

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

34. Относительная реакционная способность замещенных карбазола в реакции оксиэтилирования

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

(Рекомендована научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

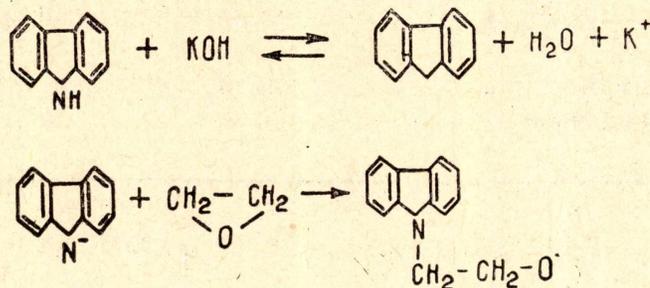
Ранее было показано [1—3], что карбазол и его замещенные реагируют в среде ацетона или метилэтилкетона в присутствии щелочей с окисью этилена, давая 9-(β -оксиэтил)карбазолы. В связи с изучением механизма оксиэтилирования интересно было исследовать, как влияет на реакционную способность карбазола в этой реакции введение в его молекулу различных заместителей. При этом можно отметить некоторую аналогию в поведении карбазола и фенолов. Например, с повышением кислотности фенолов скорость их реакции с окисью этилена, катализируемая щелочью, падает [4]. Это можно объяснить уменьшением заряда нуклеофильного агента-аниона фенолята. Можно было предполагать, что и реакционная способность замещенных карбазола изменится с изменением их кислотности. Решение этого вопроса проливает свет на механизм реакции, а именно: на природу реагента, атакующего молекулу окиси этилена. Если реагентом является анион, то скорость реакции должна падать с повышением кислотности карбазола, если же реагентом является недиссоциированная молекула, то скорость реакции должна возрастать с увеличением кислотности. Известно [5], что 3-нитрокарбазол ионизируется под действием щелочи уже в этиловом спирте, в то время как карбазол и его галогензамещенные значительно менее кислы. Наши исследования показали, что карбазол и его галогензамещенные можно расположить в ряд по степени их кислотности: карбазол < 3-хлоркарбазол < 3,6-дихлоркарбазол [6]. Ранее показано также [4], что 3-нитрокарбазол более медленно реагирует с окисью этилена по сравнению с карбазолом и его галогензамещенными. Используя способность карбазола давать окрашенный анион, можно изучить реакцию оксиэтилирования фотоколориметрически, а используя вместо 3-нитрокарбазола эквимолекулярную смесь его с другими замещенными в условиях конкурирующей реакции, показать их относительную реакционную способность, что явилось целью данной работы.

Предварительное изучение смесей 3-нитрокарбазола и 3-нитро-9-(β -оксиэтил)карбазола показало, что на оптическую плотность раствора, вызванную поглощением аниона 3-нитрокарбазола, не влияет присутствие 3-нитро-9-(β -оксиэтил)карбазола, а также карбазола и его галогензамещенных в условиях анализа. Проведенные опыты по оксиэтилированию смесей 3-нитрокарбазола с карбазолом, 3-хлоркарбазолом и 3,6-дихлоркарбазолом избытком окиси этилена в ацетоне в присутствии едкого кали показали, что карбазол является наиболее реакцион-

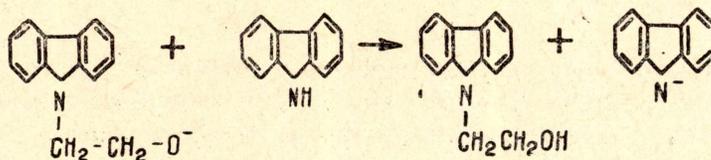
носпособным; за ним по степени уменьшения реакционной способности следуют: 3-хлоркарбазол, 3,6-дихлоркарбазол и 3-нитрокарбазол.

Полученные данные говорят о том, что в реакции оксиэтилирования участвует анион карбазола или его замещенного, а первой стадией реакции является образование такого аниона под действием щелочи.

Происходящие процессы можно изобразить следующей схемой:



Так как ионизация, например 3-нитрокарбазола, наступает мгновенно, то первую стадию процесса следует считать очень быстрой, а вторую — медленной, определяющей скорость реакции в целом. Образовавшийся оксиэтильный анион может присоединять протон от карбазола по схеме



давая снова анион карбазола, способный участвовать в реакции с окисью этилена. В пользу такого предположения говорит факт большей кислотности карбазола по сравнению с 9-(β-оксиэтил)карбазолом [6], а также большей кислотности 3-нитрокарбазола по сравнению с его 9-(β-оксиэтил)производным.

В этой схеме пока не учитывается роль растворителя, подчеркнутая в работах [1—3], что является предметом нашей дальнейшей работы.

Экспериментальная часть

3-нитрокарбазол готовился по известной методике [7], применялся образец с т. пл. 213°C.

Карбазол готовился перекристаллизацией продажного реактива из ацетона, т. пл. 244—245°C.

Хлоркарбазолы готовились по методикам, описанным в работе [8].

