

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

45. Синтез диаллилового эфира 9-этилкарбазол-3, 6-дикарбоновой кислоты

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Е. Е. СИРОТКИНА, Л. А. ИОНОВА, Б. Ф. НАЗАРОВ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Диаллиловые эфиры ароматических дикарбоновых кислот применяются для получения теплостойких полимеров. Получение и полимеризация некоторых из них, например диаллилфталата, хорошо изучены и имеют большое практическое значение [1].

Дальнейшего повышения теплостойкости полимеров диаллиловых эфиров можно ожидать, если вместо ароматической дикарбоновой кислоты использовать дикарбоновые кислоты карбазольного ряда.

В настоящей работе приведены данные по синтезу 9-этилкарбазол-3, 6-дикарбоновой кислоты и ее диаллилового эфира. Следует отметить, что впервые эта кислота была описана Быу-Хой и Руа [2], однако авторы не приводят величины выхода и ряда других деталей синтеза.

9-этилкарбазол-3, 6-дикарбоновая кислота получена нами при окислении 9-этил-3, 6-диацетилкарбазола гипобромитом натрия в диоксане с выходом более 90% от теоретического. Диаллиловый эфир ее синтезирован при действии на суспензию кислоты в ароматическом растворителе (лучше всего — в бензоле) избытка пятихлористого фосфора с последующим добавлением аллилового спирта и нагреванием до 80°C. Выход эфира достигает 70—75% от теоретического.

Экспериментальная часть

Исходные вещества 9-этил-3, 6-диацетилкарбазол получался по разработанной нами методике [3] и имел т. пл. 182°C. Раствор гипобромита натрия приготавливался путем смешения при 0°C 28 мл брома со смесью 160 мл дистиллированной воды, 54 г едкого натра и 200 г льда. Все остальные реактивы имели квалификацию «чистый».

9-этилкарбазол-3, 6-дикарбоновая кислота

К суспензии 20 г 9-этил-3, 6-диацетилкарбазола в 600 мл диоксана осторожно небольшими порциями приливают все указанное выше количество раствора гипобромита натрия при тщательном перемешивании. Смесь нагревают при 60°C до полного растворения ацетильного производного и оставляют на ночь. Отделяют водный слой от диоксанового, подкисляют его соляной кислотой, отфильтровывают осадок 9-этилкарбазол-3, 6-дикарбоновой кислоты и переосаждают его из 10%-ного раствора Na₂CO₃. Получают 18,2 г вещества (выход 91%) желтовато-кремового цвета, нечетко плавящегося выше 320°C.

Анализы, %. Найдено: $N_{4,92} \cdot C_{16}H_{13}O_4N$. Вычислено: $N_{4,90}$.

Диаллиловый эфир 9-этилкарбазол-3,6-дикарбоновой кислоты

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, загружают 5 г 9-этилкарбазол-3,6-дикарбоновой кислоты, 250 мл бензола и 10 г пятихлористого фосфора. Через 15 минут реакционную смесь нагревают до $70^\circ C$ и выдерживают при этой температуре 2 часа. Вся кислота переходит в раствор, к которому добавляют из капельной воронки 15 мл аллилового спирта и нагревают в течение 1,5 часов при $80^\circ C$. По окончании реакции отгоняют основное количество бензола (200 мл), а из остатка выкристаллизовывают 4,75 г диаллилового эфира 9-этилкарбазол-3,6-дикарбоновой кислоты (74% от теор.). Он представляет собой бесцветные пластинчатые кристаллы с т. пл. $138^\circ C$. Хорошо растворим в ацетоне, бензоле, четыреххлористом углероде и других ароматических растворителях. Анализы, %. Найдено: $N_{3,87}$; $3,80$. $C_{22}H_{21}O_4N$. Вычислено: $N_{3,86}$. Непредельность (по Мартину [4]) составляет 99,0%

Полученный мономер полимеризуется в присутствии перекиси бензоила в блоке и в растворе, а также сополимеризуется со стиролом. Исследование полимеризации и сополимеризации его продолжается.

Выводы

1. Осуществлен синтез диаллилового эфира 9-этилкарбазол-3,6-дикарбоновой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Вацулик. Химия мономеров. Т. 1. ИЛ, 1960.
2. N. Виш-Ной, R. Роуег. J. Org. Chem., **15**, 123, 1950.
3. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, Л. И. Мисайлова. Известия ТПИ, **112**, 39, 1963.
4. R. Martin. Anal. chem., **21**, 921, 1949.