

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

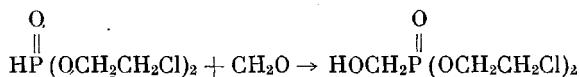
1965

УДК 541.64+678.86

СИНТЕЗ И ГОМОПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ДИ- β,β' -ХЛОРЭТИЛОВОГО ЭФИРА ОКСИМЕТИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ **С. М. Шнер, И. К. Рубцова, Е. Л. Гефтер*

Продолжая наши исследования в области превращений ди- β,β' -хлорэтилфосфористой кислоты (I) [1], мы изучили синтез и гомополиконденсацию ди- β,β' -хлорэтилового эфира оксиметилфосфиновой кислоты (II).

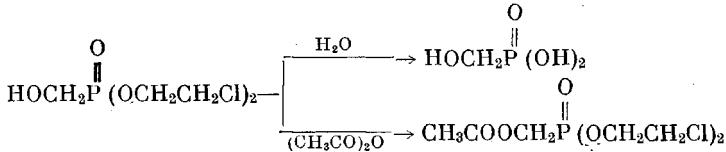
Эфир II получен по общему методу Абрамова [2] при взаимодействии кислоты I с формальдегидом:



В ходе исследований нами найдено, что взаимодействие кислоты I с параформом при комнатной температуре [3] идет чрезвычайно медленно. Реакция протекает с заметной скоростью лишь при 78—80°, однако и в этом случае процесс не проходит до конца и не ускоряется в присутствии метилата натрия, обычно являющегося катализатором подобных реакций [2].

Значительно лучшие результаты были получены при использовании в качестве источника формальдегида α -полиоксиметилена. Взаимодействие кислоты I с α -полиоксиметиленом начинается при температуре ~120°. Реакция проходит полностью за 4 часа, и получается практически чистый эфир II**.

Строение эфира II подтверждено его гидролизом с образованием оксиметилфосфиновой кислоты [4, 5], а также получением ацетильного производного:



Далее было найдено, что эфир II при нагревании вступает в реакцию гомополиконденсации, причем процесс начинается при более низкой температуре и проходит быстрее, чем в известных ранее случаях [1, 6]; особенно легко реакция идет при пониженном давлении.

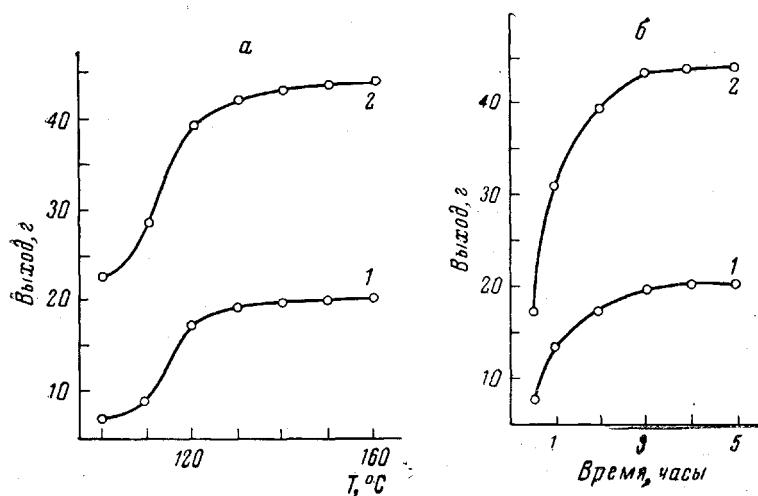
В ходе превращения образуется фосфорсодержащий полимер и выделяется низкомолекулярная фракция. Исследование этой фракции пока-

* 2-е сообщение из серии «Исследование превращений ди- β,β' -хлорэтилфосфористой кислоты и ее производных».

** Перегнать (даже при 10⁻² мм) эфир II не удается, так как при этом происходит его гомополиконденсация.

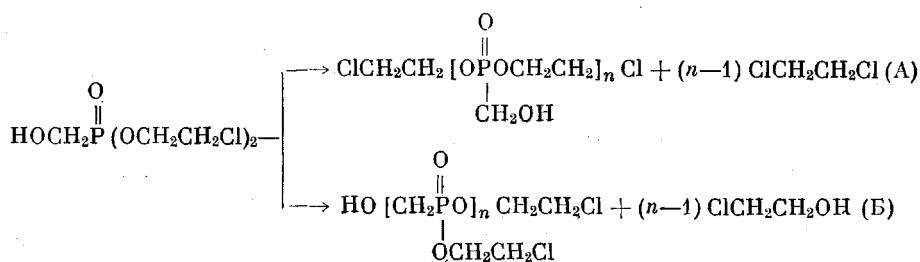
зало, что она содержит этиленхлоргидрин (42—56%), дихлорэтан (8—33%) и ди- β,β' -хлорэтиловый эфир (10—32%), причем состав ее меняется в зависимости от условий проведения реакции.

