

**ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ
КАРБАЗОЛА
XXIV СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ 9-АЛКИЛКАРБАЗОЛОВ**

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Е. Е. СИРОТКИНА, М. М. АНОСОВА,
Л. Г. ТИХОНОВА, С. Ф. ПАВЛОВ

(Представлена научным семинаром проблемных лабораторий
химико-технологического факультета)

9-алкилкарбазолы могут быть получены при действии на карбазол-калий или карбазол-магний-галогенид соответствующих алкилгалогенидов или алкилсульфатов [1—5].

Более простым методом синтеза 9-алкилкарбазолов является метод Стивенса и Такера [6], в котором исключается необходимость в предварительном синтезе калий-карбазола.

9-алкилкарбазолы получают здесь при действии на карбазол, находящийся в ацетоновом или спиртовом растворе, алкилсульфатов или алкилиодидов в присутствии концентрированного водного раствора NaOH (в случае алкилсульфатов) или KOH (в случае алкилиодидов), т. е. в условиях, при которых наблюдается промежуточное образование натрий- или калий-карбазола.

Таким путем были получены 9-метил-, 9-этил и 9-н-пропилкарбазолы [6]. Последний получался с выходом 85% от теоретического. Впоследствии этот метод был видоизменен Буу-Хой и Руа [7], применившими вместо водно-щелочного ацетонового раствора амид натрия в толуоле. Таким способом при кипячении в течение 48 часов карбазола с бромистым бутилом ими был получен 9-бутилкарбазол с выходом 66% от теоретического. Этим же методом был получен 9-изоамилкарбазол с выходом 84,5% от теоретического [7].

При выполнении наших исследований была установлена возможность дальнейшего упрощения метода Стивенса и Такера. Оказалось, что продолжительность алкилирования может быть значительно уменьшена, а выход 9-алкилпроизводных увеличен, если применять в ацетоновых растворах карбазола не водные растворы щелочей, а порошкообразные щелочи (NaOH или KOH). Преимуществами разработанного метода алкилирования являются:

1) возможность уменьшения необходимого количества ацетона в 1,5—2,5 раза (вместо ацетона можно использовать также метилэтилкетон; в диоксане реакция протекает медленнее);

2) возможность использования в синтезах только небольших избытков алкилгалогенидов (достаточно 1,5—2 моля иодистого или

бромистого алкила на моль карбазола, тогда как по методике Стивенса и Такера используется от 2 до 11 молей иодистых алкилов на моль карбазола);

3) продолжительность реакции в случае алкилирования низшими алкилами может быть сокращена до 2—3 часов.

Только в случае синтеза 9-н-гексил-, 9-н-гептил- и 9-н-октилкарбазолов для получения их с высокими выходами необходимо увеличивать продолжительность процесса до 12—25 часов и более. При введении алкилов с разветвленной углеродной цепью также требуется увеличение продолжительности реакции до 5—9 часов. Необходимо отметить, что бромистые и иодистые алкилы в этих синтезах взаимозаменяемы, а с хлористыми алкилами алкилирование почти не удается.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты. Карбазол — реактив марки «чистый» после перекристаллизации из бензола имел т. пл. 242°C. Иодистые и бромистые алкилы имели квалификацию «чистый».

Методики синтеза 9-метил- и 9-этилкарбазолов приведены в наших предыдущих сообщениях [8, 9].

9-н-пропилкарбазол. В трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником и мешалкой, вносилось 167,2 г карбазола, 60 г порошкообразного NaOH и 334 мл ацетона. Содержимое колбы нагревалось до 50°C и затем при работающей мешалке в колбу постепенно в течение 30 минут прибавлялось 255,3 г н-иодистого пропила, после чего температура поднималась до кипения и выдерживалась в течение 3 часов. Продукт реакции осаждался водой, отфильтровывался, промывался водой до нейтральной реакции и высушивался при температуре не выше 40°C. После перекристаллизации из этанола выделялось 197,6 г 9-н-пропилкарбазола (85% от теоретического) с т. пл. 50—52°C и т. кип. 164—167°C (3—4 мм рт. ст.). Пикрат (темно-вишневые иглы) плавится при 103,5—104,5°C (по литературным данным 9-н-пропилкарбазол имеет т. пл. 48,2—49°C [10], 50°C [2]).

9-изопропилкарбазол. Получен по вышеописанной методике из 10 г карбазола и 15,27 г иодистого изопрпила с 3,5 г NaOH в 20 мл ацетона при кипячении в течение 5 часов. После перекристаллизации из этанола выделено 8,75 г 9-изопропилкарбазола (70% от теоретического) с т. пл. 121,5—122,5°C и т. кип. 165—167°C (3—5 мм рт. ст.). Пикрат (темно-красные иглы) плавится при 148,5—149,5°C (по литературным данным, 9-изопропилкарбазол имеет т. пл. 120°C [2]).

9-н-бутилкарбазол. Получен по вышеописанной методике из 334,4 г карбазола и 411,06 г н-бромистого бутила с 180 г KOH в 669 мл ацетона при кипячении в течение 3 часов. После перекристаллизации из этанола выделено 312,3 г 9-н-бутилкарбазола (70% от теоретического) с т. пл. 58,5—59,5°C и т. кип. 176—179°C (4 мм рт. ст.). Пикрат (вишневые иглы) плавится при 88,5—89,5°C (по литературным данным, 9-н-бутилкарбазол имеет т. пл. 56—57°C [11], 58°C [2, 7]).

