

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ
КАРБАЗОЛА

33. Анализ 9-винильных производных карбазола

И. П. ЖЕРЕБЦОВ, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Л. П. ПОЛТОРАКОВА

(Рекомендовано научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Быстрый и достаточно точный способ анализа 9-винилкарбазола и других 9-винильных производных карбазола представляет значительный практический интерес. Из литературы известно, что для анализа 9-винилкарбазола с успехом может быть использован метод присоединения ацетата ртути в метаноле по двойной связи винильной группы [1]. Однако оставалось неясным, как влияют примеси на результат анализа, так как предварительные опыты показали, что анализ смесей 9-винилкарбазола с карбазолом этим методом дает неудовлетворительные результаты.

В данном исследовании было решено выяснить влияние карбазола на результат анализа по Мартину и разработать новый метод анализа 9-винилкарбазола, позволяющий определять последний в смеси с карбазолом. Интересно было распространить данный метод и на другие 9-винильные производные карбазола.

Результаты анализа по методу Мартина смесей карбазола с 9-винилкарбазолом с содержанием чистого вещества 80% (определено каталитическим гидрированием) приведены в табл. 1. Данные табл. 1 пока-

Таблица 1

Результаты анализа смесей 80%-ного
9-винилкарбазола с карбазолом по методу Мартина

№ п. п.	Состав анализируемой смеси		9-винилкарбазол, найденно, %
	9-винилкарба- зол, %	карбазол, %	
1	100	0	105
2	80	20	105
3	60	40	105
	40	60	102
	20	80	101
	0	100	101,2

зывают непригодность данного метода для анализа смесей из-за того, что ацетат ртути вступает в реакцию также и с карбазолом.

Таблица 2

Изучение влияния различных факторов на результаты анализа
9-винилкарбазола (80%-ного)

№ п. п.	Температура, °С	Продолжительность, мин.	Количество HCl, мл	Нормальность, HCl	Нормальность гидроксил-амин	Результат анализа, %
1	2	3	4	5	6	7
1	45—50	30	2	0,05	0,5	73,8
2	45—50	30	2	0,05	0,5	72,9
3	45—50	60	2	0,05	0,5	74,8
4	45—50	60	2	0,05	0,5	77,8
5	45—50	60	2	0,05	0,5	79,3
6	45—50	90	2	0,05	0,5	79,5
7	45—50	120	2	0,05	0,5	78,7
8	45—50	120	2	0,05	0,5	79,1
9	45—50	30	2	0,05	1	74,2
10	45—50	30	2	0,05	1	71,8
11	45—50	60	2	0,05	1	74,3
12	45—50	60	2	0,05	1	72,7
13	45—50	90	2	0,05	1	76,0
14	45—50	120	2	0,05	1	77,5
15	45—50	150	2	0,05	1	80,0
16	45—50	150	2	0,05	1	79,0
17	кипячение	45	1	0,1	0,5	70,3
18	кипячение	60	1	0,1	0,5	76,5
19	кипячение	90	1	0,1	0,5	57,7
20	45—50	30	1	0,1	0,5	61,7
21	45—50	60	1	0,1	0,5	70,6
22	45—50	90	1	0,1	0,5	74,0
23	45—50	90	1	0,1	0,5	80,1
24	45—50	120	1	0,1	0,5	78,9
25	45—50	30	1	0,2	0,5	79,5
26	45—50	30	1	0,2	0,5]	80,1
27	45—50	45	1	0,2	0,5]	80,0
28	45—50	45	1	0,2	0,5	80,0
29	45—50	60	1	0,2	0,5	80,0
30	45—50	30	2	0,1	0,5]	63,7
31	45—50	45	2	0,1	0,5	67,6
32	45—50	60	2	0,1	0,5	71,5
33	45—50	90	2	0,1	0,5	76,1
34	45—50	120	2	0,1	0,5	80,6
35	45—50	150	2	0,1	0,5	80,0

Для испытания в качестве аналитического метода контроля чистоты 9-винилкарбазола мы избрали метод гидролитического оксимирования, предложенный для простых виниловых эфиров [2]. При этом мы исходили из наблюдений Клемо и Перкина [3] над поведением 9-винилкарбазола в кислой среде. Они отмечают, в частности, что 9-винилкарбазол в спиртовой среде под действием соляной кислоты быстро разлагается с почти количественным выделением карбазола, если в смесь предварительно добавить гидразингидрат. Заменяв гидразингидрат солянокислым гидроксиламином, мы надеялись достичь эквимолекулярного 9-винилкарбазолу выделения соляной кислоты, которую можно оттитровать. Повторение методики Шостаковского с водным гидроксиламином не дало положительного результата для 9-винилкарбазола, так как в условиях анализа 9-винилкарбазол плавится и на поверхности раздела расплав — раствор гидроксилamina возникает плотный слой карбазола, препятствующий полному протеканию реакции. Для получения гомогенной системы мы применили метанол в качестве растворителя. При добавлении в метанольный раствор 9-винилкарбазола и солянокислого гидроксилamina соляной кислоты происходит разложение 9-винилкарбазола, причем выделяется карбазол, а ацетальдегид соединяется с гидроксиламином.

