

ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАРБАЗОЛА В СИНТЕЗЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ¹⁾

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ

(Представлено проф. докт. хим. наук Л. П. Кулевым)

Карбазол — азотсодержащее гетероциклическое соединение, выделяемое из антраценовой фракции каменноугольной смолы, впервые получил техническое применение в 1910 году, когда из него стали выпускать в Германии высокопрочные гидроновые красители. Впоследствии области технического применения карбазола были несколько расширены. Наиболее важными этапами в развитии промышленных синтезов на основе карбазола надо считать производство азотолов для ледяного крашения, некоторых инсектицидов (нитрокарбазолов), наконец, полимеров и сополимеров 9-винилкарбазола.

Промышленный органический синтез на базе карбазола вначале развивался только в Германии. В последующие годы (с 1942 г.) выпуск полимеров и сополимеров 9-винилкарбазола осуществляется также в США. Вопрос о промышленном использовании карбазола в качестве сырья для продуктов органического синтеза неоднократно ставился в Советском Союзе. Академик М. И. Ильинский, проф. Н. А. Никольский, проф. И. Я. Постовский и многие другие исследователи внесли большой вклад в разработку методов выделения карбазола из сырого антрацена и путей его использования, однако до сих пор в крупномасштабных масштабах карбазол не выделяется и в промышленности органического синтеза не используется.

Между тем потенциальные ресурсы карбазола в продуктах коксохимической промышленности достаточно велики, для того, чтобы на его основе можно было развивать крупнотоннажный промышленный органический синтез.

При современных масштабах коксования в Советском Союзе химическая промышленность может рассчитывать на использование примерно 50000 т карбазола в год. Отсюда становится ясным, что те немногие направления технического применения карбазола, которые перечислены выше, не смогут обеспечить потребления всех ресурсов карбазола, следовательно, необходимо расширить исследования путей рационального использования карбазола в промышленности органического синтеза.

Такая задача была поставлена нами несколько лет назад в лаборатории технологии основного органического синтеза.

¹⁾ Сообщение 7-е из серии «Исследование в области химии производных карбазола».

В решении этой задачи мы исходили прежде всего из необходимости отыскания путей использования карбазола в синтезе крупнотоннажных продуктов, производство которых могло бы потребить значительные количества карбазола. Поэтому мы в первую очередь обратили внимание на синтез непредельных производных карбазола, которые при гомополимеризации и совместной полимеризации с другими мономерами могли привести нас к получению высокомолекулярных веществ. Наряду с этим представлял интерес синтез на основе карбазола исходных веществ для продуктов поликонденсации.

Наконец, целесообразность разработки синтезов высокополимерных веществ на базе карбазола определялись также тем, что из одного непредельного производного карбазола, а именно 9-винилкарбазола, уже были получены весьма ценные полимеры и сополимеры.

Таблица 1

Свойства винилкарбазолов

Мономер	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
9-винил-карбазол [2]	67	180 (15 мм)
9-винил-хлоркарбазол [3]	69	195 (3 мм)
9-винил-9-изопропилкарбазол [4, 19]	—	155 (29 мм) 145 (0,2 мм)
9-винил-1, 2, 3, 4-тетрагидрокарбазол [1, 2]	—	130 (0,5 мм) 210 (24 мм)
3,6-дивинил-9-этил-карбазол [5]	—	240—247 (0,001— —0,002 мм)
3,6-дивинил-9-бензил-карбазол [5]	—	—
3,6-дивинил-9-аллил-карбазол [5]	—	—

