

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

XXVIII. Восстановление некоторых 3-ацетил-9-алкилкарбазолов изопропилатом алюминия

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Е. Е. СИРОТКИНА

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

В предыдущем сообщении [1] нами было показано, что при восстановлении 3-ацетил-9-метил- и 3-ацетил-9-этилкарбазолов изопропилатом алюминия в изопропиловом спирте образуются изопропиловые эфиры 3-(α -оксиэтил)-9-алкилкарбазолов. При замене изопропилового спирта на ароматические углеводороды конечными продуктами восстановления являются соответствующие 3-винил-9-алкилкарбазолы. В данной работе был расширен ряд исходных 3-ацетильных производных 9-алкилкарбазолов и показано, что увеличение алкильного радикала в 9-положении молекулы 3-ацетилкарбазола мало влияет на способность ацетильных производных к восстановлению изопропилатом алюминия как в изопропиловом спирте, так и в ароматических углеводородах. Конечными продуктами восстановления в изопропиловом спирте являются изопропиловые эфиры ожидаемых карбинолов (выход 50—70% от теоретических, а в ароматических углеводородах — 3-винильные производные 9-алкилкарбазолов, выделяемые с выходом 46—70% от теоретических. В бензоле и толуоле образование винильных производных происходит с малой скоростью и низкими выходами. Исходные 9-алкилкарбазолы и 3-ацетил-9-алкилкарбазолы были получены по методикам, разработанным нами ранее (2—4).

Экспериментальная часть

Восстановление изопропилатом алюминия в изопропиловом спирте

Восстановление проводят в круглодонной колбе, в которую помещают изопропилат алюминия, кетон и изопропиловый спирт. Колбу соединяют с дефлегматором, верхнюю часть которого соединяют с прямым холодильником. Колбу нагревают на водяной бане так, чтобы перегонка шла со скоростью 5—7 капель в минуту. При отрицательной пробе на ацетон восстановление заканчивают. Содержимое колбы охлаждают, гидролизуют 15—20%-ным водным раствором щелочи; выделившийся в виде масла продукт реакции экстрагируют бензолом или эфиром, органический слой отделяют, высушивают хлористым кальцием и после удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Восстановление заканчивается за 7—8 часов при избытке изопропилата

алюминия 200% и за 2—2,5 часа при избытке 800%. Эфиры получают с выходом 50—70% от теоретического. Изопропилового спирта необходимо брать 25—30 молей на моль ацетильного производного. Эфиры термически устойчивы и не изменяются при длительном нагревании до 250°C. При нагревании выше 350°C эфиры расщепляются с образованием изопропилового спирта и полимера 3-винил-9-алкилкарбазола. При нагревании этих эфиров до 90—140°C в присутствии активной окиси алюминия или бисульфата калия происходит расщепление эфиров с образованием соответствующего мономера (или полимера) и изопропилового спирта, идентифицированного по температуре кипения и показателю преломления. В табл. 1 приведены основные данные, характеризующие полученные нами эфиры.

Таблица 1

№ п.п.	Изопропиловые эфиры	Продолжит. реакции, в часах	Выход, % от теор.	Температура кипения, °С при остаточном давл. рт. ст.	Содержание азота, %	
					Найдено	Вычислено
1	9-н-пропил-3-(α -окси-этил)-карбазола	3	71,0	205—206 (4 мм)	4,65 4,60	4,74
2	9-изопропил-3-(α -окси-этил)-карбазола	3	71,0	216—217 (7 мм)	4,68 4,60	4,74
3	9-н-бутил-3-(α -окси-этил)-карбазола	5	70,0	218—219 (4 мм)	4,45 4,40	4,53
4	9-н-амил-3-(α -окси-этил)-карбазола	8	67,1	212—213 (3 мм)	4,25 4,20	4,33
5	9-изоамил-3-(α -окси-этил)-карбазола	6	70,3	204—205 (3 мм)	4,30 4,40	4,33
6	9-н-гексил-3-(α -окси-этил)-карбазола	5	50,0	216—218 (2—3 мм)	4,20 4,25	4,15

Восстановление изопропилатом алюминия в ароматических углеводородах

Восстановление проводилось в круглодонной колбе, снабженной прямым холодильником. Колба, содержащая кетон, изопропилат алюминия и растворитель, нагревалась на масляной бане до 130°C; при этом отгонялась основная масса ацетона. К концу реакции температуру бани повышали до 140—150°C. При отрицательной пробе на ацетон в продуктах отгона содержимое колбы охлаждалось и медленно обрабатывалось холодным 15—20% водным раствором едкого натра. Выделившийся ксилольный слой отделялся от водного и сушился твердым едким кали (или едким натром). Лучше всего реакцию проводить в п-ксилоле, так как основная масса его легко отделялась вымораживанием и фильтрованием. Фильтрат, содержащий мономер и небольшое количество ксилола, перегонялся в вакууме. Вначале при небольшом вакууме отгонялся ксилол и затем мономер, в остатке оставался желтого цвета прозрачный термополимер 3-винил-9-алкилкарбазола. Анализ мономеров на непредельность проводился по Мартину [5]. Характеристика полученных нами мономеров приведена в табл. 2. Лучшими условиями прямого превращения 3-ацетил-9-алкилкарбазолов в соответствующие винильные производные являются температура 140—150°C, избыток изопропилата алюминия 200—250% и количество растворителя 10—12 молей на моль

ацетильного производного. В этих условиях восстановление заканчивается за 1,5—2,5 часа с выходом винильных производных 46—70%.

Таблица 2

3-винил-9-алкилкарбазолы

№ п.п.	Винильные производные	Выход, % от теоретич.	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С при остаточ. давлении, рт. ст.	Содержание азота, %	
					Найдено	Вычислено
1	3-винил-9-н-пропилкарбазол	70,0	—	198—200 (5—6 мм)	5,80 5,75	5,95
2	3-винил-9-изопропилкарбазол	76,6	69—70	205—207 (8—9 мм)	5,85 5,80	5,95
3	3-винил-9-н-бутилкарбазол	46,0	—	206—209 (5—6 мм)	5,60 5,95	5,62
4	3-винил-9-н-амилкарбазол	52,0	—	213—214 (5—6 мм)	5,40 5,25	5,32
5	3-винил-9-изоамилкарбазол	53,5	—	213—215 (5—6 мм)	5,35 5,20	5,32

Выводы

1. Показано, что восстановление изопропилатом алюминия 3-ацетил-9-алкилкарбазолов в изопропиловом спирте приводит к образованию изопропиловых эфиров 3-(α -оксиэтил)-9-алкилкарбазолов с выходами 50—70% от теоретического.

2. Установлено, что при замене изопропилового спирта ксилолом восстановление 3-ацетил-9-алкилкарбазолов происходит с выходами 46—70% от теоретического.

3. Впервые получены 6 изопропиловых эфиров 3-(α -оксиэтил)-9-алкилкарбазолов и 5 3-винил-9-алкилкарбазолов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, Известия Томского политехнического института, 120, 1964.
2. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, М. М. Аносова, Известия Томского политехнического института, 111, 40, 1961.
3. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, Л. И. Мисайлова, Известия Томского политехнического института, 112, 39, 1963.
4. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, Авт. свид. № 158884 (1963); Бюлл. изобретений, № 23, 1963.
5. R. Martin, Anal. Chem. 21, 921, 1949.