

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

I. Ацетилирование карбазола уксусным ангидридом в присутствии хлористого цинка и других катализаторов

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Е. Е. СИРОТКИНА, М. М. АНОСОВА¹⁾

(Представлено профессором доктором химических наук Л. П. Кулевым)

Взаимодействие эквимолекулярных количеств карбазола и уксусного ангидрида в запаянных трубках без катализаторов приводит при 220—240°C за 6—8 часов к образованию 9-ацетилкарбазола [1]. Выход продукта авторами не указан. Впоследствии Оддо [2] предложил иной путь синтеза 9-ацетилкарбазола, получив его с количественным выходом при нагревании карбазол-9-магний-йодида с хлористым ацетилом в безводном эфире. Безекен [3], исследуя ацетилирование карбазола уксусным ангидридом, впервые использовал катализаторы — серную кислоту (моногидрат) и хлорное железо. В присутствии 0,5—1% (вес.) указанных катализаторов ему удалось при 100°C за 30 минут достичь 90—95-проц. выхода 9-ацетилкарбазола. Ацетилирование карбазола уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты было положено Михаэлем [4] в основу способа выделения карбазола из сырого антрацена. Шерлин и Берлин [5] получили 9-ацетилкарбазол при действии большого избытка уксусного ангидрида на карбазол-калий при обычной температуре. Берлин [6] повторил опыты Греббе и Глазера, получив 63—68-проц. выход 9-ацетилкарбазола. Применение при ацетилировании катализаторов значительно ускоряет процесс и улучшает его результаты. Наиболее активным катализатором оказалась хлорная кислота, которую можно применять в виде 30-проц. водного раствора. Берлин показал, что в присутствии 0,4—0,8% (вес.) HClO_4 можно достичь 94—96-проц. выхода 9-ацетилкарбазола при комнатной температуре за 5 минут. Учитывая, что хлорная кислота не является доступным химическим реагентом, а работа даже с ее водными растворами небезопасна, особенно в присутствии органических веществ, мы поставили задачу исследовать другие катализаторы ацетилирования карбазола, из которых были выбраны безводный хлористый алюминий, фосфорная кислота и безводный хлористый цинк. Основные результаты исследования приведены в табл. 1 и 2.

При ацетилировании карбазола уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты продукт реакции всегда окрашен вследствие частич-

¹⁾ В экспериментальной части работы принимала участие В. П. Васильева.

Таблица 1

Результаты опытов ацелирования карбазола уксусным ангидридом
в присутствии хлористого алюминия серной и фосфорной кислот

| № пп. | Катализатор | Количество катализатора, % от веса карбазола | Молярное отношение уксусного ангидрида к карбазолу | Температура реакции, °С | Продолжит. реакции, мин. | Выход 9-ацетилкарбазола, % от теоретич. | Темп. плавл. 9-ацетилкарбазола, °С | Примечание |
|-------|--------------------------------|--|--|-------------------------|--------------------------|---|------------------------------------|---|
| 1 | H ₂ SO ₄ | 1 | 2,5 | 100 | 60 | 87,7 | 67—68 | Продукт реакции окрашен в бурый цвет |
| 2 | AlCl ₃ | 2 | 2,5 | 100 | 150 | 50,0 | 68—69 | |
| 3 | " | 5 | 2,5 | 100 | 120 | 69,8 | 68—69 | Продукты реакции окрашены в светло-бурый цвет |
| 4 | " | 50 | 2,5 | 100 | 120 | 70,1 | 68—69 | |
| 5 | H ₃ PO ₄ | 1 | 2,5 | 75 | 120 | 79,8 | 68—69 | Продукты реакции бесцветны |
| 6 | " | 1 | 2,5 | 100 | 40 | 96,3 | 68—69 | |
| 7 | " | 0,5 | 2,5 | 100 | 40 | 95,8 | 68—69 | |

