

ГИЛЬМ КАМАЙ и В. А. КУХТИН

## О ПОЛУЧЕНИИ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЭФИРОВ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 16 I 1953)

Некоторые непредельные эфиры фосфиновых кислот, в частности аллиловые эфиры фенилфосфиновой кислоты, способны полимеризоваться при нагревании в присутствии перекиси бензоила. Их полимеры представляют собой прозрачные твердые смолы, подобные акриловым, но выгодно отличаются от них своей огнестойкостью. Эти эфиры хорошо сополимеризуются с метилметакрилатом, образуя сополимеры, обладающие повышенной огнестойкостью (1).

В работе (2) нами было показано, что аллиловые эфиры ацетилфосфиновой и бензоилфосфиновой кислот способны полимеризоваться при нагревании, причем образуются гелеобразные полимеры. Они хорошо сополимеризуются с метилметакрилатом, образуя огнестойкие сополимеры.

В настоящей работе описывается ряд новых непредельных эфиров фосфиновых кислот различного строения.

В табл. 1 даны физические константы синтезированных нами фосфонкарбоновых эфиров. Получение этих эфиров проводилось по методу Арбузова — Дунина (3), т. е. действием соответствующих эфиров галоидозамещенных жирных кислот на эфиры фосфористой кислоты. Некоторые эфиры были получены по методу Нилена (4), но выходы по этому методу были всегда ниже.

Эфиры фосфонукусной кислоты с одной аллиловой группой общего вида  $(RO)_2PCH_2COOC_3H_5$ , где  $R = CH_3-$ ,  $C_2H_5-$ , изо- $C_3H_7-$ ,  $n-C_4H_9-$ ,



изо- $C_4H_9-$ , очень мало склонны к полимеризации. Из этих эфиров только первые три представителя при длительном нагревании с 1% перекиси бензоила образуют низкомолекулярные полимеры, представляющие собой прозрачные густые сиропы.

Аллиловые эфиры ди-*n*-бутилфосфонукусной и ди-изо-бутилфосфонукусной кислот даже при длительном нагревании не изменяют своего молекулярного веса. Очевидно, с увеличением радикала возрастают пространственные затруднения, препятствующие полимеризации.

Алкильные эфиры диаллилфосфонукусной кислоты, содержащие две аллильные группы общего вида  $(C_3H_5O)_2P - CH_2COOR$  (№№ 6—10 по



табл. 1) образуют при нагревании с инициатором прозрачные гелеобразные полимеры, нерастворимые в ацетоне, бензоле и метиловом спирте. Это заставляет предполагать, что они имеют сетчатую структуру. Переход гелеобразной формы в твердое состояние, по всей вероятности, затрудняется большими размерами молекулы.

Аллиловый эфир диаллилфосфонукусной кислоты, содержащий три аллильных группы, вопреки ожиданию, оказался неспособным полимеризоваться. При нагревании он быстро приобретает темнокрасную окраску.

№№ п/п	Формулы эфиров	Т. кип. в °/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Содерж. Р в %	
					выч.	найд.
1	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOC}_6\text{H}_5$ . . . . .	114—114,5/2	1,4565	1,2064	14,83	14,53
2	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ . . . . .	157—158/10	1,4426	1,1203	13,54	13,87
3	изо( $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}$ ) <sub>2</sub> P(О) CH <sub>2</sub> —COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . . . . .	152—153/6	при 15° 1,4357 — 1,0520		11,71	11,60
4	n( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ) <sub>2</sub> P(О) CH <sub>2</sub> —COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	146—147,5/1	при 15° 1,4470 — 1,0492		10,59	10,42
5	изо( $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ ) <sub>2</sub> P(О) CH <sub>2</sub> —COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . . . . .	154—156/4	при 15° 1,4438 — 1,0356		10,59	10,21
6	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ . . . . .	128—129/3	1,4578	1,1472	13,22	13,17
7	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ . . . . .	133—134/3	1,4521	1,1186	—	—
8	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOC}_6\text{H}_5$ , изо . . . . .	150—151/5	1,4545	1,0983	11,81	11,94
9	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOC}_6\text{H}_5$ , изо . . . . .	130—131/1	1,4560	1,0850	11,21	11,29
10	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9$ , n . . . . .	142—143/1,5	1,4552	1,0801	11,21	11,39
11	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOC}_3\text{H}_7$ . . . . .	165—166/9	1,4711	1,0967	11,82	11,69
12	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ . . . . .	107—108/2	1,4576	1,0512	12,58	12,61
13	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ . . . . .	103—104/2,5	1,4340	1,1190	13,93	14,04
14	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{COOC}_2\text{H}_5$ , * . . . . .	126—127/3	1,4430	1,1204	—	—

