

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

78. Малеинаты 9-(2-окси)-этилкарбазолов

И. П. ЖЕРЕБЦОВ, Н. И. КОПЫЛОВА, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-
технологического факультета)

Непредельные эфиры 9-(2-окси)-этилкарбазолов интересны как мономеры, и некоторые из них были уже синтезированы [1, 2].

В данном сообщении описывается синтез малеинатов 9-(2-окси)-этилкарбазолов, а также получение одного из fumarатов этого ряда.

Малеинаты получены путем нагревания малеинового ангидрида с соответствующими спиртом в растворителе с азеотропной отгонкой образующейся воды в присутствии кислого катализатора — пара-толуолсульфокислоты. Fumarат 9-(2-окси)-этилкарбазола образуется при нагревании смеси малеинового ангидрида и 9-(2-окси)-этилкарбазола в присутствии пара-толуолсульфокислоты, однако для этого требуется более высокая температура, чем при синтезе малеинатов, что позволяет сделать вывод об изомеризации малеината в fumarат в процессе синтеза.

Экспериментальная часть

Исходные вещества и реактивы. 9-(2-окси)-этилкарбазолы синтезировались действием этиленхлоргидрина или окиси этилена на соответствующие замещенные карбазола. Один из них — 3-нитро-9-(2-окси)-этилкарбазол получен нитрованием 9-(2-окси)-этилкарбазола. Методики синтеза приведены в [3, 4, 5].

Использовались вещества, имеющие т. пл., указанные в литературе. Остальные реагенты имели реактивную чистоту марок х. ч. и ч. д. а:

Тонкослойная хроматография (ТСХ). В качестве сорбента использовался силикагель — Г по Шталю [6], в качестве растворителя — хлороформ. Хроматографирование осуществлялось в насыщенной камере. Пятна обнаруживались наблюдением в УФ свете и обработкой парааминода.

Синтез малеинатов. Для отработки условий синтеза малеинатов 0,0475 моля 9-(2-окси)-этилкарбазола или его замещенного, 0,02375 моля малеинового ангидрида, 0,5 г пара-толуолсульфокислоты, растворенные в 100 мл бензола, кипятились с обратным холодильником, снабженным ловушкой Дина и Старка. Через каждые 2 часа отбиралась проба на кислотное число и ТСХ. Установлено, что через 6 часов кипячения кислотное число перестает уменьшаться и остается на постоянном уровне. ТСХ показывает, что в этом случае в реагирующей смеси присутствует небольшое количество 9-(2-окси)-этилкарбазола. Приведенные факты свидетельствуют об установлении равновесия.

Таблица 1

**Влияние продолжительности кипячения на кислотное число при синтезе
малеинатов в присутствии катализатора**

Исходный спирт	lg кислотного числа пробы								
	продолжительность, часы								
	0	2	4	6	8	10	12	14	16
9-(2-окси)-этилкарбазол									
а	—	2,13	2,09	2,05	2,00	1,98	1,93	1,90	1,88
б	2,2	1,54	1,4	1,25	1,25	1,25	—	—	—
3-хлор-9-(2-окси)-этилкарбазол		1,56	1,46	1,43	1,43	—	—	—	—
3-нитро-9-(2-окси)-этилкарбазол	2,0	1,4	1,61	1,45	1,45	—	—	—	—

Примечание к таблице 1: а) — без катализатора,
б) — с катализатором.

Подобные опыты были проведены также с 3-хлор-9-(2-окси)-этилкарбазолом и 3-нитро-9-(2-окси)-этилкарбазолом. Замечено, что реакция малеинового ангидрида с 9-(2-окси)-этилкарбазолом начинается быстро после смешения реагентов (на хроматограмме исчезает пятно малеинового ангидрида и появляется пятно, соответствующее кислому эфиру). Продолжительность реакции определяется временем, необходимым для установления равновесия при этерификации кислого эфира.

На основании проделанных экспериментов синтез малеинатов 9-(2-окси)-этилкарбазолов осуществляется кипячением указанных количеств реагентов в течение 6 часов. Смесь охлаждалась, промывалась 5%-ным раствором едкого кали, сушилась безводным сульфатом натрия, растворитель удалялся перегонкой, а остаток перекристаллизовывался из хлороформа или хлорбензола (для малеината 3-нитро-9-(2-окси)-этилкарбазола).

Результаты синтеза малеинатов представлены в табл. 2.

Синтез фумарата 9-(2-окси)-этилкарбазола. Способ I. В колбе, снабженной обратным холодильником и ловушкой Дина и Старка, нагревают 0,0475 моля 9-(2-окси)-этилкарбазола, 0,02375 моля фумаровой кислоты, 0,5 г пара-толуолсульфокислоты до образования однородного расплава (температура около 160°C), что сопровождается интенсивным выделением паров воды. Через 10 минут в смесь добавляют 50 мл ксилола и продолжают кипячение 30 минут, после чего охлажденную смесь фильтруют, осадок перекристаллизовывают

Таблица 2

Полученные вещества

Вещество	Т п.л. °C	Выход, %	Анализы			
			N, %		эфирное число	
			выч.	найд.	выч.	найд.
Малеинаты:						
9-(2-окси)-этилкарбазол	134	42	5,56	5,64	226	230
3-хлор-9-(2-окси)-этилкарбазол	128	58	4,9	4,65	196	194
3-нитро-9-(2-окси)-этилкарбазол	253	67	9,45	9,60	188	186
Фумарат						
9-(2-окси)-этилкарбазол						
Способ 1	210	72	5,56	5,42	226	228
Способ 2	210	35	5,56	5,60	226	220

из хлорбензола, получая фумарат 9-(2-окси)-этилкарбазола в виде кристаллов светло-зеленого цвета, не исчезающего при повторных перекристаллизациях с добавкой активированного угля.

Способ 2. Смесь 9-(2-окси)-этилкарбазола (0,475 моля) и малеинового ангидрида (0,02375 моля) с 0,5 г пара-толуолсульфокислоты сплавляют в указанных выше условиях 1 способа 1,5 часа (более продолжительное нагревание приводит к смолообразованию) и обрабатывают далее, как в способе I.

Результаты опытов представлены в табл. 2.

Фумарат-9-(2-окси)-этилкарбазола отличается от своего изомера-малеината очень плохой растворимостью в обычных органических растворителях, высокой Т. пл. и рентгенограммой. Изменения наблюдаются также в ИК спектре и в поведении при ТСХ.

Выводы

1. Синтезированы малеинаты 9-(2-окси)-этилкарбазолов.
2. Показана возможность изомеризации малеината 9-(2-окси)-этилкарбазола в фумарат.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, P. Longi, E. Pellino, *Macr. chem.* **71**, 212, 1964.
 2. В. П. Лопатинский, И. П. Жеребцов. Авт. свид. 181118, Б. И. № 9, 1966.
 3. В. П. Лопатинский, И. П. Жеребцов, Е. Е. Сироткина, С. К. Верещагина. Изв. ТПИ, **136**, 11, 1965.
 4. В. П. Лопатинский, И. П. Жеребцов, Н. В. Хомякова, Л. С. Алабердина. Изв. ТПИ (в печати).
 5. В. П. Лопатинский, И. П. Жеребцов. Авт. свид. 183209, Б. И. № 13, 1966.
 6. Хроматография в тонких слоях. Под ред. Э. Шталя. «Мир», 1965.
-