Таблица 2

Результаты опытов ацелирования карбазола уксусным ангидридом
в присутствии хлористого цинка

| № пп. | Катализатор | Колич. катализатора, % от веса карбазола | Молярное отношение уксусного ангидрида к карбазолу | Температура реакции, °С | Продолжительность реакции, мин. | Выход 9 ацетилкарбазола, % от теоретич. | Темп. плавл. 9-ацетилкарбазола, °С |
|-------|---------------------------|--|--|-------------------------|---------------------------------|---|------------------------------------|
| 1 | Безв. ZnCl ₂ | 1 | 3 | 80 | 20 | 99 | 69 |
| 2 | " | 2 | 3 | 80 | 10 | 99 | 69 |
| 3 | " | 3 | 3 | 80 | 10 | 100 | 68—69 |
| 4 | " | 4 | 3 | 80 | 8 | 100 | 67—68 |
| 5 | " | 5 | 3 | 80 | 6 | 99 | 68 |
| 6 | " | 5 | 3 | 60 | 30 | 99 | 69 |
| 7 | " | 5 | 3 | 70 | 8 | 99 | 69 |
| 8 | " | 5 | 3 | 100 | 5 | 98 | 68—69 |
| 9 | " | 2 | 2 | 80 | 15 | 99 | 69 |
| 10 | " | 2 | 3 | 100 | 8 | 99 | 69—70 |
| 11 | Раствор ZnCl ₂ | 1 | 3 | 80 | 20 | 99 | 68—69 |
| 12 | " | 2 | 2 | 80 | 15 | 98 | 68—69 |
| 13 | " | 2 | 3 | 80 | 10 | 100 | 69 |
| 14 | " | 2 | 3 | 100 | 8 | 100 | 68—69 |
| 15 | " | 3 | 3 | 80 | 10 | 100 | 68—69 |

ного осмоления. Обесцвечивание продукта возможно после кипячения с животным углем и ряда перекристаллизаций, однако это приводит к значительным потерям 9-ацетилкарбазола. Низкие выходы продукта ацетилирования получаются и в присутствии безводного хлористого алюминия. Таким образом, серная кислота и хлористый алюминий как катализаторы ацетилирования мало эффективны; при их использовании невозможно получить 9-ацетилкарбазол с количественным выходом даже при нагревании карбазола с избытком уксусного ангидрида при 100°C в течение 1—2 часов. Лучшие результаты получены в опытах с применением фосфорной кислоты (табл. 1). Ацетилирование в течение 40 минут при температуре 100°C дает 95—96-проц. выход 9-ацетилкарбазола, не окрашенного продуктами осмоления. Еще большую каталитическую активность проявил безводный хлористый цинк (табл. 2, опыты 1—10). Исследование зависимости скорости ацетилирования и выхода 9-ацетилкарбазола от количества катализатора и температуры показало, что оптимальной является добавка 2% (вес.) безводного хлористого цинка (от веса карбазола), в присутствии которой при 80°C можно в течение 10 минут достичь количественного превращения карбазола в 9-ацетилкарбазол. После однократной перекристаллизации из этилового спирта получается продукт с температурой плавления 73,5—74°C и выходом 96—97% от теоретического.

В табл. 2 внесены результаты опытов, в которых применялся избыток уксусного ангидрида (2 и 3 моля на моль карбазола).

При эквимолекулярном соотношении реагентов продолжительность реакции приходится увеличивать в 3—5 раз, чтобы достичь превращения карбазола выше 90%. Оптимальной температурой ацетилирования в присутствии хлористого цинка является 80°C, так как при этой температуре количественное превращение карбазола достигается достаточно быстро (10 минут), а при повышении температуры до 90—100°C получается 9-ацетилкарбазол, более загрязненный продуктами частичного осмоления.

В дальнейшем было найдено, что каталитическое действие хлористого цинка сохраняется и в том случае, если использовать не безводную соль, а насыщенный водный раствор ее. Использование в качестве катализатора водного раствора $ZnCl_2$ имеет то преимущество, что при этом не наблюдается осмоления и продукт реакции не бывает окрашенным. Результаты этих опытов (табл. 2, опыты 11—15) показывают, что оптимальные условия сохраняются теми же, что и при использовании безводного хлористого цинка.

