

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ПОЛУЧАЕМЫЕ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ

Е. Л. Гедфтер и М. И. Кабачник

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	285
II. Взаимодействие фосфорсодержащих соединений, имеющих подвижные атомы галоидов, с циклическими окисями. Свойства образующихся при этом веществ	286
1. Присоединение α -окисей к галоидным соединениям трехвалентного фосфора	286
2. Некоторые свойства β -галоидалкиловых производных кислот трехвалентного фосфора	289
3. β -галоидалкилфосфиновые кислоты и их производные	294
4. Соединения, содержащие α, β -непредельные группы при фосфоре	295
5. Свойства соединений, содержащих α, β -непредельные группы при фосфоре	296
6. Присоединение α -окисей к галондангидридам кислот пятивалентного фосфора	299
7. Свойства β -галоидалкиловых эфиров и эфирогалондангидридов кислот пятивалентного фосфора	300
8. Взаимодействия циклических окисей с галогенидами фосфора, не ведущие к образованию связей C—O—P	303
III. Взаимодействие фосфорсодержащих соединений, имеющих подвижный атом водорода, с циклическими окисями. Свойства образующихся при этом веществ	304
1. Присоединение α -окисей к фосфорсодержащим соединениям (по связи фосфор — водород)	304
2. Присоединение α -окисей и их аналогов к гидроксильным группам при фосфоре (по связи кислород — водород)	306
3. Присоединение полиэпоксидов к гидроксильным группам при фосфоре	307
4. Присоединение α -окисей и тиоокисей к сульфгидрильным группам при фосфоре	308
5. Присоединение α -окисей и этиленмина к метилольным и p -оксibenзильным группам фосфорсодержащих соединений	309
IV. Взаимодействие фосфорсодержащих соединений с циклическими окисями и тиоокисями с участием неподеленной пары электронов фосфора	310
1. Присоединение компонентов друг к другу	310
2. Образование непредельных веществ и фосфорорганических соединений с пятивалентным фосфором	311
V. Другие реакции фосфорсодержащих соединений с циклическими окисями	312
VI. Взаимодействие фосфорсодержащих соединений с циклическими окисями и их аналогами не по окисной функции	313
1. Арбузовская перегруппировка и реакция Михаэлиса — Беккера эфиров фосфористой кислоты с циклическими окисями и их аналогами, содержащими галоиды	313
2. Взаимодействие галондангидридов кислот фосфора со спиртами, содержащими эпоксигруппы	314
3. Взаимодействие фосфорсодержащих соединений, содержащих подвижный атом хлора, с этиленмином	314
4. Реакции, не ведущие к образованию фосфорорганических соединений	314
VII. Применение фосфорорганических соединений, получаемых в результате рассмотренных процессов	315

I. ВВЕДЕНИЕ

В послевоенные годы в химической науке и промышленности возросло значение фосфорорганических соединений. Многие вещества этого типа являются эффективными инсектицидами, лекарственными веществами, катализаторами различных реакций, пластификаторами, добавками, придающими огнестойкость различным материалам, присадками, улуч-

шающими свойства смазочных масел, и т. д. Это вызвало естественный интерес к разработкам простых и рациональных путей синтеза различных типов фосфорорганических веществ, что отмечалось, в частности, в ряде докладов на Второй Всесоюзной конференции по химии и применению фосфорорганических соединений (Казань, ноябрь 1959 г.).¹⁻³

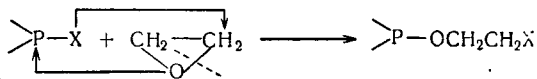
Темой данного обзора является рассмотрение реакций циклических окисей с некоторыми фосфорсодержащими соединениями, а также свойств, превращений и применения образующихся при этом веществ. Единственное краткое обобщение в этой области, освещающее присоединение α -окисей к галоидным соединениям фосфора, было сделано одним из нас в 1947 г.⁴ За прошедшие годы был накоплен большой фактический материал, расширены границы применения этой реакции и получено много новых соединений, относящихся к классу β -замещенных элементоорганических соединений. Это направление в химии фосфорорганических соединений за последние годы значительно развилось в связи с определившимися возможностями разнообразного практического использования фосфорорганических веществ, синтезируемых на базе α -окисей. Другие пути, ведущие к получению таких соединений, обычно менее эффективны и осуществляются с большим трудом, если они вообще возможны. При взаимодействии α -окисей с фосфорсодержащими соединениями обычно очень легко протекает присоединение компонентов друг к другу без образования побочных продуктов. Заметим, что в органической химии давно и широко используются реакции этого типа — присоединение окиси этилена к спиртам, аминам и другим веществам, содержащим подвижный атом водорода, для получения β -оксиэтилсодержащих соединений⁵⁻⁹.

II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ, ИМЕЮЩИХ ПОДВИЖНЫЕ АТОМЫ ГАЛОИДОВ, С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ОКИСЯМИ. СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ЭТОМ ВЕЩЕСТВ

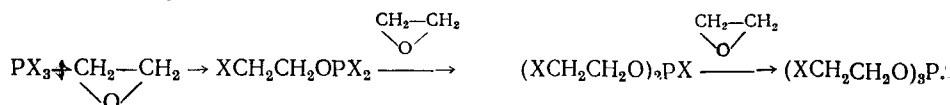
1. Присоединение α -окисей к галоидным соединениям трехвалентного фосфора

Впервые присоединение α -окисей (эпихлоргидрина) к треххлористому фосфору было описано Анрио¹⁰; 54 года спустя Ломмель и Энгельгарт¹¹ запатентовали присоединение окиси этилена к PCl_3 для получения хлорэтильных эфиров фосфористой кислоты. В обоих случаях строение продуктов, получающихся при этих реакциях, не было доказано.

Систематическое исследование этой реакции начали советские ученые. Кабачник и Российская изучили взаимодействие треххлористого и трехбромистого фосфора, а также различных эфирохлорангидридов фосфористой кислоты, с окисью этилена¹²⁻¹⁵. Было найдено, что во всех случаях происходит гладкое присоединение компонентов друг к другу; окисный цикл при этом размыкается, образуется связь P—O—C , а галоид, ранее связанный с фосфором, присоединяется к β -атому углерода.



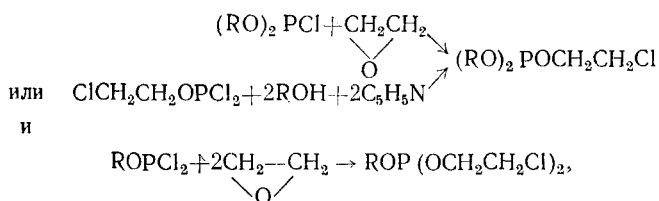
Валентность фосфора при этой реакции не меняется. Присоединение окиси этилена к галогенидам трехвалентного фосфора протекает ступенчато по следующей схеме:



Авторы выделили продукты присоединения одной, двух и трех молекул окиси к PCl_3 ¹² и PBr_3 ¹³.

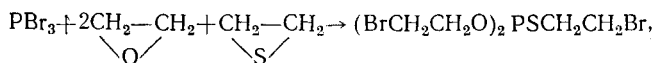
Возможность остановки процесса на любой желаемой стадии, в зависимости от количества вводимой в реакцию окиси этилена, позволяет легко получать разнообразные производные β -галоидэтилфосфористых кислот, о чем будет сказано ниже.

Кабачник, Российская и другие исследователи получили также смешанные эфиры фосфористой кислоты, содержащие одну или две β -хлорэтильные группы, по следующим схемам:

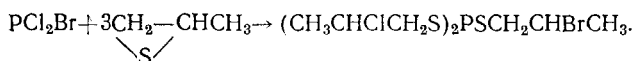


где R=фенил¹⁴, этил^{15, 16}, некоторые α -цианалкилы¹⁷ и другие радикалы^{15, 18}.

Интересные смешанные β -галоидалкильные эфиры фосфористой кислоты с различными связями ($\text{P}-\text{O}-\text{C}$ и $\text{P}-\text{S}-\text{C}$) или с разными галоидами были синтезированы Де Виттом¹⁹ взаимодействием трехбромистого фосфора со смесью окиси этилена и этиленсульфида:



а также монобромдвухлористого фосфора с 1,2-пропиленсульфидом:



Получение таких несимметричных соединений иногда осложняется процессами диспропорционирования, легко протекающими в случае некоторых эфиров кислот трехвалентного фосфора. Например, дифенил- β -хлорэтилфосфит¹⁴, α -фенилен- β -хлорэтилфосфит¹⁴ и β -хлорэтилцианалкилфосфиты¹⁷ были синтезируемы с хорошими выходами, тогда как при получении β -хлорэтилдизтилфосфита, наряду с некоторыми количествами целевого продукта, образовывались за счет реакции диспропорционирования и другие теоретически возможные вещества: триэтилфосфит, этилди-(β -хлорэтил)фосфит и три-(β -хлорэтил)фосфит^{15, 16}. Аналогичная картина наблюдалась при синтезе фенилди-(β -хлорэтил)фосфита¹⁴ и диалкил-(ди- β -хлоризопропил)-фосфита²⁰; кстати, при получении метил- β -хлорэтилфосфита из треххлористого фосфора и смеси метанола с этиленхлоргидрином, также образовались другие возможные при этом вещества: диметил- и ди-(β -хлорэтил)-фосфиты²¹.

Реакции окиси этилена с галогенидами трехвалентного фосфора протекают чрезвычайно легко, с большим выделением тепла, причем трехбромистый фосфор реагирует энергичнее, чем треххлористый.

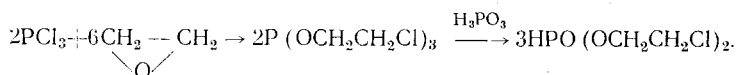
Другой возможный метод получения эфирохлорангидридов и β -хлорэтиловых эфиров фосфористой кислоты (симметричных и смешанных) заключается во взаимодействии галогенидов трехвалентного фосфора с этиленхлоргидрином. Однако выделение при этом хлористого водорода делает этот путь менее удобным, снижает выходы продуктов за счет частичного разрыва эфирных связей и часто требует специальной аппаратуры в связи с корродирующим действием выделяющегося хло-

ристого водорода. Иногда выделяющийся хлористый водород приходится связывать органическими основаниями, что усложняет ведение процесса.

