

**ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ
КАРБАЗОЛА
32. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 9-(α -АЦЕТ-
ОКСИЭТИЛ) КАРБАЗОЛА**

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Ю. П. ШЕХИРЕВ

Введение сложноэфирной группы в молекулу карбазола представляет большой практический интерес, так как образующиеся при этом продукты могут являться исходными веществами для синтеза винильных производных карбазола. Обычно синтез сложных эфиров в ряду карбазола осуществляется в две стадии: сначала в молекулу карбазола вводят алкоксильную группу, а затем ее этерифицируют. Учитывая способность сложных виниловых эфиров присоединять различные соединения по двойной связи, мы решили осуществить этот синтез в одну стадию путем присоединения винилацетата к карбазолу.

По литературным данным, аналогичная реакция была осуществлена между винилацетатом и фталимидом при нагревании до 160—170°C в присутствии едкого кали [1] или без катализатора [2]. В последней работе указывалось, что карбазол в подобных условиях в реакцию с винилацетатом не вступает.

Проведенные нами исследования показывают, что если проводить реакцию карбазола с винилацетатом в растворе ацетона или метилэтилкетона в присутствии 5—10% от веса карбазола твердых едкого кали или едкого натра, то карбазол очень легко вступает в реакцию с винилацетатом. При исследовании образующихся продуктов было установлено, что реакция в этих условиях протекает одновременно в двух направлениях: с образованием продукта присоединения карбазола к винилацетату — 9-(α -ацетоксиэтил) карбазола и образованием ацетильного производного карбазола — 9-ацетилкарбазола.

Содержание этих двух веществ в продуктах реакции прежде всего зависит от температурных условий проведения процесса, при этом оказалось, что для достижения высоких выходов продукта присоединения необходимо поддерживать температуру реакции в интервале 10—20°C ниже нуля. В этих условиях удается получить выход 9-(α -ацетоксиэтил) карбазола в среднем около 80% от теоретического. С повышением температуры увеличивается выход ацетильного производного.

Синтезированный нами 9-(α -ацетоксиэтил) карбазол является изомером описанного в литературе 9-(β -ацетоксиэтил) карбазола [3], но сильно отличается от последнего по своим химическим свойствам. Так при нагревании с водой, водными растворами кислот и щелочей он легко разлагается с образованием карбазола, ацетальдегида и уксусной кислоты, тогда как его β -изомер гидролизуеться только при нагревании с водными растворами щелочей, до 9-(β -оксиэтил) карбазола. Заметное

разложение 9-(α -ацетоксиэтил)карбазола происходит также при хранении его на воздухе. Мы использовали реакцию разложения его водой в растворе ацетона при нагревании для количественного определения этого соединения.

Ацетильная группа в описываемом соединении обладает большой подвижностью и легко может быть заменена на другие группы, например алкоксильную. Эта замена легко осуществляется при простом нагревании 9-(α -ацетоксиэтил)карбазола со спиртами в течение 5—10 минут. Таким путем нам удалось получить ряд простых эфиров 9-(α -оксиэтил)карбазола с хорошими выходами. При увеличении времени нагревания происходит разложение образующихся 9-(α -алкоксиэтил)карбазолов до карбазола под действием выделяющейся в результате реакции уксусной кислоты. Поэтому для очистки 9-(α -ацетоксиэтил)карбазола путем перекристаллизации нельзя использовать растворители, содержащие гидроксильные группы. В аналогичных условиях его β -изомер в реакцию со спиртами не вступает.

При перегонке в вакууме 9-(α -ацетоксиэтил)карбазол разлагается с выделением уксусной кислоты, 9-винилкарбазола и карбазола, при этом выход винильного производного в наших опытах не превышал 37% от теоретического. По литературным данным, разложение 9-(β -ацетоксиэтил)карбазола происходит в гораздо более жестких условиях (500—600°C) и приводит к выходу винильного производного 23% [3].

В ходе настоящего исследования нами также показано, что в реакцию с винилацетатом вступают и различные производные карбазола, например 3-хлор и 3-нитрокарбазолы с образованием соответствующих 9-(α -ацетоксиэтил)карбазолов, свойства которых в настоящее время исследуются.

