

**ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ
КАРБАЗОЛА
73. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КАРБАЗОЛА С КАРБАМИДОМ**

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, В. В. ГОЛЬДШТЕЙН

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Хотя реакции карбамида с аминами изучены подробно, в литературе отмечается, что он не способен к взаимодействию со вторичными ароматическими аминами (1). Изучение патентной литературы также показывает, что прямое взаимодействие вторичных аминов с карбамидом до сих пор не осуществлено.

Причину неактивности вторичных ароматических аминов в этой реакции следует, на наш взгляд, искать в том, что процесс по традиции проводят исключительно в кислой среде (2—7), где диссоциация связи N—H вторичного ароматического амина, имеющего слабокислый характер, подавлена более сильными кислотами — катализаторами.

Проведение реакции в нейтральной среде также не приносит успеха, так как диссоциация связи N—H остается крайне малой, а при повышенной температуре карбамид с большей легкостью образует продукты термического превращения, чем реагирует со вторичной аминогруппой.

В сильно щелочной среде протекают преимущественно реакции сольволиза карбамида с образованием углекислоты, аммиака и солей циановой кислоты (8—9).

Только проведение реакции в слабощелочной среде позволяет ослабить связь N—H амина и ввести его в реакцию с карбамидом с образованием несимметричного двузамещенного карбамида. В слабощелочной среде появляются условия для диссоциации связи N—H, а в то же время эта среда не разрушает карбамид.

Поставленные опыты подтверждают вышесказанное. Была измерена электропроводность растворов карбазола (вторичный амин) и анилина (слабощелочной агент) в бензоле (индифферентный растворитель (10)).

Растворы карбазола и анилина имеют более высокую электропроводность, чем растворы каждого из этих веществ в отдельности, причем максимальной проводимостью обладают растворы с молярным соотношением карбазол : анилин 1 : 1. Повышение напряжения, приложенного к ячейке с раствором, способствует возрастанию электропроводности, причем электропроводность становится заметной, начиная с напряжения 200 в и выше ($1 \cdot 10^{-6}$ — $1,5 \cdot 10^{-6}$ а). На указанном растворе при напряжении 225 в было изучено влияние температуры (до 62°) на изменение проводимости. Показано, что с повышением температуры проводимость растет, изменяясь по логарифмическому закону, причем для растворов

с суммарной молярной концентрацией не выше 0,1 моль/кг растворителя справедливо уравнение:

$$\sigma = 0,1C \cdot 1,5t,$$

где

σ — проводимость, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$;

t — температура, $^{\circ}\text{C}$;

C — суммарная концентрация, моль/кг растворителя (C карбазола = C анилина).

Судя по полученным данным, при одновременном растворении анилина и карбазола между последними наступает взаимодействие, приводящее к образованию более или менее прочных ионных пар.

Высокое напряжение (180—200 в и более) и повышение температуры способствует разрушению ионных пар до ионов. Следует ожидать, что при температурах 150° — 180° концентрация ионов станет заметной. Подобные условия могут быть созданы при растворении карбазола в анилине и нагревании растворов до температуры кипения. Если в этом же растворе будет находиться карбамид, то повышение температуры приведет к термодиссоциации его до изоциановой кислоты. В последней имеется электрофильный центр (атом углерода), способный к взаимодействию с анионом карбазола. В результате взаимодействия будет образовываться амид карбазол-9-карбоновой кислоты.

Экспериментальная часть

В колбу, снабженную обратным холодильником, загружают последовательно анилин (20 мл), карбазол и карбамид. Смесь нагревают до слабого кипения, при этом карбазол и карбамид растворяются в анилине. Реакция длится 3—4 часа, считая от начала кипения.

Затем в реакционную смесь, охлажденную до 60 — 70° , добавляется бензол и ведут перемешивание до полного охлаждения реакционной смеси. Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством бензола и высушивают.

Образуются устойчивые на воздухе игольчатые кристаллы с легким сиреневым оттенком и температурой плавления 250 — 251°C . В отличие от карбазола это вещество не возгоняется. Найденный молекулярный вес 209, расчетный — 210. Найдено азота 13,02%, вычислено 13,30%. Результаты опытов по определению оптимальных условий реакции приведены в табл. 1. Попытка омылить образовавшийся продукт смесью соляной и уксусной кислот привела к разложению его до карбазола, что согласуется с данными о малой энергии связи N—C в молекулах

Таблица 1

Оптимальные условия синтеза амида карбазол-9-карбоновой кислоты

Содержание карбазола		Содержание карбамида		Время реакции	Т. пл.	Выход
моль	г	моль	г	час	$^{\circ}\text{C}$	%
0,01	1,67	0,01	0,60	2,5	250	75—80
0,01	1,67	0,01	0,60	4,0	251	87—91
0,01	1,67	0,011	0,66	4,0	251	90—93
0,01	1,67	0,012	0,72	4,0	250	93—97
0,01	1,67	0,013	0,78	4,0	250	ок. 100
0,01	1,67	0,013	0,78	2,5	248	83—70

9-ацилпроизводных карбазола [11]. Азотистая кислота осмоляет продукт реакции.

Выводы

1. Высказано предположение о возможности осуществления прямого взаимодействия карбамида с вторичными ароматическими аминами в среде слабощелочного растворителя при повышенной температуре.
2. На основе предложенной гипотезы синтезирован амид карбазол-9-карбоновой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Мияке. Юки госэй кагаку кекайси, **20**, 993, 1962.
2. В. А. Полосин, М. И. Шахпаронов. ЖОХ, **17**, 397, 1947.
3. Синтезы органических препаратов, Сб. 4, стр. 178, М., 1953.
4. T. Davies a. a., J. Am. Chem. Soc., **44**, 2595, 1922.
5. Амер. пат. 2729677, 1957; С. А. **51**, 470, 1957.
6. Л. Физер, М. Физер. Органическая химия, т. 2, М., 1966.
7. T. Davies, K. Blanchard. J. Am. Chem. Soc., **51**, 1790, 1929.
8. А. Е. Кретов. Кальций-цианамид и продукты его переработки, ОНТИ, 1934.
9. Кр. хим. энциклопедия, т. 3, стр. 328, М., 1964.
10. М. Н. Царевская. Исследование взаимодействия аминов с карбоновыми кислотами. Канд. дисс., Харьков, 1962.
11. А. Вайсбергер (ред.). Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, кн. 1, стр. 179, М., 1967.