

**ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ
КАРБАЗОЛА****16. Синтез некоторых ацетамидов и арбазола и его 9-алкилзамещенных**

М. М. СУХОРОСЛОВА, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Е. Е. СИРОТКИНА,
Л. П. ЛЕВЧЕНКО, Т. Ф. ТУРЧИНА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Моно-и диацетамиды карбазола и его 9-алкилзамещенных представляют интерес для синтеза карбазолилуксусных кислот. В литературе описаны 2-ацетамид- и 3-ацетамидкарбазолы [1], полученные по реакции Вильгеродта из 2-ацетил- и 3-ацетилкарбазолов с выходами 58 и 85% соответственно.

В настоящей работе приведены результаты исследования синтеза 3-моноацетамидов и 3,6-диацетамидов 9-алкилкарбазолов и 3,6-диацетамид карбазола из соответствующих ацетильных производных. На примерах получения 3-ацетамид-9-метилкарбазола и 3,6-диацетамид-9-метилкарбазола было изучено влияние основных факторов на выход конечных продуктов. В этих опытах установлено, что оптимальными условиями синтеза 3-ацетамид-9-метилкарбазола являются: температура 178—180°C, продолжительность нагревания 6 часов, количества реагентов (на 1 моль 3-ацетил-9-метилкарбазола): серы 1 моль, аммиака 4,7 моля, растворителя 1 л (табл. 1). Для получения полисульфида аммония на 1 моль серы добавлялось 50 г сероводорода. В оптимальных условиях выход сырого ацетамид достигает 96%, но в результате потерь при очистке двухкратной перекристаллизацией (из этанола и бензола) выход чистого вещества снижается до 55%. Как растворители пригодны диоксан и этанол, в пиридине синтез удается хуже. В указанных оптимальных условиях были получены 3-ацетамиды других 9-алкилкарбазолов, сведения о которых приведены в табл. 3.

При изучении влияния основных факторов на выход 3,6-диацетамид-9-метилкарбазола было установлено, что лучшие результаты получаются при следующих условиях (табл. 2): температура 180—182°C, продолжительность реакции 8 часов, количества реагентов (на 1 моль 3,6-диацетил-9-метилкарбазола): серы 6 молей, аммиака 20 молей, растворителя 2,5 л. Выход чистого 3,6-диацетамид-9-метилкарбазола достигает 70% от теоретического (табл. 3). В указанных оптимальных условиях были получены 3,6-диацетамиды карбазола и других 9-алкилкарбазолов, сведения о которых приведены в табл. 3.

Экспериментальная часть

Исходные 3-ацетил- и 3,6-диацетил-9-алкилкарбазолы получались по методикам, разработанным нами ранее [2—9].

3-ацетамид -9-метилкарбазол

В стеклянную ампулу (или бомбу из нержавеющей стали) помещают 2,23 г (0,01 моля) 3-ацетил-9-метилкарбазола (т.пл. 100—101°C), 3,4 мл полисульфида аммония, полученного пропусканием сероводоро-

Таблица 1

Результаты некоторых опытов синтеза 3-ацетамид-9-метилкарбазола

Температура реакции, °C	Продолжительность, час	Количества исходных веществ на 0,01 моля 3-ацетил-9-метилкарбазола			Выход сырого продукта, % от теоретич.
		сера, моль	NH ₃ моль	диоксан, мл	
162—164	14,5	0,03	0,157	10	80,0
178—180	8	"	"	"	89,0
184—185	"	"	"	"	87
178—180	5	0,03	0,157	10	84
"	6	"	"	"	88,2
"	7	"	"	"	86,3
"	8	"	"	"	86,0
178—180	6	0,005	0,157	10	89,5
"	"	0,01	"	"	94,5
"	"	0,02	"	"	91,6
"	"	0,025	"	"	88,2
"	"	0,03	"	"	88,2
178—180	6	0,01	0,0235	10	93
"	"	"	0,047	"	96
"	"	"	0,094	"	94,6
"	"	"	0,157	"	94,5
"	"	"	0,22	"	83,2
178—180	6	0,01	0,157	3	88,2
"	"	"	"	6	89,5
"	"	"	"	10	94,5
"	"	"	"	14	90,4

да через суспензию 0,32 г (0,01 г-атома) серы в 3 мл концентрированного раствора аммиака и 10 мл диоксана, очищенного от перекисей. Запаянную ампулу выдерживают в термостате при 178—180°C в течение 6 часов, после чего ее охлаждают вместе с термостатом. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают смесью диоксан-вода (1:3), затем водой и высушивают. Выход продукта 2,28 г, т.пл. 195—200°C. После перекристаллизации из спирта, а затем из бензола выделяют 1,3 г (55% от теоретич.) 3-ацетамид-9-метилкарбазола — бесцветных мелких игл с т.пл. 211—212°C. В литературе не описан. Анализы. Найдено, %: N 11,75; 11,99. C₁₅H₁₄ON₂. Вычислено, %: N 11,75.