9-н-амилкарбазол. Получен по вышеописанной методике из 30 г карбазола и 40,65 г н-бромистого амила с 16,2 г KOH в 60 мл ацетона при кипячении в течение 2 часов. После перекристаллизации из этанола выделено 29,82 г 9-н-амилкарбазола (70% от теоретического) с т. пл. 52—53°C и т. кип. 181—184°C (4 мм рт. ст.). 9-н-амилкарбазол кристаллизуется в виде бесцветных игл. Хорошо растворяется в ацетоне, бензоле, пиридине, труднее — в диэтиловом эфире. Образует пикрат (красно-оранжевые иглы) с т. пл. 65—66°C. Анализ: найдено % : N 5,76, C₁₇H₁₉N. Вычислено % : N 5,90.

9-изоамилкарбазол. Получен по вышеописанной методике из 334 г карбазола и 453,2 г бромистого изоамила с 180 г КОН в 669 мл ацетона при кипячении в течение 9 часов.

После перекристаллизации из этанола выделено 341,4 г 9-изоамилкарбазола (72% от теоретического) с т. пл. 44—45°C и т. кип. 195—197°C (5 мм рт. ст.). Пикрат (красные иглы) плавится при 83,5—84,5°C (по литературным данным, 9-изоамилкарбазол имеет т. пл. 43°C [12], 44°C [7]).

9-н-гексилкарбазол. Получен из 50 г карбазола и 127 г н-иодистого гексила с 25 г КОН в 80 мл метилэтилкетона при кипячении в течение 18 часов. После охлаждения и удаления КJ фильтрованием растворитель отгонялся, щелочь отмывалась водой и продукт экстрагировался четыреххлористым углеродом (40 мл). 9-н-гексилкарбазол выделялся после отгонки CCl_4 перегонкой остатка в вакууме. При 187—192°C (2—3 мм рт. ст.) получено 72 г желтоватого масла, затвердевающего после охлаждения. При перекристаллизации из этанола выделено 60,13 г 9-н-гексилкарбазола (80% от теоретического с т. пл. 56—57°C. 9-н-гексилкарбазол кристаллизуется в виде мелких бесцветных игл. Хорошо растворяется в ацетоне, бензоле, диоксане, диэтиловом эфире и четыреххлористом углероде. Образует пикрат (красные иглы) с т. пл. 62—63°C. Анализы: найдено %: N 5,40. $C_{18}H_{21}N$. Вычислено %: N 5,57. В литературе 9-н-гексилкарбазол не описан.

9-н-гептилкарбазол. Получен из 50 г карбазола и 117 г н-иодистого гептила с 25 г КОН в 100 мл диоксана при кипячении в течение 12 часов. После удаления КJ, отгонки растворителя, отмывки щелочи водой и высушивания хлористым кальцием маслянистый слой подвергался перегонке в вакууме. При 235—240°C (4—5 мм рт. ст.) отогнана желтоватая маслянистая жидкость, не затвердевающая при стоянии. После растворения ее в метаноле и кристаллизации получено 39,7 г 9-н-гептилкарбазола (50% от теоретического) с т. пл. 28—29°C.

9-н-гептилкарбазол кристаллизуется в виде бесцветных мелких игл. Хорошо растворяется в бензоле, толуоле, диоксане и ацетоне. Образует пикрат (оранжевые иглы) с т. пл. 64—66°C. Анализы: найдено %: N 5,35. $C_{19}H_{23}N$. Вычислено %: N 5,28. В литературе 9-н-гептилкарбазол не описан.

9-н-октилкарбазол. Получен из 75 г карбазола и 81 г н-бромистого октила с 40 г КОН в 150 мл ацетона при кипячении в течение 25 часов. После окончания нагревания реакционная масса выливалась в воду и выпавший маслянистый продукт промывался до нейтральной реакции и затем перегонялся в вакууме. При 197—200°C (2—3 мм рт. ст.) перегналось 64,0 г (51% от теоретического) слегка желтоватого маслянистого 9-н-октилкарбазола, не затвердевшего при стоянии. 9-н-октилкарбазол при комнатной температуре является прозрачной жидкостью с n_D^{22} 1,5938. Хорошо растворяется в бензоле, толуоле, ацетоне и диоксане, очень плохо растворяется в метаноле и этаноле. Образует пикрат (темно-красные иглы) с т. пл. 46—47°C. Анализы: найдено %: N 5,35. $C_{20}H_{25}N$. Вычислено %: N 5,01. В литературе 9-н-октилкарбазол не описан.

Выводы

1. Разработана методика синтеза 9-алкилкарбазолов путем взаимодействия карбазола с алкилбромидами (или алкилодидами) в присутствии порошкообразных едких щелочей.

2. Впервые получены 9-н-амил-, 9-н-гексил-, 9-н-гептил- и 9-н-октилкарбазолы.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Graebe. Ann. **202**, 23, 1880.
2. B. Levy, Monatsh. f. Chem., **33**, 117, 1912.
3. Н. Тихонов, В. Игнатюк-Майстренко. ПОХ, **5**, 206, 1938.
4. R. Hess, J. Siemann. Англ. пат. 192376; z. 1925, 1,902.
5. F. Ehrenreich. Monatsh. f. Chem, **32**, 1104, 1911.
6. F. Stevens, S. Fucker. J. Chem. Soc., **123**, 2140, 1923.
7. N. Вuu—Hoi, R. Royer. J. Org. Chem., **16**, 1198, 1951.
8. В. Лопатинский, Е. Сироткина, М. Аносова. Известия Томского политехнического института, **111**, 40, 1961.
9. В. Лопатинский, Е. Сироткина, Л. Михайлова. Известия Томского политехнического института, **112**, 39, 1963.
10. К. Мизуч, ЖОХ, **16**, 1471, 1946.
11. И. Струков, С. Смирнов. ЖПХ, **13**, 1376, 1940.
12. N. Вuu—Hoi, N. Hoan. J. Am. Chem. Soc., **73**, 98, 1951.