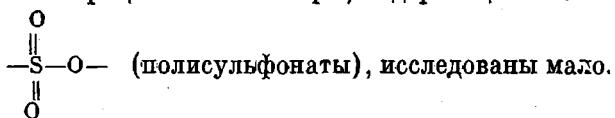


УДК 541.64

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИСУЛЬФОХЛОРИДОВ
С ТРИ- И ТЕТРАМЕТИЛОЛСОДЕРЖАЩИМИ
ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Е. В. Кузнецов, Д. А. Файзуллина, Р. П. Тюрикова

Гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи группу

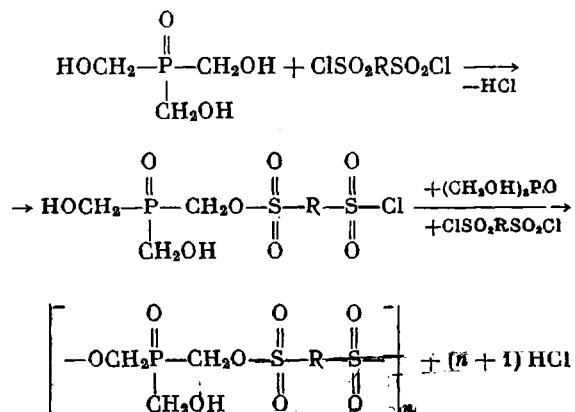
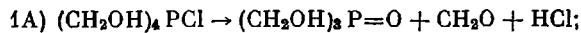


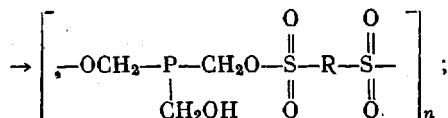
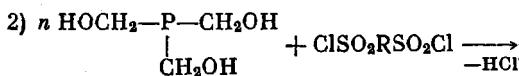
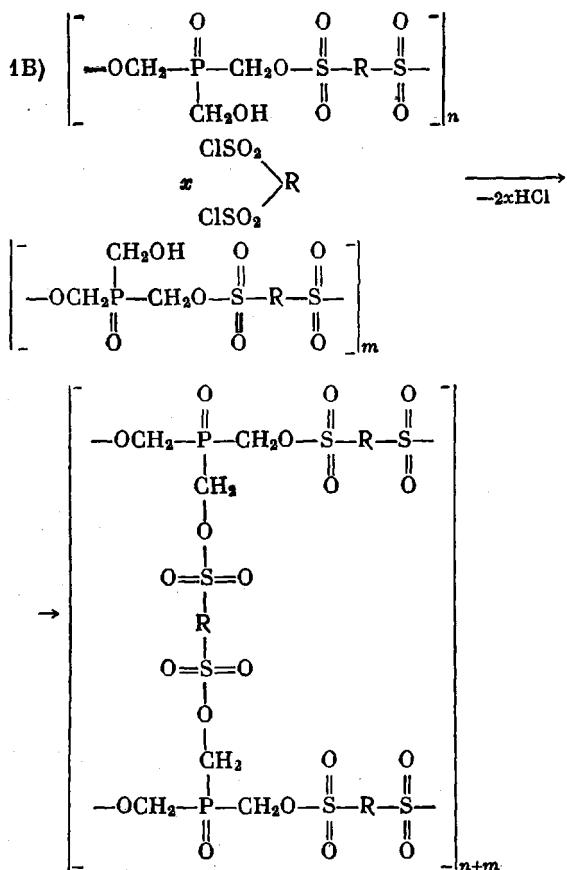
Коникс и Ларидон [1] реакцией гетерофазной поликонденсации ароматических дисульфохлоридов и дифенолятов получили карбоцепные полисульфонаты и исследовали некоторые их свойства.

В литературе нет данных об элементоорганических полисульфонатах. Известно, что введение фосфора в цепь полимера придает ему свойства, представляющие определенный теоретический и практический интерес [2—7].