В настоящее время известно небольшое число винильных производных карбазола и его замещенных (табл. 1). Из них наибольшему изучению подвергался 9-винилкарбазол, открытый в 1924 г. англичанами Клемо и Перкиным-мл. [1]. Свойства других винильных производных карбазола изучены слабо. Клемо и Перкин [1] получили 9-винилкарбазол путем дигидрохлорирования 9-(- -хлорэтил) карбазола, получающегося в свою очередь при реакции между карбазолом и β -хлорэтиловым эфиром п-толуолсульфокислоты. Выход 9- β -хлорэтил-карбазола достигал 40%, выход на второй стадии был еще ниже. Таким образом, этот путь синтеза 9-винилкарбазола не имел практического значения. Промышленное получение этого мономера началось только после того, как были изучены основы процесса винилирования с помощью ацетилена при высоких температурах и давлениях. В 1935 г. Реппе [2] было опубликовано описание синтеза 9-винилкарбазола при винилировании ацетиленом; в последующие годы были предложены и другие методы синтеза 9-винилкарбазола [6—17]. Однако эти методы отличаются от метода Реппе большей сложностью и значительно меньшими выходами конечного продукта. Поэтому в последние годы подвергался технической разработке исключительно метод Реппе. В результате тщательного изучения влияния условий на выход 9-винилкарбазола и скорость процесса удалось несколько упростить синтез 9-винилкарбазола. В первоначальных вариантах [3, 18, 19, 20, 21, 22] промышленный синтез 9-винилкарбазола осуществлялся в автоклаве под давлением 20—25 ат и температуре 160—180°C в присутствии растворителей—высококипящих спиртов (например, этиленгликоля), ароматических или гидроароматических углеводородов, чаще всего в присутствии циклогексана, гексагидрето-

дуола, гексагидроксилуола и декалина. В качестве катализаторов предлагались КОН [2], КОН с добавкой NH_3 или гетероциклических азотсодержащих оснований [23] и, наконец, смесь КОН и ZnO [24].

В последнем случае продолжительность винилирования сокращалась от 3-х суток до 1,5 часов, а выход 9-винилкарбазола достигал 90%. Впоследствии [18] был описан промышленный процесс, применявшийся в Германии; реакция начиналась при 120° и заканчивалась при 280° за 4—5 часов на катализаторе, состоявшем из смеси КОН и ZnO ; выход технического продукта составлял 80—85%, а чистого — 68—75%; давление ацетилена поддерживалось в пределах 10—20 ат [19, 21, 22].

В Советском Союзе М. М. Котон с сотрудниками [16] показали, что винилирование можно успешно проводить в среде бензина (т. кип. 120 — 160°) при начальном давлении ацетилена 7 ат (в ходе реакции оно повышается до 10—11 ат) и температуре 160 — 180° . В этих условиях процесс заканчивался за 2 часа, выход технического продукта составлял 80—90%.

В других работах изменение условий достигалось применением иных растворителей (циклогексана [25], винилэтилового эфира [26], лигроина [27]) или иных катализаторов (смесь NaNH_2 и CaC_2 [27], NaOH [28], смесь ZnO и карбазол-калия [34]).

Однако результаты всех исследований подтверждают, что винилирование карбазола протекает в сравнительно трудных условиях (давление 7—25 ат и температура 120 — 280°), процесс чувствителен к влаге, требует использования весьма чистого карбазола, оформляется периодически.

Между тем 9-винилкарбазол интересен тем, что при полимеризации его и особенно при совместной полимеризации его с некоторыми мономерами получают синтетические смолы с очень ценными свойствами. Сам моновинилкарбазол в последнее время применяется как пропиточный материал для конденсаторов, который после полимеризации получает большую теплостойкость (до 150 — 170°C). Поливинилкарбазол, выпускавшийся в Германии под марками Лувикан М-100, М-125, М-150, и наконец, М-170 (в США—полектрон), является термопластичной смолой, поддающейся прессованию и литью под давлением, размягчающейся лишь около 200° , чрезвычайно химически устойчивой и показывающей отличные диэлектрические свойства (тангенс угла диэлектрических потерь достигает 0,0008 при частоте $3,10^9$ циклов [30, 33]).

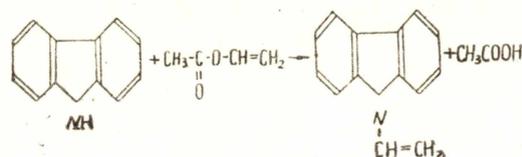
Получены многие сополимеры 9-винилкарбазола, например, со стиролом, смесью стирола и акрилонитрила, п-фторстиролом, 3,4-дифторстиролом, винилацетатом, изобутиленом, метилметакрилатом, винилпиреном, простыми виниловыми эфирами, хлористым винилом и диеновыми углеводородами [29].