В процессе работы было изучено влияние следующих факторов: концентрации и количества соляной кислоты, добавляемой в смесь, концентрации гидроксилamina и продолжительности реакции.

Как видно из табл. 2, на результатах анализа мало сказывается концентрация гидроксилamina, значительно влияет концентрация воды и хлористого водорода в смеси; при кипячении смеси нельзя достичь удовлетворительных результатов. При изменении этих факторов удается за-

Таблица 3

Влияние различных факторов на результаты анализа 3-хлор-9-винилкарбазола при температуре 45—50° С

№ п. п.	Продолжительность, мин	Количество HCl, мл	Нормальность HCl	Нормальность гидроксилamina	Результаты анализа, %
1	30	1	0,1	0,5	75,4
2	60	1	0,1	0,5	80,1
3	90	1	0,1	0,5	92,0
4	120	1	0,1	0,5	98,0
5	120	1	0,1	0,5	99,5
6	60	1	0,2	0,5	99,9
7	120	1	0,05	0,2	72,4

Таблица 4

Результаты анализа 98%-ного 3,6-дихлор-9-винилкарбазола

№ п. п.	Температура, °С	Продолжительность, мин	Количество HCl, мл	Нормальность HCl	Нормальность гидроксилamina	Результат анализа, %
1	45—50	60	1	0,2	0,5	0
2	кипячение	60	1	0,2	0,5	87,7
3	80*	120	1	0,2	0,5	81,5

*) водный раствор гидроксилamina

медлить или ускорить скорость гидролиза, а также выбрать оптимальные условия для анализа. Результаты анализов 9-винилкарбазола, полученные данным методом, хорошо согласуются с результатами, полученными при его каталитическом гидрировании. Оказалось также, что и замещенные в ядре 9-винилкарбазола подвергаются гидролизу в данных условиях, причем устойчивость их возрастает в порядке: 9-винилкарбазол, 3-хлор-9-винилкарбазол, 3,6-дихлор-9-винилкарбазол. Однако 3-хлор-9-винилкарбазол можно количественно гидролизовать в условиях анализа 9-винилкарбазола. Результаты анализа замещенных 9-винилкарбазола приведены в табл. 3 и 4.

Большую стойкость хлорзамещенных 9-винилкарбазола можно объяснить понижением основности азота при введении электронооттягивающих заместителей (хлора) в молекулу карбазола.

Приведенные факты позволяют предположить, что в условиях катионной полимеризации активность замещенных 9-винилкарбазолов будет уменьшаться с падением основности азота.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты

Карбазол — реактив Харьковского коксохимического завода — очищался перекристаллизацией из ацетона до температуры плавления 244°C.

9-винилкарбазол получался по известной методике [4]. Содержал 80% 9-винилкарбазола и 20% карбазола, т. пл. 63—64°C. 3-хлор-9-винилкарбазол, т. пл. 69°C. 3,6-дихлор-9-винилкарбазол, т. пл. 135—136°C.

Гидроксиламин солянокислый, «чистый», очищался перекристаллизацией из воды.

Метанол — «чистый» — освобождался от кислых примесей перегонкой над едким кали.

Методика работы заключалась в растворении навески 9-винилкарбазола (0,2 г) в 25 мл метанольного раствора солянокислого гидроксиламина, добавлении соляной кислоты и в выдерживании смеси в водяной бане в плотно закрытой колбе при заданной температуре заданное время. Выделившаяся соляная кислота при охлаждении оттитровывалась 0,5 N NaOH в присутствии 5 капель бромфенилового синего. Одновременно проводился холостой опыт с добавкой (или без нее) примерно 0,2 г карбазола. Количество 9-винилкарбазола вычислялось по формуле:

$$\frac{M \cdot N_{\text{NaOH}} (a_1 - a_2)}{g \cdot 10},$$

где M — молекулярный вес 9-винилкарбазола;

N_{NaOH} — нормальность NaOH;

a_1 — количество мл NaOH, пошедшее на титрование пробы;

a_2 — количество мл NaOH, пошедшее на титрование холостой пробы.

Наиболее точные и воспроизводимые результаты получены при нагревании пробы в 25 мл 0,5 N раствора солянокислого гидроксиламина в присутствии 1 мл 0,2 N соляной кислоты в течение одного часа.

Выводы

1. Показано, что метод Мартина непригоден для анализа смесей 9-винилкарбазола с карбазолом.

2. Предложен и разработан метод анализа 9-винилкарбазола, основанный на гидролизе его в среде метанола в присутствии соляной кислоты и солянокислого гидроксиламина.

3. Показано, что метод может быть применен для анализа смесей 9-винилкарбазола с карбазолом.

4. Найдено, что разработанный метод может быть распространен на 3-хлор-9-винилкарбазол; показано, что устойчивость 9-винилкарбазолов к кислому гидролизу возрастает в ряду: 9-винилкарбазол < 3-хлор-9-винилкарбазол < 3,6-дихлор-9-винилкарбазол.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Martin. Anal. Chem., **21**, 921, 1949.
 2. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева. ЖОХ, **17**, 1129, 1947.
 3. G. R. Slemo, W. Perkin. J. Chem. Soc., **125**, 1804, 1924.
 4. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, И. П. Жеребцов. Изв. ТПИ, **112**, 42, 1963.
-