И З В Е С Т И Я

ТОМСКОГО ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА ИМ.С.М.КИРОВА

Том 257 1973

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

92. Исследование перегруппировки 9-ацетилкарбазола

Ю.Г.Юрьев, В.Л.Ивасенко, В.П.Лопатинский

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Известно [I] , что при сплавлении с безводным хлористым алюминием 9-ацетилкарбазол подвергается перегруппировке в 3-ацетилкарбазол. Мейцнер [2] , проводя реакцию в среде нитробензола, кроме 3-ацетилкарбазола, полученного с 50-60% выходом, качественно выделил из продукта реакции также I-ацетилкарбазол и карбазол, что позволило автору сравнить исследованную реакцию с перегруппировкой Фриса [3] . Однако в дальнейшем проверка данных Мейтцнера показала [4] , что выходы чистого 3-ацетилкарбазола значительно ниже 50%.

Нами осуществлено детальное изучение этой реакции с целью повышения выходов 3-ацетилкарбазола, представляющего практический интерес в связи с возможностью синтеза на его основе новых производных карбазола. Было исследовано влияние природы и количества растворителя и катализатора, температуры и продолжительности реакции, насыщения системы хлористым водородом и добавления ацетилхлорида на выход и соотношение I- и 3-ацетилкарбазолов. Полученные результаты излагаются в данном сообщении.

С целью исключения токсичного и неудобного в работе нитробензола нами был опробован ряд растворителей, обычно применяемых для перегруппировки Фриса [3,5,6] . Данные табл. I показывают, что при использовании кислотных растворителей с большим дипольным моментом (см. опыты 7,8) конверсия исходного продукта составляет 89-90%, выходы 3-ацетилкарбазола достигают 50,6 - 61,6%, а содержание I-ацетилкарбазола не превышает 7%. В инертных растворителях (оп. I-5) конверсия 9-ацетилкарбазола значительно ниже, вследствие чего выходы 3-ацетилкарбазола не превышают 25%, а в тетрагидрофуране, проявляющем уже основные свойства, несмотря на его довольно высокий дипольный момент, перегруппировка вообще не идет (оп.6). Таким образом, эффективность растворителя в исследуемой реакции объясняется не столько его полярностью, как отмечают [5,6] при изучении перегруппировки Фриса, сколько кислотным характером.

Из этих данных следует, что лучшими растворителями для перегруппировки 9-ацетилкарбазола являются нитробензол и нитрометан, однако ряд существенных преимуществ последнего перед нитробензолом позволяют предпочесть в реакции нитрометан. Из табл. I видно (оп. 8-I2), что при увеличении количества нитрометана выход 3-ацетилкарбазола заметно снижается, тогда как содержание I-ацетилкарбазола остается практически постоянным. Этот факт может являться, по нашему мнению, следствием различия в механизмах образования I- и 3-ацетилкарбазолов (ср. 7).

А.Герек [8] , изучая перегруппировку фенилацетата в орто- и пара-оксиацетофеноны под действием хлористого алюминия, установил ускоряющее действие хлористого водорода на выход пара-изомера. Автор полагает, что образование пара-ацетофенона происходит межмолекулярным путем в отличие от орто-изомера, на выход которого присутствие хлористого водорода никакого влияния не оказывает. Подобной точки зрения придерживается и ряд других авторов [9] .

При проведении перегруппировки 9-ацетилкарбазола в чистом нитрометане и нитрометане, насыщенном хлористым водородом, нами было замечено, что в последнем случае выходы 3-ацетилкарбазола повышаются на I0-I5%,тогда как содержание I-ацетилкарбазола остается практически постоянным (табл. 2, оп. I-4).

Присутствие карбазола в продукте перегруппировки позволило предположить, что в случае образования 3-ацетилкарбазола по межмолекулярному механизму введение ацетихлорида в реакцию должно увеличивать выход 3-ацетилкарбазола. Как видно из данных табл. 2 (оп. 4-8), это действительно имеет место, причем выходы I-ацетилкарбазола, напротив даже понижаются.

Следует подчеркнуть, что добавление ацетилхлорида в количествах 0,5-I моля на I моль 9-ацетилкарбазола приводят к образованию небольшого количества (5-7%) 3,6-диацетилкарбазола, отсутствующего, однако, при проведении перегруппировки без добавления ацетилхлорида. Появление диацетилпроизводного является, вероятно, результатом вторичного ацетилирования 3-ацетилкарбазола, что и было подтверждено образованием 5-8% 3,6-диацетилкарбазола в реакции ацетилирования 3-ацетилкарбазола ацетилхлоридом в условиях, аналогичных перегруппировке.

В большинстве случаев низкая температура (20-60°) приводит к образованию пара-, а высокая (80-180°) - орто-изомеров в перегруппировке Фриса [10]. Однако в случае перегруппировки 9-ацетилкарбазола с повышением температуры выходы обоих изомеров вначале увеличиваются (табл. 3, оп. 1-4), а затем, при более высокой температуре (оп. 5-7), наблюдается их снижение за счет интенсивного смолообразования. При этом во всем исследованном интервале температур основным продуктом реакции является 3-ацетилкарбазол.