Получение ди-(β-хлорэтил)-фосфористой кислоты, пожалуй, единственный случай, когда применение этиленхлоргидрина, а не окиси этилена, ведет к цели более простым путем, так как с этиленхлоргидрином реакция идет в одну стадию^{21, 22}.



а с окисью этилена — в две, через три-(β-хлорэтил)-фосфит²³:



Однако, и в этом случае использование окиси этилена заслуживает предпочтения, так как обе приведенные выше стадии идут легко, с прекрасными выходами и без образования побочных продуктов.

Для получения β-бромэтиловых эфиров фосфористой кислоты, например $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OPBr}_2$, использование этиленбромгидрина, по аналогии с этиленхлоргидрином, видимо, невозможно, так как бромистый водород расщепляет эфирные связи гораздо легче, чем хлористый водород²⁴; поэтому взаимодействие трехбромистого фосфора со спиртами является одним из общепринятых способов получения бромистых алкилов.

Таким образом, при получении β-галогидэтиловых производных фосфористой кислоты, рассматриваемая реакция окиси этилена с галогенидами трехвалентного фосфора не имеет себе равных по простоте и легкости выполнения.

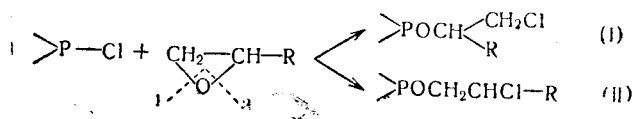
Технически удобнее пропускать газообразную окись этилена в галогенид трехвалентного фосфора, чем применять обратный порядок ведения реакции. На выходы продуктов реакции порядок добавления компонентов друг к другу существенно не влияет. Правда, по данным Ефимовой²⁵, прибавление PCl_3 к жидкой окиси этилена дает более высокий выход три-(β-хлорэтил)-фосфита (64,6%), чем барботирование газообразной окиси этилена через треххлористый фосфор (56,5%). Однако эти данные не показательны, так как вакуумная перегонка продукта реакции происходила в данном случае при высоких температурах (вследствие плохого вакуума), и, следовательно, с заметной скоростью протекала изомеризация три-(β-хлорэтил)-фосфита. В хорошем вакууме это вещество перегоняется почти количественно²³.

До последнего времени были известны лишь β-галоидалкиловые эфиры фосфористой кислоты, т. е. вещества, содержащие связи $\text{P}-\text{O}$ или $\text{P}-\text{X}$, где X — галоиды. Сравнительно недавно были опубликованы исследования по присоединению окиси этилена к алкил-²⁶⁻²⁸, арилди-хлорфосфинам²⁹⁻³¹ и диэтилхлорфосфину³². В результате этих реакций, которые протекали более энергично, чем в случае треххлористого фосфора, были получены моно-β- и ди-(β-хлорэтиловые) эфиры метил-²⁶, этил-^{27, 28}, диэтил-³² и фенилфосфинистых кислот²⁹⁻³¹.

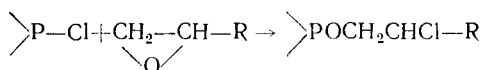
Значительный интерес представляют сравнительно мало исследованные реакции несимметричных α-окисей с галогенидами трехвалентного фосфора. Описано присоединение окисей пропилена^{23, 25, 33-35} и стирола^{23, 36}, эпихлоргидрина³³ и фенилглицидилового эфира³³ к треххлористому фосфору; окиси пропилена к метил-³⁶, этил-²⁶ и фенилди-хлорфосфинам³⁶, а также 1,2-пропиленсульфида к трехбромистому и монобромдвуххлористому фосфору¹⁹. Принципиально реакция идет так же, как с окисью этилена, т. е. с размыканием окисного кольца и об-

разованием β -галоидалкиловых эфиров или тиоэфиров фосфористой кислоты.

Теоретически направление реакции может быть двояким: в продукте реакции радикал α -окиси может находиться у α - или у β -углеродного атома.



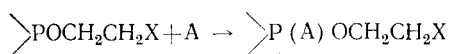
Экспериментальных исследований по этому вопросу мало, и их результаты неоднозначны. Так, Шуйкин и Бельский³⁵ гидролизом продукта присоединения окиси пропилена к треххлористому фосфору получили с хорошим выходом 2-хлорпропанол-1, что указывает на второй тип реакции. Ефимова²⁵, проводя то же самое исследование, выделила (правда, не сообщив выхода) 1-хлорпропанол-2, который может получиться только по первому типу реакции. Все же большинство химиков, исходя из общих соображений, считают, что указанные процессы протекают по второму типу, т. е., что окисное кольцо размыкается по связи кислород — вторичный атом углерода^{19, 23, 33-36}.



В заключение этого раздела следует упомянуть, что описан пока единственный случай взаимодействия треххлористого фосфора с α -окисями (на примере эпихлоргидрина) в присутствии хлористого алюминия³⁷. При этом образуется дихлорангидрид 3-хлор-2-оксипропилфосфиновой кислоты $\text{ClCH}_2\text{CHON} - \text{CH}_2\text{POCl}_2$. Механизма этой реакции авторы не приводят.

2. Некоторые свойства β -галоидалкиловых производных кислот трехвалентного фосфора

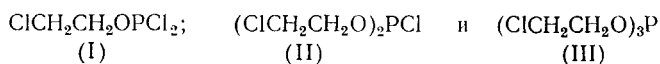
Соединения, имеющие группировку $\text{>P-OCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ (где X=хлор или бром), проявляют все свойства, характерные для эфиров или эфирогалоидангидридов кислот трехвалентного фосфора. Они могут присоединять кислород, серу и галоиды; при этом фосфор становится пятивалентным:



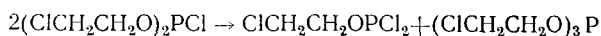
где A=O, S, Cl₂, Br₂. Такое присоединение к эфирам фосфинистых кислот происходит легче, чем к производным фосфористой кислоты. Так, три-(β -хлорэтил)-фосфит удалось окислить до три-(β -хлорэтил)-фосфата при помощи перманганата калия³⁸ и гипохлорита натрия³⁹, а ди-(β -хлорэтиловый) эфир фенилфосфинистой кислоты уже при действии кислорода воздуха легко окисляется до эфира фенилфосфиновой кислоты³¹.

Описано присоединение серы к β -хлорэтилдихлорфосфиту⁴⁰, ди-(β -хлорэтил)-хлорфосфиту⁴¹, ди-(β -хлорэтиловому) эфиру фенилфосфинистой кислоты³¹, три-(β -хлорэтил)-фосфиту^{42, 43} и к хлорангидридоэфирам (β -хлоралкиловым) метилфосфинистой кислоты²⁶. Действие хлора на диэтиламидохлорэтилхлорфосфит исследовали Малатеста и Датри⁴⁰. β -Галоидэтиловые эфиры фосфористой кислоты довольно легко гидролизуются, давая в конечном счете фосфористую кислоту^{12, 14}.

Следует отметить различное отношение рассматриваемых β -хлорэтиловых производных к хранению (без доступа воздуха и влаги) и нагреванию, изученное Кабачником и Российской¹². Из трех известных веществ:



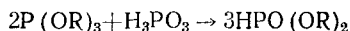
I и III вполне устойчивы к хранению; I устойчив к нагреванию до 190—200°, при более высокой температуре он начинает разлагаться; III устойчив при температурах ниже 140—150°, но примерно до 140° с заметной скоростью начинает изомеризоваться, что подробно рассматривается ниже. Продукт II вообще неустоек и постепенно превращается в смесь I и III:



При нагревании этот процесс ускоряется и одновременно осложняется реакциями разложения.

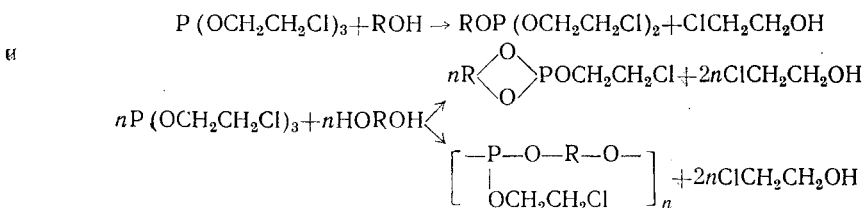
Для получения различных смешанных β -хлорэтиловых производных фосфористой кислоты использовалась подвижность атомов хлора при фосфоре в β -хлорэтилдихлорфосфите. Эти атомы (или один из них) были замещены на фтор действием фторидов металлов^{40, 44}, действием диэтиламина и анилина — на диэтиламидогруппу⁴⁰ и остаток анилина⁴⁰, а действием этанола в присутствии пиридина¹⁵ и цианметилового спирта¹⁷ — на соответствующие алкоксильные группы.

Уолш нашел, что триалкилфосфиты, в том числе и содержащие β -хлоралкиловые группы, способны реагировать с фосфористой кислотой, образуя при этом диалкилфосфористые кислоты²³:



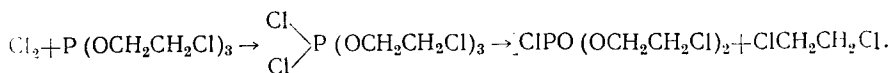
Этим методом Уолш синтезировал с прекрасными выходами ди-(β -хлорэтил)-, ди-(β -хлорпропил)- и ди-(β -фенил- β -хлорэтил)-фосфористые кислоты. Здесь уместно упомянуть, что водород ди-(β -хлоралкил)-фосфористых кислот обладает обычной подвижностью для соединений этого типа. Описано, например, присоединение альдегидов к ди-(β -хлорэтил)-фосфористой кислоте с образованием соответствующих эфиров α -оксифосфиновых кислот^{45–47}. Это открывает большие, пока мало использованные, возможности синтеза β -галоидалкиловых эфиров разнообразных фосфиновых кислот.

