

**ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ
КАРБАЗОЛА 77. АЦЕТИЛИРОВАНИЕ 9-АЛКИЛКАРБАЗОЛОВ
В ПРИСУТСТВИИ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ КАТАЛИЗАТОРОВ**

М. М. СУХОРОСЛОВА, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Е. Е. СИРОТКИНА,
Т. Д. ПИРОГОВА

(Представлена научно-методическим семинаром органических кафедр
и лабораторий ХТФ)

3-ацетил- и 3,6-диацетил-9-алкилкарбазолы были получены по реакции Фриделя-Крафтса при ацетилировании 9-алкилкарбазолов ацетилгалогенидами или уксусным ангидридом в присутствии хлористого алюминия [1-5].

Основным недостатком этого метода является значительный расход катализатора, достигающий при ацетилировании ацетилгалогенидами 1,1 моля при синтезе 3-ацетил-9-алкилкарбазолов и 2,5 молей при синтезе 3,6-диацетил-9-алкилкарбазолов, а при ацетилировании уксусным ангидридом расход хлористого алюминия увеличивается до 2,3 и 5 молей соответственно на моль 9-алкилкарбазола. Такой расход катализатора необходим из-за образования прочных комплексов хлористого алюминия с ацетильными производными.

Данная работа посвящена исследованию ацетилирования 9-алкилкарбазолов в присутствии малых количеств катализаторов, не образующих прочных комплексов с кетонами. В качестве катализаторов были опробованы протонные кислоты (хлорная, серная и фосфорная), кислоты Льюиса (четырёххлористое олово, хлористый цинк и хлорное железо), а также перхлорат магния.

С целью сопоставления каталитической активности указанных катализаторов была более подробно изучена реакция ацетилирования 9-метилкарбазола уксусным ангидридом. Все опыты проводились в одинаковых условиях при $98 \pm 0,5^\circ\text{C}$ в течение 30 мин при молярных соотношениях 9-метилкарбазол : уксусный ангидрид : катализатор, равных $1:2:1,17 \cdot 10^{-3}$. После отмывки и сушки продукты хроматографировались на силикагеле в тонких слоях или на бумаге. При этом в продуктах реакции обнаруживали непрореагировавший 9-метилкарбазол и 3-ацетил-9-метилкарбазол. Заметных количеств 3,6-диацетил-9-метилкарбазола не обнаружено. Количественный анализ на содержание карбонильной группы методом оксимирования [6] позволил определить выход 3-ацетил-9-метилкарбазола.

По уменьшению выхода 3-ацетил-9-метилкарбазола (в скобках дан выход в процентах от теоретического) изученные катализаторы располагаются в следующий ряд: $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (64), HClO_4 (59), SnCl_4 (43), ZnCl_2 (27), FeCl_3 (20), H_2SO_4 (16), H_3PO_4 (11), AlCl_3 (5) без катализатора (0).

Более подробное исследование влияния различных факторов на выход 3-ацетил-9-метилкарбазола было проведено на примере ацетилирования 9-метилкарбазола в присутствии четыреххлористого олова. Было исследовано влияние количества уксусного ангидрида и катализатора, а также продолжительности и температуры процесса. Результаты исследования приведены в табл. 1.

Таблица 1

Исследование ацетилирования 9-метилкарбазола в присутствии малых количеств четыреххлористого олова

Исходные вещества в молях на моль 9-метилкарбазола		Продолжительность реакции, мин	Температура, °C	Аналитический выход 3-ацетил-9-метилкарбазола, % от теорет.	
Уксусный ангидрид	SnCl ₄				
1	1	3,05 · 10 ⁻³	60	144—148	17
2	1,5	"	"	"	20
3	2,0	"	"	"	22
4	2,5	"	"	"	16
5	3	"	"	"	10
6	2,0	3,05 · 10 ⁻³	15	144—148	10
7	"	"	30	"	37
8	"	"	45	"	33
9	"	"	60	"	22
10	2,0	2,93 · 10 ⁻⁴	30	144—148	12
11	"	5,86 · 10 ⁻⁴	"	"	30
12	"	1,17 · 10 ⁻³	"	"	46
13	"	1,46 · 10 ⁻³	"	"	38
14	"	2,34 · 10 ⁻³	"	"	37
15	2,0	5,86 · 10 ⁻⁴	30	70	36
16	"	"	"	85	41
17	"	"	"	100	70
18	"	"	"	115	60
19	"	"	"	125	53
20	2,0	1,17 · 10 ⁻³	30	100	74
21	2,0 CH ₃ COS1	1,17 · 10 ⁻³	30	68—70	64

Исследование показало, что оптимальными условиями ацетилирования являются: молярное соотношение компонентов: 9-метилкарбазол: уксусный ангидрид: SnCl₄, 1:2:1,17 · 10⁻³, продолжительность процесса 30 минут и температура 100°C. Выход 3-ацетил-9-метилкарбазола составляет 74% от теоретического.

Увеличение количества уксусного ангидрида (до 3 молей) или количества четыреххлористого олова (до 3,51 · 10⁻³ моля), а также повышение температуры (до 148°C) или увеличение продолжительности процесса (до 1,5 час) приводит к снижению выхода 3-ацетил-9-метилкарбазола за счет образования побочных смолообразных продуктов. Заметно го образования 3,6-диацетил-9-метилкарбазола не наблюдается.

