

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

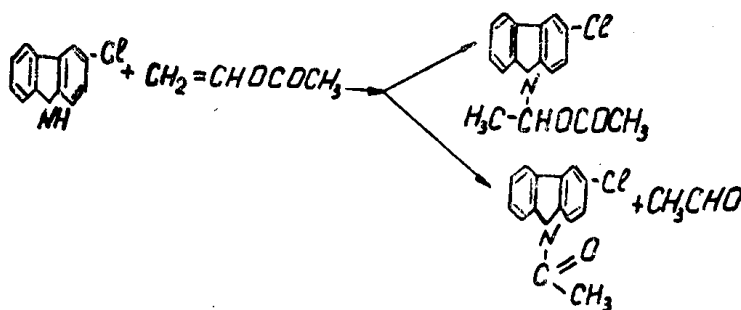
40. Взаимодействие 3-хлоркарбазола с винилацетатом и некоторые химические превращения 3-хлор-9-(α -ацетоксиэтил)карбазола

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Ю. П. ШЕХИРЕВ, В. М. СУТЯГИН,
Е. А. ДАНИЛОВА

(Рекомендована научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Ранее нами было показано [1], что карбазол присоединяется к винилацетату при 10—20°C ниже нуля в ацетоне в присутствии едкого кали, давая 9-(α -ацетоксиэтил)карбазол. Последний в химическом отношении является очень активным и может быть использован в ряде синтезов. В связи с этим нам представлялось интересным осуществить реакцию присоединения производных карбазола к винилацетату. В настоящем сообщении описываются результаты исследований по взаимодействию 3-хлоркарбазола с винилацетатом.

Наши исследования показали, что 3-хлоркарбазол аналогично самому карбазолу легко вступает в реакцию с винилацетатом в ацетоне в присутствии твердого едкого кали, причем реакция и в этом случае протекает одновременно в двух направлениях: с образованием 3-хлор-9-(α -ацетоксиэтил)карбазола и 3-хлор-9-ацетилкарбазола по схеме:



Поскольку содержание этих двух веществ в продуктах реакции сильно зависит от условий проведения процесса, для достижения высоких выходов интересующего нас продукта присоединения необходимо было изучить влияние различных факторов на эту реакцию. С этой целью нами была разработана методика количественного определения 3-хлор-9-(α -ацетоксиэтил)карбазола и 3-хлор-9-ацетилкарбазола при их совместном присутствии. В основу методики была положена различная устойчивость этих продуктов к гидролизу. По нашим наблюдениям, 3-хлор-9-(α -ацетоксиэтил)карбазол количественно гидролизуетсЯ при нагревании с водой в растворе ацетона, а 3-хлор-9-ацетилкарбазол в этих условиях устойчив. Гидролиз же 0,1 N раствором едкого кали в 50%-ном метаноле приводит к количественному омылению обоих сое-

динений. Поэтому, проводя гидролиз части продуктов реакции водой, мы определяли конверсию 3-хлоркарбазола в 3-хлор-9-(α -ацетоксиэтил)-карбазол — (а); при гидролизе другой части продуктов реакции водно-метанольным раствором щелочи определялась суммарная конверсия 3-хлоркарбазола — (в). По разности этих величин мы определяли конверсию 3-хлоркарбазола в 3-хлор-9-ацетилкарбазол — (с).

Пользуясь этой методикой, мы изучили влияние температуры и количества катализатора на реакцию 3-хлоркарбазола с винилацетатом. Полученные при этом результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние температуры и количества едкого кали на реакцию 3-хлоркарбазола с винилацетатом

Температура реакции, °С	Количество KOH, % от веса 3-хлоркарбазола	Конверсия 3-хлоркарбазола		
		а*)	в*)	с*)
—19	5	91	99,8	8,8
—11	5	89,9	100,0	10,1
0	5	84,2	98,1	13,9
+10	5	80,0	97,8	17,8
+25	5	64,4	97,2	32,8
+50	5	38,1	93,4	55,3
+30	0	0	0	0
—10	0	0	0	0
—10	1	68,8	80,4	11,6
—10	3	91,3	100,8	9,6
—10	5	89,9	100	10,1
—10	10	91,9	99,9	8,0

*) обозначение этих величин указано в тексте.

