

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

XXVI. Синтез 3-винильных производных 6-хлор- и 6-нитро- 9-этилкарбазолов

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Е. Е. СИРОТКИНА, С. Д. ПУХАЛЬСКАЯ

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

Нашими предыдущими исследованиями установлено, что при восстановлении 3-ацетильных производных 9-алкилкарбазолов изопропилатом алюминия в изопропиловом спирте конечными продуктами являются соответствующие изопропиловые эфиры, вместо ожидаемых карбинолов [1]. Чтобы избежать образования эфиров, восстановление изопропилатом алюминия было проведено в ароматических углеводородах, но и в этом случае конечными продуктами были не карбинолы, а соответствующие 3-винильные производные 9-алкилкарбазолов [2]. Известно, что при введении в ароматическое ядро электрофильных заместителей подвижность атомов у α -углерода алифатического радикала значительно снижается [3], поэтому интересно было проверить поведение 6-хлор- и 6-нитро-3-ацетил-9-алкилкарбазолов при восстановлении изопропилатом алюминия как в изопропиловом спирте, так и в ароматических углеводородах. С этой целью мы изучили восстановление 3-ацетил-6-хлор- и 3-ацетил-6-нитро-9-этилкарбазолов. Оказалось, что данные ацетильные производные вообще не восстанавливаются изопропилатом алюминия в изопропиловом спирте, бензоле и толуоле, а в ксилоле восстановление идет примерно с такой же скоростью, как и 3-ацетил-9-алкилкарбазолов.

3-ацетил-6-хлор-9-этилкарбазол был синтезирован по разработанной нами методике [4]. По данной методике 3-ацетил-6-нитро-9-этилкарбазол получался с низким выходом, поэтому его синтезировали также нитрованием 3-ацетил-9-этилкарбазола нитрующей смесью, состоящей из азотной и уксусной кислот.

Экспериментальная часть

3-ацетил-6-хлор-9-этилкарбазол. Навеска 23 г (0,1 моля) 3-хлор-9-этилкарбазола (т. пл. 71°C) растворялась в 55 мл бензола и к раствору добавлялся при тщательном перемешивании безводный хлористый алюминий в количестве 13,3 г (0,1 моля). К охлажденной до 10°C реакционной смеси постепенно при перемешивании приливалось 8,9 мл (0,125 моля) хлористого ацетила. При температуре 10—15°C смесь выдерживалась 3—3,5 часа при перемешивании. По окончании реакции к реакционной массе добавлялся лед. Выпавший осадок 3-ацетил-6-хлор-

9-этилкарбазола отфильтровывался, промывался водой до нейтральной реакции и высушивался. Сырой продукт (вес 25 г, т. е. 67,5% от теоретического), перекристаллизованный из этилового спирта, выделялся в виде шелковистых бесцветных игл с т. пл. 139—140°C. По литературным данным, т. пл. 138°C [5,6].

Результаты анализов. Найдено %: N 5,4; 5,25; C₁₆H₁₄ON; Вычислено %: N 5,15.

3-ацетил-6-нитро-9-этилкарбазол

а) Получен по вышеописанной методике из 6,3 г (0,025 моля) 3-нитро-9-этилкарбазола, 3,3 г (0,025 моля) безводного хлористого алюминия, 2,2 мл хлористого ацетила в 15 мл бензола за 4 часа с выходом 2 г (27,3% от теоретического). Т. пл. 232°C после двухкратной перекристаллизации из ксилола. Результаты анализов. Найдено %: C 67,5; 67,6. N 4,77; 4,75. N 9,55; 9,50. C₁₆H₁₄O₃N₂; Вычислено %: C 68,08; H 4,96; N 9,93. В литературе он не описан.

б) Получен нитрованием 3-ацетил-9-этилкарбазола. Навеска 23,7 г (0,1 моля) 3-ацетил-9-этилкарбазола растворялась в 160 мл ледяной уксусной кислоты, охлаждалась до 10°C и нитровалась нитрующей смесью, состоящей из 12,5 г азотной кислоты (уд. вес 1,4) и 125 г ледяной уксусной кислоты. Нитрующая смесь добавлялась медленно в течение часа, после чего перемешивание продолжалось еще 2 часа при 10°C. По окончании реакции выпавший осадок отфильтровывался, промывался водой до нейтральной реакции промывных вод и сушился. Продукт реакции очищался перекристаллизацией из ксилола. Чистый 3-ацетил-6-нитро-9-этилкарбазол—оранжево-желтые иглы с т. пл. 232°C, выход 23 г (81,5% от теоретического). Продукт идентичен 3-ацетил-6-нитро-9-этилкарбазолу, полученному по методике а.

