

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 свежевозогнаный. 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

I-хлор-3-(9-карбазолил)-пропанола-2 или 2-хлор-3-(9-карбазолил)-пропанола-I или их смеси.

В наших условиях проведения реакции был выделен продукт, идентифицированный как 9-хлор-пропанол карбазола по результатам элементного анализа, данным ИК-спектроскопии и по гидроксильному числу. Наличие полос при 724 и 752 см^{-1} указывает на наличие незамещенного карбазольного ядра; поглощение в области $3300-3350\text{ см}^{-1}$ (в таблетках бромида калия) при отсутствии полосы около 3450 см^{-1} свидетельствует как об отсутствии свободной аминогруппы карбазола, так и о наличии гидроксильной группы. Однозначная идентификация образовавшегося спирта по ИК-спектрам затруднена вследствие появления в области характеристических полос поглощения гидроксильной группы (при записи спектра раствора в четыреххлористом углероде) новых полос, связанных, видимо, со взаимодействием гидроксильной группы как с гетероциклическим электронно-избыточным карбазольным кольцом, так и с атомом хлора [2-4]. При этом характеристические полосы поглощения гидроксильной группы претерпевают сдвиг, что еще более затрудняет определение характера гидроксильной группы [4].

Поглощение в области 1070 см^{-1} у изученного нами хлоргидрина свидетельствует скорее о вторичном характере гидроксила [2,3]. В связи с этим перед нами встала задача выяснить более определенно, является ли полученный хлоргидрин вторичным, первичным или смесью изомеров.

Известно, что первичные и вторичные спирты резко различаются по реакционной способности, например, в реакциях этерификации. Так, в определенных условиях [5], при реакции с фталевым ангидридом из смеси первичного и вторичного спиртов реагирует исключительно первичный спирт, что может служить указанием как на природу испытываемого спирта, так и на индивидуальность образца. Поэтому нами подвергался взаимодействию с фталевым ангидридом продукт реакции 9-пропеноксида карбазола, не подвергавшийся никакой очистке, кроме высушивания, так как он мог содержать смесь изомеров. Проведение реакции с фталевым ангидридом в рекомендуемых условиях [5] показало отсутствие сколько-нибудь заметного взаимодействия изучаемого хлоргидрина с фталевым ангидридом, что свидетельствует как о индивидуальности образца, так и о том, что изучаемый хлоргидрин является вторичным.

Дополнительное подтверждение индивидуальности полученного хлоргидрина было получено при изучении его хроматографического поведения методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). При этом условия ТСХ были подобраны так, чтобы обеспечить разделение первичного и вторичного спирта [6], причем в этих условиях первичный 9-(2-окси)-этилкарбазол четко отделяется от вторичного 9-(2-окси)-пропилкарбазола. Попытки разделить изучаемый образец хлоргидрина при различных вариациях условий ТСХ успеха не имели.

Таким образом следует считать, что в наших условиях при реакции 9-пропеноксида карбазола с хлористым водородом образуется главным образом (по крайней мере, в пределах чувствительности использованных методов) вторичный I-хлор-3-(9-карбазолил)-пропанол-2.

Экспериментальная часть

Р е а к т и в ы и м а т е р и а л ы. 9-пропеноксид карбазола. Температура плавления - 108-109°C. Эпоксидное число - 19,18. По литературным данным плавится при 108-109°C [7]. Соляная кислота - "ЧДА", ацетон - "ЧДА", фталевый ангидрид - "Ч", ксилол - "без сернистых соединений", "Ч".

В з а и м о д е й с т в и е 9-пропеноксида карбазола с хлористым водородом. В колбу емкостью 250 мл загружают 10 г (0,045 моля) 9-пропеноксида карбазола, 100 мл ацетона и 5,4 мл концентрированной соляной кислоты (плотность 1,194). Реакционную смесь выдерживают при кипячении с обратным холодильником один час, после чего выливают в 500 мл воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой на фильтре до нейтральной реакции и сушат. При указанной продолжительности кипячения, как показывает ТСХ, 9-пропеноксид карбазола реагирует полностью. Выход продукта близок к теоретическому (98%). Температура плавления - 61-63°C. При необходимости продукт может быть очищен перекристаллизацией из смеси бензола с гептаном в объемных соотношениях 1:1,2. После первой перекристаллизации $T_{пл.}$ - 69-70°C и не изменяется более при последующих перекристаллизациях. Выход при перекристаллизации составляет 89% от взятого в перекристаллизацию. Очищенный продукт представляет собой белые тонкие иглы.

