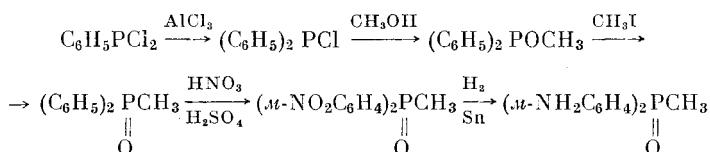


УДК 541.64+678.86

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИАМИДЫ НА ОСНОВЕ ОКИСИ
МЕТИЛДИ-(*m*-АМИНОФЕНИЛ)ФОСФИНА

*Т. Я. Медведь, Т. М. Фрунзе, Ху Чин-лэй, В. В. Курашев,
В. В. Коршак, М. И. Кабачник*

Ранее было показано, что производные окисей фосфинов, содержащие две карбоксильные группы, могут служить исходными продуктами для получения полiamидов [1—3]. Настоящая работа посвящена синтезу окиси фосфина, содержащей две аминогруппы, и ее поликонденсации с дикарбоновыми кислотами. Исходным веществом служила окись метилдифенилфосфина, полученная по методу Арбузова [4] и ставшая в настоящее время доступной благодаря новому способу получения дифенилхлорфосфина [5]. Общий путь синтеза таков: 1) диспропорционирование фенилдихлорфосфина в присутствии хлористого алюминия, 2) превращение дифенилхлорфосфина в метиловый эфир дифенилфосфинистой кислоты, 3) изомеризация (в отличие от прописи [4], изомеризацию метилового эфира дифенилфосфинистой кислоты проводили в эфире, что обеспечило гладкое ее протекание, высокий выход и большую чистоту продукта), 4) нитрование окиси метилдифенилфосфина, 5) восстановление последней в окись метилди-(*m*-аминофенил)фосфина.



Что касается положения NO_2 -групп, то, поскольку в литературе имеется доказательство *мета*-нитрования окиси трифенилфосфина [6], нужно считать, что и в рассматриваемом случае нитрогруппа вступает в *мета*-положение.

Окись метилди-(*m*-аминофенил)фосфина представляет собой кристаллическое вещество с т. пл. $145-147^\circ$, хорошо растворимое в воде и спирте и обладающее свойствами ароматического амина. По Брайду, Каммингсу и Пикклсу [7], это вещество имеет т. кип. $250-260^\circ$ при $0,02-0,03$ мм; температура плавления не указана. Окись метилди-(*m*-аминофенил)фосфина образует дициклат, ацетилируется уксусным ангидрилом с образованием окиси метилди-(*m*-ацетиламинофенил)фосфина и легко diazotируется, а бис-диазосоединение сочетается с β -нафтолом; при этом получается красно-оранжевый краситель.

Поликонденсацию окиси метилди(*m*-аминофенил)фосфина (ОМДФ) с хлорангидридами некоторых дикарбоновых кислот проводили методом межфазной поликонденсации; при этом были получены фосфорсодержащие полiamиды, некоторые свойства которых приведены в табл. 1. Эти полiamиды представляют собой белые или светло-желтые порошки, хорошо растворимые в соляной, серной и муравьиной кислотах, а также в кре-

золе и бензиловом спирте. Они хуже растворяются в диметилформамиде и не растворяются в хлороформе, ацетоне, диоксане, бензole и циклогексане.

Рентгенограммы показывают, что все эти полiamиды имеют аморфную структуру. Все полученные полiamиды способны к волокнообразованию.

Таблица 1

Свойства фосфорсодержащих полiamидов, полученных из окиси метилди-(*m*-аминофенил) фосфина с хлорангидридами некоторых дикарбоновых кислот

Опыт, № **	Дихлорангидрид дикарбоновой кислоты	Выход поли- амида, % от теоретич.	Температура, °C		Приведенная вязкость [η _{уд}] _{c=0,5}
			начала размягче- ния *	нитеобразо- вания	
1	$n=\text{ClCOCH}_2\text{H}_4\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{PC}_6\text{H}_4}\text{COCl}}$ 	85	320	342—345	0,40
2	$n-\text{ClCOCH}_2\text{H}_4\text{COCl}$	88	290	325—330	0,44
3	$\text{ClCO}(\text{CH}_2)_4\text{COCl}$	32	141	199—203	0,28
4	$\text{ClCO}(\text{CH}_2)_8\text{COCl}$	35	133	170—175	0,46

* Определены при нагревании под слоем парадина [8]. ** Температура размягчения полiamидов, полученных методом равновесной поликонденсации [7] в условиях образования низкомолекулярного полимера, для 2—230°, 3—184°.