Таблица 2

Результаты некоторых опытов синтеза 3,6-диацетамид-9-метилкарбазола

Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, час	Количества исходных веществ на 0,01 моля ацетила				Выход сырого продукта, % от теоретического
		сера, моль	NH ₃ моль	H ₂ S г/г серы	диоксан мл	
162—164	8	0,06	0,3	1,02—1,2	15	48
165—170	"	"	"	"	"	61,0
174—176	"	"	"	"	"	64,0
180—182	"	"	"	"	"	70,5
190—192	"	"	"	"	"	54,0
180—182	7	0,06	0,3	"	15	53,1
180—182	8	"	"	"	"	70,5
180—182	9	"	"	"	"	48,1
180—182	8	0,03	0,2	"	25	51
"	"	0,04	"	"	"	62—67
"	"	0,05	"	"	"	62—68
"	"	0,06	"	"	"	81—82
"	"	0,07	"	"	"	79—81
"	"	0,08	"	"	"	73,1
180—182	8	0,06	0,1	"	25	68,8
"	"	"	0,2	"	"	81,3—82
"	"	"	0,3	"	"	63—66
"	"	"	0,4	"	"	60,3
180—182	8	0,06	0,2	без H ₂ S	25	не прошла
"	"	"	"	0,34	25	54,0
"	"	"	"	1,02—1,2	25	84—85
"	"	"	"	1,96	25	73—76
180—182	8	0,06	0,3	1,02—1,2	20	50,1
"	"	"	"	"	25	63—66
"	"	"	"	"	30	50,5

Таблица 3

3-ацетамид- и 3,6-диацетамид-9-алкилкарбазолы

№ п. п.	9-алкилкарбазолы	3-ацетамид		3,6-диацетамид	
		Выход, % от теоретич.	температура плавления, °С	выход, % от теоретич.	Температура плавления, °С
1	9-метил-	54,9	211—212	70,0	281,5—283
2	9-этил-	55,6	190,5—191,5	63,4	258—260
3	9-н-пропил-	53,1	188—189	61,8	258—260
4	9-изопропил-	50,2	133—133,5	42,5	264—265
5	9-н-бутил-	50,7	144—145	57,0	244—245
6	9-н-амил-	50,0	128,5—129,5	78,8	229—231
7	9-изоамил-	51,3	156—157	61,9	231—232
8	Карбазол	—	—	58,2	265—267

3-ацетамиды 9-н-пропил-, 9-изопропил-, 9-н-бутил-, 9-н-амил- и 9-изоамилкарбазолов получались аналогично, но выделялись путем выпаривания водно-диоксановых растворов (табл. 3).

3,6-диацетамид-9-метилкарбазол.

Получен из 2,65 г (0,01 моля) 3,6-диацетил-9-метилкарбазола (т. пл. 196,5—197,5°C) и 15 мл полисульфида аммония в 25 мл очищенного диоксана. Из сырого продукта (2,5 г), перекристаллизованного из диметилформамида, выделено 2,1 г (70% от теоретического) 3,6-диацетамид-9-метилкарбазола с т. пл. 281,5—283°C. В литературе не описан. Анализы. Найдено %: N 14,76, $C_{17}H_{17}O_2N_3$. Вычислено %: N 14,24.

В аналогичных условиях получены 3,6-диацетамид карбазола и 3,6-диацетамиды других 9-алкилкарбазолов (табл. 3).

Выводы

1. Исследовано влияние основных факторов на синтез 3-ацетамидов и 3,6-диацетамидов 9-алкилкарбазолов.
2. В оптимальных условиях осуществлен синтез 15 не описанных в литературе ацетамидов карбазола и его 9-алкилзамещенных.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Gilman, S. Avakian, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2104, 1946.
 2. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, М. М. Аносова. Известия ТПИ, **111**, 40, 1961.
 3. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, Л. И. Мисайлова. Известия ТПИ, **112**, 39, 1963.
 4. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина. Авт. свид. 158884 (1963); Б. И. № 23, 1963.
 5. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, М. М. Аносова. Труды ТГУ, **170**, 49, 1964.
 6. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина. Известия ТПИ, **126**, 62, 1964.
 7. В. П. Лопатинский, М. М. Аносова, Л. П. Конкина. Известия ТПИ, **136**, 15, 1965.
 8. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, М. М. Аносова. Известия ТПИ, **136**, 18, 1965.
 9. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина. Методы получения химических реактивов и препаратов, ИРЕА, вып. II, 31, 1964.
-