

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АМИНОВ С ВИНИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ III. ВИНИЛИРОВАНИЕ ДИФЕНИЛАМИНА ВИНИЛАЦЕТАТОМ И СИНТЕЗ ПОЛИМЕРА *N*-ВИНИЛДИФЕНИЛАМИНА

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Е. Е. СИРОТКИНА, Ю. П. ШЕХИРЕВ

(Представлена научным семинаром секции органической химии)

Впервые *N*-винилдифениламин был получен Вольфом в 1935 г. при винилировании дифениламина ацетиленом в присутствии металлического калия или едкого кали в ксилоле или без растворителя [1]. Позднее процесс синтеза был ускорен путем применения растворителя пиридина при температуре 180° под давлением 20—25 ат [2]. Подобный же синтез осуществлен также А. Е. Фаворским и М. Ф. Шостаковским [3]. Отмечалось, что мономер очень неустойчив, чувствителен к окислению кислородом, на воздухе легко краснеет, особенно при нагревании. Вследствие этого весьма трудно осуществить его полимеризацию, причем полимеры обычно получают окрашенными и недостаточно чистыми [1, 4].

В данной работе нами была сделана попытка получить *N*-винилдифениламин при винилировании дифениламина сложными виниловыми эфирами, т. е. в условиях реакции винилового обмена [5, 6]. В качестве винилирующего агента нами использовался винилацетат.

Оказалось, что взаимодействие дифениламина с винилацетатом в присутствии сульфата ртути II протекает аналогично описанной ранее реакции карбазола с винилацетатом в тех же условиях [7] и приводит к получению полимера *N*-винилдифениламина в одну стадию. Мономерный *N*-винилдифениламин образуется здесь, по-видимому как промежуточный продукт и в условиях реакции полимеризуется.

Изучение влияния на реакцию различных факторов показало, что количественное превращение дифениламина в поли-*N*-винилдифениламин происходит при использовании эквимолекулярных количеств дифениламина и винилацетата в ацетоновом растворе в присутствии вышеуказанного катализатора. В диоксане реакция приводит к незначительному выходу полимера (8%), а в среде диэтилового эфира, пиридина и нитробензола взаимодействия не наблюдается. При увеличении количества катализатора увеличивается выход полимера и степень превращения дифениламина. В присутствии 5% сульфата ртути II от веса дифениламина за 10 часов при 20°C дифениламин вступает в реакцию полностью, а выход фракции полимера, нерастворимой в метаноле, достигает 73%.

Изменение температуры от 0 до 20°C приводит к заметному увеличению выхода фракции полимера, нерастворимой в метаноле. Лучшие выходы этой фракции достигнуты при 20° С и продолжительности реакции 10 часов (табл. 1). При дальнейшем увеличении температуры и продолжительности процесса выходы указанной фракции полимера снижаются.

Таблица 1

Результаты некоторых опытов взаимодействия дифениламина с винилацетатом

№ п. п.	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, часы	Выход фракции полимера, нерастворимой в метаноле, %	Конверсия винилацетата, %
1	0	10	39	97,0
2	10	10	61,5	97,2
3	20	10	72,9	100
4	30	10	54,5	100
5	40	10	47,7	100
6	20	4	32,8	90,6
7	20	6	38,3	94,0
8	20	8	48,5	94,4
9	20	10	73,1	100
10	20	12	55,4	90,7

Во всех опытах контроль полноты превращения винилацетата производился по количеству уксусной кислоты, выделяющейся при его разложении. В оптимальных условиях при полной конверсии винилацетата непрореагировавший дифениламин не обнаруживается в продуктах реакции. Следует отметить, что реакция между дифениламином и винилацетатом эффективнее всего протекает в присутствии свежеприготовленного сульфата ртути II, получающегося прямо в реакционной среде.

Полимер *N*-винилдифениламина выделялся из продуктов реакции путем осаждения метанолом. Нерастворимая в метаноле фракция полимера имела молекулярные веса от 800 до 1050 (определялись криоскопически) и представляла собой белый аморфный порошок с температурой размягчения 115—130°C (в капилляре), растворимый в ароматических углеводородах, хлорбензоле, диоксане, хлороформе и пиридине. Полимер плохо растворим в метаноле и этаноле и нерастворим в воде. При хранении на воздухе и под действием света полимер постепенно приобретает розовую окраску и в дальнейшем становится оранжевым. Предварительные исследования диэлектрических свойств полимера дали следующие результаты: удельное объемное сопротивление 10^{15} ом·см, диэлектрическая проницаемость 2,8 (при частоте 10^5 герц), тангенс угла диэлектрических потерь: 0,05 (при частоте 126 герц) и 0,015 (при частоте 10^5 герц). Строение полимера как поли-*N*-винилдифениламина доказано тем, что он не дает нитрозопроизводного.

Экспериментальная часть

В работе использовались дифениламин марки «ч. д. а.» с температурой плавления 52°C и свежеперегнанный винилацетат с температурой кипения 73°C.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой и помещенную в термостат, загружают 1,072 г ацетата ртути $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$ и 22 мл ацетона. При перемешивании добавляют 0,18 мл серной кислоты (уд. вес 1,84). В результате обменной реакции образуется катализатор — сульфат ртути II. Затем в колбу вносят 20 г дифениламина и по каплям при непрерывном перемешивании добавляют в течение часа 11 мл винилацетата. Реакционная смесь выдерживается при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 10 часов при перемешивании. По окончании реакции раствор отфильтровывают от катализатора и полимер выделяют осаждением в 300 мл метанола при перемешивании. Выделенную фракцию промывают водой до нейтральной реакции и высушивают. Выход фракции (молекулярный вес 1030 криоскопическим методом) составляет 73,1%. Температура размягчения $115\text{—}130^\circ\text{C}$ (в капилляре).

Найдено % : N 7,03 : 7,06; $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N})_n$.

Вычислено % : N 7,18.

Количество уксусной кислоты, образовавшейся в результате реакции дифениламина с винилацетатом, исключая кислоту, образовавшуюся из ацетата ртути: найдено 7,10 г; вычислено 7,11 г.

Выводы

1. Показана возможность получения полимера *N*-винилдифениламина в одну стадию при взаимодействии дифениламина с винилацетатом в присутствии сульфата ртути II.

2. Установлены оптимальные условия, при которых достигается количественное превращение дифениламина в поли-*N*-винилдифениламин, а выход фракции с температурой размягчения $115\text{—}130^\circ\text{C}$ достигает 73%.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Wolf, Герм. пат. 636213, 1935, Fridländer, 23, 94.
2. E. Keyßner, W. Wolf, Герм. пат. 642424, 1935; Fridländer, 23 273.
3. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, А. И. Зигер. Научно-исследовательские работы химических институтов и лабораторий АН СССР за 1940 г., АН СССР. М.—Л., 1941.
4. C. E. Schildknect. Vinyl and Related Polymers, N—Y, 1952.
5. R. L. Adelman. J. Org., Chem., 14, 1957, 1949.
6. W. Watanabe, L. Conlon. J. Am. Chem. Soc., 79, 1669, 1957.
7. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина. Известия Томского политехнического института, т. 111, 44, 1961.