

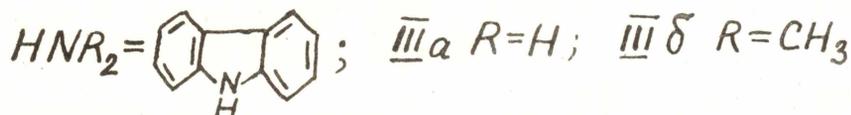
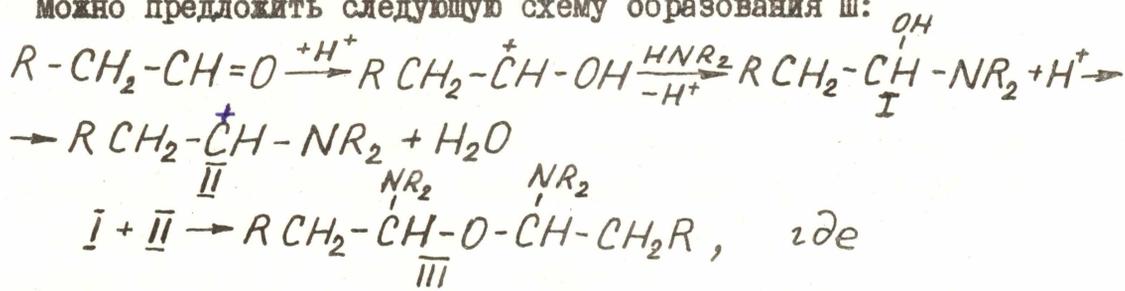
НЕОБЫЧНЫЕ ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ КАРБАЗОЛА С УКСУСНЫМ
И ПРОПИОНОВЫМ АЛЬДЕГИДАМИ

Е.Е. Сироткина, В.Д. Филимонов, В.А. Анфиногенов

Известно, что реакции вторичных аминов с альдегидами приводят к аминалям или соответствующим енаминам / 1 /.

Однако оказалось, что при реакции карбазола с ацетальдегидом в присутствии CaCl_2 или каталитических количеств HCl и H_2SO_4 не образуется аминаль или 9-винилкарбазол, а с выходом до 70% получается не описанный в литературе III а. Аналогично реакция протекает с пропионовым альдегидом с образованием III б. Структура этих соединений установлена с помощью ИК и ПМР-спектроскопии (параметры спектров см. в экспериментальной части). Показано, что синтезированные соединения III гидролизуются в кислой среде с образованием карбазола и соответствующих альдегидов, которые были выделены в форме гидразонов.

Можно предложить следующую схему образования III:



- аминоспирты типа I очень неустойчивы и обычно дегидратируются в кислой среде с промежуточным образованием карбониево-аммониевых ионов типа II, которые могут либо атаковываться следующей молекулой амина, превращаясь в аминали, либо элиминировать протон, давая енамины / 2 /. Однако до сих пор объектами исследования были преимущественно сильно основные амины, карбазол же, обладая весьма малой основностью / 3 /, сравнительно малоактивен в атаке II, что, вероятно, и приводит к альтернативной межмолекулярной дегидратации I с образованием III. Подтверждением возможности межмолекулярной дегидратации аминоспиртов типа I является способность 9-оксиметилкарбазо-

ла давать в кислой среде 9,9-дикарбазолилдиметиловый эфир/4/.

Экспериментальная часть

L, L'-(9,9-дикарбазолил)диэтиловый эфир (Ша). При 65-70°C перемешивают 10 г (0,06 моля) карбазола, 5 г CaCl_2 , 6,8 мл (0,12 моля) ацетальдегида в 50 мл бензола, через 2 часа реакционную смесь охлаждают и фильтруют. Фильтрат упаривают на 2/3, к остатку прибавляют этанол до появления муты, при стоянии выкристаллизовывается 5,6 г (60 %) продукта в виде мелких белых игл; т. пл. после повторной перекристаллизации из смеси бензола с этанолом 191-191,5°. Вещество хорошо растворимо в бензоле, CCl_4 , ацетоне, эфире, плохо растворимо в спиртах. Найдено: С 83,51; Н 6,15; N 6,78; O 3,56%. $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено: С 83,17; Н 5,96; N 6,93; O 3,94 %. ИК-спектр: интенсивная полоса 1084 cm^{-1} C-O-C группа, отсутствует полоса N-H группы, полосы 734 и 703 cm^{-1} указывают на незамещенное по ядру производное карбазола. ПМР-спектр: д. CH_3 8,4 м.д. (7 6 гц, 6 Н), к. СН 4,36 м.д. (7 6 гц, 2 Н), м. ароматики 2,8 м.д. (16 Н).