Лучшими свойствами обладает сополимер 9-винилкарбазола со стиролом, отличающийся такими же диэлектрическими свойствами, как и стирол, но имеющий значительно более высокую теплостойкость (120 — 140° вместо 80°).

Все эти обстоятельства побудили нас испытать другие способы получения 9-винилкарбазола, из которых мы остановились на реакции винилирования карбазола винилацетатом и на синтезе через 9-(β -оксиэтил) карбазол. В первом случае представляло интерес винилирование карбазола в таких условиях, при которых происходило бы расщепление винилацетата с освобождением свободной винильной группы, за счет присоединения которой и осуществлялось бы винилирование карбазола. Таким образом, ожидалась следующая реакция (см. стр. 13).

Результаты исследований подтвердили наше предположение о возможности винилирования карбазола этим путем. Лучшие результаты были получены при осуществлении реакции в присутствии солей двух-

валентной ртути в кислой среде. При этом, однако, было достигнуто не только количественное превращение карбазола в 9-винилкарбазол, но и одновременное превращение последнего в полимер, так как в условиях реакции мономер неустойчив и быстро полимеризуется [35, 36].



Последний способ получения полимера 9-винилкарбазола отличается от предложенных ранее способов тем, что поливинилкарбазол образуется непосредственно из карбазола в одну ступень, а 9-винилкарбазол является здесь лишь промежуточным продуктом. Таким образом, процесс получения поливинилкарбазола сокращается на одну стадию, к тому же весьма неудобную из-за токсичности мономера. Реакция проводится с эквимольными количествами карбазола и винилового эфира в растворе алифатических кетонов, в температурном интервале от -50 до $+50^\circ\text{C}$ и присутствии катализаторов, содержащих двухвалентную ртуть. Добавление кислоты ускоряет полимеризацию. Количественное превращение карбазола в поли-9-винилкарбазол достигается в зависимости от температуры за 2—24 часа. К положительным сторонам разработанного процесса относится и то, что реакция осуществляется в мягких условиях (при низких температурах и атмосферном давлении), а продолжительность процесса невелика. Процесса винилирования карбазола винилацетатом значительно проще процесса Реппе, легко регулируется и воспроизводится и поэтому имеет практический интерес.

Одновременно нами изучался другой путь синтеза 9-винилкарбазола через 9-(β -оксиэтил) карбазол. Важнейшей стадией этого процесса является получение 9-(β -оксиэтил) карбазола, что было осуществлено ранее двумя путями: при взаимодействии натрий- или калий-карбазола с окисью этилена в ксилоле в течение 5 часов при 50° с выходом 92% от теоретического [10, 18, 37] и путем взаимодействия натрий-карбазола с этиленхлоргидрином при кипении в ацетоне [15] или метилэтилкетоне [14] в течение 30 часов с выходом 40% от теоретического. 9-винилкарбазол был получен из 9-(β -оксиэтил) карбазола при нагревании с NaOH в вакууме [11] и при дегидратации с KOH [10, 18, 37], а также пиролизом 9-(β -ацетоксиэтил) карбазола при $575\text{--}600^\circ\text{C}$ в отсутствие катализаторов в атмосфере азота [13, 15] или при 540°C в присутствии медно-борно-алюминиевого катализатора и остаточном давлении 3—20 мм с выходом 23% [18, 37, 14]. При исследовании этого пути синтеза 9-винилкарбазола нами было обнаружено, что количественное превращение карбазола в 9-(β -оксиэтил) карбазол достигается, если проводить взаимодействие его с окисью этилена в таких условиях, при которых наблюдается промежуточное образование калий- или натрий-карбазола, т. е. в щелочном ацетоне или метилэтилкетоне. Например, в присутствии KOH и метилэтилкетона при эквимольном соотношении карбазола и окиси этилена 97—98%-ный выход 9-(β -оксиэтил) карбазола получается при 50°C за 50 минут [38]. Такие же результаты достигаются не только при осуществлении процесса в жидкой фазе, но и при пропускании газообразной окиси этилена через суспензию карбазола в алифатических кетонах в присутствии щелочей. 9-винилкарбазол был получен нами через 9-(β -иодэтил) карбазол с выходом на последней стадии 91,6% от теоретического [38]. Простота указанных процессов и высокие выходы на всех стадиях делают синтез 9-винилкарбазола через 9-(β -оксиэтил) карбазол также практически перспективным. Следует отметить, что

в аналогичных условиях нами был синтезирован с количественным выходом 9-(β -оксипропил) карбазол, из которого также могут быть получены высокомолекулярные продукты.

