

Е. Ю. Шмидт<sup>1</sup>, Н. И. Процук<sup>1</sup>, А. М. Васильцов<sup>1</sup>,  
А. В. Иванов<sup>1</sup>, А. И. Михалева<sup>1</sup>, Б. А. Трофимов<sup>1\*</sup>

### УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 1-ВИНИЛИНДОЛА

Разработан высокоэффективный метод синтеза 1-винилиндола, основанный на винилировании индола ацетиленом при атмосферном давлении в суперосновной каталитической системе КОН–ДМСО. Метод позволяет получать 1-винилиндол с выходом 94% и чистотой 99% (после однократной перегонки сырого продукта).

**Ключевые слова:** ацетилен, 1-винилиндол, индол, супероснование, винилирование.

1-Винилиндол – близкий аналог 9-винилкарбазола, широко используемого в дизайне современных оптоэлектронных материалов для получения полимеров с уникальными фоторефрактивными свойствами, органических проводников, электролюминесцентных дисплеев, изготовления светодиодов, полимерных аккумуляторов, устройств для записи и хранения информации, сенсоров, нанокompозитов [1–6]. Поли(1-винилиндол), по сравнению с поли(9-винилкарбазолом), обладает низким потенциалом ионизации и низкой температурой стеклования [7], что позволяет существенно расширить области применения фоточувствительных материалов на его основе. Кроме того, 9-винилкарбазол является сильным аллергеном с эффектом фотосенсибилизации [8].

В то же время поли(1-винилиндол) остаётся практически недоступным, так как отсутствуют технологически приемлемые способы получения исходного мономера – 1-винилиндола.

Известен синтез 1-винилиндола действием 1-бром-2-хлорэтана на индол в условиях межфазного катализа в присутствии КОН и краун-эфира в толуоле [9]. Процесс реализуется в две препаративные стадии: сначала образуется 1-(2-хлорэтил)индол (40 °С, 4 ч), который далее на второй стадии дегидрохлорируется под действием КОН (100 °С, 6 ч). Выход 1-винилиндола составляет 42%. Существенными недостатками этого метода являются высокая стоимость краун-эфира (18-краун-6), труднодоступность 1-бром-2-хлорэтана, большое количество отходов и невысокий выход целевого продукта.

Описано также винилирование индола винилбромидом (85 °С, 2.5 ч) в смеси толуола и 1,2-диметоксиэтана в присутствии палладиевого комплекса Pd(dba)<sub>2</sub>/2P(*t*-Bu)<sub>3</sub> [10], выход 1-винилиндола 61%.

Запатентовано [11] винилирование индола ацетиленом под давлением (20 атм) в присутствии 2% КОН (150–160 °С, 70 ч). Выход целевого продукта не указан. По данным [12] при увеличении количества КОН до 2.5%, давления ацетилена до 20–30 атм и повышении температуры до 180–185 °С, время реакции сокращается до 4–5 ч, а в тех же условиях, но в толуоле и при использовании в качестве катализатора 10% калиевой соли индола (вместо КОН) – до 30 мин. Выход 1-винилиндола при этом составляет 57–67%.

1-Винилиндола получали также пропусканием смеси паров индола с ацетиленом над железным катализатором при 300 °С и давлении 300–500 мм рт. ст. [13]. Выход 1-винилиндола не указан.

В обзоре [14] приводятся данные (со ссылкой на неопубликованную работу), согласно которым при взаимодействии индола с ацетиленом под давлением в присутствии 5.5% металлического калия (180 °С, 30 мин) выход 1-винилиндола достигает 90%.

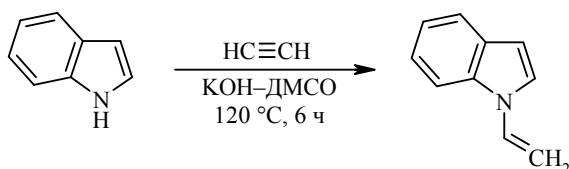
Сообщалось о взаимодействии индола с ацетиленом в толуоле или диоксане с добавками воды (~10%) (17 атм, 220 °С, 30 мин) [15, 16]. В качестве катализаторов рекомендованы КОН или NaOH. Выход 1-винилиндола составил 51%.

