

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ
КАРБАЗОЛА

46. Ацелирование 9-алкилкарбазолов уксусным ангидридом

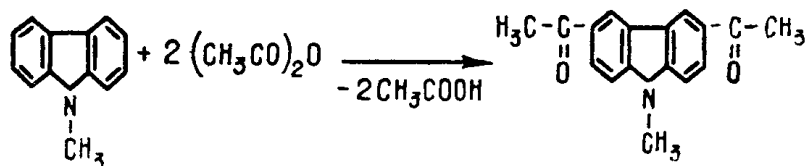
В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, М. М. СУХОРОСЛОВА, Г. В. СОЛОВЬЕВА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

По литературным данным 3,6-диацетил-9-алкилкарбазолы получались двумя способами: либо путем алкилирования 3,6-диацетилкарбазола диметилсульфатом [1], а также при действии на калиевую соль 3,6-диацетилкарбазола йодистого этила, бромистого аллила или хлористого бензила [2], либо путем ацелирования 9-алкилкарбазолов ацетилхлоридом в присутствии безводного хлористого алюминия в сероуглероде [3] или сухом бензоле [4, 5]. Этим способом были получены 3,6-диацетильные производные 9-этил-, 9-н-бутил- и 9-изоамилкарбазолов с низкими выходами (10—22%) [4, 5].

В наших предыдущих сообщениях [6, 7] показано, что 3,6-диацетил-9-алкилкарбазолы получались при взаимодействии 9-алкилкарбазолов с ацетилхлоридом (ацетилбромидом) в присутствии безводного хлористого алюминия в бензоле при температуре 10—15°C в течение двух часов с выходами 42—85,5%.

В данной работе изучалась реакция ацелирования 9-алкилкарбазолов уксусным ангидридом в присутствии хлористого алюминия с целью получения 3,6-диацетил-9-алкилкарбазолов. Работа включала исследование реакции ацелирования 9-метилкарбазола по схеме:



и проверку оптимальных условий ацелирования 9-метилкарбазола на других 9-алкилкарбазолах.

При исследовании реакции ацелирования 9-метилкарбазола уксусным ангидридом было изучено влияние количества хлористого алюминия, уксусного ангидрида, температуры, продолжительности реакции, а также влияние растворителей. Результаты некоторых опытов ацелирования 9-метилкарбазола уксусным ангидридом без растворителя приведены в табл. 1.

В этих опытах были установлены следующие оптимальные количества реагентов (в молях на моль 9-метилкарбазола): уксусного ангидрида—3 моля, безводного хлористого алюминия—5 молей. Максималь-

ный выход продукта (62,6%) был достигнут при температуре 50°C за 1,5 часа при перемешивании реакционной массы.

При исследовании влияния растворителя были опробованы следующие вещества: бензол, четыреххлористый углерод, хлороформ, дихлорэтан, толуол, метаксилол, хлорбензол, уксусный ангидрид. Лучшим растворителем оказался дихлорэтан, причем в его присутствии снижается температура процесса до 30°C и несколько повышается выход 3,6-диацетил-9-метилкарбазола.

В оптимальных условиях, найденных для ацетилирования 9-метилкарбазола в отсутствие растворителя, было проверено ацетилирование 9-этил-, 9-н-пропил- и 9-н-амилкарбазолов. Оказалось, что эти оптимальные условия справедливы и для них, только изменяется температура. Так, для ацетилирования 9-этилкарбазола лучшие выходы получаются при температуре $10 \pm 2^\circ\text{C}$, а для 9-н-пропилкарбазола и 9-н-амилкарбазола — при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ (табл. 2).

Экспериментальная часть

Исходные реагенты. Во всех опытах использовались: уксусный) ангидрид; бензол и другие растворители марки «чистые»: хлористый алюминий, безводный, марки «очищенный». 9-алкилкарбазолы получались по методике, описанной нами ранее [8, 9, 10].

3,6-диацетил-9-метилкарбазол

а) 1,81 г 9-метилкарбазола смешивались с 6,67 г безводного хлористого алюминия. При нагревании на водяной бане и интенсивном перемешивании в реакционную массу вводилось по каплям 2,85 мл уксусного ангидрида при температуре 48—52°C. Реакционная масса непрерывно перемешивалась в течение 1,5 часов до ее загустевания, после чего она разлагалась льдом со слабым водным раствором соляной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывался, промывался холодной и горячей водой до нейтральной реакции. Сырой продукт (94% от теоретического) перекристаллизовывался из бензола. Выход 3,6-диацетил-9-метилкарбазола с т. пл. 194,5—195,5°C составляет 1,66 г (62,6% от теоретического).