Для полимера, полученного с хлорангидридом окиси метилди-(*n*-карбоксифенил)фосфина, с целью уточнения оптимальных условий синтеза было проведено исследование изменения приведенной вязкости растворов и выхода полимера в зависимости от концентрации исходных реагентов. Полученные результаты приведены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что полимер с максимальной вязкостью (и, соответственно, максимальным молекулярным весом) и наибольшим выходом получается при концентрациях растворов исходных реагентов, равных 0,05—0,40 моль/л.

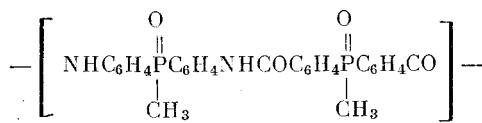
Как видно из данных табл. 1, при получении полiamидов из фосфорсодержащего диамина и дихлорангидридов алифатических и ароматических дикарбоновых кислот, выход полiamидов в значительной степени зависит от применяемых в реакции хлорангидридов. В тех случаях, когда в реакции поликонденсации одним из исходных реагентов является дихлорангидрид ароматической кислоты — окиси метилди-(*n*-карбоксифенил)фосфина или терефталевой, выход полiamидов оказывается выше, чем при применении в поликонденсации дихлорангидридов алифатических дикарбоновых кислот (адипиновой и себациновой). Это, очевидно, связано с большей скоростью гидролиза в условиях межфазной поликонденсации дихлорангидридов алифатических дикарбоновых кислот, по сравнению с ароматическими, как это было показано ранее [9].

Следует отметить, что полiamиды, полученные из ОМДФ, отличаются большими молекулярными весами, чем полiamиды, получаемые в тех же условиях из обычных ароматических диаминов. Возможно, что причина этого явления связана с наличием основных свойств у Р = О группы окиси.

Изменение температур размягчения полiamидов в зависимости от состава (рис. 2) подчиняется тем же закономерностям, что и в случае полiamидов, полученных из окиси метилди-(*m*-карбоксифенил) фосфина с различными диаминами [2]. Так, из данных табл. 1 и рис. 2 видно, что с увеличением длины углеродной цепи дикарбоновой кислоты температура раз-

мягчения и течения полиамидов понижается. С другой стороны, полиамиды, содержащие остатки ароматических дикарбоновых кислот, размягчаются при значительно более высокой температуре, чем полиамиды, содержащие звенья алифатических дикарбоновых кислот.

Интересным и важным свойством этих полиамидов является их негорючность: будучи помещены в пламя горелки, они тлеют и обугливаются, но при вынесении из пламени сразу гаснут. Негорючность этих полимеров связана с присутствием в них фосфорильной группы. С этой точки зрения большой интерес представляет полиамид, в котором оба компонента содержат фосфор, т. е. полимер с элементарным звеном



Содержание фосфора в этом полимере составляет около 12%, в то время как в полиамидах, включающих только один фосфорсодержащий компонент, содержание фосфора составляет $\sim 8\%$. Этот полимер интересен также и тем, что он обладает относительно высокой температурой плавления (размягчается около 320° , и не разлагается при нагревании до 370°).

