

## ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

### II. Ацетилирование 9-метилкарбазола

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Е. Е. СИРОТКИНА, М. М. АНОСОВА

(Представлено профессором доктором химических наук Л. П. Кулевым)

Диацетильные производные карбазола представляют интерес для синтеза дивинилкарбазолов, которые способны при полимеризации давать термостойкие полимеры с хорошими диэлектрическими свойствами [1]. Наибольшее значение в отношении термостойкости могут иметь такие дивинилкарбазолы, винильные группы которых находятся в бензольных кольцах молекулы карбазола. Из подобных дивинилкарбазолов в литературе описаны только 9-этил- и 9-бензил-3,6-дивинилкарбазолы [1]. Ниже в табл. 1 приведены сведения об известных диацетильных производных карбазола.

Диацетилкарбазолы

Таблица 1

№ пп.	Вещество	Температура плавления, °С	Литература
1	3,6-диацетилкарбазол	232 233	[2,3] [ 4 ]
2	3,6-диацетил-9-метилкарбазол	192 195	[ 2 ] [ 3 ]
3	3,6-диацетил-9-этилкарбазол	182 183,5	[3,5] [ 1 ]
4	3,6-диацетил-9-аллилкарбазол	168,5	[ 1 ]
5	3,6-диацетил-9-бензилкарбазол	242,5—243	[ 1 ]

9-алкил-3,6-диацетилкарбазолы получались двумя методами: либо при алкилировании 3,6-диацетилкарбазола [2] или его калиевой соли [1], либо путем ацетилирования 9-алкилкарбазолов ацетилхлоридом в присутствии безводного хлористого алюминия в сероуглероде [3] или сухом бензоле [5]. Последним способом был получен только 9-этил-3,6-диацетилкарбазол с низким выходом (10% от теоретического); основным продуктом ацетилирования был 9-этил-3-ацетилкарбазол [5].

Целью данной работы являлось изучение условий, при которых достигается высокий выход 9-метил-3,6-диацетилкарбазола при ацетилировании 9-метилкарбазола в бензоле. В качестве ацетилирующего агента использовался ацетилхлорид, активность которого была повышена

Таблица 2

Ацетилирование 9-метилкарбазола

№ пп.	Колич. 9-метилкарбазола, г	Колич. бензола, мл	Колич. ацетилхлорида, г	Колич. ацетилбромид, г	Количество $\text{AlCl}_3$		Температура реакции, °C	Продолжит. реакции, часы	Выход диацетильного производного		Темп. плавления продукта реакции, °C
					г	в молях на моль 9-метилкарбазола			г	% от теоретич.	
1	5	38	6,5	0,34	3,7	1	20	5	1,45	19,85	193—194
2	5	38	6,5	0,34	11,1	3	20	2	4,55	62,1	196—197
3	5	38	6,5	0,34	7,4	2	0	5	3,78	51,6	193,5—195
4	5	38	6,5	0,34	9,25	2,5	0	5	4,52	61,8	194—195
5	5	38	6,5	0,34	11,1	3	0	5	4,68	64,0	195,5—196
6	5	38	6,5	0,34	11,1	3	0	2	5,0	68,4	195,5—196
7	5	38	6,5	0,34	12,95	3,5	0	5	4,62	63,2	196,5—197

путем добавки небольших количеств ацетилбромид (0,1 моля на моль 9-метилкарбазола), как это было рекомендовано ранее при ацетилировании 9-ацетилкарбазола [6]. Кроме бензола, в качестве растворителей были испытаны хлорбензол, нитробензол и четыреххлористый углерод. Однако в их присутствии выходы диацетильных производных были ниже и не превышали 10—11% от теоретического. Поэтому в дальнейшем опыты проводились только в чистом сухом бензоле. Было исследовано влияние на выход 9-метил-3,6-диацетилкарбазола температуры, количества хлористого алюминия и растворителя, а также продолжительности ацетилирования. Результаты некоторых опытов приведены в табл. 2.

Результаты опытов показывают, что выходы 9-метил-3,6-диацетилкарбазола могут быть увеличены до 64—68% от теоретических, если проводить ацетилирование при 0°C в присутствии значительного избытка безводного хлористого алюминия (3 моля на моль 9-метилкарбазола). При этом продукт реакции получается более чистым. Дальнейшее увеличение количества  $\text{AlCl}_3$  практически не изменяет выход диацетильного производного (опыт 7). Опыты показали, что для успешного осуществления реакции можно использовать такое количество бензола, которого достаточно для растворения навески исходного 9-метилкарбазола; увеличение количества растворителя не отражается на выходах 9-метил-3,6-диацетилкарбазола. Следует отметить, что основное количество 9-метилкарбазола реагирует в течение первого получаса и для завершения реакции достаточно двухчасового перемешивания.



Контроль за качеством перекристаллизованного 9-метил-3,6-диацетилкарбазола одновременно проводился по ультрафиолетовым спектрам поглощения вещества в этаноле (рис. 1)<sup>1)</sup>.