В патенте [3] описано получение 1-винилиндола взаимодействием индола с ацетиленом в ДМСО при атмосферном давлении (95–97 °С). В качестве катализатора использован КОН. Выход целевого продукта 43%.

Очевидно, что все рассмотренные синтетические подходы не обладают характеристиками высокоэффективного технологически реального метода (следовательно не могут обеспечить широкую доступность 1-винилиндола и полимеров на его основе) либо из-за низких выходов целевого продукта, либо по причине технической сложности (высокое давление, повышенная взрывоопасность, необходимость работы с металлическим калием). Особенно серьёзным недостатком процессов с участием ацетилена считается использование повышенного давления. В связи с этим во многих странах существует законодательное ограничение по этому параметру (обычно 0.4–0.5 атм) [17].

Целью настоящей работы было найти условия высокоэффективного основно-каталитического (т. е. без использования переходных металлов) винилирования индола ацетиленом при атмосферном давлении, обеспечивающие высокий выход целевого продукта.

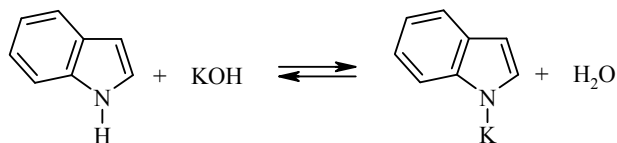
Цель была достигнута проведением реакции между индолом и ацетиленом в системе КОН–ДМСО (20 мас. % КОН по отношению к индолу) при температуре 120 °С в течение 6 ч.



Начальная концентрация индола в реакционной смеси составляет 0.5–1.0 моль/л. Ацетилен пропускают через реакционную смесь при атмосферном давлении со скоростью 30–70 л/моль·ч. 1-Винилиндола выделяют экстракцией гексаном или петролейным эфиром из реакционной смеси после её разбавления водой без нейтрализации. Выход чистого (99%) 1-винилиндола (бесцветные кристаллы, т. пл. 34–36 °С) достигает 94%.

Важным для реализации нового метода является предварительная подготовка реакционной смеси: индол в системе КОН–ДМСО нагревают при перемешивании (140–145 °С, 5–10 мин), после чего охлаждают до температуры реакции и затем подают ацетилен. Это способствует повышению выхода целевого продукта на ~30% и сокращению времени реакции на ~2 ч по сравнению с результатами, полученными без подобной предварительной обработки.

Такая подготовка способствует более быстрому образованию индолята калия, являющегося истинным катализатором реакции.



Эффективность нового метода обусловлена также модификацией стадии выделения целевого продукта: 1-винилиндо́л экстрагируется непосредственно из реакционной смеси без предварительной её нейтрализации, что способствует удержанию непрореагировавшего индола в водно-диметилсульфоксидном растворе в виде его калиевого производного. Это повышает чистоту выделяемого продукта, так как обычной трудноотделяемой примесью в нём является исходный индол.

Таким образом, комплекс разработанных условий позволяет получать 1-винилиндо́л с выходом 94% и чистотой выше 99% после однократной перегонки сырого продукта в вакууме (без ректификации). Чистота мономера является особенно важной характеристикой, так как от неё зависят молекулярная масса, регулярность строения и фотофизические свойства полимеров, получаемых на его основе. Важно, что этот процесс проводится при атмосферном давлении ацетилен и умеренной температуре с использованием в качестве катализаторов природных ионов ( $\text{K}^+$ ,  $\text{HO}^-$ ) и нетоксичного высококипящего растворителя (ДМСО), который легко регенерируется (в том числе в промышленности) из водных растворов дистилляцией [18]. Здесь уместно отметить, что ДМСО не только нетоксичен, но даже используется как медицинский препарат (Димексид). Такими характеристиками не обладает ни один из известных методов получения 1-винилиндо́ла, что открывает реальные перспективы широкого использования разработанного нами метода не только в лаборатории, но и в промышленности.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все исходные вещества – растворитель (ДМСО) и экстрагент (петролейный эфир), а также полугидрат гидроксида калия ( $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ) – коммерческие соединения, использовавшиеся без дополнительной очистки.

