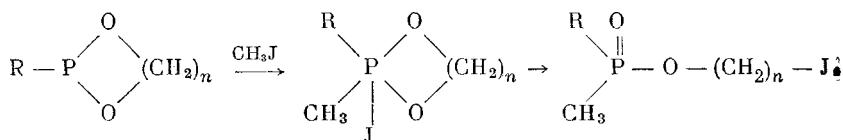


## ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

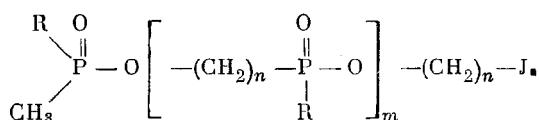
### II. ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ АРБУЗОВА ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИФОСФОНАТОВ

*К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, И. И. Сопикова*

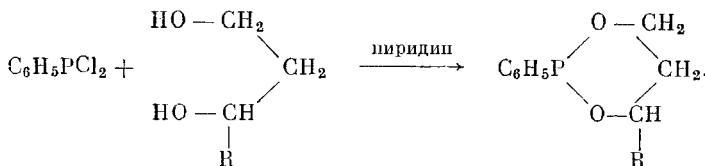
Большое число высокомолекулярных соединений, имеющих практическое значение, получено главным образом путем полимеризации мономеров с кратными связями или реакцией переэтерификации, этерификации, амидирования мономеров, содержащих соответствующие группы, с гликолями и диаминами. Эти два способа применяются в настоящее время и при синтезе фосфорсодержащих высокомолекулярных соединений. Следовательно, химия высокомолекулярных фосфорсодержащих веществ по способам образования полимеров не является примечательной, так как в ней не используются специфические реакции синтеза фосфорсодержащих органических соединений, к числу которых относятся реакции Арбузова и Михаэлиса. В данной работе мы применили реакцию Арбузова как метод получения полимерных веществ типа полиэфиров фосфиновых кислот. Так, при нагревании циклических фосфинитов с небольшим количеством йодистого метила в запаянной трубке образуется полифосфонат. Первопачальным актом реакции полимеризации является взаимодействие циклического фосфината с йодистым метилом:



Образовавшийся фосфинит, содержащий в эфирной группе йод, вовлекается в реакцию с другой молекулой циклического фосфинита, вследствие чего образуется дифосфонат, также содержащий в эфирной группе атом галоида. Затем дифосфонат реагирует с третьей молекулой фосфинита и т. д. В результате многократного повторения процесса алкилирования получается полифосфонат следующего строения:

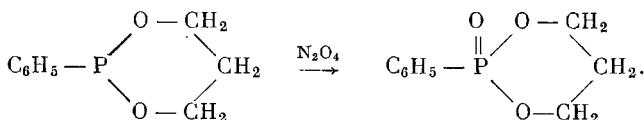


Мономеры, используемые для полимеризации,— циклические фосфиниты — не описаны в литературе. Они были получены нами при действии гликолей на дихлорфосфины в присутствии третичных аминов, если в качестве хлорфосфина употреблялся фенилдихлорфосфин и в качестве гликолей 1,3-диолы:



В случае использования бутандиола-1,3 ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) реакция идет хорошо и фенил-(1,3-бутилен)-фосфинит получается с выходом 57 %. При использовании пропандиола-1,3 ( $\text{R} = \text{H}$ ), как правило, устойчивых выходов достичь не удалось и они составляли 10–16 %.

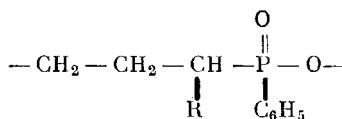
Циклические фосфиниты — бесцветные подвижные жидкости, перегоняющиеся в вакууме, растворимые в обычных органических растворителях, не растворимы в воде. Полученные фосфиниты легко окисляются окислами азота до фосфонатов. Так, при действии окислов азота на фенил-1,3-пропиленфосфинит с хорошим выходом получается фенил-1,3-пропиленфосфонат:



Константы полученного фосфоната совпадают с константами, приведенными для этого вещества в литературе [1].

Синтезированные фосфиниты изучали в реакции полимеризации в разных условиях. Исследовалось влияние количества йодистого метила, температуры и времени нагревания на молекулярный вес и свойства полимера. В ряде опытов были получены твердые полифосфонаты. Полученные соединения плохо растворимы в четыреххлористом углероде, хлороформе, эфире, лучше — в бензоле. Данные о свойствах полученных полифосфонатов сведены в таблицу.

Полученные высокомолекулярные соединения — устойчивые нейтральные вещества. Строение их как полифосфонатов со средним звеном



установлено путем расщепления продукта полимеризации фенил-1,3-бутиленфосфинита пятихлористым фосфором. В указанной реакции в качестве главного вещества получен хлорангидрид фенил-(1-метил-3-хлорпропил) фосфиновой кислоты, что подтверждает наши представления о строении полимера.

Следует заметить, что положение метильной группы в полученном хлорангидриде нами точно не определялось и будет таким, как указано, в том случае, если исходный циклический фосфинит при полимеризации расщепляется по связи  $\text{O}-\text{C}$ , содержащей вторичный атом углерода, а не по связи  $\text{O}-\text{C}$ , содержащей первичный атом углерода. Однако это обстоятельство не является принципиальным.

В заключение можно отметить, что реакция Арбузова, широко используемая для синтеза разнообразных эфиров фосфиновых кислот [2], успешно может быть применена и для синтеза полифосфонатов.

