

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

IV. АЦЕТИЛИРОВАНИЕ КАРБАЗОЛА УКСУСНЫМ АНГИДРИДОМ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ И ДРУГИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

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

(Представлено проф. докт. хим. наук Л. П. Кулевым)

В предыдущих исследованиях было показано, что наиболее активными катализаторами ацетилирования карбазола уксусным ангидридом являются хлорная кислота [1] и водный раствор хлористого цинка [2]. Количественное превращение карбазола в 9-ацетилкарбазол достигается в присутствии 0,4—0,8% (вес.) хлорной кислоты (в виде 30%-ного водного раствора) за 5 минут при 20°C или в присутствии 2% (вес.) хлористого цинка за 10 минут при 80°C. Поскольку работа даже с водными растворами хлорной кислоты небезопасна особенно в присутствии органических веществ, нами была поставлена задача исследовать другие катализаторы ацетилирования карбазола.

В данной работе приводятся результаты изучения каталитической активности ряда солей хлорной, фосфорной и серной кислот в реакции ацетилирования карбазола уксусным ангидридом (NH_4ClO_4 , KClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaHSO_4 , KHSO_4 , Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$). Как катализаторы использовались безводные соли за исключением $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, который показал высокую каталитическую активность и в виде кристаллогидрата. С водными растворами солей ацетилирование не происходило. Установлено, что в присутствии некоторых солей (KClO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4) 9-ацетилкарбазол не образуется даже при многочасовом кипячении карбазола в избытке уксусного ангидрида. Данные по каталитической активности других солей приведены в табл. 1.

Как показывают данные табл. 1, наибольшую активность проявляет перхлорат магния, в присутствии которого (в количестве 2% от веса карбазола) может быть достигнуто при 40°C количественное превращение карбазола в 9-ацетилкарбазол за 5 минут. Таким образом, по своей каталитической активности перхлорат магния приближается к активности хлорной кислоты и более удобен в обращении. Следует

¹⁾ В экспериментальной части работы принимали участие студенты Сошина Т. В., Крамаренко Л. И., Таран В. Д., Цыганкова А. Г.

Таблица 1

Результаты опытов ацетилирования карбазола уксусным ангидридом
в присутствии катализаторов

№ пп.	Катализатор	Кол-во катализатора, в % от веса карбазола	Молярное отношение уксусного ангидрида к карбазолу	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, мин.	Выход сырого 9-ацетилкарбазола, % от теоретич.	Темпер. плавления сырого 9-ацетилкарбазола, °С
1	NaHSO_4	5	4	100	180	~100	68—69
2	KHSO_4	4	4	100	120	~100	69—70
3	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	5	4	100	90	~100	68—69
4	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	5	4	100	60	~100	68—69
5	NH_4ClO_4	2	4	50	15	~100	69—70
6	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	2	4	40	5	~100	69—70

отметить, что в присутствии всех солевых катализаторов, приведенных в табл. 1, ацетилирование не сопровождается осмолением в отличие от ряда других катализаторов, предложенных ранее [1—3]. Поэтому сырой 9-ацетилкарбазол, полученный в присутствии исследованных солей, не требует при очистке кипячения с животным углем и может быть доведен до правильной точки плавления только путем перекристаллизаций.

Экспериментальная часть

Исходные продукты

Карбазол выделялся из сырого антрацена Кемеровского коксохимического завода с помощью параформальдегида [4] и имел т. пл. 244°C. Уксусный ангидрид и все катализаторы имели квалификацию «х.ч.».

9-ацетилкарбазол

В круглодонную колбу с термометром и мешалкой загружались уксусный ангидрид, катализатор и карбазол. Реакционная смесь быстро доводилась до необходимой температуры при работающей мешалке. После растворения карбазола нагревание продолжалось еще 1—2 минуты, после чего содержимое колбы выливалось в воду и перемешивалось до затвердения выделившегося продукта. Осадок отфильтровывался, промывался на фильтре водой до удаления уксусной кислоты и сушился над CaCl_2 и натронной известью в вакуум-эксикаторе до постоянного веса. Для очистки сырой 9-ацетилкарбазол подвергался перекристаллизациям из этанола. Ниже приводится пример синтеза 9-ацетилкарбазола в присутствии $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Смешивались 11,20 мл уксусного ангидрида, 5,0 г карбазола и 0,01 г $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Нагревание при 40°C продолжалось 5 минут. После обработки реакционной массы водой, фильтрации, промывки и сушки осадка получено 6,24 г 9-ацетилкарбазола с т. пл. 69—70°C (выход около 100% от теоретического). Перекристаллизация из этанола повысила т. пл. до 73—74,5°C, повторная перекристаллизация приводит к веществу с т. пл. 74,5—75,5°C (по данным литературы 9-ацетилкарбазол имеет т. пл. 69—70° [5], 75° [6], 76° [3, 7, 8]).

Выводы

1. Исследована каталитическая активность ряда солей хлорной, фосфорной и серной кислот в реакции ацетилирования карбазола уксусным ангидридом.
2. Показано, что наибольшей каталитической активностью обладает перхлорат магния.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин. ЖОХ, **14**, 438, 1944.
 2. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, М. М. Аносова. Известия Томского политехнического института, **111**, 1961.
 3. J. Böseken, Rec. trav. chim., **31**, 350, 1912.
 4. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина. Известия Томского политехнического института, **111**, 1961.
 5. С. М. Шерлин, А. Я. Берлин. ЖОХ, **7**, 2275, 1937.
 6. W. Perkin, S. Plant, J. Chem. Soc., **123**, 676, 1923.
 7. A. W. Blom, Helv. chim. acta, **4**, 625, 1921.
 8. B. Barclay, N. Campbell, J. Chem. Soc., **997**, 1946.
-