

**ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ
КАРБАЗОЛА
XXV. ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ 3-АЦЕТИЛ-
9-АЛКИЛКАРБАЗОЛОВ ИЗОПРОПИЛАТОМ АЛЮМИНИЯ
И СИНТЕЗ 3-ВИНИЛ-9-МЕТИЛ- И 3-ВИНИЛ-9-ЭТИЛКАРБАЗОЛОВ**

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Е. Е. СИРОТКИНА

(Представлена научным семинаром проблемных лабораторий
химико-технологического факультета)

В процессе исследования синтеза и свойств 3-ацетил-9-алкилкарбазолов мы попытались провести восстановление их карбонильных групп в спиртовые с целью последующей дегидратации, что должно было привести нас к соответствующим 3-винил-9-алкилкарбазолам. Для восстановления мы выбрали метод Меервейна — Пондорфа [1], дающий, как правило, минимальное количество побочных продуктов.

Проверка этого метода показала, однако, что в обычных условиях восстановления (изопропилат алюминия в изопропиловом спирте) образуются не карбинолы, а их изопропиловые эфиры с выходами 56—85% от теоретических. При нагревании этих эфиров до 90—140°C в присутствии активной окиси алюминия или бисульфата калия в ксилоле или без него происходило расщепление эфиров и твердый остаток являлся обычно полимером соответствующего 3-винил-9-алкилкарбазола. Только в некоторых опытах удавалось при этом получить небольшое количество мономеров. Одновременно выделялось эквимолекулярное количество изопропилового спирта, идентифицированного по температуре кипения и показателю преломления. Эфиры не изменялись при длительном нагревании с едким кали до 250°C.

Чтобы избежать образования изопропиловых эфиров, восстановление 3-ацетил-9-алкилкарбазолов с помощью изопропилата алюминия было осуществлено в других растворителях, из которых наиболее подходящими оказались ароматические углеводороды, лучше всего — ксилол. Выбор ксилола связан с необходимостью поддерживать температуру в пределах 130—140°C, при которых реакция заканчивается за 2—2,5 часа при избытке изопропилата алюминия 200—250%. В бензоле и толуоле реакция протекает значительно медленнее.

В этих опытах было обнаружено, что конечными продуктами восстановления являются мономерные 3-винил-9-алкилкарбазолы, частично полимеризующиеся в условиях реакции. Таким образом, восстановление 3-ацетил-9-алкилкарбазолов изопропилатом алюминия в ароматических углеводородах сопровождается дегидратацией карбинолов, что является довольно редким случаем [1]. Лучшие выходы мономеров были получены в опытах с избытком изопропилата алюминия 200—250% при количестве ксилола 12—15 молей на моль 3-ацетил-9-алкилкарбазола. Дальнейшее увеличение количества изопропилата алюминия на выходе мономеров существенно не отражается. Полимеры

3-винил-9-алкилкарбазолов, получающиеся во время реакции, представляют собой прозрачные желтоватые аморфные вещества с температурами размягчения 150—190°C.

Ниже в табл. 1 приведены основные данные, характеризующие некоторые полученные нами продукты.

Таблица 1

№ п.п.	Вещества	Выход, % от теорет.	Темпер. плавлен., °C	Темпер. кипения, °C
1	Изопропиловый эфир 3-(α -оксиэтил)-9-метил- карбазола	56,2	52	180—181 (2—3 мм рт. ст.)
2	Изопропиловый эфир 3-(α -оксиэтил)-9-этил- карбазола	85,7	88—89	215—218 (2—3 мм рт. ст.)
3	3-винил-9-метилкарбазол	50,0	70—71	192—194 (4—5 мм рт. ст.)
4	3-винил-9-этилкарбазол	52,8	66—67	180—183 (2—3 мм рт. ст.)

В настоящее время нами лучше других изучен 3-винил-9-этилкарбазол, который очень легко полимеризуется при нагревании, а также в присутствии обычных инициаторов радикальной полимеризации. При блочной полимеризации в присутствии перекиси бензоила или динитрила азодиизомасляной кислоты он образует бесцветный прозрачный полимер с температурой размягчения 200—220°C. Суспензионная полимеризация в присутствии персульфата калия приводит к полимеру с температурой размягчения 210—220°C. Электрофизические свойства этих полимеров изучаются.

3-винил-9-метилкарбазол также способен легко полимеризоваться обычными способами. Более подробные результаты исследований процессов полимеризации обоих мономеров будут приведены в следующем сообщении.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты

3-ацетил-9-метилкарбазол с т. пл. 101—102°C и 3-ацетил-9-этилкарбазол с т. пл. 114—115°C были приготовлены по методике, разработанной нами [2]. Изопропиловый спирт, квалификации «очищенный», освобождался от ацетона. Изопропилат алюминия получался по известной методике [1].

