

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 ацетилена 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 %: N 6,90; 6,94; 7,46; 6,89.

Вычислено %: N 7,25 (для $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$).

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, Издательство, 93, 1953.
2. Химия ацетиленов, Издательство, 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 г. 226, 1956.