

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ
КАРБАЗОЛА
XIV. ВОССТАНОВЛЕНИЕ 3,6-ДИАЦЕТИЛ-9-МЕТИЛ-
И 3,6-ДИАЦЕТИЛ-9-ЭТИЛКАРБАЗОЛОВ ИЗОПРОПИЛАТОМ
АЛЮМИНИЯ

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Е. Е. СИРОТКИНА

(Представлена научным семинаром секции органической химии)

В процессе исследования свойств некоторых 3,6-диацетил-9-алкилкарбазолов, полученных нами ранее [1], мы пытались восстановить их карбонильные группы в спиртовые, имея в виду в дальнейшем путем дегидратации карбинолов получить соответствующие 3,6-дивинил-9-алкилкарбазолы. Для этого мы выбрали метод Меервейна-Пондорфа [2], поскольку он обычно приводит к хорошим выходам продуктов восстановления, прост в осуществлении и почти не дает побочных продуктов. Нам была известна одна попытка восстановить по методу Меервейна-Пондорфа 3,6-диацетил-9-этил-, 3,6-диацетил-9-аллил- и 3,6-диацетил-9-бензилкарбазолы [3], которая, по мнению авторов, привела их к соответствующим карбинолам. Однако проверка этого утверждения на примере 3,6-диацетил-9-этилкарбазола, а также опыты восстановления 3,6-диацетил-9-метилкарбазола показали его ошибочность. Восстановление 3,6-диацетил-9-метил и 3,6-диацетил-9-этилкарбазолов изопропилатом алюминия в изопропиловом спирте привело нас не к карбинолам, а к их диизопропиловым эфирам, как и в случае некоторых 3-ацетил-9-алкилкарбазолов, изученных нами ранее [4]. Строение продуктов как диизопропиловых эфиров 3,6-ди(α -оксиэтил)-9-метил- и 3,6-ди(α -оксиэтил)-9-этилкарбазолов подтверждено результатами элементарных анализов и определений молекулярного веса, а также результатами анализов продуктов их расщепления. Подобно изопропиловым эфирам 3- α -оксиэтил)-9-алкилкарбазолов [4] диизопропиловые эфиры не изменяются при длительном нагревании с едкими щелочами, а при нагревании с KHSO_4 или Al_2O_3 в ксилоле расщепляются с выделением изопропилового спирта и полимера соответствующего 3,6-дивинил-9-алкилкарбазола. Полученные результаты так же, как и опыты с 3-ацетил-9-алкилкарбазолами [4], указывают на аномальное поведение ацетильных производных 9-алкилкарбазолов в обычных условиях восстановления по методу Меервейна-Пондорфа [2]. Следует отметить, что нами были предприняты попытки восстановления 3,6-диацетил-9-алкилкарбазолов изопропилатом алюминия в ароматических раство-

рителях. В случае 3,6-диацетил-9-этилкарбазола нам удалось получить 3,6-дивинил-9-этилкарбазол с небольшим выходом в виде маслянистой жидкости с температурой кипения 195—198°C (2—3 мм рт. ст.), которая могла быть заполимеризована известными способами. Большая часть продукта реакции представляла собой полимер 3,6-дивинил-9-этилкарбазола.

Результаты этой части исследования более подробно будут изложены в нашем следующем сообщении.

Экспериментальная часть

Исходные 3,6-диацетил-9-метил- и 3,6-диацетил-9-этилкарбазолы были получены по методике, разработанной нами ранее [1], и имели температуры плавления 197—198°C и 182—182,5°C соответственно. Изопропиловый спирт квалификации «очищенный» освобождался от ацетона. Изопропилат алюминия приготавливался по известной методике [2].