Три-(β -хлорэтил)-фосфит при умеренном нагревании со спиртами и диолами претерпевает реакцию переэтерификации, превращаясь в другие эфиры фосфористой кислоты или полиэфиры^{48, 49}, предположительно по таким схемам:

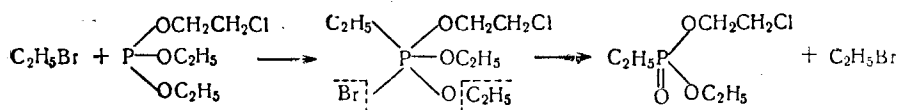


Описана арбузовская перегруппировка три-(β -хлорэтил)-фосфита под влиянием галоидных алкилов^{21, 25}, хлористого ацетила²¹, галоидсодержащих простых эфиров²⁵ и хлора⁵⁰. При этом, как и следовало ожидать, были получены ди-(β -хлорэтиловые) эфиры соответствующих

фосфиновых кислот, а в случае хлора — хлорангидрид ди-(β-хлорэтил)-фосфорной кислоты:

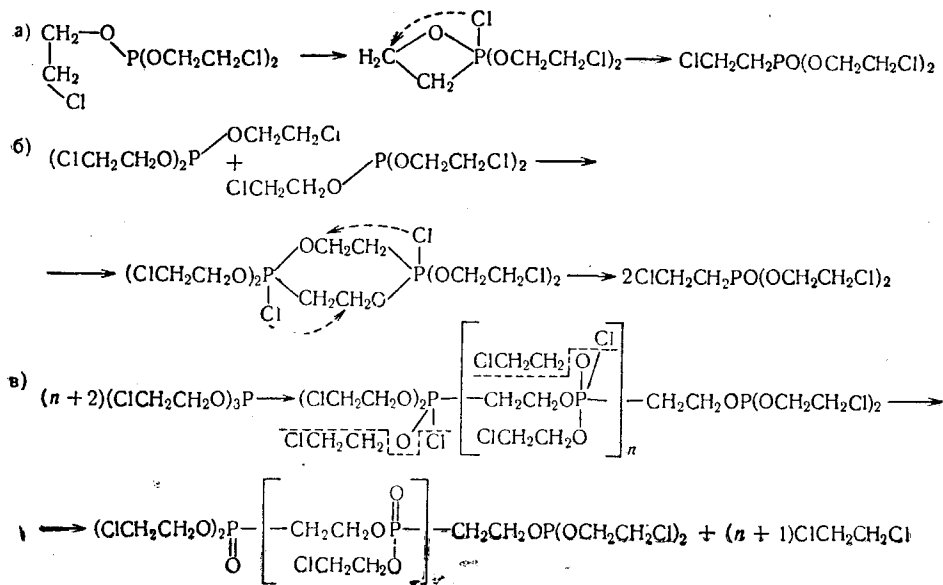


Интересно, что арбузовская перегруппировка диэтил-β-хлорэтилфосфита с бромистым этилом протекает только в одном направлении (из двух принципиально возможных), причем получается смешанный этил-β-хлорэтиловый эфир этилфосфиновой кислоты¹⁶:



Замечательным свойством β-галоидалкиловых эфиров кислот трехвалентного фосфора является способность этих соединений претерпевать арбузовскую изомеризацию под влиянием только нагревания, без добавления каких-либо галоидсодержащих веществ или других агентов изомеризации^{12, 50}. В этих случаях β-галоидэтильные группы сами играют роль галоидсодержащих агентов, вызывающих перегруппировку.

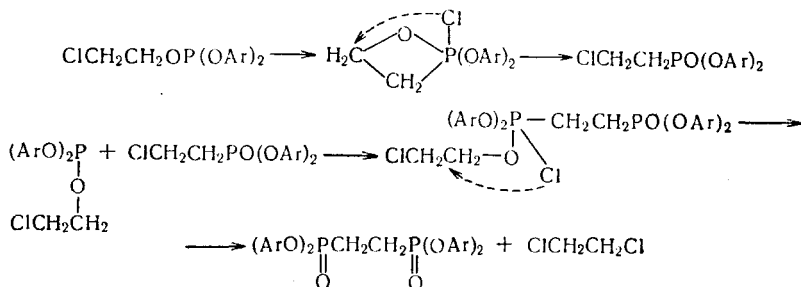
Кабачник и Российская, исследуя ход термической изомеризации три-(β-хлорэтил)-фосфита, пришли к предположению, что эта изомеризация может идти и как внутри⁵⁰, и как межмолекулярный процесс^{50, 51}:



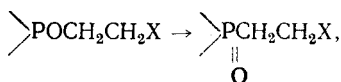
В первых двух случаях, как это видно из схемы, образуется индивидуальный продукт изомеризации: ди-(β-хлорэтиловый) эфир β-хлорэтилфосфиновой кислоты. В третьем случае образуются неперегоняющиеся смолообразные продукты полиэфирного типа, содержащие как связи С—О—Р, так и связи С—Р. Следует указать, что такие полиэфирные смолы могут образовываться в какой-то степени и вследствие термической поликонденсации β-хлорэтиловых эфиров кислот фосфора, исследованной Коршаком и сотрудниками на примерах эфиров фосфиновых кислот⁵² и Акером — на примере хлорангидридоэфира фосфорной кислоты⁵³.

По-видимому, по аналогичным схемам протекает изомеризация и других β -галоидалкиловых эфиров кислот трехвалентного фосфора, не содержащих группировок $\text{Ar}-\text{O}-\text{P}$ ^{13, 15, 25, 27-32, 50}.

Соединения же, содержащие такие группировки, например, смешанные β -хлорэтиловоарилловые эфиры фосфористой кислоты, изомеризуются по другому механизму, образуя эфиры не β -хлорэтилфосфиновой кислоты, а этилендифосфиновой кислоты ¹⁴ по следующей схеме:



Из изложенного видно, что при помощи термической изомеризации указанного типа можно легко синтезировать фосфорорганические соединения, содержащие β -галоидэтильные группы, связанные непосредственно с фосфором. Так, из β -галоидэтиловых эфиров фосфористой кислоты были получены эфиры β -бром- и β -хлорэтилфосфиновых кислот ^{13, 15, 50}, из ди-(β -хлорэтиловых) эфиров этил- и фенилфосфинистых кислот — эфиры этил- β -хлорэтил- ^{27, 28} и фенил- β -хлорэтилфосфиновых кислот ²⁹⁻³¹, а из β -хлорэтилового эфира диэтилфосфинистой кислоты — окись диэтил- β -хлорэтилфосфина ⁵². Общая схема всех этих превращений такова:



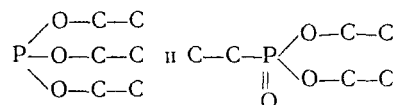
где X = хлор или бром.

Особенностью термической изомеризации β -галоидэтиловых эфиров кислот трехвалентного фосфора является то, что до определенной (различной в каждом конкретном случае) температуры этот процесс протекает довольно медленно, а с какого-то момента, особенно при наличии местных перегревов, сравнительно быстро, иногда со значительным выделением тепла. Это обстоятельство, впервые отмеченное Кабачником и Российской ⁵⁰, представляло серьезную опасность даже при работе с небольшими количествами применяемых веществ и, естественно, тормозило их широкое исследование.

Безопасный метод изомеризации β -хлорэтиловых эфиров кислот трехвалентного фосфора был разработан одним из авторов настоящего обзора ⁵⁴⁻⁵⁶ и независимо от него немецкими химиками ⁵⁷, которые описали изомеризацию три-(β -хлорэтил)-фосфита в среде различных растворителей при их кипении и хорошем перемешивании. Перемешивание предупреждало возможности возникновения местных перегревов, а кипение растворителя поглощало выделяющееся тепло изомеризации. Кроме того, в присутствии растворителей вероятность отмеченной выше поликонденсации понижалась. При этом, естественно, возрастали выходы изомеризованного продукта. Так, например, при термической изомеризации три-(β -хлорэтил)-фосфита без растворителя удавалось выделить 40% мономерного продукта его изомеризации, т. е. ди-(β -хлорэтилового) эфира β -хлорэтилфосфиновой кислоты ⁵⁰, а ведение изомеризации в растворителях позволило увеличить выходы продукта

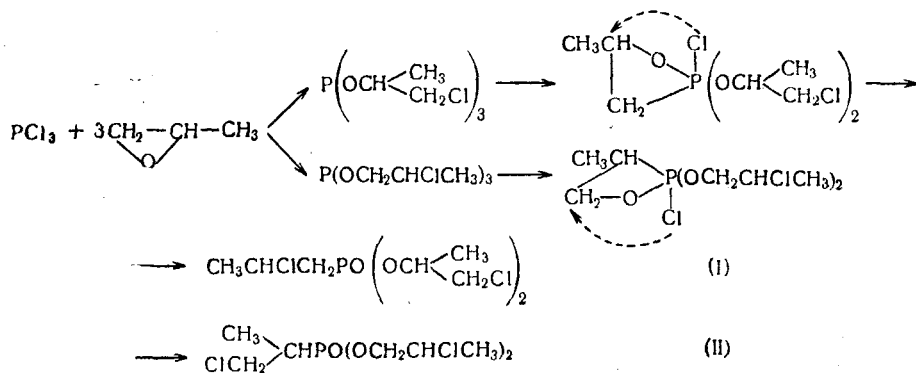
изомеризации до 65—70%⁵⁵, а иногда и до 90%⁵⁷. Применяемые растворители должны быть инертными к изомеризирующимся веществам и обладать достаточно высокими температурами кипения, чтобы процессы изомеризации шли с удовлетворительными скоростями. В то же время растворители и продукты изомеризации не должны образовывать азеотропных смесей и иметь близкие температуры кипения, чтобы их можно было достаточно легко разделять. Было показано, что подходящими растворителями для изомеризации три-(β-хлорэтил)-фосфита являются ароматические углеводороды^{55, 57}, галоидированные ароматические углеводороды^{56, 57} и некоторые эфиры фосфорной кислоты⁵⁷; для ди-(β-хлорэтилового) эфира этилфосфинистой кислоты — этилбензол^{27, 28}, для такого же эфира фенилфосфинистой кислоты — декалин^{30–31}, а для β-хлорэтилового эфира диэтилфосфинистой кислоты — толуол³².

