

ПРЕВРАЩЕНИЯ 9-ПРОПЕНОКСИДА КАРБАЗОЛА

И.П.Жеребцов, В.П.Лопатинский, Н.М.Ровкина, Ф.С.Елисеева

Целью данной работы является изучение характера присоединения по эпоксидному кольцу 9-пропеноксида карбазола хлористого водорода, спиртов и фенолов в условиях электрофильного и нуклеофильного катализа.

Особенность изучаемых превращений заключается в образовании исключительно вторичных спиртов как при присоединении хлористого водорода, так и при присоединении спиртов и фенолов.

Строение I-хлор-3-(9-карбазолил)-пропанола-2 /хлорпропанола карбазола/, полученного при действии соляной кислоты на 9-пропен-оксид карбазола, как вторичного спирта доказано спектром ПМР. Дублет с хим.сдвигом 7,7 м.д. отвечает сигналу протонов четвертого и пятого положений карбазольного цикла. Интенсивность мультиплета с хим.сдвигом 7,1 м.д. позволяет отнести его к сигналу остальных шести протонов карбазольного цикла. Мультиплет, имеющий хим.сдвиг 3,7 м.д. с интенсивностью, отвечающий трем протонам, следует отнести к протонам группы $N-CH_2-CH-$, связанной с азотом гетероцикла. Сигнал протонов группы CH_2 , связанной с хлором, имеет хим.сдвиг 3 м.д. и интенсивность, отвечающую двум протонам. Хим. сдвиг протонов группы CH_2-O по литературным данным [1] равен 3,3-3,6 м.д. (δ), группы $-CH-O$ (т.е. в случае первичного хлорпропанола) сигнал протона имел бы хим.сдвиг, равный 3,9-4,1 м.д. Сигнал с хим.сдвигом 2,15 м.д. следует отнести, по-видимому, к сигналу протона группы $-OH$, связанной с $-CH$ группой. Сигнал протона гидроксила, связанного с группой CH_2 (в случае первичного хлорпропанола), должен бы иметь вид триплета.

Все вышесказанное позволяет считать хлорпропанол карбазола вторичным спиртом.

В табл. I представлены константы скорости ацилирования хлорпропанола карбазола и модельных спиртов: первичного - 9-(2-окси)-

этилкарбазола и вторичного - 9-(2-окси)-пропилкарбазола фталевым ангидридом.

Из приведенных результатов также следует, что полученный хлорпропанол следует отнести к вторичным спиртам.

Взаимодействие со спиртами и фенолами проводилось в присутствии щелочей. Реакция с фенолами - в диоксане или ацетоне в присутствии едкого кали. Спирты присоединялись при кипячении 9-пропеноксида карбазола в избытке спирта в присутствии едкого кали. Условия превращения и характеристика продуктов присоединения - в табл. 2 и 3 соответственно.

Как следует из данных табл. 3, результатов ТСХ в различных системах и данных ИК-спектроскопии I-(фенокси)-3-(9-карбазолил)-пропанол-2, полученный непосредственным взаимодействием 9-пропеноксида карбазола с фенолом, а также встречным синтезом из фенилглицидилового эфира и карбазола, идентичны. Строение этого продукта как вторичного спирта следует из спектра ПМР: дублет при 7,88 м.д. отвечает сигналу двух протонов ароматики, мультиплет при 7,15 м.д., по-видимому, следует отнести к остальным одиннадцати протонам ароматики. Сигнал при 4,32 м.д. соответствует трем протонам группы $N-CH_2-CH-$, а дублет 3,75 м.д. - двум протонам группы $-CH_2-O-C_6H_5$. Сигнал 2,07 м.д. относится к одному протону гидроксила в группе $-CH-OH$. В случае первичного спирта присутствовал бы сигнал 3,6 м.д. с интенсивностью, равной одному протону, в виде триплета или соответствующей трем протонам в виде мультиплета /1/.

Аналогичные спектры имеют другие продукты присоединения фенолов к 9-пропеноксиду карбазола.

Таким образом, продукты присоединения фенолов к 9-пропеноксиду карбазола, полученные нами, - вторичные спирты.