#### Экспериментальная часть

**Фенил-(1,3-бутилен)фосфинит.** В четырехгорлую колбу помещают 18 г 1,3-бутандиола, 40,4 г триэтиламина и 250 мл сухого эфира. При перемешивании содержимое колбы охлаждают до 0° и при-

бавляют по каплям 35,8 г фенилдихлорфосфина в течение 2 час., причем температура не должна подниматься выше 5°. Затем реакционную смесь нагревают до 35° и выдерживают в течение двух часов; осадок отфильтровывают и промывают эфиром. После отгонки растворителя оставшееся масло перегоняют в вакууме. Получено 22,3 г вещества, кипящего при 102,5—104°/6 мм; выход 57% от теоретического. После повторной перегонки вещество имеет следующие константы: т. кип. 93—95°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,5498;  $d_D^{20}$  1,1388.

Найдено %: Р 15,45; 15,36.  
 $C_{10}H_{18}O_2P$ . Вычислено %: Р 15,84.

**Фенил-(1,3-пропилен)fosфинит.** Аналогично предыдущему из 15,3 г 1,3-пропандиола, 40,4 г триэтиламина, 35,8 г фенилдихлорфосфина и 250 мл сухого эфира получено 5,8 г вещества с т. кип. 115,5—118°/12 мм; выход 16% от теоретического. После повторной перегонки вещество имеет следующие константы: т. кип. 86—89°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,5460;  $d_D^{20}$  1,1524.

Найдено %: Р 16,78; 16,93.  
 $C_9H_{11}O_2P$ . Вычислено %: Р 17,00.

**Полимеризация циклических фосфинитов.** Смесь циклического фосфинита и йодистого метила запаивают в ампулу (в азоте) и нагревают. Константы и свойства полученных полимеров приведены в таблице.

#### Полимеризация фенил-(1,3-бутилен)фосфинита

Количество мономера, г	Молярное соотношение $C_6H_5J$ : мономер	Время, час.	Температура, °C	Молекулярный вес	$\eta_{UD}^{20}$	Температура размягчения, °C	Цвет
8	0,001	3,5	130—140	418	0,009	60—70	Бесцветный
8	0,001	8	130—140	1225	0,072	60—70	То же
8	0,01	4	130—140	3180	0,1115	60—70	Мутно-белый
8	0,035	3,5	130—140	2263	0,1107	60—70	То же
8	0,015	3,5	130—140 <sup>1</sup>	377	0,007	—	Желтый
4,5	0,01	10	150—160 <sup>1</sup>	395	0,009	—	То же
1 <sup>2</sup>	0,03	12	120—140	268	0,007	—	» »
		5					

<sup>1</sup> В течение 30 мин. температура была 210—220°.

<sup>2</sup> Полимеризовали фенил-(1,3-пропилен)фосфинит.

**Расщепление полимера пятихлористым фосфором.** К 13 г полимера, полученного из фенил-(1,3-бутилен)фосфинита, в 40 мл четыреххлористого углерода добавляют при перемешивании 27,7 г пятихлористого фосфора в течение 0,5 часа при 30—40°. Затем температуру повышают и выдерживают смесь 2 часа при 75°. Непреагированный пятихлористый фосфор разлагают пропусканием сухого сернистого газа, затем растворитель и легколетучие вещества отгоняют в небольшом вакууме, а остаток фракционируют. Получено 5 г вещества с т. кип. 152—153°/0,7 мм;  $n_D^{20}$  1,5515. Выход 5 г или 30% от теоретического

Найдено %: Р 12,12; 12,19.  
 $C_{10}H_{18}Cl_2OP$ . Вычислено %: Р 12,34.

**Окисление фенил-(1,3-пропилен)фосфинита.** 10 г вещества окисляют окислами азота при 30—35°. Избыток окислов

азота отдувают, пропуская сухой воздух. Получено 3 г вещества (выход 28% от теоретического), с т. кип. 175—178°/2,5 мм;  $n_D^{20}$  1,5295.

Найдено %: P 16,05; 16,40.  
 $C_9H_{11}O_3P$ . Вычислено %: P 15,70.

По литературным данным [1] т. кип. 212—214°/5—7 мм.

### Выводы

- При взаимодействии фенилдихлорфосфина с 1,3-гликолями получены неизвестные ранее циклические фенилфосфиниты.
- Циклические фосфиниты при действии йодистого метила, взятого в количестве 0,001—0,1 моля на моль фосфинита, полимеризуются с образованием полифосфонатов с мол. весом 270—3200.
- Строение полимера доказано при помощи расщепления его пятихлористым фосфором.

Поступила в редакцию  
15 I 1960

### ЛИТЕРАТУРА

- А. Д. Т о у, Ам. пат. 2382622, 1945; Chem. Abstrs., 40, 604, 1946.
- Б. А. А р б у з о в, Перегруппировка Арбузова, Реакции и методы исследования органических соединений, т. 5, Госхимиздат, М., 1957.

---

### PHOSPHORUS-CONTAINING POLYMERS. II. THE APPLICATION OF THE ARBUZOV REARRANGEMENT FOR THE SYNTHESIS OF POLYPHOSPHONATES

*K. A. Petrov, E. E. Nefantsev, I. I. Sopikova*

#### Су м м а р ы

Heretofore unknown cyclic phosphinites have been obtained by the reaction of dichlorophosphines with glycols. The reaction leads to the desired result if phenyldichlorophosphine is employed as the dichlorophosphine and 1,3-glycol as the glycol. The resulting compounds polymerize on heating with a small quantity of methyl iodide in a sealed tube. (For 1 mole phosphite 0.001—0.1 mole methyl iodide is employed.) The compounds formed are polyphosphonates of molecular weight 270—3200. The structure of the polymers has been demonstrated by their decomposition with phosphorus pentachloride, yielding phenyl-(1-methyl-3-chloropropyl)phosphinyl chloride. The above procedure is a novel method for synthesizing phosphorus-containing polymers.