Кроме хлористого алюминия нами были опробованы и другие кислые катализаторы. Применение бромистого алюминия приводит к сильному осмолению продуктов реакции и снижению за счет этого выходов 1- и 3-ацетилкарбазолов до 4-6% и 40-50% соответственно. $SnCl_4$, $TiCl_4$ и $FeCl_3$ оказались менее активными (выходы 3-ацетилкарбазола не превышали 20%), а $ZnCl_2$, $HClO_4$ и полифосфорная кислота - вообще неактивными в этих условиях.

Таким образом, лучшим из опробованных катализаторов оказался хлористый алюминий, промотированный хлористым водородом. При соотношении хлористого алюминия к 9-ацетилкарбазолу, равном 0,25:1, реакция протекает уже на 65%, а выход 3-ацетилкарбазола достигает 48% (табл. 3, оп. 9). Однако только применение эквимолекулярных количеств исходного продукта и катализатора дает наибольший выход 3-ацетилкарбазола, который резко снижается с увеличением количества хлористого алюминия (оп. 12-14).

Экспериментальная часть

Исходные реагенты: нитрометан марки "чистый", осушенный над пятиокисью фосфора и перегнанный; 9-ацетилкарбазол, синтезированный по методике [11], $T_{пл}$ = 74-75°; хлористый алюминий, свежевозогнанный; ацетилхлорид марки "чистый", свежеперегнанный.

С и н т е з 3 - ацетилкарбазола. В трехгорлую колбу емкостью 250-300 мл, снабженную обратным холодильником, мешалкой и доходящей до дна колбы трубочкой для подачи хлористого водорода, загружали раствор 2I г (0,I М) 9-ацетилкарбазола в 50 мл нитрометана, нагревали до 85-90^{o} и при работающей мешалке в колбу приливали раствор 20 г (0,I5 М) хлористого алюминия и 3,56 мл (0,05 М) ацетилхлорида в 50 мл нитрометана. При пропускании хлористого водорода содержимое колбы нагревали в течение 20-I5 минут при указанной температуре, выливали в холодную воду, выпавший осадок отфильтровывали и сушили. После перекристаллизации из бензола (с добавлением силикагеля) выход 3-ацетилкарбазола составил 75-80%, $T_{пл}$ = I66-I67^{o} (лит. $T_{пл}$ = I67-I68^{o} [2]).

Хроматографический анализ. Для количественного разделения продуктов перегруппировки 9-ацетилкарбазола был разработан метод колоночной хроматографии. Сухой адсорбент -силикагель марки КСК, зернением 250-500 мк, предварительно активированный 60 минут при II0-I20^{o} - насыпали в хроматографическую колонку диаметром I,2 см и длиной 60 см. Колонку промывали I00 мл бензола, заливали раствор I00-300 мг продукта в минимальном объеме бензола и проявляли хроматограмму вначале бензолом (из колонки при этом вымывался карбазол и ярко-желтая зона I-и 9-ацетилкарбазолов), далее хлороформом элюировали салатную зону 3-ацетилкарбазола и затем этанолом или метанолом - фиолетовую зону смолистых веществ. Отдельные зоны выпаривали до постоянного веса и взвешиванием определяли количество компонента в каждой из них. 9-ацетилкарбазол определяется омылением спиртовым раствором щелочи по методике [I2] .

Выводы

I. Изучено влияние экспериментальных условий на перегруппировку 9-ацетилкарбазола.

2. Найдено, что при использовании в качестве растворителя нитрометана и эквимолекулярном соотношении реагентов выходы 3-ацетилкарбазола достигают 6I-63%. При насыщении системы хлористым водородом выход 3-ацетилкарбазола повышается до 73-74%, а при добавлении в реакционную массу ацетилхлорида - до 85-90%.

3. Селективное действие растворителя, хлористого водорода и ацетилхлорида на выходы I- и 3-ацетилкарбазолов предполагает различие в механизмах образования этих изомеров.