Строение продуктов взаимодействия 9-пропеноксида карбазола со спиртами, как следует из спектров ПМР, отвечают вторичным спиртам. Так, для I-(метокси)-3-(9-карбазолил)-пропанола-2 дублет при 7,90 м.д. отвечает сигналу протонов 4 и 5 положений карбазольного цикла. Интенсивность мультиплета при 7,15 м.д. позволяет отнести его к сигналу остальных шести протонов карбазольного ядра. Мультиплет при 4,22 м.д. и интенсивностью, соответствующей трем протонам, отвечает сигналу протонов группы $N-CH_2-CH-$, связанной с азотом гетероцикла. Мультиплет при 3,22 м.д. и интенсивностью,

Таблица I

Значения констант скорости ацилирования
спиртов фталевым ангидридом

Название спирта	$k, \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{сек}}$
9-(2-оксиэтил)-карбазол	0,00194
9-(2-оксипропил)-карбазол	0,000662
I-хлор-3-(9-карбазолил)-пропанол-2	0,00103

Таблица 2

Результаты опытов присоединения хлористого водорода,
спиртов и фенолов к 9-пропенноксиду карбазола

Соотношение реагентов, моли	Условия присоединения				Выход, % от теорет.	Обозначе- ние про- дуктов присоеди- нения
	взято в реакцию, г	среда	темпе- ратура, °C	продол- жит., часы		
A:B = I:I,5	A = 40	ацетон	50	I	32,0	I
A:B:Г=I:I:I	A = 5	диоксан	106	2I	35,0	II
A:Ж:Г=I:I:I	A = 5	диметил- сульфоксид	25	45	31,0	II
A:B:Д=I:I:I	A = 5	диоксан	106	45	42,0	III
A:B:Е=I:I:I	A = 5	ацетон	50	45	42,0	IV
A:B = I:I	A = 5	метанол	65	2	54,0	V
A:B = I:I	A = 4	этанол	78	2	54,0	VI
A:B = I:I	A = 5	н-пропанол	97	2	57,0	VII
A:B = I:I	A = 4	н-бутанол	118	2	75,0	VIII
И:K:B=I,2:I:I	K=10,9	ацетон	50	8	73,0	II

ПРИМЕЧАНИЕ: А - 9-пропенноксид карбазола; Б - соляная кислота;
d = I,194; В - едкое кали; Г - фенол; Д - о-кре-
зол; Е - β -нафтол; Ж - моногидрат гидроокиси
лития; И - фенилглицидиловый эфир; К - карбазол.

Таблица 3

Характеристика продуктов присоединения

Продукты присоединения		Темпе- ратура плавле- ния, °C	Раствори- тель для перекрис- таллизации	Найдено, %		Брутто- формула	Вычислено, %	
обоз- наче- ние	Н а з в а н и е			содер- жание азота	гидрок- сильное число по Берлею		содер- жание азота	гидрок- сильное число
I	I-хлор-3-(9-карбазолил)-пропанол-2	67-68	бензол:геп- тан= 1:1	5,4	6,35	C ₁₅ H ₁₄ OCl	5,4	6,55
II	I-(феноксид)-3-(9-карбазолил)-пропанол-2	106,6	циклогексан	4,2	5,42	C ₂₁ H ₁₉ O ₂	4,4	5,36
III	I-(ортотолоксид)-3-(9-карбазолил)-пропанол-2	80,4	циклогексан	3,9	4,96	C ₂₂ H ₂₁ O ₂	4,2	5,14
IV	I-(нафтокси)-3-(9-карбазолил)-пропанол-2	120,6	циклогексан	3,8	4,36	C ₂₅ H ₂₁ O ₂	3,8	4,60
V	I-метокси)-3-(9-карбазолил)-пропанол-2	45,4	петролейный эфир	5,3	6,82	C ₁₆ H ₁₇ O ₂	5,5	6,66
VI	I-(этокси)-3-(9-карбазолил)-пропанол-2	49,4	петролейный эфир	5,2	6,16	C ₁₇ H ₁₉ O ₂	5,2	6,31
VII	I-(н-пропокси)-3-(9-карбазолил)-пропанол-2	63,4	петролейный эфир	4,6	6,42	C ₁₈ H ₂₁ O ₂	4,9	6,01
VIII	I-(н-бутокси)-3-(9-карбазолил)-пропанол-2	103,4	циклогексан	5,1	6,06	C ₁₉ H ₂₃ O ₂	4,7	5,74
IX)	I-(феноксид)-3-(9-карбазолил)-пропанол-2	106	циклогексан	4,31	5,39	C ₂₁ H ₁₉ O ₂	4,4	5,36

IX) - продукт, полученный встречным синтезом.