Двое из нас ранее отмечали [10], что температуры плавления полиамидов зависят от содержания в них амидных групп, образующих водород-

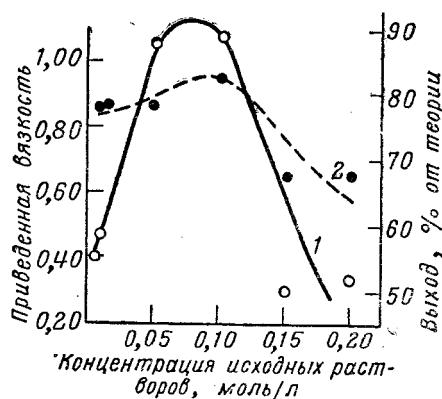


Рис. 1. Изменение приведенной вязкости (1) и выхода (2) полипамида в зависимости от концентрации исходных окиси метилди-(*m*-аминофенил) фосфина и хлорангидрида окиси метилди-(*n*-карбоксифенил) фосфина

Таблица 2

Сравнение некоторых свойств фосфорсодержащих полипамидов, обладающих подобными структурами

Структурное звено полипамида	Temperatura, °C		Приведенная вязкость
	начала размягчения	нитеобразования	
$-\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NHC}_6\text{H}_4\text{PC}_6\text{H}_4\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO} \end{array} \right]_n -$	133	169—175	0,46
$-\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{COOC}_6\text{H}_4\text{PC}_6\text{H}_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_8\text{NH} \end{array} \right]_n -$	133	156—058	0,30

* В обоих фосфорсодержащих компонентах функциональные группы находятся в *мета*-положении.

ные связи, и не зависят от того, как эти группы распределены в макромолекуле. Полученные нами данные позволяют проиллюстрировать это для полимеров, содержащих гетероатом фосфора. Так, описанный выше

полиамид из ОМДФ с себациновой кислотой аналогичен в этом смысле полученному ранее полиамиду из окси метилди-(*m*-карбоксифенил)fosфина с октаметиллендиамином. Следовательно, можно ожидать, что температуры течения их будут равны.

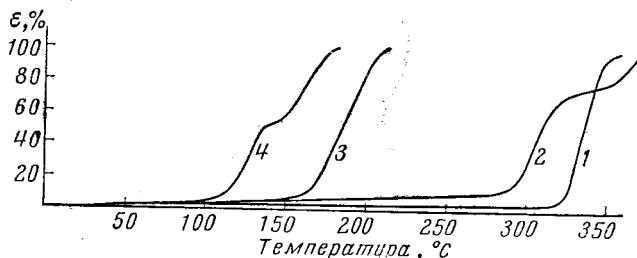


Рис. 2. Термомеханические кривые полiamидов, полученных из окси метилди-(*m*-аминофенил)fosфина и хлорангидридов различных кислот: 1 — окси метилди-(*n*-карбоксифенил)fosфина; 2 — терефталевой; 3 — адипиновой; 4 — себациновой

Действительно, как видно из табл. 2, температуры размягчения у этих полiamидов совпадают. Некоторое различие в температурах нитеобразования, возможно, связано с различием молекулярных весов сравниваемых полiamидов. Кроме того, здесь может оказывать влияние наличие ароматических ядер, непосредственно связанных с амидными группами.

Экспериментальная часть

М е т и л о в ы й э ф и р д и ф е н и л ф о с ф и н и с т о й к и с л о т ы. К 44 г (0,2 моля) дифенилхлорfosфина [5] в 200 мл эфира, при пропускании азота, перемешивании и охлаждении до 0—5°, постепенно прибавлены 22 г (0,22 моля) триэтиламина в 40 мл эфира и затем раствор 6,4 г (0,2 моля) метилового спирта в 40 мл эфира в течение часа. Реакционную смесь перемешивали еще 1 час при комнатной температуре и оставляли на ночь. Хлоргидрат триэтиламина отфильтровывали, эфир отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме. Получено 35,5 г (82% от теоретического) вещества с т. кип. 117—119°/3 мм; n_D^{20} 1,6040, d_4^{20} 1,1002. По литературным данным [4], т. кип. 151—152°/10 мм, n_D^{20} 1,6030, d_4^{20} 1,1040; выход 52% от теоретического.

О к и с ь м е т и л д и ф е н и л ф о с ф и н а. К 5 г (0,023 моля) метилового эфира дифенилfosфистой кислоты в 20 мл сухого эфира при 35—40° и перемешивании прикапывали 2 г (0,014 моля) йодистого метила; смесь перемешивали еще час при этой же температуре и оставляли на ночь. Бесцветные кристаллы отфильтровывали и промывали эфиром. Получено 4,8 г (96% от теоретического) вещества с т. пл. 110—112°. По литературным данным [4], т. пл. 108—109°.

