

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

81. АЦЕТИЛИРОВАНИЕ КАРБАЗОЛА АЦЕТИЛХЛОРИДОМ В НИТРОМЕТАНЕ

Ю.Г.Юрьев, В.Л.Ивасенко, В.П.Лопатинский

(Представлена научно-методическим семинаром органических
кафедр и лабораторий ТПИ)

В продолжение работ по исследованию ацетилирования карбазола [1,2] нами изучено взаимодействие последнего с ацетилхлоридом и хлористым алюминием в растворе нитрометана.

Известно, что сам карбазол замещается в положении 3 и 6, даже если количество ацетилирующего агента меньше эквимолекулярного [3]. Позднее, однако было показано, что в зависимости от природы и количества ацетилирующего агента, катализатора и условий реакции образуются в основном 9-ацетилкарбазол [1,4] или 3,6-диацетилкарбазол [2]. 3-ацетилкарбазол в этих условиях получается очень в незначительных количествах [4].

Изучая перегруппировку 9-ацетилкарбазола под действием хлористого алюминия в 1- и 3-ацетилкарбазолы, мы показали, что начальной стадией изомеризации является отщепление ацетильной группы из положения 9 и образование карбазола, который уже замещается с получением 3-ацетилкарбазолов [5]. Присутствие карбазола в продукте перегруппировки, являющегося промежуточным продуктом, позволило предположить возможность получения 3-ацетилкарбазола в условиях изученной перегруппировки.

Действительно, как свидетельствуют данные таблицы, при эквимолекулярном соотношении исходных реагентов основным продуктом реакции является 3-ацетилкарбазол, а содержание 3,6-диацетилкарбазола не превышает 6-8% (см. оп. 10-12). Обращает на себя внимание тот факт, что в начальный момент реакции образуется 9-ацетилкарбазол, содержание которого с увеличением продолжительности реакции быстро падает. Причем с понижением температуры

выход 9-ацетилкарбазола увеличивается, а содержание 3-ацетилкарбазола уменьшается.

При увеличении ацетилхлорида и катализатора до двух молей на I моль карбазола содержание 3-ацетилкарбазола повышается незначительно (на 5-7%), тогда как выход 3,6-диацетилкарбазола возрастает примерно в 4 раза (28-30% против 6-8%). Увеличение же только ацетилхлорида, напротив, в большей степени повышает выход 3-ацетилкарбазола по сравнению с 3,6-диацетилкарбазолом. При избытке катализатора до двух молей на I моль карбазола выходы всех продуктов реакции заметно снижаются и происходит сильное их осмоление.

Таким образом, изучив влияние количества ацетилхлорида и катализатора, температуры и продолжительности реакции на выходы продуктов ацетилирования карбазола, можно предположить, что в данных условиях реакция идет через образование 9-ацетилкарбазола, который затем подвергается перегруппировке Фриса. Присутствие 3,6-диацетилкарбазола является результатом вторичного ацетилирования образующегося 3-ацетилкарбазола.

Экспериментальная часть.

Исходные реагенты: нитрометан марки "чистый", осушенный над пятиокисью фосфора и перегнанный; ацетилхлорид марки "чистый", хлористый алюминий - свежеевозогнанный; карбазол марки "чистый", трижды перекристаллизованный из ксилола, с $T_{пл.} = 243^{\circ}$.

Ацетилирование карбазола. В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, мешалкой и капельной воронкой, помещается раствор 1,67 г (0,01 моля) карбазола в 30 мл нитрометана и нагревается до необходимой температуры. При интенсивном перемешивании из капельной воронки прибавляется раствор 0,72 мл (0,01 моля) ацетилхлорида и 1,33 г (0,01 моля) хлористого алюминия в 10 мл нитрометана. Содержимое колбы нагревается в условиях, приведенных в таблице, выливается в холодную воду, осадок отфильтровывается, промывается на фильтре водой и сушится.