На основании этого схемы реакции можно представить следующим образом: вероятно, при гомополиконденсации ди- β,β' -хлорэтилового эфира оксиметилфосфиновой кислоты в реакции участвуют не только β -хлорэтильные группы с выделением дихлорэтана (схема А), но и активная



Зависимость выхода низкомолекулярной фракции (1) и полиэфира (2): а — от температуры реакции при гомополиконденсации 65 г эфира II в течение 3 час. при 20 мм; б — от продолжительности реакции при гомополиконденсации 65 г эфира II при 140° и 20 мм

гидроксильная группа, расположенная в α -положении к атому фосфора, и тогда выделяется этиленхлоргидрин (схема Б):



Ди- β,β' -хлорэтиловый эфир может образоваться при конденсации этиленхлоргидрина [7].

Нами изучалось влияние некоторых факторов на ход гомополиконденсации и свойства получаемого полиэфира, причем о течении реакции судили по количеству выделяющейся низкомолекулярной фракции и образующегося полиэфира. Реакция идет гладко при 140° и 20 м.м. Выше этой температуры выход низкомолекулярной фракции и полиэфира возрастает незначительно (рисунок, а).

При увеличении продолжительности нагревания выход низкомолекулярной фракции и полизфира возрастает также до определенного предела; после нагревания в течение 3,5 час. выход практически не меняется (рисунок, б).

Полученные полиэфиры очищали промывкой безводным бензолом и высушивали. В зависимости от условий проведения гомополиконденсации они представляют собой вязкие жидкости или твердые бесцветные негорючие вещества с температурами каплепадения, по Уббелоде [8], 67—77°

и молекулярными весами (эбулиоскопически в ацетоне или спирте) от 500 до 8000.

Полиэфиры растворимы в воде, диметилформамиде, спирте, ацетоне и диоксане, нерастворимы в эфире, бензоле, хлорированных углеводородах.

**Изменение кинематической вязкости полиэфира
в зависимости от температуры и продолжительности
нагревания**

(Процесс вели при остаточном давлении 20 мм)

Температура, °С (продолжительность 3 часа)	Вязкость при 25°, спуазы	Время, часы (температура 140°)	Вязкость при 25°, спуазы
100	727*	1	9800
110	905*	1,5	15900
120	50800	2	54480
130	55000	3	51020
140	61020	4	150100
150	102700	5	247300

* Вязкость определена для не промытого бензолом полиэфира, так как он растворялся в бензоле.

Кинематическая вязкость * полиэфира возрастает с повышением температуры и увеличением времени нагревания (см. таблицу), одновременно уменьшается его растворимость в ацетоне и диоксане.

Экспериментальная часть **

Ди- β,β' -хлорэтиловый эфир оксиметилфосфиновой кислоты (II). Смесь 205,4 г ди- β,β' -хлорэтилфосфористой кислоты и 30 г 99%-ного α -полиоксиметилена нагревают с обратным холодильником при перемешивании. Около 120° начинается экзотермическая реакция и температура быстро повышается. Реакционную смесь охлаждают, не допуская нагревания выше 160°, причем α -полиоксиметилен полностью растворяется. Реакционную смесь нагревают еще 4 часа при 120—125°, после чего охлаждают до комнатной температуры и выдерживают 0,5 часа при остаточном давлении 1,5—2 мм. Получают 234,9 г (выход 100% от теоретич.) ди- β,β' -хлорэтилового эфира оксиметилфосфиновой кислоты в виде бесцветного масла с приятным запахом; n_{D}^{20} 1,4804; d_{4}^{20} 1,4236; MR_D найд 47,46; MR_D выч 47,43.

Найдено, %: Cl 30,00; P 13,2; гидроксильное число 6,98.
 $C_6H_{11}O_4Cl_2P$. Вычислено, %: Cl 29,99; P 13,08; гидроксильное число 7,17.
 ИК-спектр: $\nu_{\text{макс}} (\text{cm}^{-1})$ 33,50 ($-\text{OH}$) и 1250 (P=O).

Оксиметилфосфиновая кислота. Смесь 30,37 г эфира II и 50 г 36%-ной соляной кислоты кипятят с обратным холодильником в течение 4 час., выливают содержимое колбы в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане. В остатке получают 12,65 г (выход 88% от теоретич.) оксиметилфосфиновой кислоты в виде темного кристаллического вещества с кислотным числом по тимолфталеину 927. После четырехкратной перекристаллизации из диоксана получают бесцветные листочки с т. пл. 99°. Смешанная проба с препаратом, полученным по известной методике [9] (с последующей перекристаллизацией из диоксана), депрессии температуры плавления не показала.

