

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

III. Винилирование карбазола винилацетатом и синтез полимера 9-винилкарбазола

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Е. Е. СИРОТКИНА

(Представлено профессором доктором химических наук Л. П. Кулевым)

В настоящее время известен один технический способ получения 9-винилкарбазола, состоящий в действии на карбазол ацетиленов под давлением, при высокой температуре и в присутствии щелочных катализаторов [1]. Другие методы синтеза 9-винилкарбазола приводят к низким выходам мономера [1, 3, 4]. 9-винилкарбазол обладает заметной токсичностью [1, 2]. Полимер 9-винилкарбазола получается полимеризацией мономера известными способами и имеет практическое применение в электротехнике [1, 2, 3, 5].

Предлагаемый способ получения полимера 9-винилкарбазола отличается от всех предложенных ранее способов тем, что поливинилкарбазол образуется непосредственно из карбазола при взаимодействии его со сложными виниловыми эфирами, например, винилацетатом. Образующийся в качестве промежуточного продукта 9-винилкарбазол полимеризуется в условиях реакции, в результате чего конечным продуктом взаимодействия карбазола и винилового эфира является полимер-9-винилкарбазола.

Таким образом, процесс получения поливинилкарбазола сокращается на одну стадию, к тому же весьма неудобную из-за токсичности мономера. Реакция проводится с эквимолекулярными количествами карбазола и винилового эфира в растворе алифатических кетонов, в температурном интервале от -50°C до $+50^{\circ}\text{C}$ и присутствии катализаторов, содержащих двухвалентную ртуть. Добавление серной кислоты ускоряет полимеризацию. Количественное превращение карбазола в поли-9-винилкарбазол достигается в зависимости от температуры за 2—24 часа. Полимер может быть выделен из раствора добавлением воды или спиртов. Он имеет вид плотных хлопьев светло-кремового цвета, легко измельчающихся в порошок после высыхания, неограниченно растворяющихся в ароматических углеводородах, набухающих и частично растворяющихся в кетонах, мало растворимых в алифатических спиртах и нерастворимых в воде. Состав и строение полимера как поли-9-винилкарбазола подтверждается результатами анализов на содержание азота, положительной реакцией с монохлоруксусной кислотой [6], количественным

образованием кислот, выделяющихся при разложении сложных виниловых эфиров и отсутствием уксусного альдегида в продуктах реакции. Полимер не дает нитрозопроизводного. В описанных условиях не происходит образования поли-9-винилкарбазола из 9-замещенных карбазолов.

Предложенный способ приводит к количественному превращению карбазола в поли-9-винилкарбазол. В других условиях реакция карбазола с виниловыми эфирами изучалась ранее [8, 9], но приводит к иным результатам.

Экспериментальная часть

Полимер 9-винилкарбазола. В трехгорлую колбу, снабженную термометром, мешалкой, капельной воронкой и, если требуется, обратным холодильником, и помещенную в термостат, загружают 100 мл ацетона и 0,64 г ацетата ртути $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}]$, приготовленного из окиси ртути известным способом [7]. При перемешивании добавляют 0,092 мл серной кислоты (уд. веса 1,84) и затем вносят 50 г карбазола марки «чистый» (реактив Харьковского коксохимического завода). 27,5 мл свежеперегнанного винилацетата прибавляют по каплям в течение 1,5 часов при непрерывном перемешивании. Реакцию проводят при постоянной температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 24 часов. По окончании реакции к содержимому колбы добавляют 100—150 мл бензола для растворения полимера, часть которого может быть в виде осадка. Раствор отфильтровывают от катализатора и полимер выделяют либо осаждением водой, либо путем выливания раствора в 600 мл метилового спирта при перемешивании. При осаждении водой получают количественный выход полимера. Выход высокомолекулярной фракции полимера (молекулярный вес 5000 по вязкости), осажденного метиловым спиртом из бензольно-ацетонного раствора, достигает 80—85% от теоретического. Температура размягчения полимера около 200°C (в капилляре).

Найдено %: N6,90; 6,94; 7,46; 6,89.

Вычислено %: N7,25 (для $(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N})_n$).

Содержание уксусной кислоты: найдено 18,07 г; 18,10 г; вычислено 18,12 г.

Выводы

1. Разработан способ получения полимера 9-винилкарбазола.
2. Способ приводит к хорошим выходам поли-9-винилкарбазола и имеет преимущество перед известными методами, так как исключает необходимость получения токсического мономера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мономеры, сб. 2, Издатинлит, 93, 1953.
2. Химия ацетиленов, Издатинлит, 207, 1954.
3. H. R. Jacobi, *Kunststoffe*, 43, 381, 1953.
4. O. Solomon, C. Ionescu, I. Ciuta. *Chem. Technik*, 9, 202, 1957.
5. Э. И. Барг. Технология синтетических пластических масс. Госхимиздат, 227, 1954.
6. H. Winterscheidt, *C., A.*, 48, 12456, 1954.
7. Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. Чистые химические реактивы, Госхимиздат, 463, 1955.
8. J. Furukawa, M. Goi. *C. A.* 48, 6427, 1954.
9. С. Н. Ушаков, А. Ф. Николаев. Изв. АН СССР, ОХН, 1, 83, 1956; 2, 226, 1956.