\* Получены впервые Г. Камаем и Е. И. Шугуровой (\*).

Очевидно, появляющиеся при нагревании продукты разложения препятствуют полимеризации. Совершенно так же ведет себя виниловый эфир диаллилфосфонуксусной кислоты, имеющий также три двойные связи. Виниловый эфир диэтилфосфонуксусной кислоты образует только димер. Этиловый эфир диаллилфосфонмуравьиной кислоты полимеризуется с образованием гелеобразного светложелтого полимера вдвое быстрее аналогичного фосфонуксусного эфира.

Вторую группу изученных нами соединений составляют аллиловые эфиры фенилфосфинистой и *n*-хлорфенилфосфинистой кислоты и полученные из них посредством арбузовской перегруппировки эфиры фосфиновых кислот. Некоторые данные об этих эфирах сведены в табл. 2.

Фосфинистые эфиры были получены обычным способом по следующей схеме:



Аллиловые эфиры арилфосфинистой кислоты при разгонке почти до 30% изомеризуются в соединения пятивалентного фосфора и под действием галоидных алкилов также превращаются в эфиры алкиларилфосфиновых кислот.

Не все вышеуказанные аллиловые эфиры способны полимеризоваться, только аллиловые эфиры фенилаллилфосфиновой и *n*-хлорфенилаллилфосфиновой кислот образуют при нагревании с инициатором низкомолекулярные смолы, растворимые в бензоле, ацетоне и метиловом спирте.

Нами также были изучены некоторые алкилфосфиновые эфиры (см. табл. 3). Из этих эфиров полимеризуется только аллиловый эфир трихлорметилфосфиновой кислоты. Он образует при нагревании телеобразный полимер, нерастворимый в ацетоне, бензоле и спирте.

В табл. 4 указана средняя длительность полимеризации изученных нами соединений при 60—70° с добавкой 1% перекиси бензоила.

Из этой таблицы видно, что различные группы, стоящие у фосфора, в различной мере активируют полимеризационную способность аллиловых

Таблица 2

№ п/п	Т. кип. в °/мм	$n_D^{20}$	$d_0^{20}$	Содерж. в %	
				выч.	найд.
1	116—117/3	1,5240	1,0443	С 64,82 Н 6,79	С 64,48 Н 6,99
2	126—127/3	1,5376	1,1490	С 56,16 Н 5,49	С 55,86 Н 5,32
3	131—132/2	1,5380	1,0971	С 64,82 Н 6,79	С 64,37 Н 7,03
4	112—113/1	1,5208	1,1110	Р 15,79	Р 15,70
5	124—125/3	1,5155	1,0854	С 62,87 Н 7,20	С 62,67 Н 7,21
6	148—149/2	1,5338	1,1203	С 56,12 Н 5,49	С 55,82 Н 5,79
7	129—130/2	1,5308	1,1960	С 52,08 Н 5,25	С 51,84 Н 5,31

Формулы эфиров

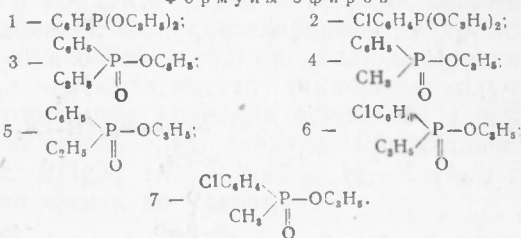
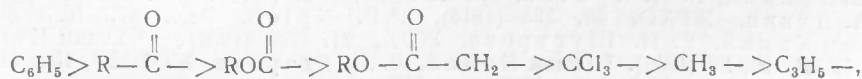