О к и с ь м е т и л д и - (*m*-н и т р о ф е н и л) ф о с ф и н а. В смесь из 30 мл азотной кислоты (уд. в. 1,52) и 60 мл серной кислоты (уд. в. 1,83) внесены постепенно при перемешивании 30 г (0,14 моля) окси метилдифенилfosфина так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 15—20°. Затем реакционную смесь осторожно выливали в большое количество воды со льдом. Выделяется масло, которое постепенно превращается в желтоватый осадок. Осадок отфильтровывали, промывали водой до исчезновения кислой реакции, сушили и перекристаллизовывали из спирта. Получено 30 г (74% от теоретического) вещества с т. пл. 199—200°. По литературным данным [7], т. пл. 205—205,5°.

Найдено, %: C 51,4; 51,5; H 4,0; 3,8; P 10,1; 10,3; N 9,4; 9,3
 $C_{13}H_{11}O_5PN_2$. Вычислено, %: C 51,0; H 3,6; P 10,1; N 9,2

О к и с ь м е т и л д и - (*m*-а м и н о ф е н и л) ф о с ф и н а. В смесь из 14 г зерненого олова и 50 мл концентрированной соляной кислоты внесены постепенно 5 г окси метилди-(*m*-нитрофенил)fosфина так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 30—35° (охлаждение) и смесь оставлена на ночь. На следующий день реакционную смесь нагревали при 60° в течение 5 часов. Олово отфильтровывали, фильтрат разбавляли водой до объема 400 мл и в раствор пропускали сероводород до полного осаждения олова. Сернистое олово отфильтровывали, промывали горячей водой, фильтрат и промывные воды упаривали в вакууме досуха. Остаток растворяли в 20 мл абсолютного спирта и к раствору прибавляли этилат натрия (0,8 г натрия в 25 мл аб-

согутного спирта). Хлористый натрий отфильтровывали и промывали небольшим количеством спирта. Из раствора отгоняли спирт и остаток перекристаллизовывали из дихлорэтана. Получено 2,6 г (60% от теоретического) вещества слегка желтоватого цвета с т. пл. 145—147°.

Найдено, %: С 63,5; 63,2; Н 6,3; 6,2; Р 12,4; 12,4; N 11,7; 11,7;
C₁₃H₁₅OPN₂. Вычислено, %: С 63,4; Н 6,1; Р 12,6 N 11,4

Пикрат окиси метилди-(*m*-аминофенил)fosfina, т. пл. 153—155° (из спирта).

Найдено, %: С 42,4; 42,3; Н 3,2; 3,4; Р 3,9; 4,3; N 15,4; 15,4;
C₂₅H₂₁O₅₅PN₈. Вычислено, %: С 42,6; Н 3,0; Р 4,4; N 15,9

Окись метилди-(*m*-цетиламинофенил)fosfina. К 0,45 г (0,0018 моля) окиси метилди-(*m*-аминофенил)fosfina прибавляли 2 г уксусного ангидрида. Затем смесь нагревали на кипящей водяной бане 30 мин. Осадок отфильтровывали и промывали эфиром. Получено 0,52 г вещества (86% от теоретического) с т. пл. 275—277° (из водного спирта)

Найдено, %: С 62,0; 62,0; Н 6,4; 6,5; Р 9,3; 9,6
C₁₇H₁₈O₃PN₂. Вычислено, %: С 62,6; Н 5,9; Р 9,5

Бисазокраситель из окиси метилди-(*m*-аминофенил)fosfina и β-нафтола. К диазораствору из 0,62 г окиси метилди-(*m*-аминофенил)fosfina добавляли 0,72 г β-нафтола в 10 мл 10%-ной щелочи. Смесь подкисляли концентрированной соляной кислотой, осадок отфильтровывали и промывали водой до пейтранальной реакции. Вещество сушили при 75° до постоянного веса. Получено 0,94 г (67% от теоретического) вещества красно-оранжевого цвета.

