

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

66. О побочных реакциях при дегидратации 9-(2-окси)-этилкарбазола в присутствии едкого кали.

И. П. ЖЕРЕБЦОВ, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Дегидратация 9-(2-окси) этилкарбазола над едким кали, приводящая к получению интересного в практическом отношении 9-винилкарбазола, описана уже давно (1). Некоторые условия этого синтеза были впоследствии уточнены (1, 2, 3, 4), так как в первоначальном сообщении [(1)] не приведено никаких деталей.

Более подробное изучение факторов, определяющих чистоту получаемого при этом мономера, показало, что дегидратация 9-(2-окси) этилкарбазола сопровождается побочными реакциями [(5)]. Одна из побочных реакций состоит в отщеплении оксиэтильной группы от 9-(2-окси) этилкарбазола с образованием ацетальдегида и карбазола. Ранее приведенные методики рекомендуют смесь, полученную после дегидратации, обрабатывать водой для отделения щелочи, после чего выделять 9-винилкарбазол вакуум — перегонкой. При этом карбазол, образующийся при побочной реакции, попадает в конечный продукт и загрязняет его. Однако оказалось, что при нагревании смеси 9-винилкарбазола с карбазолом и едким кали карбазол может связываться в нелетучий калий-карбазол и при вакуум-перегонке 9-винилкарбазол не загрязнялся карбазолом. Поэтому с целью получения чистого 9-винилкарбазола реакционную смесь, образовавшуюся во время дегидратации не следует обрабатывать водой во избежание разложения калий-карбазола, а подвергать перегонке непосредственно после дегидратации. Этот прием позволяет связать образующийся карбазол при расщеплении 9-(2-окси) этилкарбазола в нелетучий калий-карбазол и предотвратить загрязнение 9-винилкарбазола карбазолом. Следует отметить, что одновременно наблюдается еще одна побочная реакция превращение 9-(2-окси) этилкарбазола в 9-карбазолилдусусную кислоту, что при некоторых условиях может служить способом ее получения [(6)], хотя и не сказывается на чистоте получаемого мономера.

Ниже приводится рекомендуемая методика получения 9-винилкарбазола с учетом побочной реакции образования карбазола.

9-винилкарбазол

Смесь 50 г 9-(2-окси)-этилкарбазола (т. пл. 81—82°C) с 8—9 г гранулированного едкого кали в колбе Вюрца емкостью 150—200 мл расплавляют нагреванием на водяной бане и затем нагревают на металлической бане до 270° до начала интенсивного выделения воды, на что требуется 3—5 минут, после чего продолжают нагревание при указанной температуре 25 минут. Горячую смесь переносят в колбу Кляйзена емкостью 200 мл с отводом, диаметр которого не менее 10 мм и отгоняют 9-винилкарбазол при температуре 180—190° (при давлении 10—12 мм рт. ст.). Средний выход сырого 9-винилкарбазола составляет 32,4 г. Вещество плавится при 59—62°C и содержит следы непрореагировавшего 9-(2-окси)-этилкарбазола. После перекристаллизации из метанола выход 9-винилкарбазола с т. пл. 63—64° составляет 27 г (60%). Метанол должен быть перегнан над едким кали (на 100 мл метанола добавляют около 0,1 г едкого кали). Из фильтрата дополнительно путем частичной отгонки растворителя и повторной перекристаллизации выпавшего осадка получают около 2,2 г 9-винилкарбазола с т. пл. 63—64°. Общий выход 9-винилкарбазола 64% от теоретического. Содержание чистого вещества, определенное методом гидролитического оксимирования в таком препарате 9-винилкарбазола близко к 100%.

Из остатка после перегонки могут быть выделены карбазол и 9-карбазолилуксусная кислота [(5, 6)].

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Otsuki, I. Okano, T. Takeda. J. Soc. Chem. Ind. Japan, **49**, 169, 1946; C. A. **42**, 6354, 1948.
2. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, И. П. Жеребцов. Известия ТПИ, **112**, 42, 1963.
3. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, И. П. Жеребцов, М. А. Лейман. Труды Томского гос. университета, **170**, 35, 1964.
4. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, И. П. Жеребцов, М. А. Лейман. «Методы получения химических реактивов и препаратов» ИРЕА, **11**, 37, 1964.
5. И. П. Жеребцов. Диссертация, Томск, 1967.
6. В. П. Лопатинский, И. П. Жеребцов. Авт. свид. 216732, Б. И. 15, 1968.