Нами синтезированы фосфорсодержащие полисульфонаты взаимодействием ароматических дисульфохлоридов с фосфороганическими соединениями, содержащими три и четыре метилольные группы. В качестве исходных продуктов были использованы тетраметилолфосфонийхлорид (ТМФХ), триметилолфосфин (ТМФ) и бензол-, толуол- и хлорбензолдисульфохлориды.

Синтез полисульфонатов протекает, вероятно, по схемам:





где $R = -\text{C}_6\text{H}_4-$; $- \text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3-$; $- \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}-$.

В случае взаимодействия дисульфохлоридов с ТМФХ выделяется формальдегид. Следовательно, ТМФХ вступает в реакцию поликонденсации как окись trimетилолфосфина. Это явление характерно для ТМФХ [8].

Полисульфонаты получают поликонденсацией в расплаве, без применения катализаторов, при перемешивании в токе очищенного азота. В случае синтеза полисульфонатов на основе ТМФХ, при нагревании реакционной массы до 120° получаются полимеры линейного строения (1A). При повышении температуры до $135-140^\circ$ происходит образование продукта пространственного строения (1B).

Поликонденсацию дисульфохлоридов с ТМФ проводят при $90-120^\circ$. Повышение температуры до 140° и выше не приводит к образованию полимеров пространственного строения (при эквимолекулярном соотношении исходных веществ). Общее время поликонденсации — 8—9 час.

Продукты на основе ТМФХ после очистки представляют собой порошки от серого до коричневого цвета. Линейные полисульфонаты растворяют-

Свойства фосфорсодержащих полисульфонатов

Полисульфонат на основе	Внешний вид	Т. пл., °C	Растворимость	Удельная* вязкость	Содержание P, %		Содержание S, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
ГМФХ + бензол-1,3-дисульфохлорид	Порошок серый	128—129 (частично)	Нерастворим	—	6,64	6,99**	18,70	19,14
ГМФХ + толуол-2,4-дисульфохлорид	Порошок коричневый	92—95	Диметилформамид, 10%-ный KOH	0,108	8,61	8,71***	17,52	17,90
ГМФХ + хлорбензол-2,4-дисульфохлорид	Порошок серый	122—124 (частично)	Нерастворим	—	6,55****	6,90	19,03	19,40
Гриметилюфосфин + бензол-1,3-дисульфохлорид	Стекловидная смола, коричневая	79—82	Диметилформамид, 10%-ный KOH	170	9,25	9,51*****	19,21	19,63
Гриметилюфосфин + толуол-2,4-дисульфохлорид	То же	75—78	Диметилформамид, 10%-ный KOH	0,205	8,97	9,12	18,50	18,82
Гриметилюфосфин + хлорбензол-2,4-дисульфохлорид	» »	76—80	» »	0,171	8,12	8,30	17,01	17,19

* 1%-ного раствора в диметилформамиде. ** $C_{14}H_{14}O_2S_4P_2$. *** $C_{10}H_{12}O_4S_2P$. **** Найдено, %: C 33,52; H 3,45; $C_{24}H_{20}O_2Cl_2S_4P_2$. Вычислено, %: C 34,00; H 3,26. ***** $C_9H_{10}O_2S_2P$.

ся в диметилформамиде, 10%-ном KOH, концентрированной серной кислоте.

Продукты на основе ТМФ — стекловидные смолы коричневого цвета. Растворяются в диметилформамиде, 10%-ном KOH. При стоянии на воздухе расплываются. Все полученные продукты не горят при вынесении из пламени.

Свойства фосфорсодержащих полисульфонатов сведены в таблицу.