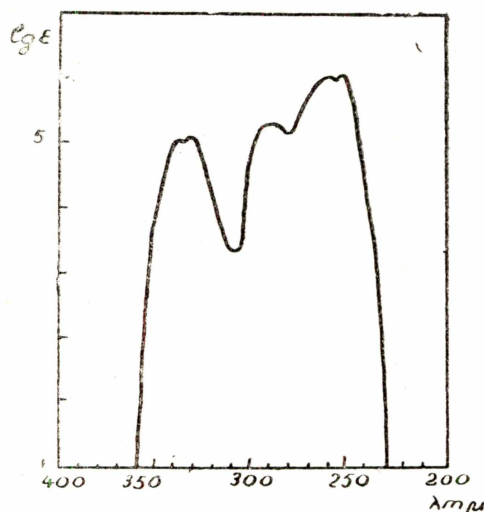


Рис. 1. Ультрафиолетовый спектр 9-метил-3,6-диацетилкарбазола в этаноле.

Синтез исходного 9-метилкарбазола нами проводился по видоизмененной методике Стивенса и Такера [7], отличающейся тем, что метилирование карбазола производится с помощью иодистого метила в ацетоновом растворе в присутствии порошкообразного едкого натра. В этих условиях легко достигается количественный выход 9-метилкарбазола.

### Экспериментальная часть

**Исходные реагенты.** Карбазол выделялся из сырого антрацена Кемеровского коксохимического завода формальдегидным методом [8] и имел т. пл. 244°C. Бензол применялся сухой криоскопический. Ацетилхлорид, ацетилбромид и безводный хлористый алюминий имели квалификацию «чистый».

Ацетилхлорид, ацетилбромид и безводный хлористый алюминий имели квалификацию «чистый».

**9-метилкарбазол.** В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником и мешалкой вносилось 10 г карбазола, 50 мл ацетона и 3,5 г порошкообразного NaOH (или КОН). Содержимое колбы нагревалось до 35°. Затем при работающей мешалке в колбу постепенно прибавлялось 5,6 мл иодистого метила в течение 15 минут. Конец капельной воронки с иодистым метилом должен быть погружен в ацетон. После прибавления иодистого метила температура повышалась до кипения реакционной массы и нагревание продолжалось в течение 1,5 часов. Конец реакции определялся путем внесения капли реакционной массы в пробирку с кипящей водой: при окончании реакции на поверхности воды расплывалась маслянистая капля 9-метилкарбазола, плавящегося ниже точки кипения воды.

Продукт реакции осаждался водой, отфильтровывался, промывался водой до нейтральной реакции и высушивался при температуре 50—60°C. Сухое вещество перекристаллизовывалось из этанола. Выход перекристаллизованного 9-метилкарбазола — 10,4 г (96% от теоретического), т. пл. 87—88°C.

**9-метил-3,6-диацетилкарбазол.** 5 г 9-метилкарбазола растворялись в 38 мл сухого бензола и к раствору добавлялось 6,5 г ацетилхлорида и 0,34 г ацетилбромида. Смесь охлаждалась на льду до 0°C и затем в нее постепенно, при перемешивании вносилось 11,1 г безводного хлористого алюминия (3 моля на моль 9-метилкарбазола). Реакционная масса изменяла свою окраску от желто-зеленой (после прибавления ацетилхлорида) до красно-бурой, а после окончания прибавления AlCl<sub>3</sub> становилась темно-зеленой. Перемешивание при 0°C продолжалось в течение двух часов. Быстрому удалению HCl из реакционного сосуда способствовало проведение реакции под сильной тягой. По окончании ацетилирования в реакционную массу добавлялся лед, после перемешива-

<sup>1)</sup> Спектральные анализы проводились В. В. Константиновым, за что авторы выражают ему благодарность.

ния с которым окраска ее изменялась до зеленовато-серой. Выпавший осадок отфильтровывался и из него экстрагировалось диацетильное производное путем нагревания с 150 мл бензола до кипения. При охлаждении до комнатной температуры получено 5,0 г 9-метил-3,6-диацетилкарбазола с т. пл. 195,5—196°C (выход 68,4% от теоретического). При перекристаллизации из бензола получено 4,1 г вещества с т. пл. 197—198°C, выделяющегося в виде белых блестящих игольчатых кристаллов.

Найдено %:N5,32.  $C_{17}H_{15}O_2N$ . Вычислено %:N5,28.

### Выводы

1. Исследовано влияние условий на выход 9-метил-3,6-диацетилкарбазола при ацетилировании 9-метилкарбазола ацетилхлоридом в бензоле.

2. Показано, что в оптимальных условиях 9-метил-3,6-диацетилкарбазол может быть получен с выходом 64—68% от теоретического.

3. Разработана простая методика синтеза 9-метилкарбазола, позволяющая получать его с количественным выходом.

### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Kawai, K. Yoneshige a. a., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 73, 103, 1952; C. A. 47, 3605, 1953.
2. S. Plant, K. Rogers, S. Williams. J. Chem. Soc., 1935, 741.
3. N. Buu-Hoi, R. Royer, Rec. trav. chim., 66, 533, 1947; C. A. 42, 5014, 1948.
4. D. Mitchell, S. Plant. J. Chem. Soc., 1936, 1295.
5. N. Buu-Hoi, R. Royer. J. Org. Chem., 15, 123, 1950.
6. А. А. Берлин, ЖОХ, 14, 1096, 1944.
7. T. Stevens, S. Tucker, J. Chem. Soc., 123, 2140, 1923.
8. Л. П. Кулёв, В. П. Лопатинский, Известия Томского политехнического института, 102, 1959.