

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ
КАРБАЗОЛА
VI. СИНТЕЗ 9-(β -ОКСИЭТИЛ) КАРБАЗОЛА

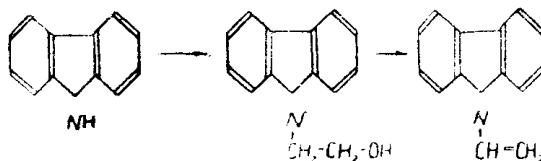
В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Е. Е. СИРОТКИНА, И. П. ЖЕРЕБЦОВ

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

Полимеры и сополимеры 9-винилкарбазола применяются в качестве теплостойких высокочастотных диэлектриков и получают из 9-винилкарбазола обычными методами [1—6]. 9-винилкарбазол производится в настоящее время только одним способом, предложенным В. Реппе и состоящим в действии на карбазол ацетилена под давлением, при высокой температуре и в присутствии щелочных катализаторов [1—4, 7, 8]. Несмотря на значительные упрощения этого метода, внесенные в последние годы и позволившие достичь хороших выходов 9-винилкарбазола [9—14], процесс осуществляется в весьма взрывоопасных условиях, чувствителен к влаге и оформляется периодически.

Другие методы, например, винилирование калий-карбазола винилхлоридом [15, 8] и синтез через 9-(β -хлорэтил) карбазол [16, 17] приводят к низким выходам 9-винилкарбазола.

Одним из способов получения 9-винилкарбазола является синтез его через 9-(β -оксиэтил) карбазол по схеме



Важнейшей стадией этого процесса является получение 9-(β -оксиэтил) карбазола, что было осуществлено двумя путями: при взаимодействии натрий- или калий-карбазола с окисью этилена в ксеноле в течение 5 часов при 50°C с выходом 92% от теоретического [18, 1, 19] и путем взаимодействия натрий-карбазола с этиленхлоргидрином при кипении в ацетоне [20] или метилэтилкетоне [21] в течение 30 часов с выходом 40% от теоретического. 9-винилкарбазол был получен из 9-(β -оксиэтил) карбазола при нагревании с Na OH в вакууме [22] и при дегидратации с KOH [18, 19, 1], а также пиролизом 9-(β -ацетоксиэтил) карбазола при 575—600°C в отсутствие катализаторов в атмосфере азота [23, 24] или при 540° в присутствии медно-борно-алюминиевого катализатора и остаточном давлении 3—20 мм с выходом 23% [21, 1, 19].

При исследовании синтеза 9- (β -оксиэтил) карбазола нами было обнаружено, что количественного превращения карбазола можно достичь, 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 (табл. 1). Близкая к этой методика была использована для синтеза 9- (β -оксиэтил) карбазола из карбазола и этиленхлоргидрина [20, 21], но привела к низкому выходу продукта реакции.

В данной работе было исследовано влияние на выход 9- (β -оксиэтил) карбазола и скорость процесса следующих факторов: температуры, катализаторов, растворителей и соотношения реагентов. В качестве растворителей были испытаны ацетон, метилэтилкетон, бензол, диоксан, метиловый и этиловый спирты. Оказалось, что в алифатических спиртах и диоксане оксиэтирование не происходит, в бензоле выход продукта реакции незначителен (2% от теоретического), лучшими же растворителями являются алифатические кетоны—ацетон и метилэтилкетон. Изучение влияния температуры показало, что количественное превращение карбазола в 9- (β -оксиэтил) карбазол достигается при 45—50°C за 50 минут. Снижение температуры приводит к увеличению продолжительности процесса и к снижению выхода продукта реакции; при увеличении температуры выше 60°C наблюдается сильное осмоление. Опыты показали, что оксиэтирование карбазола может быть успешно проведено при использовании в качестве катализатора порошкообразного едкого кали; в присутствии едкого натра реакция идет менее энергично, гидроокись лития проявляет слабую активность, а гидроокись кальция совершенно неактивна. В большинстве опытов катализатор вводился в эквимолярном отношении к карбазолу. Дальнейшие опыты показали, что количество катализатора может быть уменьшено до 0,25 моля на моль карбазола, но в этом случае высокий выход 9- (β -оксиэтил) карбазола (85—90% от теоретического) может быть получен (при 50°C) только за 3,5 часа.