Термическая изомеризация продуктов присоединения несимметричных α-окисей к галогенидам трехвалентного фосфора исследована гораздо меньше, чем изомеризация три-(β-галоидэтил)-фосфитов. Качественное различие этих двух процессов заключается в следующем. Строение углеродных скелетов три-(β-галоидэтил)-фосфитов и продуктов их изомеризации, как известно, одинаково — это три цепочки из двух атомов углерода:



Если же рассмотреть изомеризацию любого другого три-(β-галоидалкил)-фосфита, то выявится другая картина.

Например:



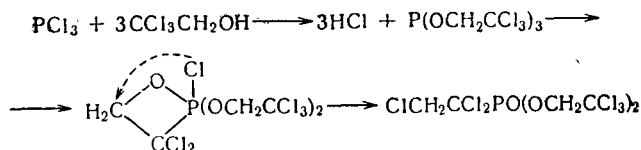
Из этой схемы видно, что в ходе изомеризации углеродный скелет кислотной части молекулы эфира изменяет свое строение, а скелет эфирной части остается прежним. Это было показано Ефимовой²⁵ на примере три-(β-хлоризопропил)-фосфита, а Кузнецовым и Валетдиновым⁵⁸, Хайрулиным, Леденовой и Абрамовым²⁰ на три-[ди-(β-хлоризопропил)]фосфите. (Это вещество, полученное наряду с другими при взаимодействии PCl_3 с α,γ-дихлоргидрином глицерина, может образовываться при присоединении эпихлоргидрина к PCl_3 по механизму I).

Термическая изомеризация β-галоидалкиловых эфиров фосфористой кислоты, как и обычная арбузовская перегруппировка, зависит от легкости присоединения элементов галоидных алкилов к атому трехвалентного фосфора в каждом конкретном веществе. Стерические факторы, а также типы радикалов в алкоксильных группах играют здесь, видимо, важную роль.

В то время как три-(β-хлорэтил)-фосфит, три-(β-хлорпропил)-фосфит, три-[ди-(β-хлоризопропил)]фосфит и т. д. довольно легко изоме-

ризируются при нагревании в соответствующие соединения с пентавалентным фосфором, некоторые смешанные эфиры фосфористой кислоты, содержащие цианалкоксильные группы, не изомеризируются и не проявляют способности к перераспределению радикалов¹⁷.

Относительно три-[три-(β-хлорэтил)]-фосфита сведения противоречивы: по данным Джеррарда и сотрудников⁵⁹, этот эфир не способен к термической изомеризации, а по Ридону и Тонге⁶⁰, он превращается в нормальный продукт изомеризации, т. е. в ди-[три-(β-хлорэтиловый)] эфир α,α-дихлор-β-хлорэтилфосфиновой кислоты уже во время получения — при взаимодействии на холоду PCl_3 и трихлорэтанола:



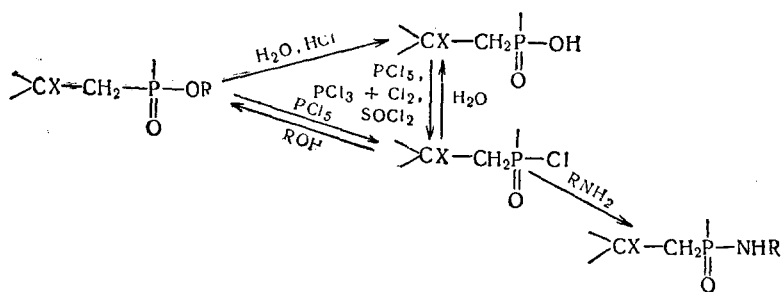
Как видно из рассмотренного материала, при помощи термической изомеризации продуктов присоединения α-окисей к галоидным соединениям трехвалентного фосфора можно с большей или меньшей легкостью получать соединения с одной, двумя и тремя фосфор-углеродными связями (в зависимости от исходных фосфорсодержащих веществ), причем один из радикалов, связанных с фосфором, обязательно будет β-галоидалкильной группой. Соединения такого типа являются, в свою очередь, исходными веществами для получения галоидангидридов фосфиновых кислот и окисей третичных фосфинов, содержащих β-галоидалкильные и α,β-непредельные радикалы.

3. β-Галоидалкилфосфиновые кислоты и их производные

Фосфор-углеродные связи С—Р обычно, за исключением некоторых немногочисленных случаев, более прочны, чем связи сложноэфирного типа С—О—Р. Поэтому не удивительно, что обработка эфиров β-галоидалкилфосфиновых кислот (из которых наиболее обстоятельно изучен ди-(β-хлорэтиловый) эфир β-хлорэтилфосфиновой кислоты) водой, соляной кислотой^{50,51}, хлористым водородом^{61,62} или пятихлористым фосфором^{13, 27–30, 50, 51, 61, 62} ведет к разрыву С—О—Р-связей, а С—Р-связи сохраняются неизменными. В первых трех случаях получают β-галоидалкилфосфиновые кислоты, а в последнем — их хлорангидриды. Следует отметить, что одна эфирная, в частности β-хлорэтильная, группа, очень легко отщепляется при действии пятихлористого фосфора^{27–30, 50, 51, 62}, а вторая эфирная связь, даже при умеренном нагревании, разрывается только частично. Поэтому для получения из ди-(β-хлорэтилового) эфира β-хлорэтилфосфиновой кислоты ее дихлорангидрида требуются более жесткие условия. Например, применялось нагревание эфира с PCl_5 до 150—160° под давлением⁵¹, прибавление PCl_5 в эфир, нагретый до той же температуры, в присутствии хлоридов некоторых металлов⁶¹, а также предварительный перевод эфира в β-хлорэтилфосфиновую кислоту действием хлористого водорода с последующей обработкой этой кислоты пятихлористым фосфором, смесью треххлористого фосфора и хлора⁶¹ или хлористым тионом⁶¹.

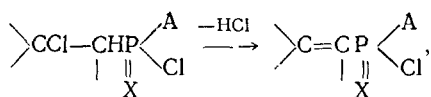
Хлорангидриды β-галоидалкилфосфиновых кислот, имея в молекуле подвижные атомы хлора, при действии воды^{29, 30, 50, 62, 63}, спиртов^{27–30, 62, 63}, фенолов^{63, 64} или аминов^{51, 63} с большей или меньшей легкостью образуют соответствующие кислоты, их эфиры или амиды.

Описанные превращения производных β-галоидалкилфосфиновых кислот можно представить следующей схемой:



4. Соединения, содержащие α , β -непредельные группы при фосфоре *

β -Галоидалкильные радикалы при фосфоре довольно инертны к кислотным агентам и к кратковременному нагреванию примерно до 300°. К более высоким температурам, особенно в присутствии некоторых солей металлов, а также к действию основных агентов они не стойки. Кабачник и Медведь, Соборовский и Зиновьев, а затем и другие исследователи, описали получение некоторых хлорангидридов α, β -непредельных фосфиновых и тиофосфиновых кислот при помощи дегидрохлорирования** по следующей общей схеме:

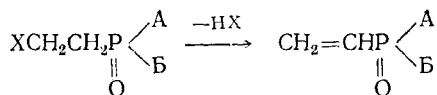


где X=O или S, а A=Cl, алкил или арил.

Например, дегидрохлорированием при температурах ~300° в присутствии солей бария или активированного угля были получены хлорангидриды винилфосфиновой^{66, 67}, пропенилфосфиновой⁶⁸ и этилвинилфосфиновой^{27, 28} кислот, а дегидрохлорированием при помощи триэтиламина — хлорангидриды винилфосфиновой⁶⁹, винилтиофосфиновой⁷⁰ и фенилвинилфосфиновой⁷¹ кислот. Наконец, хлорангидрид винилфосфиновой кислоты был синтезирован и другим путем, а именно обработкой эфиров этой кислоты пятихлористым фосфором^{72, 73}.

При гидролизе некоторых хлорангидридов α, β -непредельных фосфиновых кислот были получены соответствующие кислоты^{67, 71, 74}, а также ангидрид винилфосфиновой кислоты⁶⁷.

Обработка эфиров алкилфосфиновых кислот или окисей третичных фосфинов, имеющих галоид в β -положении, спиртовыми растворами щелочей^{27-30, 71, 75, 76}, триэтиламино^{29, 30, 32, 64, 71, 77-82}, диэтиламино⁷⁷ в безводной среде⁸³ или ацетатами щелочных металлов^{56, 84}, сопровождается легким отщеплением элементов галоидводородов и образованием α, β -непредельной группировки при фосфоре, например

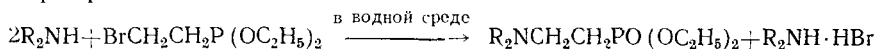


где A и B — эфирные группы, алкилы или арилы. В водной среде диалкиламины реагируют с β -галоидалкильной группой при фосфоре ина-

* Свойства таких соединений и ряд методик их получения приведены в монографии одного из авторов⁶⁵. В настоящий обзор вошли краткое изложение методов синтеза этих веществ и материал, опубликованный после выхода монографии.

** Исходные вещества для дегидрохлорирования были получены не только, путями, рассмотренными в обзоре, но и другими методами.

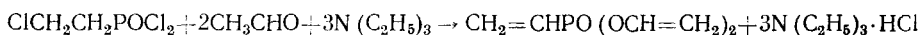
че, замещая хлор на диалкиламидагруппы, т. е. при этом образуются не эфиры непредельных фосфиновых кислот, а эфиры диалкиламино-этилфосфиновых кислот ⁷⁶.



