

УДК 541.64+678.01:54+678.86.18

СИНТЕЗ ПОЛИАЛКИЛЕНГЛИКОЛЬДИТИОФОСФАТОВ
И НЕКОТОРЫЕ ИХ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ*A. H. Пудовик, P. A. Черкасов*

Ранее нами было описано получение полиалкиленгликольдитиофосфатов реакцией полипереэтерификации диэтилового эфира дитиофосфорной кислоты различными гликолями [1]. Полиалкиленгликольдитиофосфаты оказались весьма интересными соединениями, способными к реакциям присоединения по двойным связям непредельных соединений, образованию солей и т. д. В настоящей работе мы изучили влияние различных условий опыта: продолжительности реакции, температуры и давления на молекулярный вес образующихся полимеров.

В качестве объектов исследования были использованы 1,4-бутиленгликоль, диэтиленгликоль, этиленгликоль и диэтилдитиофосфорная кислота. Продолжительность реакции влияла на коэффициент изомеризации полиэфира из 1,4-бутиленгликоля и диэтилдитиофосфорной кислоты следующим образом:

Продолжительность реакции, часы	2	2,5	3	4	
Мол. вес полиэфира	682	880	1240	Полимер не растворяется в диоксане	

Реакции проводили при эквимолекулярном соотношении реагентов, остаточном давлении 40 мм и температуре, постепенно изменяющейся от 80 до 120°. Молекулярные веса полиэфиров определяли криоскопическим методом.

Было найдено влияние температуры реакции на молекулярный вес полиэфира, образующегося из диэтиленгликоля и диэтилдитиофосфорной кислоты при постоянной продолжительности реакции (3 часа) и остаточном давлении 40 мм; цифровые данные приведены ниже:

Интервалы температур реакции поликонденсации, °C	80—100	80—110	80—120	80—130	80—140
Мол. вес. полиэфира	1021	1077	1091	1138	1268

Было изучено влияние изменения остаточного давления на молекулярный вес полиэфира при постоянной продолжительности реакции (1 час), температуре 80—120° и при соотношении этиленгликоль : диэтилдитиофосфорная кислота, равном 1,2 : 1; ниже приведены соответствующие цифровые данные:

Остаточное давление, мм	100	80	60	40
Мол. вес полиэфира	527	640	704	769

Из приведенных данных видно, что с повышением температуры, увеличением продолжительности реакции и уменьшением остаточного давления молекулярный вес образующихся полиалкиленгликольдитиофосфатов увеличивается.

Характеристика продуктов присоединения полиалкиленгликольдитиофосфатов к непредельным соединениям

(Полидиэтиленгликольдитиофосфаты-І, поли-1,4-бутенгликольдитиофосфаты-ІІ, полиизобутиленгликольдитиофосфаты-ІІІ)

Полиалкиленгликольдитиофосфаты	Мол. вес полимера	Непредельный реагент	Содержание Р, %		Степень присоединения, %	Характеристика продукта присоединения
			в исходном полимере	в продукте присоединения		
I	3140	Винилацетат	15,50	11,54	86	Светло-коричневая каучукоподобная смола
II	1240		16,84	12,75	76	Желтая каучукоподобная смола
III	392		19,85	12,86	98	Бесцветная текучая смола
I	1077	Акролеин	15,50	12,18	98	Бесцветная каучукоподобная смола
II	682		16,84	13,21	96	Светло-желтая каучукоподобная смола
III	392		19,85	14,18	100	Бесцветная каучукоподобная смола
I	1091	Аллиловый спирт	15,50	12,25	93	Светло-желтая очень густая смола
II	1240		16,84	13,07	94	Желтая густая смола
III	769		19,85	14,76	94	Очень вязкая текучая смола
I	1021	Диэтиловый эфир итаконовой кислоты	15,50	8,86	88	Вязкая светло-коричневая смола
II	682		16,84	11,08	70	Коричневая очень вязкая смола
III	640		19,85	9,85	90	Желтая очень вязкая смола
I	1077	Диэтиловый эфир цитраконовой кислоты	15,50	9,03	86	Красная текучая смола
II	880		16,84	8,96	93	Темно-красная вязкая смола
III	640		19,85	10,02	90	Желтая текучая смола
I	1021	Амид метакриловой кислоты	15,50	11,08	95	Коричневая вязкая смола
II	880		16,84	12,43	83	Оранжевая вязкая смола
III	704		19,85	13,94	86	Коричневая текучая смола
I	1138	Диэтиламид метакриловой кислоты	15,50	9,60	89	Желтая густая смола
II	1240		16,84	12,29	63	Коричневая вязкая смола
III	527		19,85	14,48	57	Оранжевая густая смола
I	1021	Этиловый эфир коричной кислоты	15,50	8,36	97	Каучукообразная желтая смола
II	682		16,84	8,85	95	Желтая очень вязкая смола
III	704		19,85	12,40	72	Желтая вязкая смола
I	3140	Стильбен	15,50	12,45	48	Бесцветная гигроскопичная твердая смола
II	880		16,84	12,87	50	Хрупкая желтая гигроскопичная смола
III	640		19,85	14,85	47	Бесцветная твердая смола

Учитывая интерес, который представляют продукты присоединения полиалкиленгликольдитиофосфатов к непредельным соединениям в отношении изучения их инсектицидного действия, мы в дополнение к ранее проведенным исследованиям провели присоединение полученных нами полиалкиленгликольдитиофосфатов к акролеину, винилацетату, эфирам итаконовой, цитраконовой и коричной кислот, метакриламиду, диэтилметакриламиду, аллиловому спирту и стильтбену.

