

**ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ
КАРБАЗОЛА
XVII. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КАРБАЗОЛА С ВИНИБУТИЛОВЫМ
ЭФИРОМ***

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

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического
факультета)

Реакции между простыми виниловыми эфирами и аминами мало изучены и сведения о них иногда противоречивы. Фурукава и Гои [1] предполагали, что при взаимодействии карбазола с небольшим избытком винилэтилового эфира в растворе диэтилового эфира, бензола или ксилола в присутствии BF_3 -эфирата образуется продукт присоединения винилэтилового эфира к карбазолу в положении 3. Впоследствии Фурукава, Ониси и Цурута [2] описали реакцию образования 9-(α -этоксиг) этилкарбазола при нагревании карбазола с шестикратным избытком винилэтилового эфира в автоклаве в течение 5 часов при 180°C с выходом 54% сырого вещества. Близость свойств продукта присоединения винилэтилового эфира к карбазолу, полученного ими ранее, к свойствам 9-(α -этоксиг) этилкарбазола позволяет думать об идентичности обоих продуктов, полученных в разных условиях.

В данной работе на примере взаимодействия винилбутилового эфира и карбазола показано, что подобные продукты присоединения простого винилового эфира к карбазолу можно получить в значительно более легких условиях и с высокими выходами. Предполагая в начале возможность винилирования карбазола подобно реакции карбазола с винилацетатом, исследованной нами ранее [3], мы использовали в реакции между винилбутиловым эфиром и карбазолом такие катализаторы, как ацетат ртути II и сульфат ртути II. Оказалось, что первый слабо ускоряет взаимодействие, а второй становится наиболее активным в случае его получения прямо в реакционной массе из ацетата ртути II и концентрированной серной кислоты. В последующих опытах было найдено, что таким же каталическим действием обладает одна концентрированная серная кислота, в присутствии разбавленной кислоты реакция не происходила. В результате реакции образуется продукт присоединения 9-(α -бутоксиг) этилкарбазол, строение которого подтверждено синтезом из 9-(α -ацетоксиг) этилкарбазола и *n*-бутанола [4]. Кроме изучения влияния на процесс указанных катализаторов, нами было изучено влияние и других основных факторов: температуры, соотношения между реагентами и влияние растворителей.

Изменение температуры от 0 до 50°C показало, что лучшие выходы продукта реакции достигаются при $35\text{--}40^\circ\text{C}$, при которых реакция за-

*) Сообщение XVII из серии «Взаимодействие аминов с виниловыми эфирами».

канчивается за 30 минут. При повышении температуры увеличивается осмоление, затрудняющее выделение и очистку продукта. Количество серной кислоты (уд. вес 1,84) изменялось в опытах от 0,1 до 0,7% от веса карбазола. Найдено, что для полного превращения карбазола в 9-(α -бутоксн) этилкарбазол достаточно 0,2% катализатора. Из ряда исследованных растворителей (ацетон, метилэтилкетон, винилбутиловый эфир) лучшим оказался ацетон, оптимальное количество которого составляет 3 моля на моль карбазола.

Винилбутиловый эфир лучше брать в избытке (0,5 моля), чтобы сохранить высокую скорость реакции и достичь более полного превращения карбазола. Необходимо отметить, что реакция сопровождается значительным выделением тепла и поэтому винилбутиловый эфир вводился постепенно. Так как он сразу же вступал в реакцию, то продолжительность процесса зависела практически от скорости приливания эфира. Результаты некоторых опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты некоторых опытов синтеза 9-(α -бутоксн)-этилкарбазола

(Во всех опытах взято в реакцию 16,7 г (0,1 моля) карбазола)

№ п.п.	Ацетон, мл	Винилбутиловый эфир, мл	H ₂ SO ₄ уд. вес 1,84, мл	Температура реакции, °C	Продолжительность реакции, мин.	Выход, % от теоретического
1	18,5	19,2 (0,15 м)	0,01	40	25	98
2	18,5	19,2	0,005	40	25	72
3	18,5	19,2	0,002	40	25	45
4	18,5	19,2	0,003	40	25	92
5	18,5	12,8 (0,1 м)	0,01	40	25	45
6	18,5	16 (0,15 м)	0,01	40	25	95
7	18,5	19,2 (0,15 м)	0,01	40	25	98
8	18,5	19,2	0,01	20	30	50
9	18,5	19,2	0,01	30	30	88
10	18,5	19,2	0,01	35	30	98
11	18,5	19,2	0,01	40	30	98
12	7,5	19,2	0,01	40	30	50
13	18,5	19,2	0,01	40	25	98
14	50	19,2	0,01	40	25	98

Из данных, полученных в табл. 1, видно, что в оптимальных условиях достигается количественное превращение карбазола в 9-(α -бутоксн) этилкарбазол.

Экспериментальная часть

9-(α -бутоксн) этилкарбазол

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой вносится 18,5 мл ацетона (0,25 моля), 0,01 мл серной кислоты, уд. вес 1,84 (0,2% от веса карбазола), 16,7 г (0,1 моля) карбазола и при включенной мешалке по каплям приливается 19,2 мл (0,5 моля) винилбутилового эфира. Скорость приливания винилбутилового эфира регулируется так,

чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 40°C. После того, как карбазол перейдет в раствор, реакционная масса выдерживается при температуре 40°C еще 15 минут и затем выливается в воду для отмывки серной кислоты. Выделившийся масляный слой экстрагируется эфиром, эфирные вытяжки сушатся твердым КОН и после отгонки эфира остаток перегоняется в вакууме. При температуре 183—185°C (3 мм рт. ст.) отогналось 26,1 г (98% от теоретического) вещества, которое кристаллизуется из метанола в виде бесцветных прозрачных призм с т. пл. 52—53°C. Продукт хорошо растворяется в обычных органических растворителях.

Результаты анализов. Найдено %: С 80,23; 80,53; Н 8,03; 8,00; N 5,28; 5,25. $C_{18}H_{21}NO$; вычислено %: С 80,90; Н 7,87; N 5,24. 9-(α -бутокси) этилкарбазол, полученный другим способом (обменной реакцией 9-(α -ацетокси) этилкарбазола с н-бутанолом) [4], имел т. пл. 52—53,5°C. Температура плавления смеси обоих продуктов депрессии не обнаружилась.

Выводы

1. Изучено взаимодействие карбазола с винилбутиловым эфиром в присутствии серной кислоты и сульфата ртути II.

2. Установлено, что продуктом реакции является 9-(α -бутокси)-этилкарбазол, получающийся в оптимальных условиях с количественным выходом.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Furukawa, M. Goi. Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 22, 84, 1950; С. А. 48, 6427, 1954.
2. J. Furukawa a. a., J. Org. Chem., 23, 672, 1958.
3. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина. Изв. ТПИ, 111, 44, 1961.
4. В. П. Лопатинский, Ю. Шехирев. Изв. ТПИ, 136, 1964.