3-нитро-(β-оксиэтил)карбазол готовился по методике, описанной в работе [3].

Ацетон — «хч»

Метанол — «хч»

Измерения проводились на приборе ФЭК-Н-57 на фильтре № 4 при отсчете на левом барабане. Все измерения проводились при 20°C, из трех отсчетов бралось среднее значение.

Изучение ионизации 3-нитрокарбазола в смеси с 3-нитро-9-(β -оксиэтил)карбазолом и другими замещенными карбазола

В мерную колбу на 25 мл вводился раствор 3-нитрокарбазола в метаноле так, чтобы его концентрация составила от 0,004 мг/мл до 0,036 мг/мл, раствор 3-нитро-9-(β -оксиэтил)карбазола в метаноле с таким расчетом, чтобы его концентрация составила от 90 до 10% концентрации 3-нитрокарбазола, 2 мл 0,44 N раствора КОН, 10 мл ацетона и метанол до метки.

Результаты измерения оптической плотности раствора в кювете толщиной 2 см приведены в табл. 1.

Таблица 1

Концентрация 3-нитрокарбазола, мг/мл	0,004	0,008	0,012	0,016	0,020	0,024	0,032	0,036
Концентрация 3-нитро-9-(β -оксиэтил)карбазола, мг/мл	0,0036	0,0064	0,0084	0,0096	0,010	0,0084	0,0064	0,0036
Оптическая плотность	0,08	0,120	0,190	0,250	0,278	0,340	0,440	0,490

Результаты измерения оптической плотности растворов смесей 3-нитрокарбазола концентрации 0,02 мг/мл с переменными добавками указанных в табл. 2 замещенных карбазола приведены в табл. 2.

Таблица 2

Концентрация, мг/мл	Карбазол			3-хлоркарбазол			3, 6-дихлоркарбазол		
	0,04	0,02	0,36	0,04	0,2	0,36	0,04	0,2	0,36
Оптическая плотность	0,420	0,440	0,440	0,439	0,440	0,435	0,440	0,438	0,430

Оксиэтилирование смесей 3-нитрокарбазола с карбазолом и его хлорзамещенными

В колбу емкостью 100 мл загружается 2,5 г (0,0115 моля) 3-нитрокарбазола; 0,0115 моля карбазола или его замещенного, 1,28 г (0,023 моля) едкого кали, растертого в порошок, и 25 мл ацетона. К охлажденной смеси добавляется 7 мл (0,14 моля) окиси этилена. Колба плотно закрывается, выдерживается в термостате при 47°C заданное время. Одновременно проводится параллельный опыт. По окончании необходимого времени колба охлаждается в проточной воде в течение 3 минут, смесь выливается в воду, а выпавший осадок высушивается до постоянного веса, усредняется и от осадка отбирается 25 мг вещества, которое растворяется в 25 мл метанола. По 0,8 мл полученного раствора вносится в мерную колбу на 25 мл, где находится 2 мл 0,44 N раствора КОН и 10 мл ацетона. Колба заполняется до метки метанолом и измеряется оптическая плотность раствора после перемешивания. Полученные результаты измерения оптической плотности при толщине кюветы 1 см приведены в табл. 3.

Таблица 3

Добавка к 3-нитрокарбазолу	Продолжительность реакции, минуты		
	30	40	50
оптическая плотность			
Карбазол	0,205	0,160	0,08
	0,206	0,162	0,098
3-хлоркарбазол	0,108	0,088	0,060
	0,107	0,085	0,060
3, 6-дихлоркарбазол	0,065	0,042	0,018
	0,065	0,400	0,02

Примечание. Два значения оптической плотности получены в параллельных опытах.

Выводы

1. Методом конкурирующей реакции исследована реакционная способность карбазола, 3-хлоркарбазола; 3,6-дихлоркарбазола и 3-нитрокарбазола по отношению к окиси этилена в щелочной среде; показано, что по реакционной способности изученные вещества можно расположить по степени уменьшения реакционной способности в ряд: карбазол > 3-хлоркарбазол > 3,6-дихлоркарбазол > 3-нитрокарбазол.

2. Предложен механизм оксиэтилирования карбазолов в щелочной среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, И. П. Жеребцов. Изв. ТПИ, **112**, 42, 1963.
2. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, И. П. Жеребцов, С. К. Верещагина. Изв. ТПИ, **136**, 1964.
3. В. П. Лопатинский, И. П. Жеребцов. Изв. ТПИ, (в печати).
4. E. Marle, D. Boyd. J. Chem. Soc., 1914, 1909.
5. M. R. Schaal, C. Gadet. Compt., **251**, 2171, 1960.
6. И. П. Жеребцов, В. П. Лопатинский. Изв. ТПИ, **163**, 12, 1970. (в печати).
7. Р. Эйхман, В. Лукашевич, Е. Силаева. ПОХ, **6**, 93, 1939.
8. В. П. Лопатинский, И. П. Жеребцов, С. Ф. Зелинская. Изв. ТПИ (в печати).