

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ
КАРБАЗОЛА
V. СИНТЕЗ 9-ЭТИЛ-3,6-ДИАЦЕТИЛКАРБАЗОЛА

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Е. Е. СИРОТКИНА, Л. И. МИСАЙЛОВА

(Представлено проф. докт. хим. наук Л. П. Кулевым)

В литературе описаны лишь немногие 9-алкил-3,6-диацетилкарбазолы [1—4], представляющие интерес для синтеза 9-алкил-3,6-дивинилкарбазолов, из которых могут быть получены теплостойкие полимеры [1]. Сводка известных 9-алкил-3,6-диацетилкарбазолов приведена в нашем предыдущем сообщении [5]. Синтез их осуществлялся двумя методами: либо путем алкилирования 3,6-диацетилкарбазола [2] или его калиевой соли [1], либо путем ацетилирования 9-алкилкарбазолов ацетилхлоридом в присутствии безводного хлористого алюминия в сероуглероде [3] или сухом бензоле [4]. Последним способом был получен 9-этил-3,6-диацетилкарбазол, однако выход его не превышал 10% от теоретического [4].

Целью данной работы являлось изучение условий, при которых достигается высокий выход 9-этил-3,6-диацетилкарбазола при ацетилировании 9-этилкарбазола в бензоле. В качестве ацетилирующего агента использовался ацетилхлорид, активность которого была повышена путем добавки небольших количеств ацетилбромида (0,1 моля на моль 9-этилкарбазола), как это было рекомендовано ранее при ацетилировании 9-ацетилкарбазола [6]. Было исследовано влияние на выход 9-этил-3,6-диацетилкарбазола температуры, количества хлористого алюминия, ацетилхлорида и растворителя.

Результаты некоторых опытов приведены в табл. 1.

Результаты опытов показывают, что выход 9-этил-3,6-диацетилкарбазола может быть увеличен до 81,1% от теоретического, если проводить ацетилирование при 0°C в присутствии значительного избытка безводного хлористого алюминия (3 моля на моль 9-этилкарбазола). Дальнейшее увеличение количества $AlCl_3$ и повышение температуры приводят к снижению выхода продукта реакции, а также к ухудшению чистоты продукта.

Опыты показали, что для успешного осуществления реакции можно использовать такое количество бензола, которое достаточно для растворения навески исходного 9-этилкарбазола. Основное количество 9-этилкарбазола реагирует в течение первого получаса, но максимальный выход получен после двухчасового перемешивания.

Синтез исходного 9-этилкарбазола проводился по видоизмененной методике Стивенса и Такера [7], отличавшейся тем, что карбазол алки-

Таблица 1

№ п/п	Количество 9-этилкарбазола в г	Количество растворителя		Количество ацетилхлорида		Количество хлористого алюминия		Выход продукта после первой перекристаллизации		Т. пл. продукта реакции, °С	Время реакции в часах	Температура реакции, °С
		в мл	в молях*)	в г	в молях*)	в г	в молях*)	в г	в %			
1	5	34,5	15	5,03	2,5	10,4	3	5,8	81,1	181°	2	0°С
2	5	34,5	15	5,03	2,5	10,4	3	4,9	69,9	182°	2	10°С
3	5	34,5	15	5,03	2,5	10,4	3	5	69,9	182,5°	2	10°С
4	5	34,5	15	5,03	2,5	10,4	3	4	56	180°	2	20°С
5	5	34,5	15	5,03	2,5	10,4	3	3,3	46,1	181°	2	20°С
6	5	34,5	15	5,03	2,5	6,84	2	3,1	44,7	182°	2	10°С
7	5	34,5	15	5,03	2,5	6,84	2	2,9	40,5	181°	2	10°С
8	5	34,5	15	5,03	2,5	3,42	1	0,25	3,5	177°	2	10°С
9	5	34,5	15	5,03	2,5	3,42	1	0,4	5,6	176°	2	10°С
10	5	34,5	15	5,03	2,5	12	3,5	4,8	64,5	182°	2	10°С
11	5	34,5	15	5,03	2,5	12	3,5	4,5	62,2	181°	2	10°С
12	5	34,5	15	6,05	3	10,4	3	4,1	57,3	179°	2	10°С
13	5	34,5	15	6,05	3	10,4	3	4,1	57,3	179°	2	10°С
14	5	34,5	15	3,69	2	10,4	3	4,7	65,7	182°	2	10°С
15	5	34,5	15	3,69	2	10,4	3	4,6	64,3	182°	2	10°С
16	5	23	10	5,03	2,5	10,4	3	4,3	60,1	181°	2	10°С
17	5	23	10	5,03	2,5	10,4	3	4,25	60	181°	2	10°С
18	5	41,4	18	5,03	2,5	10,4	3	4,4	61,5	181°	2	10°С