Экспериментальная часть

Исходные продукты. Карбазол выделялся из сырого антрацена Кемеровского коксохимического завода формальдегидным методом [7, 8] и имел т. пл. 244—244,5°C. При использовании менее чистого карбазола снижается скорость ацетилирования вследствие ингибирования реакции примесями полициклических углеводов. Уксусный ангидрид и все катализаторы имели квалификацию «х. ч.».

9-ацетилкарбазол. В круглодонную колбу с термометром и мешалкой загружался уксусный ангидрид, катализатор и затем вносился карбазол. При включенной мешалке содержимое колбы быстро доводилось в подогретой водяной бане до необходимой температуры. После растворения карбазола нагревание продолжалось еще 3—5 минут. Затем реакционная масса выливалась в стакан с холодной водой и перемешивалась до затвердевания выпавшего продукта. Осадок отфильтровывался, отмывался на фильтре холодной водой от уксусной кислоты

и сушился в вакуум-эксикаторе над CaCl_2 и натронной известью, после чего взвешивался. Определялась его температура плавления, после чего осадок подвергался одной или нескольким перекристаллизациям, или предварительно кипятился с животным углем, если он был окрашен. Ниже приводится пример с использованием в качестве катализатора водного раствора ZnCl_2 . Смешивались 18,03 г уксусного ангидрида, 10 г карбазола и раствор хлористого цинка, содержащий 2% ZnCl_2 (от веса карбазола). Смесь нагревалась 10 минут на водяной бане при 80°C , затем выливалась в воду. После фильтрования и сушки получалось 12,5 г 9-ацетилкарбазола с т. пл. $68\text{--}69^\circ\text{C}$. Однократная перекристаллизация из спирта приводила к получению 12,12 г вещества с т. пл. $73,5\text{--}74^\circ\text{C}$ (выход 97% от теоретического). Вторая перекристаллизация повышала температуру плавления до $74,5\text{--}75,5^\circ\text{C}$ (по литературным данным, 9-ацетилкарбазол плавится при 69° [1,6], $69\text{--}70^\circ$ [2,5], 75° [9], 76 [3, 10, 11]. Найдено %:N6,71. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}$. Вычислено %:N6,69.

Выводы

1. Исследована эффективность фосфорной кислоты, безводного хлористого алюминия и хлористого цинка как катализаторов реакции ацетилирования карбазола уксусным ангидридом.

2. Показано, что наибольшей каталитической активностью обладает водный раствор хлористого цинка. В присутствии 2% этого катализатора при температуре 80°C и избытке уксусного ангидрида (3 моля на моль карбазола) 9-ацетилкарбазол получается с количественным выходом за 10 минут.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Graebe, C. Glaser. *Ани.* **163**, 343, 1872.
2. B. Oddo, *Gazz. chim. ital.* **41**, 1, 255, 1911.
3. I. Böeseken. *Rec. trav. chim.*, **31**, 350, 1912.
4. I. Michael. *Герм. пат.* 393693; *Friedländer*, **14**, 546, 1926.
5. С. М. Шерлин, А. Я. Берлин. *ЖОХ*, **7**, 2275, 1937.
6. А. А. Берлин. *ЖОХ*, **14**, 438, 1944.
7. Л. П. Кулев, В. П. Лопатинский. *Сб. рефератов докладов на VIII Менделеевском съезде, серия химии и хим. технологии топлива*, 105, 1959.
8. Л. П. Кулев, В. П. Лопатинский. *Известия Томского политехнического института*, **102**, 1960.
9. W. Perkin, *S. Plant, J. Ch. Soc.*, **123**, 676, 1923.
10. A. V. Blom, *Helv. chim. acta*, **4**, 625, 1921.
11. B. Barclay, N. Campbell, R. Gow, *J. Chem. Soc.*, 1946, 997.