Таблица 1

№ п.п.	Молярное соотношение карбазол окись этилена	Катализатор	Молярное соотношение карбазол катализатор	Растворитель		Температура, °C	Продолжит. реакции, мин.	9-(β -оксиэтил)-карбазол	
				кетон	колич., мл, г карбазола			выход, % от теоретич.	темпер. плавления, °C
1	1:3	NaOH	1:1	ацетон	2	50	350	80,5	78—79
2	1:2	KOH	1:1	ацетон	2	50	50	88,7	78—80
3	1:1,1	KOH	1:1	ацетон	2	50	50	90,1	78—79
4	1:3	KOH	1:1	метилэтил-	2	50	50	93,0	78—79
5	1:2	KOH	1:1	кетон	2	50	50	99,2	78—80
6	1:1,1	KOH	1:1	"	2	50	50	98,0	79—80
7	1:3	KOH	1:1	"	2	10	150	77,0	79—80
8	1:3	KOH	1:1	"	2	20	150	93,0	78—80
9	1:3	KOH	1:1	"	2	40	90	89,0	78—79
10	1:3	KOH	1:1	"	2	60	50	96,0	78—79
11	1:1,1	KOH	1:0,5	"	2	50	120	96,0	79—80
12	1:1,1	KOH	1:0,25	"	2	50	180	95,5	78—79

Как показало исследование, значительный избыток окиси этилена, который вводился в первых опытах, не является необходимым. В опти-

мальных условиях количественное превращение карбазола в 9- (β -оксиэтил) карбазол может быть достигнуто при молярном отношении окиси этилена к карбазолу, равном 1,1 : 1, при этом продолжительность реакции не увеличивается.

Продукт реакции идентифицирован как 9- (β -оксиэтил) карбазол по точке плавления перекристаллизованного вещества, результатам анализов на содержание азота, на содержание гидроксильных групп по Верлею и по ацетильному производному, известному ранее. Наконец, из 9- (β -оксиэтил) карбазола был получен 9-винилкарбазол путем дегидратации с едким кали.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты. Карбазол выделялся из сырого антрацена Кемеровского коксохимического завода формальдегидным методом [25] и имел т. пл. 242—244°C. Окись этилена имела чистоту 99%. Бензол применялся сухой криоскопической. Другие реагенты имели следующую квалификацию: ацетон — «чда»; метилэтилкетон, едкое кали, едкий натр, диоксан, метанол, ксилол — марок «чистые»; петролейный эфир — очищенный.

9- (β -оксиэтил) карбазол. В круглодонную колбу из термостойкого стекла емкостью 100 мл вносилось 33,4 г карбазола, 11,1 г порошкообразного едкого кали, 66,8 мл метилэтилкетона и 9,68 мл окиси этилена. Растворитель и окись этилена предварительно охлаждалась до 0°C. Закрытая колба помещалась в термостат, где выдерживалась в течение 50 минут при 50°C при периодическом взбалтывании реакционной массы. По окончании реакции (при этом весь карбазол переходит в раствор) колба охлаждалась на льду, содержимое выливалось в 200 мл ледяной воды. Выделившийся осадок отфильтровывался, промывался водой и высушивался до постоянного веса в вакуум-сушильном шкафу. Сырой продукт очищался перегонкой в вакууме. При 220°C и 4—5 мм рт. ст. отгонялось 40 г вещества (выход 95% от теоретич.) с т. пл. 80—81°C. Перекристаллизация из смеси бензола с петролейным эфиром 1 : 1 привела к веществу, т. пл. 82—83°C (по литературным данным 9- (β -оксиэтил) карбазол имеет т. пл. 81—82°C [18], 83—83,5°C [21]). 9- (β -оксиэтил) карбазол кристаллизуется в виде длинных белых игл, очень хорошо растворяется в ароматических углеводородах, ацетоне, метилэтилкетоне, метиловом и этиловом спиртах, диоксане, диэтиловом эфире и нитробензоле; хуже растворим в гексане, гептане, октане, изооктане и легком бензине. Результаты анализов: вычислено %: N 6,63; найдено %: N 6,33; 6,3; 6,35. Вычислено %: OH 8,05; найдено (по Верлею) %: OH 8,1; 8,07; 7,93. При взаимодействии с ацетилхлоридом получен 9- (β -ацетоксиэтил) карбазол с т. пл. 75,5°C (из метанола) (по литературным данным 9- (β -ацетоксиэтил) карбазол плавится при 74—74,5°C [21]).