3-винил-6-хлор-9-этилкарбазол

В колбу ёмкостью 200 мл загружалось 5,43 г (0,02 моля) 3-ацетил-6-хлор-9-этилкарбазола, 4,08 г (0,02 моля) изопрропилата алюминия и 35 мл п-ксилола. Колба соединялась с прямым холодильником и нагревалась на масляной бане. Отгонка ацетона велась медленно при 130—135°C; к концу реакции температуру повышали до 140—150°C и остаток ацетона отгонялся в вакууме (остаточное давление 200 мм рт. ст.). При отрицательной пробе на ацетон, на что требовалось 2—2,5 часа, реакция заканчивалась, содержимое колбы охлаждалось и медленно обрабатывалось холодным 20% водным раствором едкого натра (200 мл). Ксилольный слой отделялся и сушился твердым едким кали. При небольшом вакууме вначале отгонялся ксилол, а затем—продукт реакции. При 193—195°C (4—5 мм рт. ст.) отогналось 3,8 г (69,5% от теоретического).

Анализ масла на непредельность по Мартину [7] показал содержание непредельных 97,09%. При стоянии на холоде масло затвердело. Перекристаллизацией из метанола получены бесцветные иглы с т. пл. 70—71°C.

Результаты анализов. Найдено %: C 75,45; 75,24. H 5,63; 5,66. N 5,52; 5,5. C₁₆H₁₄ClN. Вычислено %: C 75,08; H 5,48. N 5,47. Непредельность по Мартину—99,2; 99,5%.

3-винил-6-нитро-9-этилкарбазол

Получен при восстановлении 5,64 г (0,02 моля) 3-ацетил-6-нитро-9-этилкарбазола 4,08 г изопрропилата алюминия в 75 мл п-ксилола. Реакцию ведут, как описано выше. Восстановление заканчивалось за 60—

80 минут. После разложения продуктов восстановления насыщенным раствором хлористого аммония или едкого натра выделившийся ксилольный слой отделяли от водного, сушили хлористым кальцием, фильтровали и ставили кристаллизоваться на холод. Выкристаллизовалось 3 г (56,3% от теоретического) желтого кристаллического вещества с т. пл. 138—145°C. После двух перекристаллизаций последовательно из бензола и этанола получены ярко-желтые иглы с т. пл. 148,5—149,5°C. Результаты анализов. Найдено %: С 71,77; 71,79. Н 5,4; 5,0. N 10,3; 10,1. $C_{16}H_{14}O_2N$. Вычислено %: С 72,18; Н 5,26; N 10,52. Содержание непредельных по Мартину — 98,9; 99,0%.

Вывод

Впервые получены 3-винильные производные 6-хлор- и 6-нитро-9-этилкарбазолов при восстановлении соответствующих 3-ацетильных производных изопропилатом алюминия в ксилоле.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, М. М. Аносова. Синтез и некоторые превращения ацетильных производных 9-алкилкарбазолов, Материалы X научной конференции Кыргызского госуниверситета, Фрунзе, 64, 1962.
2. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина. XXV, Восстановление 3-ацетил-9-алкилкарбазолов изопропилатом алюминия и синтез 3-винил-алкилкарбазолов. Известия ТПИ, 136, 1964 (в печати).
3. С. Н. Ушаков, П. А. Матузов. ЖОХ, 14, в. 1—2, 1944.
4. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина. XII, Синтез некоторых 3-ацетил-9-алкилкарбазолов, Известия ТПИ, 126, 1964 (в печати).
5. N. Вuu-Hoi, Rec. trav. chim., 66, 533, 1947; С. А., 5014, 1948.
6. N. Вuu-Hoi, J. Org. Chem., 15, 123, 1950.
7. R. Martin, Anal. Chem., 21, 921, 1949.