Примечание. Все опыты проводились с количеством винилацетата 1,53 моля на моль 3-хлоркарбазола. Для проведения реакции использовался 3-хлоркарбазол с т. пл. 192—193°C.

Приведенные данные показывают, что 3-хлоркарбазол в отсутствие катализатора не реагирует с винилацетатом в интервале температур (—10) ÷ 30°C; в присутствии же небольших количеств едкого кали реакция протекает одновременно в двух указанных выше направлениях. При этом скорости реакции присоединения и реакции ацетилирования по-разному зависят от количества катализатора. Если реакция ацетилирования протекает с максимально возможной для нее при данной температуре скоростью уже при 1% катализатора, то для достижения высокой скорости реакции присоединения требуется 3—5% катализатора.

Как видно из табл. 1, особенно сильное влияние на реакцию 3-хлоркарбазола с винилацетатом оказывают температурные условия проведения процесса. С повышением температуры резко понижается содержание продукта присоединения и одновременно увеличивается содержание ацетильного производного. В области температур 25—50°C уменьшается также общая конверсия 3-хлоркарбазола, что, по-видимому, объясняется частичным разложением образующегося 3-хлор-9-(α -ацетоксиэтил)-карбазола в этих условиях. Для получения высоких выходов продукта присоединения температуру реакции необходимо поддерживать на уровне 10—20°C ниже нуля. В дальнейшем нами было показано, что коли-

чество винилацетата, вводимого в реакцию, мало сказывается на образовании обоих возможных продуктов реакции, однако от него зависит общая конверсия 3-хлоркарбазола. Достаточным количеством винилацетата для достижения полной конверсии 3-хлоркарбазола является 1,3—1,5 моля на моль 3-хлоркарбазола. В случае меньших его количеств часть 3-хлоркарбазола остается непрореагировавшей и затрудняет выделение и очистку продуктов реакции. Специальными опытами нами установлено, что для проведения реакции можно использовать сырой 3-хлоркарбазол с т. пл. 186—187°C, получающийся в результате хлорирования карбазола хлористым сульфуром, без какой-либо дополнительной очистки.

Проведенные исследования позволили осуществить синтез 3-хлор-9-(α -ацетоксиэтил)карбазола с хорошими выходами до 77% и изучить некоторые его химические свойства.

Аналогично полученному нами ранее 9-(α -ацетоксиэтил)карбазолу 3-хлор-9-(α -ацетоксиэтил)карбазол легко гидролизуетсЯ водой до 3-хлоркарбазола, ацетальдегида и уксусной кислоты. При нагревании с метиловым спиртом он образует 3-хлор-9-(α -метоксиэтил)карбазол с выходом 70% и более.

При перегонке в вакууме 3-хлор-9-(α -ацетоксиэтил)карбазол легко разлагается с выделением уксусной кислоты и образованием 3-хлор-9-винилкарбазола. В отличие от 9-(α -ацетоксиэтил)карбазола выход винильного производного в этом случае высокий и составляет в среднем 80—90%. После одной кристаллизации из метилового спирта получающийся таким способом 3-хлор-9-винилкарбазол содержит 92—99% основного вещества, выход такого продукта составляет 60—75% от теоретического. Полученный 3-хлор-9-винилкарбазол полимеризуется в блоке при 120—140°C без инициатора, или при 80—90°C в присутствии перекиси бензоила. Свойства его полимеров в настоящее время нами исследуются. Физические константы и результаты анализов синтезированных нами соединений приведены в табл. 2.