Изопропиловый эфир 3-(α -оксиэтил)-9-метилкарбазола. В круглодонную колбу емкостью 300 мл, снабженную дефлегматором, загружают 22,3 г (0,1 моля) 3-ацетил-9-метилкарбазола, 20,4 г (0,1 моля) изопропилата алюминия и 150 мл абсолютного изопропилового спирта. Смесь нагревают на водяной бане. Ацетон медленно отгоняется по мере его образования. Температуру отгоняемых паров поддерживают в пределах 60—70°C. После того как в отгоне перестанет обнаруживаться ацетон (через 6—7 часов), отгоняют в вакууме большую часть изопропилового спирта. Остаток охлаждают до комнатной температуры и медленно обрабатывают холодным 15%-ным водным раствором NaOH (или NH₄Cl). Маслянистый слой отделяют, промывают водой, отгоняют от него изопропиловый спирт и остаток перегоняют в вакууме. При температуре 180—181°C (2—3 мм рт. ст.) отогналось бесцветное масло (15 г, 56, 18% от теоретического), твердеющее при стоянии. Перекристаллизацией из метанола получено бесцветное

кристаллическое вещество с т. пл. 52°C. Анализы: найдено %: С 81,00; 81,04. Н 8,00; 7,96. N 5,42; 5,5. $C_{18}H_{21}NO$. Вычислено %: С 80,9; Н 7,86; N 5,24.

Нагреванием с $KHSO_4$ при 140°C из эфира получена жидкость с т. кип. 80—81°C и n_D^{20} 1,3773, идентифицированная как изопропиловый спирт, и смолистый твердый остаток, анализы которого показывают, что это полимер 3-винил-9-метилкарбазола. Найдено %: С 86,7; Н 6,42; N 6,62. $(C_{15}H_{13}N)_n$. Вычислено %: С 86,87; Н 6,27; N 6,76.

Изопропиловый эфир 3-(α -оксиэтил)-9-этилкарбазола.

Получен по вышеуказанной методике из 6 г 3-ацетил-9-этилкарбазола, 5 г изопропилата алюминия в 60 мл абсолютного изопропилового спирта. Выделено 6,0 г бесцветного кристаллического вещества (85,7% от теоретического) с т. пл. 88—89°C (из метанола) и т. кип. 215—218°C (2—3 мм рт. ст.). Анализы: найдено %: С 81,02; Н 8,28; N 4,86. $C_{19}H_{23}NO$. Вычислено %: С 81,1; Н 8,18; N 4,97. Образует пикрат-красные иглы с т. пл. 109—110°C.

3-винил-9-метилкарбазол

В колбу емкостью 300 мл загружают 22,3 г (0,1 моля) 3-ацетил-9-метилкарбазола, 20,4 г (0,1 моля) изопропилата алюминия и 150 мл сухого ксилола. Колбу соединяют с прямым холодильником и нагревают реакционную смесь на масляной бане. Процесс отгонки ацетона ведется медленно при температуре 130°C; к концу реакции температуру повышают до 140°C и остаток ацетона отгоняют в вакууме. При отрицательной пробе отгона на ацетон, на что требуется 2—2,5 часа, реакцию заканчивают, содержимое колбы охлаждают и медленно обрабатывают холодным 20%-ным водным раствором едкого натра (200 мл). Ксилольный слой отделяют и сушат твердым едким кали. Отгоняют в вакууме сначала ксилол, а затем продукт реакции. При 192—194°C (1—5 мм рт. ст.) отгоняется 10,0 г (50,0% от теоретического) бесцветного масла, твердеющего при стоянии. После перекристаллизации из метанола выделяются бесцветные иглы с т. пл. 70—71°C. Анализы: найдено %: С 86,94; 86,58. Н 6,54; 6,53. N 6,75; 6,79. $C_{15}H_{13}N$. Вычислено %: С 86,87; Н 6,27; N 6,76.

3-винил-9-этилкарбазол

Получен по вышеописанной методике из 71,1 г (0,3 моля) 3-ацетил-9-этилкарбазола, 61,2 г (0,3 моля) изопропилата алюминия в 300 мл ксилола за 2 часа. Отогнано при 180—183°C (2—3 мм рт. ст.) 34,8 г (52,8% от теоретического) бесцветного масла, твердеющего при стоянии. После перекристаллизации из метанола выделяются бесцветные иглы с т. пл. 66—67°C. Анализы: найдено %: С 86,83; 87,01. Н 7,1; 6,88. N 6,24; 6,21. $C_{16}H_{15}N$. Вычислено %: С 86,89; Н 6,79; N 6,32.

Выводы

1. Изучено восстановление 3-ацетил-9-метил- и 3-ацетил-9-этилкарбазолов изопропилатом алюминия в изопропиловом спирте и ксилоле.
2. Показано, что при восстановлении в изопропиловом спирте образуются изопропиловые эфиры 3-(α -оксиэтил)-9-метил- и 3-(α -оксиэтил)-9-этилкарбазолов.
3. Разработан метод одностадийного превращения 3-ацетил-9-метил и 3-ацетил-9-этилкарбазолов в 3-винил-9-метил- и 3-винил-9-этилкарбазолы при восстановлении ацетильных производных изопропилатом алюминия в ксилоле.

4. Установлено, что 3-винил-9-метил- и 3-винил-9-этилкарбазолы легко полимеризуются обычными способами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Органические реакции. Сб. 2, Издательство, 1950.
 2. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина. Известия Томского политехнического института, 126, 1964.
-