Помимо разработки и усовершенствования методов синтеза 9-винилкарбазола и его полимеров нами было начато исследование методов синтеза винилкарбазолов, содержащих винильные группы в бензольных кольцах молекулы карбазола. Такие мономеры представляют еще больший интерес для практики, чем 9-винилкарбазол, поскольку из них могут быть получены еще более теплостойкие полимеры. В этом направлении было проведено только одно исследование (Каваи и др. [5]), показавшее, что некоторые 9-алкил- и 9-арилпроизводные 3,6-дивинилкарбазола (табл. 1.) могут при полимеризации дать полимеры с хорошими диэлектрическими свойствами и высокой теплостойкостью (например, полимер 9-этил-3,6-дивинилкарбазола имел температуру размягчения 410°C). В процессе изучения методов синтеза 9-алкил-3-винилкарбазолов и 9-алкил-3,6-дивинилкарбазолов нами были отработаны и значительно улучшены методы синтеза ряда полупродуктов. Получение 9-алкилкарбазолов (первая стадия синтеза) при взаимодействии карбазола с бромистыми или иодистыми алкилами доведено до количественного выхода [31, 32]. Ацелирование 9-алкил карбазола ацетилхлоридом с добавкой ацетилбромида (вторая стадия синтеза) может в зависимости от условий приводить к 80%-ному выходу 9-этил-3-ацетилкарбазола или к 80%-ному выходу 9-этил-3,6-диацетилкарбазола [31, 32]. Последний результат значительно лучше результатов, достигнутых ранее [39, 40], где 9-этил-3,6-диацетилкарбазол получается с выходом 10%. Восстановление ацетилкарбазолов с помощью изопропилата алюминия и последующая дегидратация приводят к получению соответствующих 3-винил-9-алкилкарбазолов и 3,6-дивинил-9-алкилкарбазолов. Эти винилкарбазолы являются низкоплавкими бесцветными веществами, легко полимеризующимися в прозрачные бесцветные полимеры с теплостойкостью выше 200°C.

Интересные перспективы, с нашей точки зрения, имеет путь синтеза 3-винил и 3,6-дивинилкарбазолов через соответствующие β -оксиэтильные производные карбазола, процесс получения которых нами сейчас разрабатывается.

Наконец, значительный интерес для практического использования карбазола могут представлять синтезы на его основе исходных веществ для продуктов поликонденсации. К таким веществам надо отнести в первую очередь некоторые бифункциональные производные карбазола, например, диамино- и диоксикарбазолы, и, с другой стороны, весьма перспективно развитие синтезов кремнийсодержащих производных карбазола. Следует отметить, что в этом направлении сделано еще очень мало. Даже синтезы аминопроизводных карбазола и его замещенных плохо изучены. В отношении же кремнийсодержащих производных карбазола в литературе имеется только указание на патент [41], в котором описано получение дикарбазолсиландиола.

Таким образом, развитие методов синтеза мономеров и высокомолекулярных веществ на основе карбазола находится еще в начальной стадии. Эти методы нуждаются в серьезном и всестороннем изучении, что позволит ускорить решение задачи практического использования карбазола как сырья в химической промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. R. Clemo, W. H. Perkin, J. Chem. Soc. 125, 1804, 1924.
2. W. Reppe, E. Keyner, Герм. пат. 618120; Friedländer, XXII, 332, 1935.
3. C. E. Schildknecht, Vinyl and Related Polymers, N.-Y., 1952.
4. W. Reppe, E. Keyner, E. Dörger, Герм. пат. 664231 (1938); С. А. 33, 784, 1939; Ам. пат. 2072465 (1936); Z. I, 3412, 1936.