Таблица 3

№ п/п	Формулы эфиров	Т. кип. в °/мм	$n_D^{20}$	$d_0^{20}$	Содерж. Р в %	
					выч.	найд.
1	$CH_2 \begin{matrix} \diagup \\ P \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} OC_2H_5 \\    \\ O \end{matrix}$ . . . . .	102—104/11	1,4466	1,0650	—	— (*)
2	$CCl_3 \begin{matrix} \diagup \\ P \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} OC_2H_5 \\    \\ O \end{matrix}$ . . . . .	112—114/3	1,4715	1,2371	11,06	11,20
3	$C_6H_5 \begin{matrix} \diagup \\ P \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} OC_2H_5 \\    \\ O \end{matrix}$ . . . . .	94—95/3	1,4630	1,0050	—	— (*)

эфиров фосфиновых кислот. По силе влияния их можно расположить так:



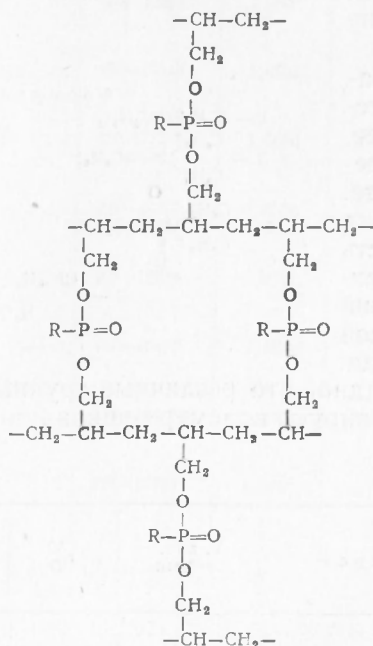
причем присутствие последних двух радикалов вообще лишает соединение способности полимеризоваться.

Таблица 4

1 $C_6H_5 - P(OC_2H_5)_2 - 18-20 \text{ час.}^{(1)}$	$4 RO - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - CH_2 - P(OC_2H_5)_2 - 60-80 \text{ час.}$
2 $RC - \overset{\overset{O}{\parallel}}{P}(OC_2H_5)_2 - 20-30 \text{ час.}$	5 $CCl_3 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{P}(OC_2H_5)_2 - 80-90 \text{ час.}$
3 $RO - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - P(OC_2H_5)_2 - 30-35 \text{ час.}$	6 $CH_3 - P(OC_2H_5)_2 - \text{Не полимеризовался в течение 250 час.}$
	7 $C_6H_5 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{P}(OC_2H_5)_2 - \text{То же}$

На основании проведенных нами опытов можно сделать вывод, что эфиры общего вида  $R - P(OC_2H_5)_2 - CH = CH_2$  образуют полимеры,

обладающие сетчатой структурой. Наиболее вероятно для них строение (I).



Все изученные нами эфиры хорошо сополимеризуются с метилметакрилатом, образуя твердые прозрачные сополимеры, обладающие повышенной огнестойкостью. Сополимеры, содержащие 25—30% фосфорорганических компонентов, моментально гаснут при удалении пламени.

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

Поступило  
6 I 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. А. Яновская, Природа, № 9, 108 (1939); А. D. F. Тоу, J. Am. Chem. Soc., 70, 186 (1948); А. D. F. Тоу, V. Brown, Ind. Eng. Chem., 40, 2276 (1948).  
<sup>2</sup> Гильм Камай, В. А. Кухтин, Тр. КХТИ, 16, 29 (1952). <sup>3</sup> А. Е. Арбузов, А. А. Дуин, ЖРХО, 40, 295 (1914). <sup>4</sup> P. Nylen, Ber., 57, 1023 (1924).  
<sup>5</sup> Гильм Камай, Е. И. Шугурова, ЖОХ, 21, 658 (1951). <sup>6</sup> Гильм Камай, Тр. КХТИ, 10, 29 (1946). <sup>7</sup> Гильм Камай, Л. П. Егорова, ЖОХ, 26, 1521 (1946).  
<sup>8</sup> А. Е. Арбузов, Избр. тр., 1952, стр. 509.