8].
5. Стандартные растворы кетонов в этаноле.
6. Буферные литийацетатные растворы с рН=5; 7; 9.

Определенное количество стандартного раствора кетона (0,2—1,0 мл) в этаноле помещают в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют 10 мл литийацетатного буфера и доводят до метки этанолом. Помещают 5—6 мл приготовленного раствора в электролизер, продувают азотом в течение 15 минут и снимают полярограмму при чувствительности 10^{-8} ам/мм начиная от —1 вольта.

Значения $E_{1/2}$ кетонов при различных значениях рН приведены в табл. 3.

Было выяснено, что значения $E_{1/2}$ увеличиваются с ростом значения рН, электрохимическое восстановление идет по обычному двухэлектронному механизму, имеется линейная зависимость между концентрацией кетонов и высотой полярографической волны.

Зависимость — $E^{1/2}$ от pH

Вещество	pH среды	5	7	9
4-ацетилдифенил		1,19	1,40	1,45
4-ацетилдифенилоксид		1,25	1,44	1,50
2-ацетилдифениленоксид		1,3	1,38	1,45
4-ацетилдифенилсульфид		1,26	1,29	1,36
2-ацетилдифениленсульфид		1,30	1,44	1,69
3-ацетилкарбазол		1,40	1,62	1,72
9-фенил-3-ацетилкарбазол		1,37	1,61	1,67
6-хлор-9-метил-3-ацетилкарбазол		1,37	1,54	1,61
6-нитро-9-метил-3-ацетилкарбазол		1,33	1,50	1,55

III. Восстановление жирно-ароматических кетонов

Исследование восстановления жирно-ароматических кетонов изопропилатом алюминия в п-ксилоле проводилось по несколько видоизмененной методике препаративного синтеза винильных соединений, разработанной ранее [2].

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, загружается 50 мл 0,2 М раствора изопропилата алюминия в п-ксилоле. Колба помещается в термостат при 100°C. В другую, одногорлую колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 50 мл 0,2 М раствора кетона и обе колбы термостатируют при 100°C. При достижении 100°C в колбах реакционные растворы сливают. Через определенные промежутки времени отбираются пробы. Непрореагировавший изопропилат алюминия в пробах разлагается 20% раствором КОН. Ксилольный слой сушится хлористым кальцием. Концентрация непрореагировавшего кетона в пробе определяется полярографически, согласно данной выше методике строится график в координатах «время — концентрация непрореагировавшего кетона».

Ранее, при изучении восстановления 9-метил-3-ацетилкарбазола, было замечено, что на графике в координатах «время — концентрация непрореагировавшего кетона» можно выделить два участка: участок, где реакция соответствует второму порядку, т. е. общепринятому механизму [9], и участок, где реакция имеет дробный порядок, лежащий между вторым и третьим. Нами выяснено, что при больших концентрациях реагирующих веществ (>0,02 М) порядок реакции восстановления в зависимости от температуры имеет величину 2,3—2,6, т. е. в данном случае процесс восстановления может протекать по двум параллельным механизмам [11]. При пониженной концентрации реагирующих компонентов процесс протекает по реакции второго порядка, т. е., очевидно, по общепринятому механизму [9]. Для сравнения реакционной способности кетонов мы выбрали участок кривой, соответствующий реакции второго порядка, так как в этом случае константа скорости процесса не зависит от концентрации реагентов. Кроме того были проведены препаративные синтезы винильных соединений в оптимальных условиях и определены выходы. Выход винильных соединений находился определением неопределенности в растворе п-ксилола ртутно-ацетатным методом [7]. Результаты сведены в табл. 4.

Из таблицы видно, что с увеличением значения $E_{1/2}$ кетона увеличивается константа скорости и выход винильных соединений. Это объясняется тем, что электронодонорные заместители, повышая электронную плотность на атоме кислорода кетонной группы, затрудняют электрохимическое восстановление ее и в то же время повышают реакцию-

Таблица 4

Зависимость между $E_{1/2}$, реакционной способностью кетонов и выходом винильных соединений

№ п. п.	Вещество	$E_{1/2}$, в	Константа скорости $л.моль^{-1}.мин.^{-1}$	Выход винильных соединений
1	4-ацетилдифенил	1,19	0,0698	38***
2	4-ацетилдифенилоксид	1,25	0,0714	66**
3	2-ацетилдифениленоксид	1,3	0,2782	76*
4	4-ацетилдифенилсульфид	1,26	0,1649	62***
5	2-ацетилдифениленсульфид	1,3	0,3912	18*
6	3-ацетилкарбазол	1,4	0,5830	0*
7	9-фенил-3-ацетилкарбазол	1,37	0,179	80*
8	3-хлор-9-метил-3-ацетилкарбазол	1,37	0,045	69,5****
9	6-нитро-9-метил-3-ацетилкарбазол	1,33	—	56,3****
10	6,9-диэтил-3-ацетилкарбазол	1,39	0,264	90

Примечание:

- * — остальное полимер
- ** — остальное карбинол + полимер
- *** — остальное кетон + карбинол
- **** — остальное кетон + полимер

ную способность кетона в реакции восстановления, что и следует из механизма реакции восстановления жирно-ароматических кетонов изопропилатом алюминия в ароматических растворителях, предложенного в [10] диссертационной работе Е. Е. Сироткиной.

Выводы

1. Разработана методика синтеза моноацетильных производных некоторых ароматических и гетероциклических соединений.
2. Улучшена методика синтеза 3-ацетилкарбазола.
3. Разработан метод полярографического анализа для ряда кетонов.
4. Определены константы скорости реакции восстановления для восьми жирно-ароматических кетонов.
5. Показана зависимость между значениями $E_{1/2}$ и реакционной способностью жирно-ароматических кетонов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина. Изв. ТПИ, 126, 62, 1964.
2. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина. Изв. ТПИ, 136, 57, 1964.
3. И. В. Андреева, М. М. Котон. ЖОХ, 27, 997, 1957.
4. Н. Д. Неницеску. Органическая химия, Издатинлит, 1962.
5. Р. Доналдсон. Химия и технология соединений нафталинового ряда, Госхимиздат, 1963.
6. E. Meithner. J. Am. Chem. Soc., 57, 2327—28, 1935.
7. R. W. Martin. Anal. Chem., 21, 921, 1948.
8. А. Вайсбергер и др. Органические растворители. Изд. иностр. лит. 1958.
9. Г. Беккер. Введение в электронную теорию органических реакций, Мир, 1965.
10. Е. Е. Сироткина. Кандидатская диссертация, Томск, 1964.
11. Moulton, J. Org. Chem., 26, 290, 1961.