Экспериментальная часть

Синтез полисульфоната на основе ТМФХ и бензодисульфохлорида. В трехгорлую колбу помещают 15 г бензодисульфохлорида и 10,4 г ТМФХ. Реакционную массу продувают током азота и при перемешивании нагревают до 120°, начинается бурное выделение формальдегида и HCl. Через 2 часа содержимое колбы становится вязким. Температуру поднимают до 140° и реакцию ведут до прекращения выделения HCl. Затем реакционную массу вакуумируют в течение 2 час. при 12 мм и 130°. Получается темно-коричневая смола, вытягивающаяся в горячем состоянии в нити. Смолу промывают водой, осадок отфильтровывают, промывают горячим бензолом и высушивают. Получают серый порошок, нерастворимый в диметилформамиде, метиленхлориде, хлороформе, бензоле, спиртах и других органических растворителях. При 128—129° в капилляре начинает оплавляться; при дальнейшем повышении температуры (до 210°) темнеет, не расплываясь полностью.

Синтез полисульфоната на основе толуолдисульфохлорида и ТМФХ. Поликонденсацию 15 г толуолдисульфохлорида и 9,8 г ТМФХ проводят аналогично описанному выше. Температуру реакционной смеси повышают до 95—100°, а через 2 часа — до 105—110° и поддерживают до прекращения выделения HCl. Смолу вакуумируют в течение 2 час. при 12 мм и 110°, промывают водой, горячим бензолом и высушивают.

Продукт — коричневый порошок, хорошо растворимый в диметилформамиде. Имеет хорошую адгезию к металлам, стеклу, бумаге. При 92—95° полностью расплывается.

Синтез полисульфоната на основе бензодисульфохлорида и триметилюфосфина. В пробирку с тубусом помещают 15 г бензодисульфохлорида и 9,8 г триметилюфосфина. В пробирку с тубусом помещают 15 г бензодисульфохлорида и триметилюфосфина.

сульфохлорида и 6,7 г trimetilolfoscfinia. Massu prodvovaot tokom azota i pri peremeshivaniyie нагревают до 95°. Через 2 часа масса густеет, температуру повышают до 100°, затем до 110° и выдерживают до прекращения выделения HCl. Продукт подвергают вакуумированию в течение 2 час. при 12 мм и 80° и 4 час. при 12 мм и 110°. Смела растворяется в диметилформамиде, частично в хлороформе, этилацетате.

Остальные полисульфонаты синтезированы аналогичным образом.

Выводы

- Показана возможность синтеза фосфорсодержащих полисульфонатов взаимодействием ароматических дисульфохлоридов с три- и тетраметилолсодержащими фосфороганическими соединениями.
- Получены первые представители фосфорсодержащих полисульфонатов и изучены некоторые их свойства.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
8 X 1962

ЛИТЕРАТУРА

- А. Коникс, Ю. Паридон, Химия и технол. полимеров, 1960, № 1, 135.
- Е. Л. Гефтер, Фосфороганические мономеры и полимеры, Изд. АН СССР, 1960.
- В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 880.
- Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак и др., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, 783.
- Е. В. Кузнецов, И. М. Шермергорт, В. А. Беляева, Авт. свид. 137673, 1961; Бюлл. изобрет., 1961, № 8.
- Е. В. Кузнецов, Р. К. Валетдинов, Докл. на II Всес. конф. по химии и применению фосфороганических соединений, Казань, ноябрь, 1959, Изд. АН СССР, 1961, стр. 296.
- К. А. Петров, В. А. Паршина, Ж. общ. химии, 30, 1342, 1960.
- У. Ривс, Д. Гутри, Химия и химич. технол., 1957, № 3, 61.

REACTION OF AROMATIC DISULFOCHLORIDES WITH TRI- AND TETRAMETHYL-CONTAINING ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS

E. V. Kuznetsov, D. A. Faizullina, R. P. Tyurikova

Summary

The reaction of tri- and tetramethyl-containing organophosphorus compounds with aromatic disulfochlorides has been investigated. Phosphorus-containing polysulfonates have been prepared from tetramethylolphosphonium chloride, trimethylolphosphine and benzene-, toluene- and chlorobenzenedisulfochlorides and their solubilities, melting points, specific viscosities in dimethylformamide, as well as the phosphorus and sulfur contents have been determined.