соответствующей пяти протонам, следует отнести сигналу протонов группы $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$. Хим.сдвиг протонов группы $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ по литературным данным [1] равен 3,3-3,6 м.д. В случае первичного спирта сигнал протонов группы $-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_3$ имел бы хим.сдвиг 3,5-4,1 м.д. I. Сигнал 2,2 м.д. соответствует протону гидроксила, связанного с группой $\text{CH}(-\text{CH}-\text{OH})$. Спектр ПМР первичного спирта содержал бы сигнал от протона первичной гидроксильной группы.

Все вышесказанное обнаруживает вторичный характер полученных спиртов (спектры ПМР продуктов присоединения других спиртов аналогичны разобранным).

Экспериментальная часть

Исходный 9-пропеноксид карбазола имел температуру плавления $108-109^\circ$, что соответствует [2].

Для получения хлорпропанола карбазола смесь 9-пропеноксида карбазола с концентрированной соляной кислотой в ацетоне (200 мл) кипятят до исчезновения пятна 9-пропеноксида карбазола в пробе на ТСХ (силикагель, бензол), реакционную смесь выливают в десятикратный объем воды, отфильтровывают, промывают до нейтральной реакции и перекристаллизовывают из смеси бензол:гептан (1:1).

Присоединение к 9-пропеноксиду карбазола фенолов проводят кипячением реагентов в растворителе или выдерживанием их при комнатной температуре в присутствии щелочи с контролем за ходом процесса ТСХ. (силикагель, бензол:ацетон 1:9). Выделение продуктов производят обычными приемами.

Аналогично проводят присоединение спиртов. Элюент для ТСХ - изооктан:эфир 1:3.

Встречный синтез феноксикарбазолилпропанола проводят при кипячении в 100 мл ацетона смеси фенилглицидилового эфира с карбазолом и едким кали. Фенилглицидиловый эфир получен по [3] и имел константы, приведенные авторами.

ТСХ проводилась на слоях силикагеля КСМ, закрепленного гипсом, в восходящем варианте [4].

ПМР спектры записаны на приборе BS 487C в четыреххлористом углероде при температуре 50° и частоте 80 Мгц с гексаметилдисулфидом как внутренним стандартом. Положения сигналов приведены в шкале 8

Кинетика взаимодействия полученного хлорпропанола и модельных спиртов с фталевым ангидридом изучалась при 100° в сухом ксилоле при начальной концентрации фталевого ангидрида 0,0366 моль/л при эквимольном соотношении реагентов.

Фталевый ангидрид применялся свежевозогнанный. 9-(2-окси)-этилкарбазол и 9-(2-окси)-пропилкарбазол получены по [5] и [6] соответственно и имели $T_{пл.}$, указанные авторами.

Литература

1. Л.А.Казицына, Н.Б.Куплетская. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., "Высшая школа", 1971.
2. И.М.Езриелев, Н.А.Ларин. ЖОХ, 26, 791, (1956).
3. А.М.Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. М., Госхимиздат, 1962.
4. А.А.Ахрем, А.И.Кузнецова. Тонкослойная хроматография. М., "Наука", 1965.
5. В.П.Лопатинский, Е.Е.Сироткина, И.П.Жеребцов. Известия ТПИ, 112, 42 (1963).
6. Е.Е.Сироткина, В.П.Лопатинский. Авторское свидетельство № 182161 ; Б.И. № 11, 1966.

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 9-ПРОПЕНОКСИДА КАРБАЗОЛА С ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ

И.П.Жеребцов, В.П.Лопатинский, Н.М.Ровкина

При взаимодействии галогеноводородов с несимметричными окисями олефинов возможно образование галоидгидринов как "нормального", так и "аномального" строения, что связано как со строением реагирующей окиси, так и с условиями проведения реакций [1].

Мы провели взаимодействие 9-пропеноксида карбазола с хлористым водородом (в виде концентрированной соляной кислоты) в ацетоне и попытались выяснить характер образующегося при этом хлоргидрина. В соответствии с литературными данными мы ожидали образования