9-винилкарбазол. Получен при дегидратации 5 г 9- (β -оксиэтил) карбазола с 0,5 г едкого кали при 250—260°C с выходом 75% от теоретического. Вещество имеет т. пл. 66°C и дает пикрат — красные иглы с т. пл. 184°C. Результаты анализов: вычислено % N: 7,25; найдено %: 7,24; 7,2. При термической полимеризации 9-винилкарбазола в блоке с 0,5% перекиси бензоила при 100°C в течение 5 часов получен бесцветный поли-9-винилкарбазол.

Выводы

1. Исследовано влияние температуры, соотношения реагентов, катализаторов и растворителей на процесс взаимодействия карбазола с окисью этилена.

2. Показано, что в оптимальных условиях может быть достигнуто количественное превращение карбазола в 9-(β -оксиэтил) карбазол за 50 минут вместо 5 часов по известной ранее методике.

3. Осуществлено превращение 9-(β -оксиэтил) карбазол в 9-винилкарбазол с высоким выходом.

ЛИТЕРАТУРА

1. „Мономеры“, сб. 2, Издательство, 1953.
2. „Химия ацетиленов“, Издательство, 1954.
3. Э. И. Барг. Технология синтетических пластических масс, ГХИ, 1954.
4. Н. Якоби, *Kunststoffe*, **43**, 381, 1953.
5. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская. Химия синтетических полимеров, ГХИ, 1960.
6. А. Р. Хиппель. Диэлектрики и их применение, ГЭИ, 1959.
7. W. Reppe, E. Keyßner. Герм. пат. 618120; *Friedländer*, **22**, 332, 1935.
8. W. Reppe, *Lieb. Ann.* **601**, 128, 1956.
9. М. Котон, П. Муляр, Н. Рядинская, Б. Яковлев, XII, 3, 10, 1948.
10. H. Beller, R. Christ, F. Wuerth. Англ. пат. 641437; *C. A.* **45**, 8044, 1951, 1950.
11. T. Takizawa, K. Yonetani, *C. A.* **47**, 2748, 1953.
12. K. Yamamoto, Яп. пат. 1714 (51); *C. A.* **47**, 4917, 1953.
13. O. Solomon, C. Ionescu, I. Ciuta, *Chem. Techn.*, **9**, 202, 1957.
14. H. Davidge, *J. Appl. Chem.* **9**, 241, 1959.
15. W. Reppe, E. Keyßner. Фр. пат. 814852 (1937); *C. A.* **32**, 956, 1938; Ам. пат. 2153993 (1939); *C. A.* **33**, 5413, 1939.
16. G. R. Clemo, W. Perkin. *J. Chem. Soc.*, **125**, 1804, 1924.
17. T. Ishii, M. Hayashi. *C. A.* **44**, 3970, 1950.
18. H. Otsuki, I. Okano, T. Takeda, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **49**, 169, 1946; *C. A.* **42**, 6354, 1948.
19. Г. С. Колесников. Синтез винильных производных ароматических и гетероциклических соединений, АН СССР, 1960.
20. British Thomson-Houston Co., Англ. пат. 620733 (1949); *C. A.* **43**, 5669, (1949).
21. R. Flowers H. Miller, L. Flowers, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3019, 1948.
22. H. Otsuki, Яп. пат. 174356 (1946); *C. A.* **44**, 19544, 1950.
23. British Thomson-Houston Co., Англ. пат. 620731 (1949); *C. A.* **43**, 6669, 1949.
24. H. Miller, R. Flowers, Ам. пат. 2426465 (1947); *C. A.* **42**, 224, 1948.
25. Л. П. Кулев, В. П. Лопатинский. Известия Томского политехнического института, **102**, 103, 1959.