

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА XXI. СИНТЕЗ 3,6-ДИАЦЕТИЛКАРБАЗОЛА

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, М. М. АНОСОВА, Л. П. КОНКИНА

(Представлена научным семинаром проблемных лабораторий
химико-технологического факультета)

Предметом данной работы являлось изучение реакции ацилирования карбазола с целью получения 3,6-диацетилкарбазола, который является промежуточным продуктом в синтезе 3,6-дивинилкарбазола, нового мономера на основе карбазола.

По литературным данным, 3,6-диацетилкарбазол был получен Плантом, Роджерсом и Вильямсом [1] путем обработки смеси карбазола и безводного хлористого алюминия в сероуглероде бромистым ацетилом при нагревании с обратным холодильником в течение часа, а также Быу-Хоем и Руа [2] при обработке смеси карбазола и безводного хлористого алюминия раствором ацетилхлорида в сероуглероде и Митчеллом и Плантом [3] при ацилировании карбазола уксусным ангидридом в нитробензоле. Выходы продукта во всех указанных работах авторы не указывают.

Нами 3,6-диацетилкарбазол получен при обработке смеси карбазола и безводного хлористого алюминия в сухом бензоле хлористым ацетилом (с добавкой 0,1 моля бромистого ацетила) в течение 2-х часов при охлаждении. При этом было изучено влияние на выход: а) количества хлористого ацетила; б) количества хлористого алюминия; в) продолжительности реакции; г) изменения температуры; д) количества растворителя (бензола). Результаты некоторых опытов приведены в табл. 1. В результате исследования были найдены оптимальные условия, в которых выход сырого продукта достигает 90% от теоретического. Чистый 3,6-диацетилкарбазол получается после 2-х перекристаллизаций из этанола, в результате чего выход снижается до 53%. Оптимальными количествами реагентов (на моль карбазола) являются: 2,5 моля хлористого ацетила, 2,5 моля хлористого алюминия и 19 молей бензола при температуре 5°C и продолжительности реакции 2—2,5 часа.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты: бензол, сухой, криоскопический; ацетилхлорид и ацетилбромид, марки «чистый»; хлористый алюминий, безводный, марки «очищенный». Карбазол, марки «чистый», дополнительно перекристаллизовывался из этанола и имел т. пл. 241°C.

Таблица 1

№ п/п	Навеска карбазола г	К о л и ч е с т в о						Время реакции, час	Температу- ра, °С	Выход перекристалли- зованного продукта		Температу- ра плавле- ния, °С
		ацетилхлорида		хлористого алю- миния		бензола				2	% от тео- ретич.	
		в молях *)	мл	в мо- лях *)	г	в мо- лях *)	мл					
1	5	2	4	2,5	9,99	19	50	3	5	1,42	19	233
2	5	2,25	4,8	2,5	9,99	19	50	3	5	1,78	24	233
3	5	2,5	5,4	2,5	9,99	19	50	3	5	3,28	44	232
4	5	3	6,5	2,5	9,99	19	50	3	5	2,53	34	233
5	5	2,5	5,4	2	7,99	19	50	3	5	2,61	35	232
6	5	2,5	5,4	2,25	8,99	19	50	3	5	3,06	41	233
7	5	2,5	5,4	2,5	9,99	19	50	3	5	3,36	45	233
8	5	2,5	5,4	3	11,9	19	50	3	5	2,31	31	233
9	5	2,5	5,4	2,5	9,99	19	50	1	5	3,14	42	233
10	5	2,5	5,4	2,5	9,99	19	50	1,5	5	3,36	45	232
11	5	2,5	5,4	2,5	9,99	19	50	2,5	5	3,58	48	232
12	5	2,5	5,4	2,5	9,99	19	50	3	5	3,28	44	233
13	5	2,5	5,4	2,5	9,99	19	50	3,5	5	2,46	33	233
14	5	2,5	5,4	2,5	9,99	19	50	2	0	3,43	46	232
15	5	2,5	5,4	2,5	9,99	19	50	2	5	3,95	53	232
16	5	2,5	5,4	2,5	9,99	19	50	2	10	2,53	34	233
17	5	2,5	5,4	2,5	9,99	19	50	2	20	2,16	29	233
18	5	2,5	5,4	2,5	9,99	19	50	2	30	2,01	27	232
19	5	2,5	5,4	2,5	9,99	16	43	2	5	3,14	42	233
20	5	2,5	5,4	2,5	9,99	19	50	2	5	3,95	53	233
21	5	2,5	5,4	2,5	9,99	26	70	2	5	1,79	24	233

*) Количество ацетилхлорида, хлористого алюминия и бензола приведено в молях на моль карбазола.

3,6-диацетилкарбазол

К смеси 5,0 г карбазола и 50 мл бензола добавлялось 9,99 г безводного хлористого алюминия. Смесь охлаждалась в бане со снегом и при температуре 5°C к ней по каплям в течение 15—20 минут при интенсивном перемешивании прибавлялось 6,1 г ацетилхлорида и 0,17 г ацетилбромиды. Реакция продолжалась при температуре 5°C в течение 2—2,5 часов при периодическом перемешивании. По окончании реакции в реакционную массу добавлялся лед, выпавший осадок отфильтровывался, промывался водой до нейтральной реакции и дважды перекристаллизовывался из этанола. Выход 3,6-диацетилкарбазола с т. пл. 232—233°C составляет 3,95 г (53% от теоретического). 3,6-диацетилкарбазол кристаллизуется в виде бесцветных чешуек или игл, умеренно растворяется в нагретом этаноле и почти не растворяется в бензоле. Образует желтый пикрат с т. пл. 155—156,5°C.

Результаты анализов: найдено % : С 76,76; Н 5,23; N 5,67. $C_{16}H_{13}O_2N$. Вычислено % : С 76,47; Н 5,21; N 5,57.

Выводы

1. Изучено влияние основных факторов на выход 3,6-диацетилкарбазола при ацетилировании карбазола ацетилхлоридом (с добавкой ацетилбромида) в бензоле в присутствии безводного хлористого алюминия.

2. Показано, что в оптимальных условиях 3,6-диацетилкарбазол может быть выделен с выходом 53% от теоретического.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Plant, R. Rogers, S. Williams, J. Chem. Soc., 1935, 741.
2. N. Buu-Hoi, R. Royer, Rec. trav. chim., 66, 533, 1947; C. A. 42, 5014, 1948.
3. D. Mitchell, S. Plant, J. Chem. Soc., 1936, 1295.