L, L'-(9,9-дикарбазолил)дипропиловый эфир (Шб) получен из пропионового альдегида и карбазола аналогично Ша с выходом 56 % за 2,5 часа. Бесцветные призматические кристаллы с т. пл. 175-175,5° из смеси бензола с этанолом. Найдено: N 6,5 %. $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено 6,48 %. ИК-спектр аналогичен спектру Ша. ПМР-спектр: т. CH_3 9,5 м.д. (7 6 гц, 6 Н), м. CH_2 7,84 м.д. (4 Н), т. СН 4,56 м.д. (7 6 гц, 2 Н), м. ароматики 2,8 м.д. (16 Н).

Аналогично Ша и Шб получены с выходами 50-70 % при использовании 1-2 вес % по отношению к карбазолу соляной и серной кислот.

ИК-спектры веществ в таблетках КВч сняты на приборе ИКС-14. Спектры ПМР сняты на приборе ВS 487С с частотой 80 Мгц, 10 % растворы в CCl_4 , внутренний стандарт ТМДС, химические сдвиги приведены в шкале τ . .

Литература

1. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М., "Химия", 470, 1968.
2. У.Р.Дженкс. Сб. „Современные проблемы физической органи-

- ческой химии". М., "Мир", 342, 1967.
3. H. Y. Chen, L. E. Makka, R. L. Minnan, A. Y. Krezg, E. V. Whipple, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5102, 1971.
4. В.Ф.Травень, В.А.Смрчек, Б.И.Степанова. ХТС, 568, 1967.

ПЕРЕГРУППИРОВКА *N*-АЦЕТИЛДИФЕНИЛАМИНА

Е.Е.Сироткина, Р.М.Коган

Перегруппировка Фриса-Роземунда, как удобный препаративный метод синтеза жирно-ароматических кетонов в применении к производным диариламинов, не дала положительных результатов. При перегруппировке *N*-замещенных диариламинов образующиеся орто-производные либо циклизуются в соответствующие акридины / I / либо, как в случае *N*-ацетилдифениламина, перегруппировка не осуществляется даже в присутствии таких активных катализаторов как хлористый алюминий, полифосфорная кислота /2, 3/.

Нами исследована перегруппировка *N*-ацетилдифениламина в присутствии эквимолекулярных количеств хлористого алюминия и хлористого водорода в среде различных органических растворителей при различной температуре и продолжительности реакции. Во всех исследованных случаях наблюдается интермолекулярная перегруппировка с образованием диацетилдифениламина и дифениламина. В ряде исследованных растворителей (нитробензол, нитрометан, хлорбензол, хлористый метилен) лучшим оказался последний; наибольший выход диацетилдифениламина (30% от теоретического) достигается за 30 минут реакционного времени при температуре 40-41°C. С увеличением продолжительности реакции возрастает осмоление продуктов.

Для выяснения донорной активности гетероатомов ацетильных производных дифениламина исследованы ИК-спектры комплексов *N*-ацетилдифениламина и диацетилдифениламина с хлористым алюминием. В спектрах комплексов появляются новые полосы поглощения в областях 1400-1700 см⁻¹ и 2900-3100 см⁻¹, свидетельствующие о том, что в комплексообразовании принимают участие оба ониевых центра. При добавлении в систему хлористого водорода увеличивается интенсивность полосы поглощения связанной С=О группы (1572 см⁻¹) и уменьшается интенсивность полосы поглощения тре-