

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

61. Взаимодействие 3-метилкарбазола с винилацетатом и некоторые химические превращения 3-метил-9-(1-ацетокси) этилкарбазола

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Ю. П. ШЕХИРЕВ, В. М. СУТЯГИН, В. П. ЧЕРНИЦЫНА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Ранее нами было показано [1], что карбазол присоединяется к винилацетату при $- (10-20)^{\circ}\text{C}$ в ацетоне в присутствии едкого кали, образуя 9-(1-ацетокси)-этилкарбазол. Последний в химическом отношении является очень активным и может быть использован в ряде синтезов, например, для получения 9-винил-карбазола [2].

Позднее нами было исследовано взаимодействие 3-хлоркарбазола с винилацетатом в щелочной среде [3]. В настоящем сообщении описываются результаты исследований по взаимодействию 3-метилкарбазола с винилацетатом.

Наши исследования показали, что 3-метилкарбазол аналогично 3-хлоркарбазолу и карбазолу 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-метил-9-(1-ацетокси)-этилкарбазола и 3-метил-9-ацетилкарбазола.

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.

Ранее нами была разработана методика количественного определения 3-хлор-9-(1-ацетокси)-этилкарбазола и 3-хлор-9-ацетилкарбазола при их совместном присутствии [3]. В основу методики была положена различная устойчивость этих продуктов к гидролизу.

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

Результаты показывают, что 3-метилкарбазол в отсутствие катализатора не реагирует с винилацетатом в интервале температур $(-10) - (+20)^{\circ}\text{C}$; 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.

Как видно из табл. 1, особенно сильное влияние на реакцию 3-метилкарбазола с винилацетатом оказывают температурные условия проведения процесса. С повышением температуры резко понижается содержание продукта присоединения и одновременно увеличивается содержание ацетильного производного. В области температур $0-20^{\circ}\text{C}$

уменьшается также общая конверсия 3-метилкарбазола, что, по-видимому, объясняется частичным разложением образующегося 3-метил-9-(1-ацетокси)-этилкарбазола в этих условиях. Для получения высоких выходов продукта присоединения температуру реакции необходимо поддерживать на уровне 20—15°C ниже нуля.

Таблица 1

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

Температура реакции, °C	Количество едкого кали, % от веса 3-метилкарбазола	Конверсия 3-метилкарбазола		
		а	в	с
-19	10,0	77,1	91,0	13,9
-15	10,0	76,9	92,0	15,1
-10	10,0	73,5	91,5	18,0
0	10,0	60,0	85,0	25,0
+10	10,0	49,5	82,0	32,5
+20	10,0	33,0	81,5	48,5
+20	0	0	0	0
-10	5,0	75,5	92,0	16,5
+10	3,0	13,99	30,74	16,75
+10	5,0	26,1	41,22	15,1

Примечание: а — конверсия 3-метилкарбазола в 3-метил-9-(1-ацетокси) этилкарбазол;

б — общая конверсия 9-метилкарбазола;

с — конверсия 3-метилкарбазола в 3-метил-9-ацетилкарбазол.

Количество винилацетата — 1,53 моля на моль 3-метилкарбазола.

Проведенные исследования позволили осуществить синтез 3-метил-9-(1-ацетокси)-этилкарбазола с хорошими выходами и изучить некоторые его химические превращения.

При перегонке в вакууме 3-метил-9-(1-ацетокси)-этилкарбазол разлагается с выделением уксусной кислоты и образованием 3-метил-9-винилкарбазола. В отличие от 3-хлор-9-(1-ацетокси)-этилкарбазола выход винильного производного в этом случае ниже и составляет в среднем 70% от теоретического.

Экспериментальная часть

3-метилкарбазол был получен по методу Борше [4] и имел т.пл. 202—203°C.

Винилацетат использовался свежеперегнанный и имел константы, совпадающие с литературными.

