

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

47. Синтез акрилатов 9-(β-оксиэтил)-карбазолов

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, И. П. ЖЕРЕБЦОВ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

9-(β-окси)-этилкарбазол был использован для синтеза 9-винилкарбазола [1, 2, 3]. Недавно Натта с сотрудниками показали, что метакрилат 9-(β-окси)-этилкарбазола способен к стереоспецифической полимеризации, причем образуется полимер с весьма высокой теплостойкостью [4].

Следовало ожидать, что и акрилаты 9-(β-окси)-этилкарбазолов являются также интересными мономерами, вследствие чего нами была поставлена задача их синтеза.

Двумя наиболее часто применяемыми способами получения акрилатов различных спиртов является этерификация их акриловой кислотой или переэтерификация метилового эфира акриловой кислоты [2, 5]. Мы избрали для синтеза акрилатов 9-(β-окси)-этилкарбазолов первый способ, так как имеющиеся данные [6] говорили о том, что этерификация 9-(β-окси)-этилкарбазолов кислотами проходит эффективно. Одно-

временно мы старались избежать побочных реакций, обычно происходящих при переэтерификации и состоящих в присоединении спирта по двойной связи акрилатов [2, 5], особенно в присутствии основных катализаторов.

Реакция проводилась в среде ароматического углеводорода в присутствии катализатора — паратолуолсульфокислоты с одновременной отгонкой воды в виде азеотропа при наличии в системе гидрохинона в качестве ингибитора полимеризации. Предварительные опыты показали, что при использовании бензола в качестве растворителя этерификация не происходит в сколько-нибудь заметной степени за 4 часа. Поэтому в качестве растворителя использовался ксилол. В результате ряда опытов, представленных в табл. 1

Таблица 1
Зависимость выхода акрилата 9-(β-окси)
этилкарбазола от количества
акриловой кислоты

Количество акриловой кислоты в молях на моль 9-(β-окси) этилкарбазола	Выход акрилата 9-(β-окси)-этилкарбазола, % от теоретического	
	сырой продукт	чистое вещество
4,0	43,0	16,4
3,0	44,3	28,3
2,5	46,4	24,0
2,0	64,2	48,0
1,5	66,3	47,0
1,27	58,5	37,7

качестве растворителя этерификация не происходит в сколько-нибудь заметной степени за 4 часа. Поэтому в качестве растворителя использовался ксилол. В результате ряда опытов, представленных в табл. 1

(остальные условия указаны в описании синтеза акрилата 9-(β-окси)-этилкарбазола) и имевших целью выяснить минимальное количество акриловой кислоты, необходимое для получения удовлетворительного выхода акрилата, были найдены условия, позволяющие получать акрилаты 9-(β-окси)-этилкарбазолов с хорошим выходом. Увеличение продолжительности реакции более 45 минут, как и уменьшение продолжительности процесса, ведет к снижению выхода, что можно объяснить увеличением потерь вследствие полимеризации в первом случае и недостатком времени — во втором. Одновременно протекающая полимеризация снижает выход акрилата и при использовании больших количеств акриловой кислоты, чем 2 моля на моль 9-(β-окси)-этилкарбазола. При замене 9-(β-окси)-этилкарбазола на 3,6-дихлор-9-(β-окси)-этилкарбазол также с хорошим выходом получается соответствующий акрилат.

Акрилат 9-(β-окси)-этилкарбазола легко полимеризуется в присутствии инициаторов радикального типа, например перекиси бензоила, диазоаминобензола и динитрила азодиизомасляной кислоты. Полимер акрилата 9-(β-окси)-этилкарбазола обладает хорошими диэлектрическими свойствами: диэлектрическая проницаемость (в интервале частот от 20 до 10^3 герц) мало зависит от температуры и составляет около 5,5; тангенс угла диэлектрических потерь (в том же интервале частот при 20—100°C) мало зависит от температуры и равняется $5 \cdot 10^{-4}$.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. 9-(β-окси)-этилкарбазол получен по методике, описанной ранее [3], т. пл. 80—81°C.