Хроматографический анализ. 100-200 мг продукта реакции растворяется в минимальном количестве бензола и заливается в хроматографическую колонку (500 x 15), заполненную активированным силикагелем марки КСК зернением 250-500 мк. Бензолом элюируются карбазол и смесь I- и 9-ацетилкарбазолов, смесью бензол-этанол (соотношение 98-2 объемных %) проявляются 3-ацетил-

Таблица I
Условия реакции и выходы продуктов ацетилирования карбазола

№ опыта	Условия реакции		Количество, моли на I моль карбазола		Выходы, % вес							
	время, мин	температура	ацетил-хлорид	хлористый алюминий	3-ацетил-карбазол	1-ацетил-карбазол	9-ацетил-карбазол	3,6-ди-ацетил-карбазол	карбазол	смола		
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
I	1	50°	I	I	6,4	-	24,1	-	67,2	-		
2	3	50	I	I	18,9	-	23,5	2,5	49,6	-		
3	5	50	I	I	23,8	-	20,6	2,8	47,9	-		
4	15	50	I	I	33,4	3,2	10,9	3,9	43,7	-		
5	30	50	I	I	36,5	3,6	8,1	4,5	42,9	2,2		
6	60	50	I	I	42,7	4,8	4,7	5,2	41,0	3,8		
7	1	90	I	I	29,8	-	13,8	2,1	63,3	-		
8	3	90	I	I	37,4	-	10,9	3,3	49,8	-		
9	5	90	I	I	44,7	2,1	7,6	4,4	43,6	-		
10	15	90	I	I	55,0	3,9	6,9	6,3	32,1	-		
11	30	90	I	I	55,2	4,5	3,2	6,9	28,5	2,1		
12	60	90	I	I	56,4	5,8	-	7,4	26,6	3,9		
13	1	90	2	2	27,6	-	16,3	11,0	48,0	-		
14	3	90	2	2	46,0	2,1	15,0	22,1	14,6	-		
15	5	90	2	2	52,3	3,4	9,4	26,4	8,8	-		
16	15	90	2	2	62,6	4,3	3,4	28,6	4,8	-		
17	30	90	2	2	63,0	4,5	2,6	29,1	4,4	2,2		
18	60	90	2	2	62,3	4,8	-	29,6	-	4,0		

I	2	3	4	.5	6	7	8	9	10	II
19	I	90	2	I	69,2	-	I6,I	3,8	6,6	-
20	3	90	2	I	73,8	2,3	9,5	7,4	3,7	2,I
21	5	90	2	I	76,9	3,2	4,3	10,0	2,8	3,0
22	15	90	2	I	76,0	3,9	2,I	I3,3	-	5,3
23	30	90	2	I	75,I	4,I	-	I2,0	-	7,6
24	60	90	2	I	74,2	3,8	-	10,2	-	II,7
25	I	90	I	2	3,9	-	9,6	-	86,2	-
26	3	90	I	2	14,I	-	7,I	2,4	74,6	2,8
27	5	90	I	2	21,5	2,6	6,5	4,I	60,2	4,3
28	15	90	I	2	43,8	3,3	4,I	6,6	39,0	7,6
29	30	90	I	2	43,6	3,6	3,6	6,4	36,0	8,9
30	60	90	I	2	40,3	3,6	-	7,I	33,8	I2,I

и 3,6-диацетилкарбазолы, а этанолом – смола. После выпаривания растворителей взвешиванием определяются выходы отдельных компонентов. Точность анализа составляет 4%. 9-ацетилкарбазол определяется омылением спиртовым раствором щелочи по методике [6] .

Л и т е р а т у р а

1. В.П.Лопатинский, Е.Е.Сироткина, М.М.Сухорослова. Методы получения химических реактивов и препаратов, вып. II. М., 28 (1964).
2. В.П.Лопатинский, М.М.Аносова, Л.П.Конкина. Известия ТПИ, 136, 15 (1965).
3. S.Plant, R.Rogers, S.Williams. J. Chem. Soc., 1935, 741.
4. E.Funakuba, T. Genma, T.Takahashi, Technol. Repts. Osaka Univ., 12, 177 (1962).
5. Ю.Г.Юрьев, В.П.Лопатинский, В.Л.Ивасенко, И.С.Исаев, М.И.Горфинкель, ЖОрХ, 1971, в печати.
6. Ю.П.Шехирев. Кандидатская диссертация. Томск, 1965.