Реакция с акролеином протекает очень легко, без нагревания и в отсутствие катализатора. В присоединении участвуют все сульфидильные группы полизефира; присоединение, как показали ИК-спектры продуктов присоединения, протекает по двойной углерод-углеродной связи. Это со-

гласуется с имеющимися в литературе данными [2]. Реакцию с винилацетатом проводили в растворе в диоксане в присутствии этилата натрия. Присоединение в этом случае идет менее полно. Образующиеся смолы очищали осаждением эфиром из диоксантовых растворов. Легко идет присоединение к аллиловому спирту. Во всех случаях уже с прибавлением первых капель триэтиламина температура реакционной смеси возрастает на 40–50°.

В литературе имеются данные о присоединении эфиров дитиофосфорных кислот к эфирам итаконовой и цитраконовой кислот. Эти реакции идут с небольшим выходом [3]. Мы проводили присоединение полиалкиленгликольдитиоfosфатов к этим эфирам в присутствии триэтиламина. Реакция идет энергично, с разогреванием; полнота присоединения — 70–90%. Достаточно полно идет присоединение и к этиловому эфиру коричной кислоты.

К метакриламиду присоединение проводили в растворе в диметилформамиде в присутствии триэтиламина. Продукты присоединения промывали бензолом и эфиром. С диэтилметакриламидом реакция идет со значительным разогреванием и ведет к получению вязких желтых смол, растворимых в диоксане. К стильтену, по-видимому, вследствие пространственных затруднений, присоединение идет неполно. В присоединении участвуют лишь 40–50% сульфидрильных групп.

Полноту присоединения полиалкиленгликольдитиоfosфатов рассчитывали по содержанию фосфора в исходном полизифире и в продукте присоединения. Характеристика продуктов присоединения приведена в таблице.

Экспериментальная часть

Синтез полиалкиленгликольдитиоfosфатов. 1–1,2 моля гликоли и 1 моль диэтилдитиоfosфорной кислоты, помещенные в колбу с мешалкой, барботером для инертного газа (азот или углекислый газ) и находящимся холодильником, нагревали на глицериновой бане при 80–140° и остаточном давлении 40–100 мм. Полученные вязкие, жидкые или каучукообразные смолы очищали двухкратным переосаждением эфиром из диоксантовых растворов и сушили в вакууме при 60–100° до постоянного веса.

Присоединение полиалкиленгликольдитиоfosфатов к непредельным соединениям. К смеси 1 моля полизифира (в растворителе или без него, в зависимости от молекулярного веса полизифира) и 1,5–2 моля непредельного реагента постепенно прибавляли катализатор — насыщенный синтетический раствор этилата натрия или триэтиламина — до тех пор, пока прибавление его еще вызывало разогревание реакционной смеси. Реакции идут со значительным тепловым эффектом. Далее смесь нагревали при 80–120° и очищали переосаждением или промывали бензолом или эфиром.

Выходы

1. Изучено влияние продолжительности реакции, температуры и давления на молекулярный вес полиалкиленгликольдитиоfosфатов, образующихся при персэтерификации диэтилового эфира дитиофосфорной кислоты и гликолов.

2. Получены и охарактеризованы продукты присоединения полидиэтиленгликоль-, поли-1,4-бутиленгликоль- и полиэтиленгликольдитиоfosфатов к винилацетату, акролеину, аллиловому спирту, эфирам итаконовой, цитраконовой и коричной кислот, метакрил- и диэтилметакриламиду и стильтену.

Казанский государственный
университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
1 VI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, М. А. Пудовик, Сб.: Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 91.
2. Н. Н. Мельников, К. Д. Шведова-Шиловская, Ж. общ. химии, 23, 1352, 1953.
3. И. Л. Владимирова, Н. Н. Мельников, Ж. общ. химии, 26, 2659, 1956.

**SYNTHESIS OF POLYALKYLENEGLYCOLDITHIOPHOSPHATES AND SOME
OF THEIR ADDITION REACTIONS**

A. N. Pudovik, R. A. Cherkasov

S u m m a r y

The paper describes the effect of the reaction conditions in the polytransesterification of diethyl dithiophosphate by glycols on the molecular weight of the resultant polyalkyleneglycoldithiophosphates. It has been shown that on increasing the reaction time and lowering the residual pressure the molecular weight of the polymers increases. The addition of polydiethylene-, poly-1,4-butylene- and polyethyleneglycoldithiophosphates to vinyl acetate, acrolein, allyl alcohol, and to the esters of itaconic, citraconic and cinnamic acids, as well as to stilbene and to methacrylamide has been investigated.