Экспериментальная часть

9-(α -ацетоксиэтил)карбазол. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой, последовательно загружают 10 г карбазола, 0,5 г тонкоизмельченного едкого кали и 50 мл ацетона. Колба помещается в криостат с температурой 10—20°C ниже нуля. По достижении в реакционной массе указанной температуры к содержимому колбы по каплям добавляется 8,4 мл свежеперегнанного винилацетата в течение 40 мин. Карбазол постепенно переходит в раствор. После добавления всего винилацетата реакционная смесь выдерживается при указанной температуре еще 20 минут, затем отфильтровывается от катализатора и подвергается отгонке растворителя. Оставшееся желтое масло растворяется в петролейном эфире. По охлаждении из раствора кристаллизуется 9-(α -ацетоксиэтил)карбазол с т. пл. 85—87°C. Выход 12,8 г (84,3% от теоретического). Для очистки продукт кристаллизуется из смеси гексана с бензолом (3:1). Продукт очень легко растворим в ароматических углеводородах, алифатических кетонах, эфире.

Метилловый и этиловый эфиры 9-(α -оксиэтил)карбазола. К 13,5 г 9-(α -ацетоксиэтил)карбазола (1) добавляют 65 мл метилового спирта и кипятят с обратным холодильником в течение 10 минут. По охлаждении кристаллизуется 8,55 г (71,2% от теоретического) 9-(α -метоксиэтил)карбазола с т. пл. 87—89°C.

По аналогичной методике из 7,6 г 1,30 мл этанола вначале кристаллизуется 1,25 г карбазола, который отфильтровывается, а затем 3,96 г (56% от теоретического) 9-(α -этоксиэтил)карбазола с т. пл. 71—72°C.

Пропиловый и бутиловый эфиры 9-(α -оксиэтил)карбазола. Указанные эфиры трудно кристаллизуются из соответ-

Таблица I

Эфиры 9 - (α -оксиэтил) карбазола

Соединение	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C давление, мм рт. ст.	Формула	Содержание, %					
				C		H		N	
				найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
9-(α -ацетоксиэтил) карбазол	90—92	— 165—167/7	$C_{16}H_{15}NO_2$	75,86	75,82	5,89	5,92	5,59	5,54
9-(α -метоксиэтил) карбазол	89—91	153—154/2	$C_{15}H_{15}NO$	80,17	79,92	6,79	6,66	6,55	6,21
9-(α -этоксиэтил) карбазол	75—76	318—320/762 165—168/5	$C_{16}H_{17}NO$	80,1	80,3	7,28	7,16	5,82	5,85
9-(α -пропоксиэтил) карбазол	42—43	186—187/6	$C_{17}H_{19}NO$	80,45	80,56	7,54	7,50	5,22	5,53
9-(α -бутоксиэтил) карбазол	52—52,5	190—191/6	$C_{18}H_{21}NO$	80,23	80,83	7,94	7,85	5,28	5,23

ствующих спиртов, поэтому для их выделения была разработана следующая методика.

Смесь 15,2 г 1 и 60 мл пропилового спирта кипятят 10 минут. Выделившийся при охлаждении раствора карбазол отфильтровывают, а фильтрат нейтрализуют 40% водным раствором щелочи до щелочной реакции по фенолфталеину. Водный слой отделяется, а от спиртового отгоняется растворитель. Оставшееся масло перегоняют в вакууме, выход 5,9 г (38,8% от теоретического), т. пл. 39—42°C.

Аналогично из 7,6 г 1 и 30 мл бутанола получено 2,9 г (36% от теоретического) 9-(α -бутоксипропил)карбазола с т. пл. 50—51°C.

Дальнейшая очистка всех простых эфиров проводилась путем кристаллизации из метанола. Свойства всех синтезированных нами соединений приведены в табл. 1.

Выводы

1. Показано, что винилацетат присоединяется к карбазолу в присутствии щелочей с образованием 9-(α -ацетокси)-этилкарбазола с хорошим выходом.

2. Изучены некоторые химические превращения 9-(α -ацетоксиэтил)-карбазола.

3. Синтезировано ряд простых эфиров 9-(α -оксиэтил) карбазола.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Yoshida, H. Hirakawa, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 55, 83, 1952.
2. J. Furukawa, A. Onishi, T. Tsuruta, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 60, 170, 1957.
3. R. Flowers, H. Miller, L. Flowers, J. Am. Chem. Soc., 70, 3019, 1948.