5. S. Kawai и др., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 73, 103, 1952; С. А. 47, 3605, 1953.
6. G. W. Johnson, Анг. пат. 470077 (1937); С. А. 32, 591, 1938; Анг. пат. 460116 (1937); С. А. 32, 591, 1938.
7. W. Wolff, Герм. пат. 651734 (1937); С. А., 32, 1716, 1938.
8. E. Matsui, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 45, 438, 1192, 1942; С. А. 42, 6159, 1948.
9. W. Reppe, E. Keyfner, F. Nicolai, Фр. пат. 814852 (1937); С. А. 32, 956, 1938; Амер. пат. 2153993 (1939); С. А. 33, 5413, 1939.
10. H. Otsuki, J. Okano, T. Takeda, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 49, 169, 1946; С. А. 42, 6354, 1948.
11. H. Otsuki, Яп. пат. 174356 (1946); С. А. 44, 1544, 1950.
12. T. Ishii, M. Hayashi, J. Soc. Org. Synth. Chem. Japan, 7, 41, 1949; С. А. 44, 3970, 1950.
13. H. Miller, R. Flowers, Ам. пат. 2426465 (1947); С. А. 42, 224, 1948.
14. R. Flowers, H. Miller, L. Flowers, J. Am. Chem. Soc., 70, 3019, 1948.
15. British Thomson-Houston Co, Англ. пат. 620733, 620734 (1949); С. А. 43, 6669, 1949.
16. М. Котон, П. Муляр, Н. Рядинская, Б. Яковлев. XII, 3, 10, 1948.
17. H. Beller, R. Christ, Англ. пат. 641437 (1950); С. А. 45, 8044, 1951; Z. 1954, 9714.
18. К. Фриш. Сб. «Мономеры», 2, Издательство, 1953.
19. «Химия ацетилена». Издательство, 1954.
20. В. Фрейдленберг. Сб. «Гетероциклические соединения», Издательство, 1954.
21. Э. И. Барг. Технология синтетических пластических масс. ГХИ, 1954.
22. А. А. Берлин. Сб. «Высокомолекулярные соединения», 8, 24, 1949.
23. E. Keyfner, W. Wolff, Герм. пат. 642424 (1937); Friedländer, XXIII, 273, 1937.
24. E. Keyfner, Герм. пат. 642939 (1937); Friedländer, XXIII, 274, 1937.
25. H. Beller, R. Christ, F. Wuerth, Англ. пат. 641437 (1950); С. А. 45, 8044, 1951; Ам. пат. 2472085 (1949); С. А. 43, 7036, 1949.
26. T. Takizawa, K. Yonetani, Mem. Inst. Sci. Res. Ind. Osaka Univ., 5, 110, 1947; С. А. 47, 2748, 1953.
27. K. Yamamoto, Яп. пат. 1714 (51); С. А. 47, 4917, 1953.
28. O. Solomon, C. Ionescu, I. Ciuta, Chem. Techn., IX, 4, 202, 1957.
29. С. Н. Ушаков, А. Ф. Николаев. Изв. АН ОХН, 1, 83, 1956; 2, 226, 1956.
30. H. Jacobi, Kunststoffe, 43, 10, 381, 1953.
31. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, М. М. Аносова. Известия Томского политехнического института, 111, 1961.
32. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, Л. И. Мисайлова. Известия Томского политехнического института, 112, 1963.
33. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская. Химия синтетических полимеров, ГХИ, 1960.
34. H. Davidge, J. Appl. Chem., 9, 241, 1959.
35. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина. Тезисы докладов и сообщений на Всесоюзной межвузовской научной конференции по химии и технологии мономеров, 100, 1960.
36. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина. Известия Томского политехнического института, 111, 1961.
37. Г. С. Колесников. Синтез винильных производных ароматических и гетероциклических соединений, АН СССР, 1960.
38. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, И. П. Жеребцов. Известия Томского политехнического института, 112, 1963.
39. N. Вuu-Hoi, R. Royer, Rec. trav. chim., 66, 533, 1947; С. А. 42, 5014, 1948.
40. N. Вuu-Hoi, R. Royer, J. Org. Chim., 15, 123, 1950.
41. M. Kadonaga, Яп. пат. 1381 (53); С. А. 48, 12178, 1954.