Если для дегидрогалогенирования применяются эфиры, в спиртовой части которых нет β-галогидалкильной группы, все перечисленные основные агенты действуют однотипно и приводят примерно к одинаковым выходам эфиров α,β-непредельных фосфиновых кислот. Если же β-хлорэтильные группы присутствуют и в кислотной и в спиртовой частях молекулы эфира, например в ди-(β-хлорэтиловом) эфире β-хлорэтилфосфиновой кислоты, то влияние упомянутых основных агентов будет различным. Ацетаты щелочных металлов действуют селективно, реагируя только с β-хлорэтильным радикалом при фосфоре, практически не затрагивая группы P—O—CH₂CH₂Cl. Щелочи и в меньшей степени амины довольно легко взаимодействуют как с кислотной, так и со спиртовой β-хлорэтильными группами, вызывая побочные реакции ^{56, 84}, которые рассматриваются ниже. Здесь мы только заметим, что при помощи триэтиламина при медленном ведении реакции можно получать удовлетворительные выходы β-хлорэтиловых эфиров винилфосфиновой ⁷⁸ и арилвинилфосфиновой ⁷¹ кислот; действие же спиртовой щелочи позволяет выделять лишь небольшие выходы этих веществ.

Эфиры, а также амиды α,β-непредельных фосфиновых кислот могут быть синтезированы и другими путями, например, обработкой хлорангидридов α,β-непредельных фосфиновых кислот спиртами ^{27, 28, 66, 67}, гликолями ⁶⁷, фенолами ^{27, 28, 67} или аминами ⁶⁷.

Специфическими методами получения эфиров винилфосфиновой кислоты являются дегалогенирование эфиров α,β-дигалогидалкилфосфиновой кислоты цинковой пылью ⁷⁹, а также (для дивинилвинилфосфината) взаимодействие хлорангидрида β-хлорэтилфосфиновой кислоты с ацетальдегидом и триэтиламином ⁸⁵.



Представителями окисей третичных фосфинов, имеющих α,β-непредельные группы, являются окиси диэтилвинилфосфина, дипропилвинилфосфина и фенилэтилвинилфосфина, полученные дегидрохлорированием (при действии триэтиламина или нагревания) соответствующих окисей третичных фосфинов, содержащих β-хлорэтильные группы ³². Эти же и некоторые другие окиси диалкилвинилфосфинов синтезированы при помощи магнийорганических соединений ⁸⁷.

5. Свойства соединений, содержащих α, β-непредельные группы при фосфоре

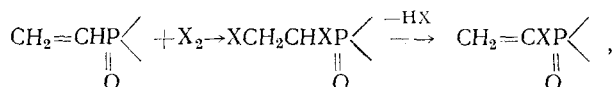
Рассмотренные непредельные фосфорорганические соединения могут присоединять по двойной связи нуклеофильные реагенты, участвовать в диеновых синтезах, в реакциях полимеризации, сополимеризации и иногда, в зависимости от своего строения, в реакциях поликонденсации и полиперэтерификации.

Эти процессы, изученные в основном на эфирах винилфосфиновой кислоты, и свойства получающихся при этом продуктов, изложены в упомянутой выше монографии ⁶⁵, поэтому здесь будут кратко освещены только те сведения, которые не вошли в эту монографию.

Исследовано присоединение галогенов по двойной связи производных α,β-непредельных фосфиновых кислот. Кабачник и Медведь ^{67, 75}

показали, что бром легко присоединяется к диэтиловому эфиру винилфосфиновой кислоты, давая соответствующий эфир α,β -дибром-этилфосфиновой кислоты. Этот эфир оказался термически довольно неустойчивым и при нагревании (во время вакуумной перегонки) частично отщеплял бромистый водород, переходя в эфир бромвинилфосфиновой кислоты. Аналогично поведение винильной группы при фосфоре было замечено Цивуниным и Камаем, которые бромировали и хлорировали хлорангидрид этилвинилфосфиновой кислоты^{28, 88}. В обоих случаях галоиды гладко присоединялись по двойной связи, но прочность получающихся веществ была различной. Неустойчивый продукт бромирования во время перегонки отщеплял бромистый водород, переходя в хлорангидрид этилбромвинилфосфиновой кислоты. Продукт присоединения хлора был, напротив, вполне устойчив, и его дегидрохлорирование осуществлялось над смесью углекислого бария и активированного угля при 330—350°.

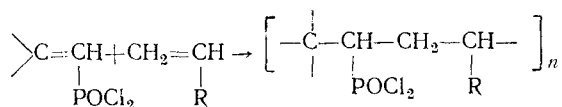
Положение оставшегося галоида в продуктах дегидрогалогенирования строго пока не определено, но все упомянутые исследователи на основании ряда соображений считают, что он находится у α -углеродного атома. Таким образом, описанные превращения можно представить следующей схемой:



где X=хлор и бром.

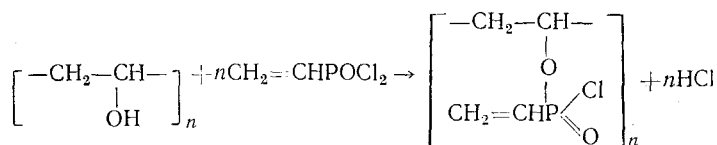
Присоединение галоидов к такой галоидвинильной группе сильно затруднено⁸⁸. Кинетика бромирования диэтилового эфира винилфосфиновой кислоты была изучена Кабачником и Балуевой, которые показали, что этот процесс является радикальным⁸⁹.

Кроме галоидирования, проводились и другие исследования свойств хлорангидридов α,β -непредельных фосфиновых кислот. Оказалось, например, что эти соединения могут участвовать в реакциях полимеризации и сополимеризации⁹⁰⁻⁹². При этом образуются хлорангидриды полимерных фосфиновых кислот:



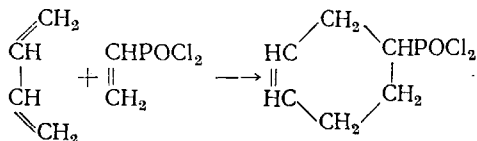
Такие более или менее высокомолекулярные хлорангидриды охотно реагируют с водой, спиртами, силаноллами и другими гидроксилсодержащими соединениями, замещая атомы хлора на соответствующие группы^{91, 93}. Из приведенной выше схемы видно, что в этих соединениях, так же как в полимерах и сополимерах эфиров винилфосфиновой кислоты, атомы фосфора образуют обрамление главной углеродной цепи и связаны с ней непосредственно.

При взаимодействии же поливинилового спирта и хлорангидрида винилфосфиновой кислоты в получаемых фосфорсодержащих карбоцепных полимерах (линейного или трехмерного строения в зависимости от условий ведения этого процесса) фосфор присоединяется к углеродным цепям связью эфирного типа⁹⁴:



Второй атом хлора может реагировать с гидроксильной группой той же или другой макроцепи. В последнем случае цепи сшиваются, образуя трехмерную макромолекулу.

Хлорангидриды α,β -непредельных фосфиновых кислот могут вступать в реакцию диенового синтеза, образуя хлорангидриды соответствующих циклических γ,δ -непредельных фосфиновых кислот⁹⁵, например:



Описано получение фторангидроэфиров алкоксивинилфосфиновой кислоты при обработке дихлорангидрида этой кислоты фторидами металлов и спиртами⁹⁶.

Сравнительно недавно было выяснено, что производные β -хлорэтил- и особенно винилфосфиновых кислот могут быть исходными компонентами для получения отверждаемых фосфорсодержащих полиэфиров. Проблема создания таких полиэфиров имеет как теоретический интерес, так и прикладное значение. Дело в том, что до недавнего времени все известные фосфорсодержащие полиэфиры имели линейное строение⁶⁵, способов же получения полиэфиров трехмерного строения не было (за исключением одного не вполне ясного патентного указания⁹⁷).

Такие линейные полиэфиры, наряду с известными полезными качествами (негорючесть, химическая стойкость, адгезия ко многим материалам), в большинстве случаев обладали невысокими температурами размягчения, если не применялись мало доступные исходные вещества. Это обстоятельство, разумеется, снижало ценность таких полиэфиров. В настоящее время известно несколько путей получения отверждаемых фосфорсодержащих полиэфиров на основе производных β -хлорэтил- и винилфосфиновых кислот.

Принципиальная возможность создания таких полиэфиров была показана Гефтером и Рубцовой⁹⁸, которые конденсировали дихлорангидрид β -хлорэтилфосфиновой кислоты с ароматическими диоксисоединениями. Полученные линейные полиэфиры подвергались термической обработке или действию основных агентов. При этом происходило дегидрохлорирование боковых β -хлорэтильных цепочек полиэфиров в винильные группы. Эти группы полимеризовались, сшивая линейные цепи, причем образовывались трехмерно построенные полиэфиры, негорючие, неплавкие и нерастворимые в органических растворителях. Описанный принцип двухстадийного получения отверждаемых полиэфиров (получение линейных полиэфиров с боковыми непредельными цепочками и сшивание цепей за счет двойных связей непредельных групп) был обстоятельно разработан — особенно его первая стадия — в дальнейших исследованиях.

Рубцова, Гефтер, Юлдашев и Мошкин получали исходные линейные полиэфиры взаимодействием диоксисоединений с хлорангидридом винилфосфиновой кислоты (поликонденсацией)^{69, 99}, а также с дифениловым эфиром этой кислоты (полиперэтерификацией)^{99, 100}. Эти же исследователи, кроме того, уточнили и детализировали старый метод получения исходных линейных полиэфиров (при помощи хлорангидрида β -хлорэтилфосфиновой кислоты^{69, 99}), описанный выше⁹⁸.

По иному принципу синтезировали линейные полиэфиры с винильными группами в боковых цепочках Кабачник, Коршак, Колесников и их сотрудники¹⁰¹. Авторы получили ряд циклических эфиров винилфос-

финовой кислоты (по описанному ранее методу⁶⁷) и полимеризовали их за счет размыкания циклов при действии воды.

Полученные любым из описанных способов линейные полиэфиры при нагревании в присутствии радикальных инициаторов образуют пространственные полимеры за счет сшивания боковых непредельных цепочек. Отвержденные полиэфиры не растворяются в органических растворителях, не горят в открытом пламени, при нагревании не плавятся, а лишь несколько размягчаются; при температурах же выше 250—300° они постепенно обугливаются.