3,6-дихлор-9-(β-окси)-этилкарбазол получен по методике, описанной в работе [7], т. пл. 157—158°C.

Акриловая кислота, ксилол (смесь трех изомеров) и паратолуолсульфокислота — реактивы марки «чистый»; гидрохинон — марки «фото».

Акрилат 9-(β-окси) этилкарбазола

Смесь 21,1 г (0,1 М) 9-(β-окси)-этилкарбазола, 100 мл ксилола, 2 г паратолуолсульфокислоты, 11,1 мл (0,15 М) акриловой кислоты кипятится с обратным холодильником, снабженным ловушкой Дина и Старка, в течение 45 минут. После охлаждения до комнатной температуры смесь трижды промывается в делительной воронке 5% раствором едкого кали, и ксилольный раствор высушивается над хлористым кальцием. Ксилол удаляется нагреванием смеси под уменьшенным давлением (10 мм рт. ст.) в присутствии 0,1 г гидрохинона, а остаток перекристаллизовывается из метанола. Получается 17,7 г (66,3%) вещества в виде мелких игл с т. пл. 73—74°C. После трех перекристаллизаций из метанола выход акрилата 9-(β-окси)-этилкарбазола с т. пл. 77—79°C составляет 12,5 г (47% от теоретического). При выпаривании фильтратов регенерируется небольшое количество 9-(β-окси)-этилкарбазола.

Анализы, %: N найдено: 5,33; $C_{17}H_{15}O_2N$; вычислено: 5,28.

Полимеризация акрилата 9-(β-окси) этилкарбазола

1,6 г акрилата 9-(β-окси)этилкарбазола тщательно перемешивается с 0,01 г перекиси бензоила, смесь помещается в пробирку и осторожно расплавляется на водяной бане, после чего запаянная пробирка выдерживается 3 часа при температуре 125°C. Образуется прозрачный бесцветный стекловидный полимер.

Акрилат 3,6-дихлор-9-(β-окси)-этилкарбазола

К смеси 29 г 3,6-дихлор-9-(β-окси)-этилкарбазола, 150 мл ксилола, 3 г паратолуолсульфокислоты и 0,2 г гидрохинона добавляется 23 мл акриловой кислоты, и смесь кипятится в течение часа с обратным холодильником, снабженным ловушкой Дина и Старка. Горячий раствор промывается водой и 5% водным раствором едкого кали, после чего при охлаждении из раствора выпадает осадок акрилата 3,6-дихлор-9-(β-окси)-этилкарбазола. После удаления растворителя перегонкой при уменьшенном давлении и перекристаллизацией остатка из смеси метанола с ацетоном получено 22,5 г вещества с т. пл. 139—140°C (65% от теоретического). Анализы, %: найдено: Cl 20,92; N 4,17; 4,27. C₁₇H₁₃O₂NCl₂. Вычислено: Cl 21,37; N 4,20.

Акрилат 3,6-дихлор-9-(β-окси)-этилкарбазола также полимеризуется в присутствии перекиси бензоила с образованием стекловидного полимера. Свойства полимера изучаются.

Выводы

1. Синтезированы акрилаты 9-(β-окси)-этилкарбазолов.
2. Показано, что полученные акрилаты полимеризуются под действием инициаторов радикального типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников. Синтез винильных производных ароматических и гетероциклических соединений. АН СССР, 1960.
2. Мономеры. Сб. 2, ИЛ., 1953.
3. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, И. П. Жеребцов. Известия ТПИ, **112**, 42, 1963.
4. G. Natta, P. Longi, E. Pellino. *Macr. chem.* **71**, 212, 1964.
5. П. Вацулик. Химия мономеров, т. 1, ИЛ., 1960.
6. В. П. Лопатинский, И. П. Жеребцов, Л. С. Шелковникова. Известия ТПИ, **163**, 1970.
7. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, И. П. Жеребцов, С. К. Верещагина. Известия ТПИ, **136**, 11, 1965.