Найдено, %: С 71,6; 72,0; Н 4,9; 4,8; Р 5,3; 5,3
C₃₃H₂₅O₃PN₄. Вычислено, %: С 71,2; Н 4,5; Р 5,6

Окись метилди-(*n*-хлорформилфенил)fosfina. 9,50 г окиси метилди-(*n*-карбоксифенил)fosfina и 30 мл хлористого тионила нагревали до образования гомогенного раствора (температура не выше 50°). Затем в вакууме отгоняли избыток хлористого тионила. Остаток растворяли в 80—100 мл абсолютного бензола, и продукт высаживали абсолютным петролейным эфиром. Выход 9,34 г (86% от теоретического), т. пл. 110—112°.

Найдено, %: С 52,9; 52,7; Н 3,5; 3,2; Р 8,6; 8,8; Cl 20,5; 20,0
C₁₅H₁₁PO₃Cl₂. Вычислено, %: С 52,8; Н 3,2; Р 9,0 Cl 20,8

Число омыления. Найдено: 650; 642; вычислено: 658.

Реакцию поликонденсации проводили по методике, описанной ранее [8], перемешиванием раствора хлорангидрида в бензole с раствором диамина в водной щелочи. Образующийся полиамид промывали бензолом для удаления избытка хлорангидрида, а затем водой и сушили в вакуумном шкафу. Для проведения реакции были выбраны оптимальные условия, найденные ранее для синтеза полиамидов на фосфорогранических дикарбоповых кислот (окисей фенил- и метилди-(*n*-карбоксифенил)fosfинов), а именно: использовали растворы исходных реагентов в концентрации 0,01 моль/л [8].

Выводы

1. Осуществлен синтез окиси метилди-(*m*-аминофенил)fosfina по новой схеме и получены некоторые производные этой окиси fosfina.

2. Поликонденсацией окиси метилди-(*m*-аминофенил)fosfina с хлорангидридами некоторых дикарбоновых кислот, а также с дихлорангидридом окиси метилди-(*n*-карбоксифенил)fosfina на границе раздела фаз были получены полиамиды, содержащие фосфорильные группы.

3. Показано, что полученные полиамиды способны к волокнообразованию и отличаются негорючестью.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 II 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев, Г. С. Колесников, Б. А. Жубанов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 783.
2. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев, Высокомолек. соед., 1, 670, 1959.

3. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Л. В. Козлов, В. В. Курашев, Высокомолек. соед., 1, 677, 1959.
 4. А. Е. Арубузов, К. В. Никаноров, Ж. общ. химии, 18, 2008, 1948.
 5. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, Р. С. Юдин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 2029; ср. А. Е. Сенеаг, W. Valient, J. Wirth, J. Organ. Chem., 25, 2001, 1960. М. Р. Бровн, H. B. Silber, Chemistry and Industry, 1961, 24.
 6. F. Chellenger, J. F. Wilkonsen, J. Chem. Soc., 125, 2675, 1924.
 7. M. H. Bridge, W. A. W. Gummings, W. Pickles, J. Appl. Chem., 11, 352, 1961.
 8. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 163.
 9. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, С. В. Виноградова, В. В. Курашев, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., 3, 371, 1961; В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе, А. С. Лебедева, В. В. Курашев, Высокомолек. соед., 3, 984, 1961.
 10. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Докл. АН СССР, 97, 261, 1954.
 11. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Высокомолек. соед., 2, 633, 1960.
-

ORGANOPHOSPHORUS POLYAMIDES FROM METHYLDI-(*p*-AMINOPHENYL) PHOSPHINE OXIDE

*T. Ya. Medved, T. M. Frunze, Khu Chin-mey, V. V. Kurashev,
V. V. Korshak, M. I. Kobachnik*

S u m m a r y

A phosphorus-containing diamine, methyldi-(*p*-aminophenyl)phosphine oxide, has been synthesized. Polyamides were obtained on interfacial polycondensation of the diamine with the chlorides of some dicarboxylic acids and with methyldi-(*p*-carboxyphenyl) phosphonyl dichloride. It was shown that the polyamides are capable of forming fibers and are non-combustible.