Смесь 5.0 г (42.7 ммоль) индола и 1.0 г (15.4 ммоль)  $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  в 50 мл ДМСО нагревают при 140–145 °С в течение 5 мин при интенсивном перемешивании (1000 об/мин), затем охлаждают до 120 °С и пропускают ацетилен со скоростью ~2 л/ч при этой температуре в течение 6 ч. При необходимости (особенно при масштабировании синтеза) проходящий через реакционную смесь ацетилен может рециклироваться с минимальными потерями, поскольку побочные процессы в этой реакции практически отсутствуют. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь разбавляют 100 мл холодной воды и экстрагируют петролейным эфиром (фракция с т. кип. 70–100 °С, 5 × 10 мл), экстракт промывают  $\text{H}_2\text{O}$  (3 × 5 мл) для удаления ДМСО и сушат над безводным  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Экстрагент отгоняют, остаток перегоняют в вакууме, собирают фракцию с т. кип. 71–78 °С при 1–3 мм рт. ст., которая представляет собой 1-винилиндо́л с чистотой 99% (примесь – индол, 1%). Выход 5.74 г (94%), т. пл. 32–34 °С (т. пл. 30–31 °С [19]). Данные спектра ЯМР  $^1\text{H}$  полученного 1-винилиндо́ла также соответствуют литературным [19]. Дистилляцией водно-диметилсульфоксидного раствора после его нейтрализации  $\text{CO}_2$  регенерируют до 90% ДМСО.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. K. Sano, S. Kondo, H. Sato, US Pat. Appl. 4461821.
2. K. Sano, S. Kondo, H. Sato, US Pat. Appl. 4500623.
3. J.-J. Park, B.-K. Choi, T.-Y. Noh, O.-H. Kwon, M.-S. Kim, Y.-J. Kim, S.-H. Hyun, US Pat. Appl. 20070185294.
4. F. Brustolin, V. Castelvetro, F. Ciardelli, G. Ruggeri, A. Colligiani, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 253 (2001).
5. C. Castè, V. Castelvetro, F. Ciardelli, A. Colligiani, A. Mazzotta, D. Michelotti, G. Ruggeri, C. A. Veracini, *Synth. Met.*, **138**, 341 (2003).
6. M. Angiuli, F. Ciardelli, A. Colligiani, F. Greco, A. Romano, G. Ruggeri, E. Tombari, *Appl. Opt.*, **45**, 7928 (2006).
7. Y. Maki, H. Mori, T. Endo, *Macromolecules*, **40**, 6119 (2007).
8. *Вредные вещества в промышленности*, под ред. Н. В. Лазарева, Э. Н. Левиной, Ленинград, 1976, т. 2, с. 425.
9. Э. Абеле, О. Дзенигис, К. Рубина, Э. Лукевиц, *ХТС*, 776 (2002). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **38**, 682 (2002).]
10. A. Y. Lebedev, V. V. Izmer, D. N. Kazyul'kin, I. P. Beletskaya, A. Z. Voskoboynikov, *Org. Lett.*, **4**, 623 (2002).
11. W. Reppe, E. Keyssner, US Pat. Appl. 22562.
12. K. Kasawaki, *Annu. Rep. Shionogi Res. Lab.*, **5**, 57 (1955); *Chem. Abstr.*, **50**, 16748 (1956).
13. W. Reppe, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **81**, 601 (1956).
14. М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, Е. С. Домнина, *Успехи химии*, **5**, 892 (1969).
15. М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, Е. С. Домнина, Н. П. Глазкова, А. с. СССР 181116; *Бюлл. изобрет.*, № 9, 26 (1966).
16. Е. С. Домнина, Г. Г. Скворцова, Н. П. Глазкова, М. Ф. Шостаковский, *ХТС*, 390 (1966). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **2**, 283 (1966).]
17. Н. Ф. Кононов, С. А. Островский, А. А. Устынюк, *Новая технология некоторых синтезов на основе ацетилена*, Наука, Москва, 1977, с. 17.
18. *Dimethyl Sulfoxide Technical Bulletin*, Crown Zellerbach Chemical Products Division, Vancouver, 8.
19. CAS Registry Number: 1557-08-0.

<sup>1</sup> Иркутский институт химии  
им. А. Е. Фаворского СО РАН,  
ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033, Россия  
e-mail: boris\_trofimov@irioch.irk.ru

Поступило 1.11.2012