Таблица 2

Название	Температура плавления, °C	Формула	Содержание, %							
			C		H		N		Cl	
			найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
3-хлор-9-(α -ацетоксиэтил)-карбазол	90—91	$C_{16}H_{14}NO_2Cl$	66,60	66,73	4,61	4,86	4,83	4,86	12,4	12,33
3-хлор-9-(α -метоксиэтил)-карбазол	76—77	$C_{15}H_{14}ONCl$	70,18	69,36	5,67	5,39	5,50	5,39	14,00	13,68
3-хлор-9-винилкарбазол	68—69	$C_{14}H_{10}NCl$	73,86	73,84	4,54	4,39	6,14	6,15	15,65	15,60

Экспериментальная часть

Используемый в данной работе 3-хлоркарбазол синтезировался нами путем хлорирования карбазола хлористым сульфуром [2] и имел т. пл. 186—187°C; после двукратной кристаллизации из спирта он плавился при 192—193°C.

Винилацетат перед опытами перегонялся и имел константы, совпадающие с литературными.

3-хлор-9-(α -ацетоксиэтил)карбазол (I). В трехгорлую круглодонную колбу последовательно загружают 10 г 3-хлоркарбазола, 0,5 г тонкоизмельченного едкого кали и 50 мл ацетона. Колба помещается в криостат с температурой (-19°C), и, когда в реакционной массе установится указанная температура, в колбу по каплям добавляют 7,2 мл винилацетата, после чего смесь перемешивается при заданной температуре еще 30 мин. По окончании реакции образовавшийся раствор отфильтровывают от катализатора, а из фильтрата отгоняют ацетон. Оставшееся масло растворяют в 50 мл гептана, при охлаждении из раствора кристаллизуется 9,7 г I с т. пл. $82-83^{\circ}\text{C}$ (выход 67,8%). Для дальнейшей очистки его кристаллизуют из этого же растворителя.

3-хлор-9-(α -метоксиэтил)карбазол (II). К 4 г I добавляют 40 мл метанола и смесь кипятят на водяной бане с обратным холодильником 10 мин. При охлаждении из раствора кристаллизуется 2,6 г II с т. пл. $75-76^{\circ}\text{C}$ (выход 72,2%). Дальнейшая очистка II производится кристаллизацией из метанола.

3-хлор-9-винилкарбазол (III). 12,05 г I помещают в колбу Клайзена, снабженную паучком с двумя приемниками, и нагревают в вакууме ($5-10$ мм рт. ст.). При нагревании вначале происходит расплавление продукта, а затем отгоняется уксусная кислота, которая конденсируется в одном из приемников. При дальнейшем нагревании при $220-236^{\circ}\text{C}$ (10 мм. рт. ст. отгоняется III в виде бесцветной жидкости, которая быстро кристаллизуется в белое твердое вещество с т. пл. $57-58^{\circ}\text{C}$. Выход 8,6 г, 90% от теоретического. После двух кристаллизаций из метанола III плавится при $68-69^{\circ}\text{C}$, литературные данные т. пл. 69°C [3].

Выводы

1. Показано, что при реакции винилацетата с 3-хлоркарбазолом в ацетоне в присутствии едкого кали одновременно образуются 3-хлор-9-(α -ацетоксиэтил)карбазол и 3-хлор-9-ацетилкарбазол.

2. Изучено влияние условий проведения процесса на эту реакцию и показано, что решающее значение для направления реакции в ту или иную сторону оказывают температурные условия проведения процесса.

3. Впервые осуществлен синтез 3-хлор-9-(α -ацетоксиэтил)карбазола и изучены некоторые его химические свойства.

4. Путем термического разложения 3-хлор-9-(α -ацетоксиэтил)карбазола осуществлен синтез 3-хлор-9-винилкарбазола с хорошим выходом.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Лопатинский, Ю. П. Шехирев. Изв. ТПИ, **136**, 1964.
2. G. Mazza, E. Lamberti-Zanardi. Gazz. Chim. Ital., **26**, II, 236, 1896.
3. Химия ацетилена. Сб. статей. Издательств. М., 1954.