

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ
КАРБАЗОЛА
IX. СИНТЕЗ 9-(β -ОКСИПРОПИЛ) КАРБАЗОЛА

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Е. Е. СИРОТКИНА, Н. А. МУСОРИНА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Изученное нами ранее [1] взаимодействие карбазола с окисью этилена, приводящее к количественному выходу 9-(β -оксиэтил) карбазола, указывало на возможность получения таким путем и 9-(β -оксипропил) карбазола, представляющего практический интерес для синтеза полимеров 9-пропенилкарбазола, а также ряда продуктов тонкого органического синтеза.

9-(β -оксипропил) карбазол был получен Флауэрсом и Миллером [2] при взаимодействии карбазола с пропиленхлоргидрином при кипении в щелочном растворе метилэтилкетона в течение 31 часа с выходом 90%. Большая продолжительность процесса заставила нас искать другие пути синтеза этого полупродукта, из которых мы остановились на реакции карбазола с окисью пропилена. Нами было проведено систематическое исследование влияния основных факторов на оксипропилирование карбазола. Основные результаты этого исследования приведены в табл. 1.

Было установлено, что оксипропилирование лучше всего удается в ацетоне и метилэтилкетоне в присутствии щелочей, причем ацетон наиболее удобен и приводит к получению более чистого вещества. Реакция возможна и без растворителя, однако при этом выход 9-(β -оксипропил) карбазола не превышает 25%. Для превращения карбазола в 9-(β -оксипропил) карбазол на 95% достаточно использовать 2 моля окиси пропилена на моль карбазола.

При меньшем количестве окиси пропилена увеличивается продолжительность реакции и количество непрореагировавшего карбазола. Установлено, что 93—95%-ные выходы продукта можно получить за 2 часа, используя в качестве катализатора едкий кали в молярном количестве, в три раза меньшем, чем количество карбазола. Дальнейшее добавление щелочи не отражается на выходах продукта и не уменьшает продолжительность реакции, а при меньших количествах едкого кали заметно уменьшается скорость процесса и выход 9-(β -оксипропил) карбазола не поднимается выше 75%. Едкий натр как катализатор значительно хуже едкого кали. На скорость оксипропилирования заметно влияет температура, но повышение ее выше 50°C нежелательно вследствие усиления процессов осмоления, что отражается на чистоте продукта и увеличивает его потери при выделении и очистке.

Реакцию оксипропилирования необходимо проводить при непрерывном перемешивании. Продукт идентифицирован как 9-(β -оксипропил)

карбазол по результатам элементарных анализов, температуре плавления вещества и его ацетильного производного.

Таблица 1

Результаты некоторых опытов синтеза 9-(β-оксипропил) карбазола

№ п.п.	Исходные вещества, в молях				Температура, °С	Продолж. реакции, час.	Выход продукта после вакуум-перегонки		Температура плавления продукта, °С
	Карбазол	Окись пропилена	Едкий кали	Ацетон			г	%	
1	0,06	0,12	0,03	0,3	50	1,5	6,9	54,3	112—114
2	"	"	0,06	"	"	2	12,95	95,3	118—119
3	"	"	0,03	"	"	"	12,65	93,2	118—119
4	"	"	0,02	"	"	"	12,89	95,0	118—119
5	"	"	0,06	"	"	3	11,18	88,0	117—119
6	"	"	0,03	"	"	"	11,20	88,0	118
7	"	"	0,02	"	"	"	11,21	88,0	118—119
8	"	"	0,015	"	"	"	10,0	73,8	116
9	"	"	0,04	"	"	2	12,90	95,0	118—119
10	"	0,09	0,03	"	"	3	10,90	80,0	118—119
11	"	0,06	0,03	"	"	"	9,92	73,2	118—119
12	"	0,12	0,06	"	20	2	4,0	29,6	117—118
13	"	"	"	"	30	"	5,10	37,0	111—113
14	"	"	"	"	40	"	8,35	61,8	112—113
15	"	"	"	без растворителя	125	3	3,5	25,8	114

Экспериментальная часть

В работе использовался карбазол с температурой плавления 242—244° (реактив Харьковского коксохимического завода, дважды перекристаллизованный из этанола). Окись пропилена была свежеперегнанной и имела температуру кипения 34°С. Едкий кали имел квалификацию «ч.д.а», а ацетон — квалификацию «чистый».

9-(β-оксипропил) карбазол

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром и помещенную в термостат, вносилось 10 г карбазола (0,06 моля), 1,122 г едкого кали (0,02 моля) и 22 мл ацетона. Содержимое колбы при работающей мешалке выдерживалось при температуре кипения ацетона 10 минут и затем охлаждалось до 45°С, после чего начиналось добавление по каплям 8,5 мл окиси пропилена (0,12 моля). Реакция проводилась в течение 2 часов при непрерывном перемешивании и температуре 50±1°С. По окончании реакции содержимое колбы выливалось в воду (150 мл), подкисленную соляной кислотой (15 мл уд. веса 1.18). Выпавший кристаллический осадок отфильтровывался, промывался водой до нейтральной реакции, высушивался и подвергался перегонке в вакууме.

При 215—216°С (10 мм рт.ст.) отогналось 12,95 г бесцветного масла (выход 95,3% от теоретического), которое закристаллизовывалось при стоянии в продукт с температурой плавления 114—117°С. После пере-

кристаллизации из этанол 9-(β -оксипропил) карбазол выделялся в виде бесцветных мелких игл с температурой плавления 119—120°C (по литературным данным [2], он плавится при 120—121°C). Анализы: найдено %: N 6,24; 6,30; вычислено %: N 6,40, Найдено, по Верлею %: OH 7,28; 7,42; вычислено %: OH 7,54. Пикрат-волоконистые кристаллы красного цвета с температурой плавления 114—115°C.

9-(β -ацетоксипропил) карбазол получен из 9-(β -оксипропил) карбазола и ацетилбромида в виде бесцветных игл с температурой плавления 103—104°C (по литературным данным [2], он плавится при 104—104,5°C).

Выводы

1. Исследовано влияние основных факторов на реакцию карбазола с окисью пропилена в присутствии едкого кали.

2. Показано, что в оптимальных условиях может быть достигнут 95%-ный выход 9-(β -оксипропил) карбазола за 2 часа вместо 31 часа по известной ранее методике.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, И. П. Жеребцов. Известия Томского политехнического института, 112, 1962.

2. R. Flowers, H. Miller, L. Flowers, J. Am. Ch. Soc., 70, 3019, 1948.