Диизопропиловый эфир 3,6-ди (α -оксиэтил)-9-метилкарбазола

В круглодонную колбу емкостью 300 мл помещают 26,5 г (0,1 моля), 3,6-диацетил-9-метилкарбазола, 61,2 г (0,3 моля) изопропилата алюминия и 400 мл абсолютного изопропилового спирта. Колбу соединяют с дефлегматором и прямым холодильником и нагревают на кипящей водяной бане. Отгонка ацетона начинается сразу и продолжается в течение 3 часов. При отрицательной пробе на ацетон в отгоне (реакция с 2,4-динитрофенилгидразином [2]) восстановление заканчивают, содержимое колбы охлаждают до 5°C и обрабатывают при этой температуре 15%-ным водным раствором едкого натра (200 мл). Выделившийся маслянистый слой отделяют и подвергают перегонке. После отгонки изопропилового спирта остаток перегоняют в вакууме. При 210—215°C (2—3 мм рт. ст.) отгоняется 26,5 г бесцветного масла (выход 75,0% от теоретического), кристаллизующегося при стоянии. После перекристаллизации из метанола получено бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 97,5—98°C, хорошо растворимое в горячих ароматических углеводородах, метаноле и этаноле.

Анализы: найдено %: С — 78,5; 78,28. Н — 8,73; 8,78. N — 3,9; 3,94. Молекулярный вес — 354,8. $C_{23}H_{31}NO_2$. Вычислено %: С — 78,18; Н — 8,78; N — 3,96. Молекулярный вес — 353,5.

При нагревании вещества с $KHSO_4$ или с Al_2O_3 в ксилоле до 140°C выделена жидкость с температурой кипения 79—80,5°C и $n = 1,4771$, идентифицированная как изопропиловый спирт, и твердый стеклообразный полимер, идентифицированный как полимер 3,6-дивинил-9-метилкарбазола (анализы: найдено %: N — 5,90; 5,85. $(C_{17}H_{15}N)$. Вычислено %: N — 6,01).

Диизопропиловый эфир 3,6-ди (α -оксиэтил)-9-этилкарбазола

Получен по вышеописанной методике из 55,8 г (0,2 моля) 3,6-диацетил-9-этилкарбазола, 161,6 г (0,4 моля) изопропилата алюминия и 450 мл абсолютного изопропилового спирта. Восстановление закончилось через 4,5 часа. При перегонке в вакууме (222—225°C при 2—3 мм рт. ст.) выделено 58,7 г бесцветного масла (выход 80,4% от теоретического), которое затвердело при стоянии. После перекристаллизации из этанола получено бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 112,5—113°C, хорошо растворимое в горячих ароматических углеводородах, метаноле и этаноле.

Анализы: найдено %: С — 78,53; 78,43. Н — 8,98; 9,1. N — 3,90; 3,90. Молекулярный вес — 366,4. $C_{24}H_{33}NO_2$. Вычислено %: — С — 78,47; Н — 8,98; N — 3,91. Молекулярный вес — 367,5. При нагревании вещества с $KHSO_4$ или с Al_2O_3 в ксилоле до $140^\circ C$ выделен изопропиловый спирт (температура кипения $80-81^\circ C$, $n_{20}=1,4775$) и твердый стеклообразный полимер 3,6-дивинил-9-этилкарбазола (найденно %: N — 5,38; 5,42. $(C_{18}H_{17}N)_n$. Вычислено %: N — 5,67).

Выводы

1. Установлено, что при восстановлении 3,6-диацетил-9-метил- и 3,6-диацетил-9-этилкарбазолов изопропилатом алюминия в изопропиловом спирте образуются диизопропиловые эфиры 3,6-ди(α -оксиэтил)-9-метил- и 3,6-ди(α -оксиэтил)-9-этилкарбазолов с выходами 75 и 80% от теоретических.

2. Показано, что при нагревании с бисульфатом калия или с активной окисью алюминия диизопропиловые эфиры разлагаются с выделением изопропилового спирта и полимеров 3,6-дивинил-9-метил- и 3,6-дивинил-9-этилкарбазолов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, М. М. Аносова, Т. В. Сокина. Известия Томского политехнического института, **120**, 1963.
 2. Органические реакции. Сб. 2, Издатинлит, 1950.
 3. S. Kawai. J. Chem. Soc. Jap., **73**, 103, 1952.
 4. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина. Известия Томского политехнического института, **120**, 1963.
-