б) 1,81 г 9-метилкарбазола растворялись в 4 мл дихлорэтана, в полученный раствор при перемешивании добавлялось 6,67 г безводного хлористого алюминия. При нагревании и интенсивном перемешивании в реакционную массу вводилось по каплям 2,85 мл уксусного ангидрида. Перемешивание продолжалось 1,5 часа при 30°C. Выделение продукта проводили вышеописанным способом. При перекристаллизации из бензола выделено 1,8 г (68,2% от теоретического) 3,6-диацетил-9-метилкарбазола с т. пл. 194—195°C.

3,6-диацетил-9-этилкарбазол

1,95 г 9-этилкарбазола смешивались с 6,67 г безводного хлористого алюминия. При интенсивном перемешивании при температуре $10 \pm 2^\circ\text{C}$ к смеси добавлялось 2,85 мл уксусного ангидрида. Перемешивание продолжалось 1,5 часа при $10 \pm 2^\circ\text{C}$. Выделение продукта проводили вышеописанным способом. Выделено 1,88 г (60% от теоретического) 3,6-диацетил-9-этилкарбазола с т. пл. 179—180°C (из бензола).

3,6-диацетил-9-н-пропилкарбазол

Из 2,09 г 9-н-пропилкарбазола, 6,67 г безводного хлористого алюминия и 2,85 мл уксусного ангидрида вышеописанным способом при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ было получено 1,35 г (46% от теоретического) 3,6-диацетил-9-н-пропилкарбазола с т. пл. 161,5—162,5°C (из бензола).

Таблица I

Ацетилирование 9-метилкарбазола уксусным ангидридом в присутствии хлористого алюминия (без растворителя)

Кол-во 9-метил-карбазола, моль	Кол-во уксусного ангидрида, моль	Кол-во хлористого алюминия, моль	Продолжительность реакции, час	Температура реакции, °С	Сырой продукт		Продукт после перекристаллизации	
					выход, % от теоретического	температура плавления, °С	выход, % от теоретического	температура плавления, °С
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1,5	5	0,83 (50 мин.)	10—15	—	100—151	25,2	193—194
1	2,0	5	0,83	10—15	81,1	131—163	27,5	193—194
1	2,5	5	0,83	10—15	87,5	130—160	34	192,5—194
1	3,0	5	0,83	10—15	87,5	130—161	48	191,5—193
1	3,5	5	0,83	10—15	85,0	140—160	45,5	192,5—193
1	4,0	5	0,83	10—15	86,0	152—164	45,2	192,5—193
1	3,0	3,0	0,83	10—15	80,6	56—100	8,3	181—184
1	3,0	3,5	0,83	10—15	91,6	56—100	8,5	180—182
1	3,0	4,0	0,83	10—15	79,2	148—153	37,0	192,5—193,5
1	3,0	4,5	0,83	10—15	83,0	130—152	41,1	191,5—193
1	3,0	5,0	0,83	10—15	87,5	130—161	48,0	191,5—193
1	3,0	5,5	0,83	10—15	87,0	120—162	47,0	192—193
1	3,0	6,0	0,83	10—15	86,9	88—156	44,3	187—190
1	3,0	6,5	0,83	10—15	86,0	90—143	41,6	192
1	3,0	7,0	0,83	10—15	86,0	120—143	34,1	190—191
1	3,0	5,0	0,5	10—15	84,5	164—175	37,7	193,5—194
1	3,0	5,0	1,0	10—15	84,8	160—170	49,0	193—194,5
1	3,0	5,0	1,5	15	86,8	166—172	50,5	193—194,5
1	3,0	5,0	2,5	10—15	89,1	164—176	50,9	193—194,5
1	3,0	5,0	3,0	10—15	85,8	156—173	38,4	193—194
1	3,0	5,0	1,5	—5	81,1	155—170	39,5	193,5—194,5
1	3,0	5,0	1,5	0	81,5	156—170	39,5	193—194,5
1	3,0	5,0	1,5	10	83,4	157—170	42,2	193—194
1	3,0	5,0	1,5	15	82,5	159—171	50,0	193—194
1	3,0	5,0	1,5	20	83,0	176—183	52,4	193—194,5
1	3,0	5,0	1,5	25	86,8	176—183	54,4	193,5—194,5
1	3,0	5,0	1,5	35	94,3	178—184	59,8	193—193,5
1	3,0	5,0	1,5	40	94,3	174—184	60,0	193,5—195
1	3,0	5,0	1,5	50	93,8	183—185	62,6	194,5—195,5
1	3,0	5,0	1,5	55	89,5	182—184	61,1	194—195
1	3,0	5,0	1,5	60	89,3	183—184	61,1	193—194,5
1	3,0	5,0	1,5	70	95,0	185—188	58,4	194—195