Из других новых работ необходимо упомянуть о полимеризации и сополимеризации дибутилового эфира винилфосфиновой кислоты методом молекулярных пучков¹⁰², а также о предварительном изучении полимеризационной способности предельных и непредельных (аллиловых) эфиров этилвинил- и этилхлорвинилфосфиновых кислот в присутствии радикальных инициаторов^{27, 28, 88}.

Алкиловые эфиры этилвинилфосфиновой кислоты медленно полимеризуются в низкомолекулярные гели линейного строения; такие же эфиры этилгалоидвинилфосфиновых кислот в подобных условиях практически не обнаруживали заметного изменения вязкости.

Аллиловые эфиры этилвинил- и этилхлорвинилфосфинсвых кислот довольно легко полимеризуются в каучукоподобные липкие вещества, набухающие, но нерастворимые в ряде органических растворителей.

6. Присоединение α -окисей к галоидангидридам кислот пентавалентного фосфора

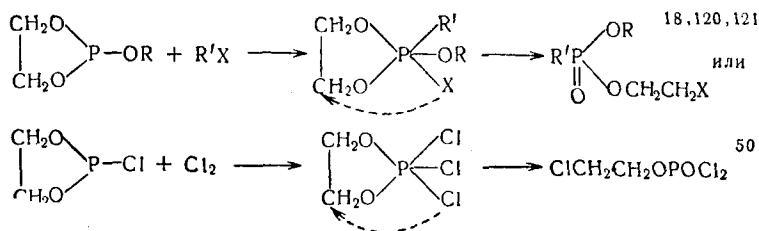
Принципиальное течение реакций α -окисей с галоидангидридами кислот трех- и пентавалентного фосфора однотипно, т. е. в обоих случаях происходит размыкание окисного кольца и образование β -галоид-алкильных производных кислоты фосфора, причем процессы протекают ступенчато с присоединением одной, двух или трех молекул окисей алкиленов. Однако разница в валентности фосфора у исходных галоидангидридов обуславливает существенные различия в легкости проведения таких реакций и, особенно, в свойствах получаемых при этом веществ. В отличие от галоидангидридов кислот трехвалентного фосфора, соответствующие производные пентавалентного фосфора реагируют с α -окисями менее энергично и обычно под влиянием катализаторов — галогенидов металлов, или (реже) металлоидов, металлоорганических соединений, алкоголятов металлов, третичных аминов и т. д.

Описано присоединение окиси этилена (реже окиси пропилена и эпихлоргидрина) к хлорокиси фосфора в присутствии небольших количеств треххлористого фосфора¹⁰³, хлоридов алюминия^{104, 105}, олова^{104, 105}, сурьмы^{104, 105}, никеля¹⁰⁴, кадмия¹⁰⁴, цинка¹⁰⁴, кобальта¹⁰⁴, свинца¹⁰⁴, титана^{105–107}, циркония^{106, 107} и других металлов, тетрабутилолова¹⁰⁵, триэтилата алюминия¹⁰⁵, тетрабутоксититана¹⁰⁵, третичных аминов¹⁰⁸ и т. д.

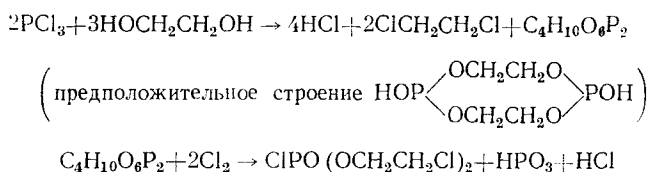
Из других галоидангидридов использовались тиотреххлористый фосфор¹⁰⁹, дихлорангидриды фенилфосфиновой^{105, 110, 111}, арилфосфорных^{106, 107, 111}, замещенных амидофосфорных^{106, 107} и других кислот, моногалоидангидриды диэтилфосфорной¹¹⁰, дибутилфосфорной^{106, 107}, диметилфосфиновой¹¹² и других кислот^{111, 113}.

Из циклических окисей, редко применяемых в описываемой реакции, следует упомянуть окиси 1,2- и 2,3-бутилена¹⁰⁶, стиrolа¹⁰⁵, ундецилена¹⁰⁵, стильбена¹⁰⁸, глицидиловые эфиры непредельных карбоновых кислот¹¹¹, двуокись дивинила¹⁰⁵, а также моно- и диагидрогекситы, у которых защищены свободные гидроксильные группы¹⁰³.

Существуют и другие методы получения β -галоидалкильных производных кислот пятивалентного фосфора, как, например, взаимодействие алкилен- β -галоидгидринов с галогенидами пятивалентного фосфора^{22, 58, 114-119} (иногда в присутствии органических оснований) или арбузовская перегруппировка некоторых циклических производных фосфорной кислоты по следующей общей схеме:



Особняком стоит оригинальный способ получения ди-(β -хлорэтил)-хлорфосфата из треххлористого фосфора, этиленгликоля и хлора¹²²:



Все эти пути менее удобны, чем рассматриваемый метод.

Нецелесообразность употребления алкиленгалоидгидринов вместо окисей алкиленов рассмотрена выше (см. стр. 287, 288).

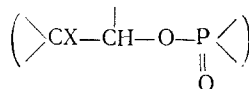
Арбузовская изомеризация циклических производных фосфористой кислоты может быть применена для синтеза ограниченного круга соединений, тогда как при помощи последнего метода, вообще, можно получить лишь одно вещество.

Рассмотренное выше (см. стр. 289) присоединение кислорода или серы к β -галоидалкиловым производным кислот трехвалентного фосфора не является, разумеется, самостоятельным способом синтеза β -галоидалкиловых производных кислот пятивалентного фосфора.

7. Свойства β -галоидалкиловых эфиров и эфирогалоидангидридов кислот пятивалентного фосфора

Наличие атома фосфора в своей высшей валентности обуславливает относительную химическую стойкость этих соединений и лишает их многих синтетических возможностей, имеющих у β -галоидалкильных производных кислот трехвалентного фосфора, а именно способности к присоединению, арбузовской перегруппировке, термической изомеризации и др.

Своеобразно отношение характерных групп

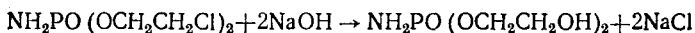


в рассматриваемых соединениях к химическим реагентам.

Апсон нашел, что при обработке β -хлорэтиловых эфиров фенолфосфиновой и диэтилфосфорной кислот спиртовой щелочью, содой или триэтиламинообразуются виниловые эфиры соответствующих кислот или (в зависимости от условий дегидрохлорирования) их полимеры¹¹⁰.

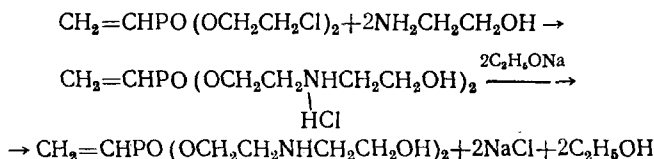
Однако Аллен и сотрудники¹²³ не смогли повторить результаты Апсона, несмотря на простоту проведения этих реакций. Подробное изложение данных и рассуждений Аллена и сотрудников не входят в тему данного обзора. Укажем только, что им удалось получить лишь небольшие количества непредельных соединений не вполне выясненного состава. Все же эти авторы осуществили дегидробромирование диэтил-β-бромэтилфосфата до диэтилвинилфосфата при помощи такого специфического реагента, как гидрид натрия.

Кабачник показал, что спиртовая щелочь оказывает дегидрохлорирующее действие преимущественно на кислотную часть молекулы ди-(β-хлорэтилового) эфира β-хлорэтилфосфиновой кислоты, образуя ди-(β-хлорэтиловый) эфир винилфосфиновой кислоты⁷⁵. Еще более четко подобные свойства проявляют соли щелочных металлов и органических кислот^{56, 84}. Вард считает, что спиртовая щелочь замещает в группе $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OP} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ хлор на гидроксил, образуя β-оксиэтильную группу¹²⁴:



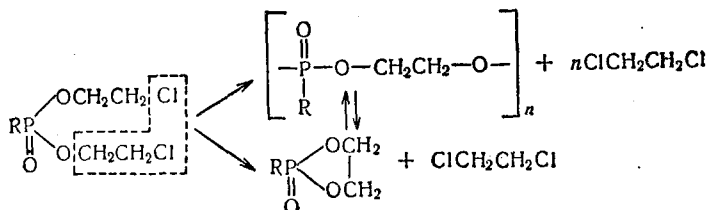
Третичные амины довольно легко взаимодействуют с β-галоидалкоксильными группами у фосфора^{78, 114}, образуя сравнительно устойчивые кристаллические продукты присоединения типа четвертичных аммониевых солей. Первичные же амины реагируют с замещением галоида на диалкиламидогруппы.

При помощи реакции такого типа, а именно при взаимодействии ди-(β-хлорэтилового) эфира винилфосфиновой кислоты с этаноламином и аминоксантоновой кислотой, были получены интересные соединения: гликоль и дикарбоновая кислота, имеющие в молекуле фосфор, азот и двойную связь¹²⁵, например:



Кислые агенты — соляная кислота, хлористый водород, пятихлористый фосфор — более или менее легко разрывают связи $\text{C}-\text{O}-\text{P}$, замещая β-галоидалкоксильные группы соответственно на гидроксил^{50, 61, 62} или хлор^{12, 13, 27-30, 50, 51, 61, 62}. Термическое воздействие на вещества, содержащие β-галоидалкоксильные группы при фосфоре, вызывает различные (внутри- или межмолекулярные) реакции конденсации этих веществ.

