

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ
ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА
63. СИНТЕЗ 3-АЦЕТИЛ — 6,9-ДИЭТИЛКАРБАЗОЛА

Е. Е. СИРОТКИНА, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Р. Ф. ЧАЗОВА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

3-ацетилпроизводные карбазола представляют интерес как промежуточные продукты для получения виниловых мономеров, физиологически активных веществ и ряда других ценных продуктов. В связи с этим была разработана методика синтеза 3-ацетил-6,9-диэтилкарбазола.

Исходный 6,9-диэтилкарбазол описан в литературе и был получен восстановлением 6-ацетил-9-этилкарбазола по методу Клеменсена, однако продолжительность реакции при этом составляла 7 суток [1]. Опыты по восстановлению 6-ацетил-9-этилкарбазола металлическим натрием в спирте привели к низким выходам (не более 5%) 6,9-диэтилкарбазола. В данной работе для восстановления 6-ацетил-9-этилкарбазола был использован метод Кижнера-Вольфа, заключающийся в восстановительном разложении гидразонов и семикарбазонов в присутствии катализаторов (едкое кали, алкогольат алюминия в смеси с платиновой чернью) при нагревании. Восстановление 6-ацетил-9-этилкарбазола осуществляли как водными растворами гидразина, так и серноокислым гидразином при нагревании в растворе диэтиленгликоля в присутствии едкого кали. Результаты этих исследований представлены в табл. 1, 2, 3.

Таблица 1

Восстановление 6-ацетил-9-этилкарбазола 90%-ным водным раствором гидразингидрата

№ п.п.	Кол-во реагирующих компонентов, в молях			Продолжит. реакции, час	Выход 6,9-диэтилкарбазола, % от теор.	Т. пл., °С
	6-ацетил-9-этилкарбазол	КОН	N ₂ H ₄			
1	1	7,7	10	3	57	43
2	1	7,7	10	4	65	43
3	1	7,7	10	5	95	43

Из данных табл. 1, 2 видно, что для восстановления с успехом могут быть использованы водные растворы гидразина, однако в случае разбавленных 58%-ных растворов высокие выходы 6,9-диэтилкарбазола достигаются при большом избытке гидразина и при большей продолжительности реакции, чем при восстановлении 90%-ным раствором. Данные табл. 3 показывают, что восстановление 6-ацетил-9-этилкарбазола серноокислым гидразином приводит к низким выходам 6,9-диэтилкарбазола; при этом удается выделить небольшие количества гидразина, а в основном продукты реакции осмолются. Попытки получить 6,9-диэтилкарба-

Таблица 2

Восстановление 6-ацетил-9-этилкарбазола 58%-ным водным раствором гидразингидрата

№ п.п.	Кол-во реагирующих компонентов, в молях			Продолжит. реакции, час	Выход 6,9-диэтилкарбазола, % от теор.	Т. пл. °С
	6-ацетил-9-этилкарбазол	КОН	N ₂ H ₄			
1	1	7,7	22	5,5	80	43
2	1	7,7	14	6,0	71	43
3	1	7,7	14	7,0	91	43
4	1	5,4	14	6,5	95	43
5	1	11,6	14	7,5	71	43
6	1	5,0	9	9,0	69	43
7	1	7,7	9	8,0	57	43
8	1	7,7	9	8,5	65	43

Таблица 3

Восстановление 6-ацетил-9-этилкарбазола сернокислым гидразином

№ п.п.	Количество реагентов, г			Продолжительность. реакции, час	Выход 6,9-диэтилкарбазола, %	Т. пл., °С	Выход гидразина, г	Т. пл., °С
	3-ацетил-9-этилкарбазол	КОН	N ₂ H ₄ ·H ₂ SO ₄					
1	23,7	140	130	4,5	21	43	7	202
2	23,7	140	150	4,5	21	43	7	202
3	21,5	290	336	6,0	смола	—	14	202

зол разложением гидразина 6-ацетил-9-этилкарбазола при нагревании в присутствии едкого кали не привели к положительным результатам.

Ацетилированием 6,9-диэтилкарбазола ацетилхлоридом в присутствии хлористого алюминия в растворе бензола получен 3-ацетил-6,9-диэтилкарбазол с выходом 60% по ранее разработанной методике [2].

Экспериментальная часть

6,9-диэтилкарбазол. Перегонную колбу, содержащую 17,5 г (0,074 моля) 3-ацетил-9-этилкарбазола (т. пл. 114°C), 50 г 58%-ного гидразина, 150 мл диэтиленгликоля и 22,8 г (0,4 моля) едкого кали, помещают в масляную баню, присоединяют прямой холодильник и нагревают до 140—150°C; при этом отгоняется вода. При данной температуре колбу выдерживают в течение часа, затем температуру поднимают до 165°C и выдерживают до исчезновения желтого окрашивания в колбе. По окончании реакции содержимое колбы охлаждают, добавляют воду и продукт реакции экстрагируют бензолом. Бензольный экстракт последовательно промывают водным раствором соляной кислоты, водой, затем сушат хлористым кальцием. После отгонки бензола остаток перегоняют в вакууме. При 205—210°C и 3—5 мм рт. ст. отогналось 15,7 г (95%) масла, твердеющего при стоянии. Перекристаллизацией из этилового спирта получено 12,5 г бесцветных кристаллических игл с т. пл. 44°C. Температура плавления 6,9-диэтилкарбазола, по литературным данным, 45°C [1]. Данная методика использовалась при исследовании влияния различных факторов на процесс восстановления.

3-ацетил-6,9-диэтилкарбазол. К раствору 7 г (0,031 моля) 6,9-диэтилкарбазола в 16,6 мл криоскопического бензола добавляют 4,12 г (0,031 моля) хлористого алюминия при комнатной температуре, при этом выпадает твердый комплекс. К охлажденному до 5°C комплексу при постоян-

ном перемешивании добавляют по каплям 2,9 г (0,039 моля) бромистого ацетила (или хлористого ацетила).

Реакционную массу при данной температуре выдерживают 4,5 часа. По окончании реакции к реакционной массе добавляют измельченный лед, выделившийся продукт экстрагируют бензолом. Бензольный экстракт промывают водой, сушат хлористым кальцием и после отгонки бензола из остатка перегонкой в вакууме при 170—175°C и 5 мм рт. ст. получают 4 г (57%) масла, твердеющего при стоянии. Перекристаллизацией из метилового спирта получают бесцветные кристаллические иглы с т. пл. 69—70°C. В литературе не описан.

Найдено, %: N 5,6; 5,7. $C_{18}H_{19}NO$.

Вычислено, %: N 5,28.

При взаимодействии с 2,4-динитрофенилгидразином получен гидразон в виде красных кристаллов с т. пл. 294—295°C.

Выводы

1. Разработана методика синтеза 6,9-диэтилкарбазола восстановлением 6-ацетил-9-этилкарбазола водными растворами гидразина в присутствии едкого кали.

2. Впервые синтезирован 3-ацетил-6,9-диэтилкарбазол.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Вил - Ноi, R. Роуег, J. Org. Chem., 15, 123, 1950.
2. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина. Изв. ТПИ, 126, 62, 1964.