*) в молях на моль 9-этилкарбазола

лировался иодистым или бромистым этилом в ацетоновом растворе в присутствии порошкообразного NaOH или KOH. В этих условиях легко достигался количественный выход 9-этилкарбазола.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты. Карбазол выделялся из сырого антрацена Кемеровского коксохимического завода с помощью параформальдегида [8] и имел т. пл. 244°С. Бензол применялся сухой криоскопический. Ацетилхлорид, ацетилбромид, бромистый этил и безводный хлористый алюминий имели квалификацию «чистый».

9-этилкарбазол. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником и мешалкой, вносились 10 г карбазола, 50 мл ацетона и 3,5 г порошкообразного NaOH или KOH. Содержимое колбы нагревалось до 35°. Затем при работающей мешалке в колбу постепенно прибавлялось 5,6 мл бромистого этила в течение 15 минут. После прибавления бромистого этила температура повышалась до кипения реакционной массы и нагревание продолжалось в течение 1,5—2-х часов. Конец реакции определялся путем внесения капли реакционной массы в пробирку с кипящей водой: при окончании реакции на поверхности воды расплывалась маслянистая капля 9-этилкарбазола, плавящегося ниже точки кипения воды. Про-

дукт реакции осаждался водой, отфильтровывался, промывался водой до нейтральной реакции и высушивался при температуре 40—50°C. Сухое вещество перекристаллизовывалось из этанола. Выход перекристаллизованного 9-этилкарбазола 11,0 г (94,3% от теоретического) т. пл. 68—69°C (по литературным данным 9-этилкарбазол плавится при 67—68°C [9], 71°C [10]).

9-этил-3,6-диацетилкарбазол. 5 г 9-этилкарбазола растворялось в 34,5 мл сухого бензола и к раствору добавлялось 5,03 г ацетилхлорида и 0,3 г ацетилбромида. Смесь охлаждалась на льду и затем в нее постепенно при перемешивании вносилось 10,4 г безводного хлористого алюминия (3 моля на моль 9-этилкарбазола). Перемешивание при 0°C продолжалось в течение двух часов. По окончании ацетилирования реакционная масса выливалась на лед, выпавший осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из бензола. Выход продукта 5,8 г (81,1% от теоретического) с т. пл. 181°C. Повторная перекристаллизация повышает температуру плава, выделяющегося в виде мелких белых кристаллов, до 182—182,5°C (по литературным данным 9-этил-3,6-диацетилкарбазол плавится при 182°C [3, 4], 183,5 [1]). Найдено %: N 5,07; 5,09. C₁₈H₁₇O₂N. Вычислено %: N 5,01.

Выводы

1. Исследовано влияние условий на выход 9-этил-3,6-диацетилкарбазола при ацетилировании 9-этилкарбазола ацетилхлоридом в бензоле.
2. Показано, что в оптимальных условиях 9-этил-3,6-диацетилкарбазол может быть получен с выходом 81,1% от теоретического.
3. Разработана методика синтеза 9-этилкарбазола, позволяющая получать его с количественным выходом.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Kawai et al., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 73, 103, 1952; C. A. 47, 3505, 1953.
2. S. Plant, K. Rogers, S. Williams, J. Chem. Soc., 741, 1935.
3. N. Вuu-Hoi, R. Royer, Rec. trav. chim., 66, 533, 1947; C. A. 42, 5014, 1948.
4. N. Вuu-Hoi, R. Royer, J. Org. Chem., 15, 123, 1950.
5. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, М. М. Аносова. Известия Томского политехнического института, 111, 1961.
6. А. А. Берлин. ЖОХ, 14, 1096, 1944.
7. T. Stevens, S. Tucker, J. Chem. Soc., 123, 2140, 1923.
8. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина. Известия Томского политехнического института, 111, 1961.
9. C. Graebe, Ann., 202, 23, 1880.
10. W. Rerpe, Lieb. Ann., 601, 128, 1953.