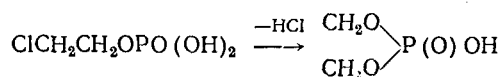
Коршак с сотрудниками показали, что при нагревании ди-(β-хлорэтиловых) эфиров алкил- и арилфосфиновых кислот, а также три-(β-хлорэтил)-фосфата выше 200° происходит выделение дихлорэтана и образование смеси продуктов циклического и линейного строения, между которыми, вероятно, существует известное равновесие⁵²:



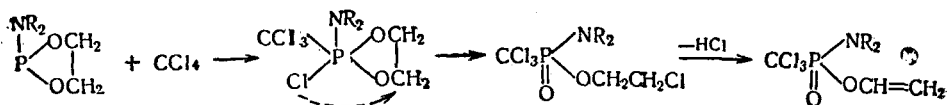
Пока нельзя уверенно сказать, является ли первичным процессом межмолекулярное отщепление дихлорэтана (образование низкомолекулярного линейного полиэфира), или внутримолекулярная реакция (образование циклического эфира), или, наконец, оба они протекают одновременно. Следует только отметить, что превращение выделенных в чистом виде циклических эфиров кислот фосфора в линейные полиэфиры протекает довольно легко (например, при действии различных катализаторов, умеренном нагревании, а иногда и просто при стоянии⁶⁵) обратный же процесс возможен лишь в случае термической деструкции полиэфиров, т. е. в более жестких условиях^{52, 126}.

Выделение дихлорэтана и образование полиэфирных цепочек при термической гомополиконденсации хлорангидрида фенил-β-хлорэтилфосфорной кислоты было описано Акером⁵³.

Реакция другого типа была исследована Лекоком, который пока зал, что при кипячении водного раствора β-хлорэтилфосфорной кислоты выделяется хлористый водород и образуется циклическая этиленфосфорная кислота¹²⁷:

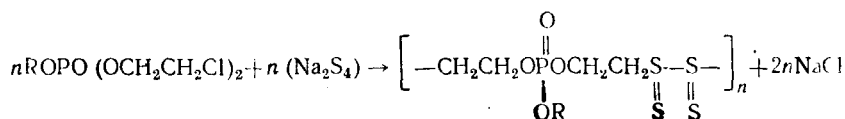


Такие реакции или одна из них являются причиной разложения различных β-галоидалкильных эфиров кислот фосфора в случае их перегонки при высоких температурах (при атмосферном давлении или плохом вакууме). Имеется, правда, патент Винкля и сотрудников, не согласующийся с указанными данными¹²⁸. По этому патенту взаимодействие некоторых циклических эфиров замещенных амидофосфористых кислот с четыреххлористым углеродом при 200° приводит к образованию амидоэфиров (виниловых) трихлорметилфосфиновой кислоты. Образование таких веществ можно представить, видимо, как результат последовательно идущих реакций: 1) арбузовской перегруппировки с размыканием цикла и образованием β-хлоралкоксильных групп при фосфоре и 2) термического дегидрохлорирования этих групп:

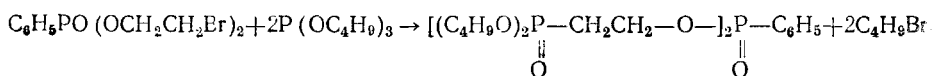


Гидролиз β-галоидалкилфосфатов был исследован немецкими и французскими учеными. Оказалось, что при взаимодействии с разбавленными щелочами и кислотами в водно-спиртовых средах сравнительно трудно отщепляются β-галоидалкоксигруппы³⁸, легче отщепляются галоиды в этих группах³⁸, а феноксигруппы в дифенил-β''-галоидэтилфосфатах и фенилди-(β-галоидэтил)-фосфатах в этих условиях отщепляются довольно легко^{118, 119}. Поэтому при помощи дифенил-β-галоидэтилфосфатов можно вводить в различные органические соединения (ОН)₂РО(ОСН₂СН₂) группы.

Сравнительно недавно стало известно, что атомы галоидов в β-галоидалкоксильных группах, связанных с фосфором, довольно легко реагируют с полисульфидами натрия и кальция, образуя своеобразные фосфорсодержащие тиоколы^{2, 20, 129}:



Ди-(β-галоидалкиловые) эфиры алкил- и арилфосфиновых кислот были использованы как своеобразные дигалоидалканы для арбузовской перегруппировки эфиров фосфористой или фосфинистых кислот, например:



и для реакции Михаэлиса—Беккера¹³⁰.

Эфирахлорангидриды β-галоидалкилфосфорных кислот обладают обычной активностью, характерной для галоидангидридов кислот фосфора. При взаимодействии этих эфирахлорангидридов со спиртами или аминами образуются алкил-β-галоидалкилфосфаты¹¹⁴, алкиламино- или диалкиламино-β-галоидалкилфосфаты¹³¹. Третичные амины легко присоединяются к таким эфирахлорангидридам (очевидно по связи P—Cl), образуя кристаллические гигроскопические продукты, нерастворимые в инертных растворителях (эфир, бензол и т. д.) и разлагающиеся при соприкосновении с водой или спиртами¹³².

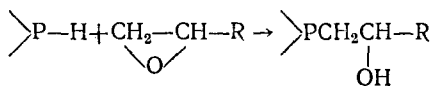
Таким образом, в химическом поведении β-галоидалкильных групп, соединенных с пентавалентным фосфором непосредственно и через кислород, наблюдаются существенные различия.

Эти различия можно кратко систематизировать следующим образом: 1) основные агенты в безводных средах сравнительно легко дегидрохлорируют β-галоидалкильные группы при фосфоре, переводя их в α,β-непредельные группы^{27–30, 56, 64, 69–72, 75, 84}. β-Галоидалкильные группы, связанные с фосфором через кислород, в аналогичных условиях замещают галоиды на другие группы^{124, 125}, присоединяют третичные амины^{78, 114} или вообще не реагируют^{56, 84}. При более жестком воздействии некоторых основных агентов происходят еще не выясненные изменения, приводящие к полимерным или смолоподобным веществам¹²³. 2) Кислые агенты—соляная кислота, хлористый водород, PCl₅ более или менее легко разрывают эфирные связи C—O—P, замещая β-галоидалкоксильные группы на гидроксил или хлор, и не затрагивают (до определенных температур) β-галоидалкильные группы при фосфоре^{13, 27–30, 50, 51, 61, 62, 72, 73}. 3) Действие высоких температур, особенно в присутствии некоторых солей или активированного угля на β-галоидэтильные группы при фосфоре приводит к их дегидрогалоидированию и образованию винильных групп при фосфоре^{27, 28, 66–68}. β-Галоидалкоксильные же группы претерпевают отщепление дихлорэтана, хлористого водорода и другие изменения, но выделить виниловые эфиры кислот фосфора при этом не удавалось^{52, 53, 127}, за исключением одного случая¹²⁸.

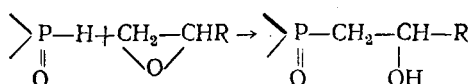
8. Взаимодействия циклических окисей с галогенидами фосфора, не ведущие к образованию связей C—O—P

Выше было показано, что α-окиси и тиоокиси легко присоединяются к галогенидам трех- и пентавалентного фосфора (кроме PCl₅ и PBr₅) по связям P—X, образуя β-галоидалкиловые производные соответствующих кислот фосфора.

Подобные реакции β-окисей не описаны, а γ- и δ-окиси взаимодействуют с такими галогенидами фосфора с большим трудом, чем α-окиси, и по другому типу. Такие реакции, обследованные в основном на примере POCl₃, идут только в присутствии катализаторов: хлористого цинка, серной кислоты, хлористого алюминия и т. д. При этом цикл окиси размыкается, но образования связи P—O—C не наблюдается. В мягких условиях образуется галоидуглеродная связь, и в молекуле получающегося соединения сохраняется кислородный атом оки-

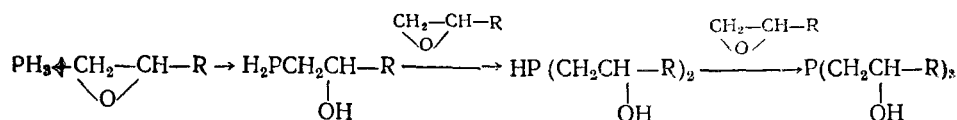


или

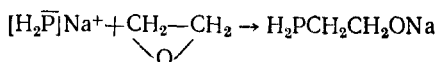


Описаны два типа таких реакций: присоединение α -окисей к фосфористому водороду и к диалкилфосфористым кислотам.

Кнуянц и Стерлин¹⁴³ показали, что взаимодействие фосфористого водорода с окисями этилена и пропилена затруднено очень слабой диссоциацией PH_3 в обычных условиях. Им удалось осуществить присоединение указанных компонентов друг к другу только под давлением и при нагревании, но и в этом случае выходы продуктов реакции были невелики. Реакция, очевидно, протекала ступенчато:

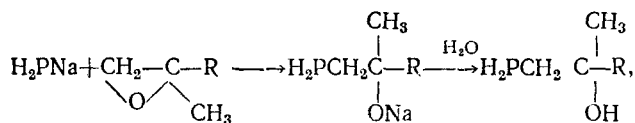


В основном получались продукты присоединения одной и трех (но не двух) молекул окисей к PH_3 . При использовании вместо фосфористого водорода дигидрофосфида натрия в жидком аммиаке реакция протекает очень легко и с хорошими выходами:



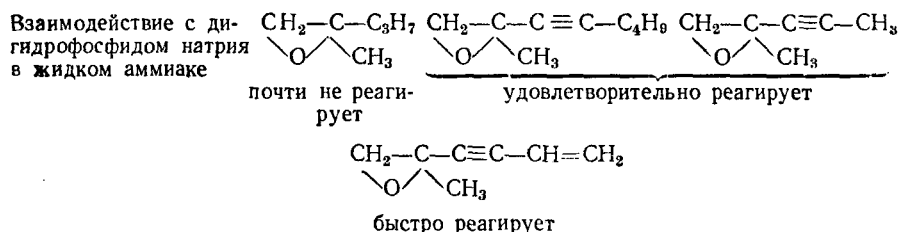
При разложении образующегося алкоголята водой был выделен свободный β -оксиэтилфосфин.

Дигидрофосфид натрия в жидком аммиаке применили также Первеев и Рихтер¹⁴⁴, которые осуществили присоединение к нему некоторых α -окисей ацетиленового ряда:



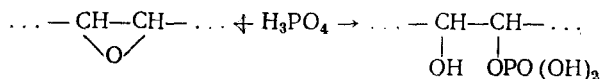
где R содержит тройную связь.