Найдено, %: P 27,89; кислотное число по тимолфталеину 978.
 CH_5O_4P . Вычислено, %: P 27,68; кислотное число 1000.

Ди- β,β' -хлорэтиловый эфир ацетоксиметилфосфиновой кислоты (III). 44,2 г эфира II и 26 г уксусного ангидрида нагревают с обратным холодильником при перемешивании 2 часа при 80° и затем 0,5 часа при 100°. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, растворяют в 100 мл хлористого метиленса, промывают водой (2 раза по 200 мл), а затем 10%-ным раствором щелочи (2 раза по 100 мл), после чего растворитель отгоняют, а остаток перегоняют

* Вязкость определяли на реовискозиметре Геппера.

** В экспериментальной части принимала участие Л. П. Бочарова.

в вакууме. Получают 12,5 г (выход 24% от теоретич.) эфира III; т. кип. 140—143° /
/ 0,07 мм, n_D^{20} 1,4715; d_4^{20} 1,3828; MR_D найд 56,45; MR_D выч 56,78.

Найдено, %: С 30,4; Н 5,19; Cl 25,75; Р 11,24
 $C_7H_{18}Cl_2O_5P$. Вычислено, %: С 30,1; Н 4,67; Cl 25,4; Р 11,12

ИК-спектр: $\nu_{\text{макс}} (\text{см}^{-1})$: 1760 (С = 0) и 1250 (Р = 0); отсутствует полоса 3350
(-OH).

Гомополиконденсация ди- β,β' -хлорэтилового эфира оксиметилфосфиновой кислоты (II). 65 г эфира II нагревают при перемешивании в течение 3,5 час. при остаточном давлении 20 мм, постепенно повышая температуру от 100 до 150°, а затем еще 0,5 часа при 150° (1,5—2 мм). Отгоняют 20 г низкомолекулярной фракции, а остаток промывают сухим бензолом и высушивают. Получают 43,7 бесцветного твердого полизифира с температурой кипения 67—71° и молекулярным весом 3860.

Найдено, %: Cl 22,9; Р 22,21; гидрооксильное число 2,63.

При разгонке низкомолекулярной фракции на колонне получают 1,6 г (8%) ди-хлорэтана, 11,18 г (55,9%) этиленхлоргидрина и 6,44 г (32,2%) ди- β,β' -хлорэтилового эфира.

Выводы

1. Предложен метод синтеза ди- β,β' -хлорэтилового эфира оксиметилфосфиновой кислоты.
2. Строение его подтверждено ацетилированием с образованием ди- β,β' -хлорэтилового эфира ацетоксиметилфосфиновой кислоты, а также гидролизом до оксиметилфосфиновой кислоты.
3. Изучена ранее не описанная реакция гомополиконденсации ди- β,β' -хлорэтилового эфира оксиметилфосфиновой кислоты.

Научно-исследовательский институт
пластика масс

Поступила в редакцию
27 I 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Шнер, И. К. Рубцова, Е. Л. Гефтер, Высокомолек. соед., 7, 1684, 1965.
2. В. С. Абрамов, Докл. АН СССР, 73, 487, 1950.
3. W. E. Craig, W. F. Hester, Пат. США 2494862; Chem. Abstrs., 48, 304, 1951.
4. H. J. Page, J. Chem. Soc., 101, 423, 1942.
5. М. И. Кабачник, Е. С. Шелелева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1951, 185.
6. В. В. Коршак, И. А. Грибова, В. К. Шитиков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 210; Е. Л. Гефтер, А. Юлдашев, Пласт. массы, 1962, № 2, 49.
7. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, zweites Ergänzungswerk, 1, 335, 1940.
8. К. А. Андрианов и Д. А. Карадашев, Практические работы по искусственным смолам и пластмассам, Госхимиздат, 1946, стр. 112.
9. Е. Л. Гефтер, П. А. Мощкин, Л. Д. Перцов, Пласт. массы, 1961, № 4, 62.

SYNTHESIS AND HOMOPOLYCONDENSATION OF DI- β,β' -CHLOROETHYL ESTER OF OXYMETHYLPHOSPHINIC ACID

S. M. Shner, I. K. Rubtsova, E. L. Gefter

Summary

Di- β,β' -chloroethyl ester of oxymethylphosphinic acid was synthesized by condensation of di- β,β' -chloroethylphosphorous acid with α -polyoxymethylene. Its hydrolysis gives oxymethylphosphinic acid and acetylation gives di- β,β' -chloroethyl ester of acetoxy-methylphosphinic acid. By thermal homopolycondensation of di- β,β' -chloroethyl ester of oxymethylphosphinic acid the phosphorus containing polyester and the low molecular fraction containing dichloroethane, ethylenechlorhydrine and di- β,β' -chloroethyl ether were obtained.