3-метил-9-(1-ацетокси) этилкарбазол. (I)

В трехгорлую круглодонную колбу с мешалкой и термометром последовательно загружают 5 г 3-метилкарбазола, 50 мл ацетона и 4 мл винилацетата. Колбу помещают в криостат, охлаждают до — (18—20°) и добавляют 1 г тонкоизмельченного едкого кали и затем

выдерживают при той же температуре 20—25 мин. По окончании реакции катализатор отфильтровывают, из фильтрата отгоняют ацетон, а оставшееся масло растворяют в 10 мл гексана. При охлаждении из раствора получают 4,4 г (I) с т. пл. 81—82°C (60%). После вторичной перекристаллизации из гексана продукт имеет т. пл. 84—85°C.

Найдено, %:N 5,24 C₁₇H₁₇NO₂

Вычислено, %:N 5,24

По аналогичной методике при 50°C получен и выделен 3-метил-9-ацетилкарбазол с т. пл. 74—75°C.

Найдено, %:N 6,45 C₁₅H₁₃NO

Вычислено, %:N 6,28

3-метил-9-винилкарбазол (II)

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную термометром и мешалкой, последовательно загружают 20 г 3-метилкарбазола, 100 мл ацетона и 16 мл винилацетата. Колбу помещают в криостат, охлаждают до — (18—20)°C и добавляют 2 г едкого кали небольшими порциями, поддерживая температуру на заданном уровне. Затем выдерживают реакционную смесь при той же температуре 20—25 мин. По окончании реакции катализатор отфильтровывают, из фильтрата отгоняют ацетон, остаток перегоняют в вакууме и отбирают фракцию, кипящую в интервале 165—175°C (2—5 мм рт. ст.). Вещество (II) отгоняется в виде бесцветной прозрачной жидкости, не кристаллизующейся при длительном стоянии с n_D^{20} 1,6720 и выходом 17,0 г (74,3%).

При кристаллизации из этанола или метанола образуется смесь 3-метил-9-винилкарбазола и 3-метилкарбазола, которую трудно разделить на отдельные компоненты. Путем многократной кристаллизации был выделен чистый 3-метил-9-винилкарбазол в виде бесцветных игл с т. пл. 32°C.

Строение продукта было установлено элементарным анализом, инфракрасным спектром (1800, 1600, 1440 см⁻¹) и определением двойных связей по методу присоединения ацетата ртути [5] и методу гидролитического оксимирования [6].

Найдено, %:N 6,74 C₁₅H₁₃N.

Вычислено, %:N 6,76

Содержание основного вещества в продукте составляет 99,9%.

3-метил-9-винилкарбазол хорошо полимеризуется при 120°C в присутствии динитрила азобисизомаэляной кислоты с образованием прозрачного полимера, окрашенного в светло-желтый цвет.

Выводы

1. Исследовано влияние условий на реакцию винилацетата с 3-метилкарбазолом в ацетоне в присутствии едкого кали и показано, что при этом одновременно образуется 3-метил-9-(1-ацетокси)-этилкарбазол и 3-метил-9-ацетилкарбазол.

2. Впервые осуществлен синтез 3-метил-9-(1-ацетокси)-этилкарбазола.

3. Путем термического разложения 3-метил-9-(1-ацетокси) этилкарбазола впервые осуществлен синтез 3-метил-9-винилкарбазола.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Лопатинский, Ю. П. Шехирев. Изв. ТПИ, 1965, 136, 115.
 2. В. П. Лопатинский, Ю. П. Шехирев, В. М. Сутягин, А. П. Бычкова. Методы получения химических реактивов и препаратов, ИРЕА (в печати).
 3. В. П. Лопатинский, Ю. П. Шехирев, В. М. Сутягин, Е. А. Данилова. Изв. ТПИ, (в печати).
 4. W. Borsche, A. Witte, W. Bohle. Ann., 1908, 359, 74.
 5. R. W. Martin. Analyt. Chem., 1949, 21, 921.
 6. В. П. Лопатинский, И. П. Жеребцов, Л. П. Полторакова. Пластические массы (в печати).
-