А н а л и з ы: найдено, проценты - С 69,39; Н 5,34; N 5,6; ce 13,6. $C_{15}H_{14}NOce$ вычислено, проценты: 69,37; 5,43; 5,43; 13,61. Гидроксильное число (по Верлею) 6,48%; вычисленное значение гидроксильного числа - 6,55.

Взаимодействие хлорпропанола карбазола с фталевым ангидридом. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с ловушкой для предохранения от попадания влаги воздуха, помещают 1,75 г хлорпропанола карбазола (0,00675 моля), 1,1 г (0,00745 моля) свежеевозогнанного фталевого ангидрида и 50 мл высушенного над натрием ксилола. Реакционную смесь выдерживают на кипящей водяной бане два часа, после чего охлаждают и экстрагируют в делительной воронке насыщенным водным раствором соды. Собирают отдельно водный и ксилольный слой. В водный раствор добавляют 0,5 г едкого натра и кипятят полученную смесь один час с обратным холодильником, а после охлаждения экстрагируют бензолом.

Для выяснения характера произошедших реакций бензольный экстракт и ксилольный раствор подвергают ТСХ. При этом проба из ксилольного слоя дает пятно, идентичное пятну исходного 9-хлорпропанола. Проба же из бензольного экстракта не дает ни флуоресцирующего в УФ-свете, ни окрашивающегося в парах азотной кислоты пятна, что свидетельствует об отсутствии в бензольном экстракте производных карбазола. Щелочной водный раствор подкисляют соляной кислотой по конго, выделяя при этом осадок, идентифицированный как чистая фталевая кислота (кислотное число 67,6).

В работе использовалась ТСХ в восходящем варианте [6,8]. Сорбент - силикагель марки КСМ, закрепленный пятью процентами гипса. Для контроля за окончанием присоединения хлористого водорода к 9-пропенноксиду карбазола методом ТСХ в качестве элюента использовали смесь нормального бутанола с бензолом 1:250 (по объему). Для выяснения характера продуктов, образующихся при превращении 9-хлорпропанола карбазола с фталевым ангидридом, и при попытках разделения хлоргидрина на изомеры были использованы различные системы растворителей в качестве элюентов; лучшей из всех испробованных оказалась смесь хлороформ:ацетон в соотношении 100:1 (по объему). В этой системе хорошо делятся 9-(2-окси)-этилкарбазол и 9-(2-окси)-пропилкарбазол. Попытки применить слои силикагеля, модифицированные борной кислотой 6 не привели к улучшению разделения 9-(2-окси)-этилкарбазола и 9-(2-окси)-пропилкарбазола, а также к разделению изучаемого нами хлоргидрина.

Проявление хроматограмм осуществлялось просматриванием их в УФ-свете (при этом карбазольные производные флуоресцируют) и обработкой парами азотной кислоты. В последнем случае пятна веществ

карбазольного ряда окрашиваются в различные оттенки желтого и зеленого цветов (с пределом идентификации около микрограмма).

ИК-спектры снимались на спектрофотометре ИКС-14 в таблетках бромида калия и в растворах в четыреххлористом углероде.

Литература

1. А.А.Петров. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. Сборник статей, 778. Изд. АН СССР, М., 1955.
2. Л.Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963.
3. К.Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., "Мир", 1965.
4. Л.Беллами. Новые данные по инфракрасным спектрам сложных молекул. М., "Мир", 1971.
5. Методы органической химии. Сер. монографий под ред. А.Вайсбергера, т. II. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, книга 2. М., "Химия", 1967.
6. А.Ахрем, А.И.Кузнецова. Тонкослойная хроматография. М., "Химия", 1965.
7. И.М.Езриелев, Н.А.Ларин. ЖОХ, 26, 791, 1956.
8. Хроматография в тонких слоях. Сб. под ред. Э.Шталя. "Мир", 1965.

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА. 98. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБАЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

И.П.Жеребцов, В.П.Лопатинский, С.П.Юдина, Н.М.Ровкина,
Э.Н.Грабанчук, В.И.Семенова

(Представлена научно-методическим семинаром химико-
технологического факультета)

При изучении химических превращений карбазола и его производных возникает необходимость их отдельного определения при совместном присутствии. Наиболее приемлемым методом анализа таких смесей является хроматография, позволяющая разделить смесь на отдельные компоненты.