Литература

I. S.Plant, S.Williams, J.Chem.Soc., , 1934 II42.

2. E.Meitzner. J.Am.Chem.Soc., , 57, 2327 (1935).

Т а б л и ц а I

Влияние природы и количества растворителя на перегруппировку 9-ацетилкарбазола

№ опыта	Растворитель		Количество, моль на I моль 9-ацетилкарбазола		Условия реакции		Выходы, % вес			
			растворитель	$AlCl_3$	температура, °С	Время, мин.	непревр. 9-ацетилкарбазол	3-ацетилкарбазол	I-ацетилкарбазол	карбазол
I.	Бензол	0	I8,5	I	80	20	85,0	5,2	-	I0,0
2.	Дихлорэтан	I,I2	I8,5	I	80	20	8I,3	7,9	-	I0,6
3.	Метиленхлорид	I,62	I8,5	I	40	60	86,0	8,5	-	6,0
4.	Хлорбензол	I,69	I8,5	I	90	I5	80,0	II,8	-	7,9
5.	Ацетонитрил	3,94	I8,5	I	80	20	63,2	24,6	3,2	I0,4
6	Тетрагидрофуран	I,84	I8,5	I	60	30	98,6	-	-	-
7.	Нитробензол	4,23	I8,5	I	90	I5	8,9	50,6	5,6	I8,5
8.	Нитрометан	3,54	I8,5	I	90	I5	9,2	6I,3	7,0	20,6
9.	Нитрометан	3,54	55,3	I	90	I5	9,3	59,5	6,9	22,4
I0.	Нитрометан	3,54	92,5	I	90	I5	9,3	56,7	6,9	24,8
II.	Нитрометан	3,54	I85,0	I	90	I5	9,5	52,7	6,8	28,9
I2.	Нитрометан	3,54	462,5	I	90	I5	I0,I	4I,4	6,9	40,8

Таблица 2

Влияние хлористого водорода и ацетилхлорида на изомеризацию 9-ацетилкарбазола

№ опыта	Условия реакции		Количество, моли на I моль 9-ацетилкарбазола:		HCI, газ	Выходы, % вес				
	Температура, С	Время, мин.	AICI$_3$	CH$_3$COCI		Непревр. 9-ацетилкарбазол	3-ацетилкарбазол	I-ацетилкарбазол	Карбазол	3,6-диацетилкарбазол
I	I5	70	I	-	-	20,8	49,8	5,I	24,I	-
2	I5	70	I	-	насыщение	I0,6	63,2	5,3	20,0	-
3	I5	90	I	-	-	9,2	6I,6	7,0	20,6	-
4	I5	90	I	-	насыщение	4,I	73,6	7,2	I6,2	-
5	I5	90	I	0,2	-"-	3,8	80,4	6,3	I0,6	-
6	I5	90	I	0,5	-"-	2,9	84,5	4,2	6,I	2,8
7	I5	90	I	I	-"-	2,4	88,3	2,9	3,8	4,4
8	I5	90	2	I	-"-	-	90,0	2,4	2,6	6,8

Таблица 3

Влияние температуры и количества хлористого алюминия на перегруппировку 9-ацетилкарбазола

№ опыта	Температура, °C	Время, мин.	$AlCl_3$, моли на I моль 9-ацетилкарбазола	HCl, газ	Выходы, % вес				
					Непревр. 9-ацетилкарбазол	3-ацетилкарбазол	I-ацетилкарбазол	Карбазол	Смола
I	30	I5	I	-	38,7	29,0	2,4	27,5	-
2	50	I5	I	-	29,6	40,I	3,6	26,2	-
3	70	I5	I	-	20,8	49,8	5,I	24,6	-
4	90	I5	I	-	9,2	6I,6	7,0	20,8	I,2
5	II0	I5	I	-	-	53,6	5,9	I8,4	2I,3
6	I30	I5	I	-	-	39,3	4,2	I4,7	40,9
7	I60	I5	I	-	-	24,7	2,5	II,3	58,4
8	90	I5	0,I	насыщение	78,5	I0,5	-	II,5	-
9	90	I5	0,25	- " -	35,0	48,0	3,4	I3,4	-
I0	90	I5	0,5	- " -	6,2	62,4	6,I	I5,8	-
II	90	I5	I	- " -	4,I	73,6	7,2	I6,2	I,2
I2	90	I5	I,5	- " -	I5,0	5I,0	4,9	28,8	I,9
I3	90	I5	2	- " -	I9,6	42,4	3,6	34,2	3,I
I4	90	I5	5	- " -	65,3	I2,7	-	I5,6	6,2

3. А.Блатт. Органические реакции. Сб. I,М., ИЛ., 455, 1948.
4. L.Ruberg,Y.Smoll. J.Am.Chem.Soc., 63, 736 (1941).
5, A.Marey, F.Baddar. A.Awad.Nature., 172, 1186 (1953).
6. W.Awad, F.Baddar,A.Marey. J. Chem.Soc., 1954, 4538.
7. R.Baltzly,W.Ide,A.Philips. J.Am.Chem.S., 77, 2522 (1955).
8. A.Gerecs. Friedel-Crafts and Related Reactions, V.3, P.I.Interscience, New-York, London, 499-533 (1964).
9. M.Dewar, L.Hart. Tetrahedron, 26, 973 (1970).
10. K.Rosenmund,W.Schurr. Lieb. Ann., 460, 56 (1928).
11. В.П.Лопатинский, Е.Е.Сироткина, М.М.Сухорослова. Методы получения химических реактивов и препаратов. Вып. II, М., 28 (1964).
12. Ю.П.Шехирев. Кандидатская диссертация. Томск, 1965.