Для других катализаторов (H₂SO₄, HClO₄, Mg(ClO₄)₂) исследовалось влияние продолжительности процесса на выход 3-ацетил-9-метилкарбазола при различных температурах. Так, для перхлората магния влияние продолжительности было изучено при 52, 63, 72 и 98°C; для

хлорной кислоты — при 45 и 98°C; для серной кислоты — при 98 и 114°C, при этом молярное соотношение компонентов 9-метилкарбазол:уксусный ангидрид:катализатор было равно 1:2:1,17·10⁻³. Во всех случаях наблюдалось увеличение выхода 3-ацетил-9-метилкарбазола до определенного предела. С увеличением продолжительности, как правило, наблюдалось образование следов 3,6-диацетил-9-метилкарбазола. Если количество катализатора (HClO₄) увеличивали до 0,02 моля и более на моль 9-метилкарбазола, тогда выход 3,6-диацетил-9-метилкарбазола достигал 7%. При понижении температуры процесса требуется большая продолжительность реакции. Так, одинаковые выходы 3-ацетил-9-метилкарбазола (табл. 2) были получены при ацетилировании в присутствии

Таблица 2

Ацетилирование 9-метилкарбазола

Катализатор	Температура, °C	Продолжительность, мин	Аналитический выход 3-ацетил-9-метилкарбазола, % от теорет.
Mg(ClO ₄) ₂	52	100	64
	63	70—80	64
	72	50	64
	98	30	64
HClO ₄	45	90	55
	98	30	55
H ₂ SO ₄	98	120—130	23
	114	105	23

перхлората магния в течение 30 мин при 98°C, 50 мин при 72°C, 70—80 мин при 63°C и 100 мин при 52°C; в присутствии 57%-ной хлорной кислоты в течение 30 мин при 98°C и 90 мин при 45°C; в присутствии серной кислоты в течение 105 мин при 114°C и 120—130 мин при 98°C.

Экспериментальная часть

Во всех опытах использовались: уксусный ангидрид, фосфорная кислота, 57%-ная хлорная кислота марки «чда»; серная кислота марки «хч»; хлорное олово (безводное); хлорное железо, хлористый цинк, перхлорат магния марки «чистый»; хлористый алюминий, безводный, марки «чистый». 9-алкилкарбазолы были получены по методике, описанной ранее [7].

3-ацетил-9-метилкарбазол

В колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и термометром, загрузалось 0,042 г перхлората магния, 30,2 мл уксусного ангидрида и 28,96 г 9-метилкарбазола. Смесь нагревалась при температуре 98°C 30 минут, затем охлаждалась и разбавлялась водой при перемешивании. Выпавший осадок тщательно промывался слабым раствором щелочи, а затем водой до нейтральной реакции и сушился.

Аналитический выход 3-ацетил-9-метилкарбазола, вычисленный по содержанию карбонильной группы методом оксимирования [6], состав-

лял 64—65%. После вакуумной перегонки при 2—3 мм рт. ст. выделено 10 г непрореагировавшего 9-метилкарбазола и 19,6 г 3-ацетил-9-метилкарбазола (55% от теоретич.). После кристаллизации из этанола получен продукт с температурой плавления 100—101°C (литер. 101—102°C [7]).

Ацетилирование других 9-алкилкарбазолов проводилось по такой же методике (табл. 3). Начиная с 9-н-пропилкарбазола, образовавшиеся продукты ацетилирования при разбавлении водой не выпадали в оса-

Таблица 3

Ацетилирование 9-алкилкарбазолов
в присутствии малых количеств катализаторов

9-алкилкар- базол	Катали- затор	Темпе- ратура процесса, °C	Продол- житель- ность р-ции, мин	Выход 3-ацетил- 9-алкилкарбазола	
				аналит.	препарат.
9-н-пропил- карбазол	SnCl ₄	98	30	67	—
9-н-бутил-кар- базол	SnCl ₄	"	"	65	—
	ZnCl ₂	60	120	—	35
	EeCl ₃	50	120	—	22
9-изоамил-кар- базол	SnCl ₄	98	30	62	—

док, а находились в виде масел, выделение 3-ацетил-9-алкилкарбазолов из которых проводилось перегонкой при пониженном давлении после предварительной отмывки и осушки. Полученные 3-ацетил-9-алкилкарбазолы имели температуры плавления, соответствующие литературным.

Выводы

Получен ряд активности катализаторов при ацетилировании 9-алкилкарбазолов уксусным ангидридом в присутствии малых количеств катализаторов.

Для препаративного получения 3-ацетил-9-алкилкарбазолов можно использовать в качестве катализаторов перхлорат магния, хлорную кислоту (57%-ную) и четыреххлористое олово.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, М. М. Аносова. Известия Томского политехнического института, **III**, 1961.
2. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, Л. И. Мисайлова. Известия Томского политехнического института, **112**, 39, 1963.
3. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина. Известия Томского политехнического института, **126**, 62, 1964.
4. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, М. М. Аносова, Г. В. Со-
нина. Известия Томского политехнического института, **136**, 18, 1965.
5. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, М. М. Сухорослова,
Г. В. Соловьева. Известия Томского политехнического института, **175**, 5, 1971.
6. Губен-Вейль. Методы органической химии. Том II, Госхимиздат, М., 1963.
7. Методы получения химических реактивов и препаратов. Выпуск II, ИРЕА, М., 1964.