Таблица 2

Влияние температуры на ацетилирование 9-алкилкарбазолов уксусным ангидридом в присутствии хлористого алюминия (без растворителя)

Температура реакции, °С	3,6-диацетил-9-этилкарбазол						3,6-диацетил-9-н-пропилкарбазол						3,6-диацетил-9-н-амилкарбазол						
	сырой			после перекристаллизации			сырой			после перекристаллизации			сырой			после перекристаллизации			
	выход, %	температура плавления, °С	температура плавления, °С	выход, %	температура плавления, °С	температура плавления, °С	выход, %	температура плавления, °С	температура плавления, °С	выход, %	температура плавления, °С	температура плавления, °С	выход, %	температура плавления, °С	температура плавления, °С	выход, %	температура плавления, °С	температура плавления, °С	
—10	87,5	165—170	178,5—180	55,6	178,5—180	179—180	91,8	146—149	152,5—157	37,5	152,5—157	160—163	88,7	96	120	84,1	125—132	133—35	
0							91,1	146—150	160—163	40,8	160—163	160—163							
2	89,6	167—173	179—180	59,3	179—180	179—180	91	147—150	159,5—162	44,2	159,5—162	160—163	85,6	120—128	132—134				
10	93	165—171	179—180	60	179—180	179—180													
15	90,3	165—170	179—180	59,5	179—180	179—180	95,2	147—152	160—162,5	45,9	160—162,5	161—163	93,4	123—130	132—134				
20																			
25	93,9	166—170	179—180	57,3	179—180	179—180	88,4	146—151	161—163	38,7	161—163	161—163	84,1	120—123	133—135				
30																			
35	87,4	168—170	179—180	54,4	179—180	179—180													
45	93	163—169	179—180	54,4	179—180	179—180	89,1	139—145	159—160	32,3	159—160	159—160							
50																			

3,6-диацетил-9-н-амилкарбазол

Из 2,37 г 9-н-амилкарбазола, 6,67 г безводного хлористого алюминия и 2,85 мл уксусного ангидрида вышеописанным способом при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ было получено 1,27 г (39,5% от теоретического) 3,6-диацетил-9-н-амилкарбазола с т. пл. $132\text{—}134^\circ\text{C}$ (из бензола).

Выводы

1. Показана возможность ацетилирования 9-алкилкарбазолов уксусным ангидридом в присутствии хлористого алюминия.
2. Изучено влияние основных факторов на выход 3,6-диацетил-9-метилкарбазола.
3. Показано, что в оптимальных условиях 3,6-диацетил-9-алкилкарбазолы могут быть получены с выходами 40—68% от теоретического.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Plant, K. Rogers, S. Williams. J. Chem. Soc., 741, 1935.
2. S. Kawata. J. Chem. Soc. Jap., P. C. S. 73, 103, 1952.
3. N. Вuu-Hoi, R. Royer. Rec. trav. chim., 66, 533, 1947; C. A. 42, 5014, 1948.
4. N. Вuu-Hoi, R. Royer. J. Org. Chem., 15, 123, 1950.
5. N. Вuu-Hoi. J. Org. Chem., 16, 1198, 1951.
6. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, М. М. Аносова. Вопросы химии, Труды ТГУ, выпуск II, 49, 1964.
7. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, М. М. Аносова, Т. В. Сонина. Известия Томского политехнического института, 136, 18, 1965.
8. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, М. М. Аносова. Известия Томского политехнического института, 111, 40, 1961.
9. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, Л. И. Мисайлова. Известия Томского политехнического института, 112, 39, 1963.
10. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, М. М. Аносова, Т. Г. Тихонова, С. Ф. Павлов. Известия Томского политехнического института, 126, 58, 1964.