Если R был предельным радикалом (пропил), то такая реакция была чрезвычайно затруднена¹⁴⁴. Способность к взаимодействию замещенных α -окисей с дигидрофосфидом натрия определяется, видимо, в первую очередь электронным состоянием молекулы данной окиси и только во вторую очередь — стерическими факторами. Действительно, реакционная способность следующих четырех α -окисей возрастает при возникновении и усилении сопряжения кратных связей замещающей группы с окисным кольцом.



Известные в настоящее время β -оксиалкилфосфины представляют собой бесцветные, подвижные жидкости с характерным для фосфинов неприятным запахом. Простые алканолфосфины хорошо растворимы в воде и пиридине, хуже в эфире и бензоле¹⁴³. Более сложные представи-

лекулярная кислота фосфора по следующей общей схеме:



Запатентовано взаимодействие фосфорной кислоты с диоксановыми растворами сополимеров: аллилглицидиловый эфир — стирол^{161, 162}, аллилглицидиловый эфир — бутилметакрилат¹⁶³, глицидилметакрилат — бутилметакрилат¹⁶³ и т. д.^{161–164}

Описано также взаимодействие алкил- и арилфосфиновых кислот с глицидиловыми полиэфирами двух- или многоатомных фенолов, полимерами аллилглицидилового эфира и другими высокомолекулярными соединениями с эпоксигруппами¹⁶⁴. Описываемые реакции проводят, как правило, в растворах, с целью уменьшения возможности преждевременного образования пространственно построенных полимеров. Наиболее подходящим растворителем является диоксан, так как он смешивается с водой и позволяет применять водные растворы фосфорной кислоты.

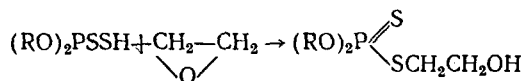
Получаемые полимерные кислоты фосфора растворимы в диоксане, ацетоне, бензоле и некоторых других органических растворителях и иногда, в зависимости от строения исходных полиэпоксидов, — в воде и водных щелочах. Например, высокомолекулярные фосфорные кислоты на основе сополимеров аллилглицидилового эфира и винилацетата растворимы в водных растворах щелочей, а на основе сополимеров глицидилметакрилата с метакрилатами — нерастворимы.

В зависимости от глубины сополимеризации исходных мономеров, полимерные фосфорные кислоты имеют молекулярные веса от полутора до пятидесяти тысяч (в основном 2—10 тыс.)¹⁶⁴; консистенция их колеблется от полужидкого до твердого состояния¹⁶⁴.

После термического воздействия или обработки диизоцианатами они превращаются в трехмерные полимеры, обладающие хорошей адгезией ко многим материалам, твердостью и прочностью^{161–165}.

4. Присоединение α-окисей и тиоокисей к сульфгидрильным группам при фосфоре

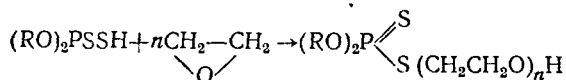
α-Окиси легко присоединяются к диалкилдитиофосфорным¹⁶⁶, а также к алкарил- и диарилдитиофосфиновым¹⁶⁷ кислотам. Реакции проходят с выделением тепла, причем при медленном ведении процесса и соблюдении умеренных температур присоединение происходит практически количественно.



Получаемые β-оксиалкиловые эфиры замещенных дитиофосфорных или дитиофосфиновых кислот представляют собой густые жидкости, перегоняющиеся в вакууме (иногда с небольшим разложением). Азотная кислота их довольно легко окисляет, а щелочи разлагают. β-Гидроксильные группы в них ацетируются при действии уксусного ангидрида и замещаются на хлор при осторожной обработке пятихлористым фосфором.

Если окись алкилена прибавляют быстро и температурный режим не контролируют, то происходит сильное разогревание реакционной смеси и образование сиропообразных веществ, не перегоняемых в вакууме; по мнению Кабачника и сотрудников, в этом случае происходит ступенча-

тое присоединение многих молекул окиси ¹⁶⁶:



Циклические 1,2-сульфиды взаимодействуют аналогично окисям, но менее энергично ^{167, 168}. Получаемые при этой реакции диалкил-S, β-мер-

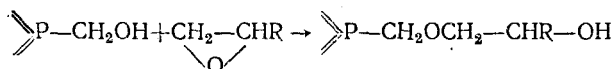
каптоэтилдитиофосфаты — $(RO)_2P \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SH} \end{array}$ — по свойствам в общем

сходны со своими гидроксилсодержащими аналогами, но отличаются от них нерастворимостью в воде, меньшей термической устойчивостью и способностью легко метилироваться диазометаном по сульфгидрильной группе.

5. Присоединение α-оксидов и этиленимина к метилольным и р-оксibenзильным группам фосфорсодержащих соединений

Тетраметиллолфосфонийхлорид и окись триметиллолфосфина довольно широко известны как вещества, при помощи которых можно придавать огнестойкость различным синтетическим и натуральным материалам ⁶⁵. В последнее время появились сведения о том, что на основе этих интересных веществ созданы мономеры для фосфорсодержащих эпоксидных смол.

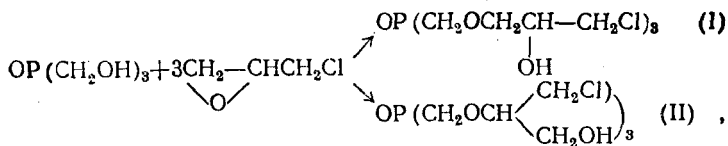
Оказалось, что метилольные группы этих соединений, водород в которых довольно подвижен, могут сравнительно легко присоединять по связи О—Н α-окисные соединения по обычному типу. При этом в фосфорсодержащем соединении образуются простые эфирные связи и в β-положении к ним — гидроксильные группы



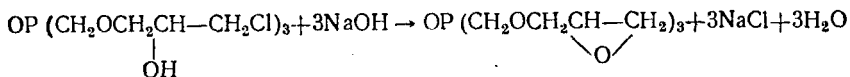
Реакция проходит при простом кипячении смеси компонентов, иногда в присутствии кислых катализаторов.

Описано присоединение к тетраметиллолфосфонийхлориду, окиси триметиллолфосфина и, вообще, к веществам типа $\text{P} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ окиси этилена ¹⁶⁹, эпихлоргидрина ¹⁶⁹⁻¹⁷¹, элибромгидрина ¹⁷¹, глицидилового полиэфира (EPON—562) ¹⁷¹⁻¹⁷², глицидилового полиэфира дигидрофенола (EPON—1007) ¹⁷¹, этиленимина ¹⁷³⁻¹⁷⁵ и т. д.

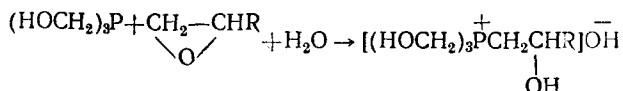
Подход к мономерам для фосфорсодержащих эпоксидных смол (о чем было упомянуто выше) был осуществлен присоединением эпихлоргидрина к окиси триметиллолфосфина в присутствии кислых катализаторов. При этом из двух возможных соединений



по данным авторов, образуется только первое. При обработке этого соединения щелочами происходит легкое дегидрохлорирование и замыкание α-окисного кольца:



Рейтер и сотрудники запатентовали присоединение к триметилфосфину окисей этилена и пропилена, эпихлоргидрина, глицида, двуокиси дивинила, триглицидцианурата и полиэпоксидов. Процесс, видимо, соответствует следующей схеме:



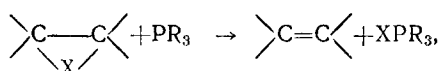
Этим путем можно получать четвертичные фосфониевые соединения.

2. Образование неперелыхных веществ и фосфорорганических соединений с пятивалентным фосфором

Возможность синтеза этих соединений обуславливается сильным сродством трехвалентного фосфора к кислороду и сере. Оказалось, что кислород и серусодержащие вещества определенного строения (α -окиси и сульфиды) при взаимодействии с некоторыми соединениями трехвалентного фосфора легко отдают последним свой кислород или серу.

Калвенор и сотрудники, исследуя взаимодействие этиленпропилен — сульфида и некоторых других алкиленсульфидов с триэтилфосфитом и третичными фосфинами, впервые заметили, что указанные фосфорорганические соединения легко присоединяли серу, образуя, соответственно, триэтилтиофосфат и тиоокиси третичных фосфинов¹⁸¹. Превращения алкиленсульфидов авторы не изучали.

Другие исследователи выяснили, что в этих и подобных реакциях (с α -окисями) компоненты циклического строения теряют кислород или серу и переходят в неперелыхные соединения. Таким образом, общая схема рассматриваемой реакции представляется следующей:



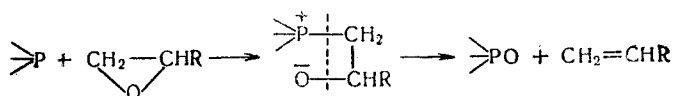
где X=кислород или сера, а R=алкилы, арилы или алкоксигруппы.

Описано взаимодействие окиси этилена с триэтилфосфитом^{182, 183} и триаллилфосфитом¹⁸³, окиси пропилена с триэтилфосфитом^{182, 183}, окиси псевдобутилена с трибутилфосфином¹⁸⁴, окиси стирола с триэтилфосфитом¹⁸³ и трифенилфосфином¹⁸⁵ и, наконец, окиси этилового эфира коричневой кислоты с трифенилфосфином¹⁸⁵.

Не менее обстоятельно исследованы подобные реакции циклических α -тиоокисей.

Изучено взаимодействие этилен- и изобутиленсульфидов с триэтилфосфином¹⁸¹, пропиленсульфида с триэтил-¹⁸¹ и трифенилфосфинами¹⁸⁶ и с триэтилфосфитом¹⁸⁷, 3-хлорпропилен-1,2-сульфида с триэтилфосфином¹⁸¹ и триэтилфосфитом¹⁸⁷, псевдобутиленсульфида с трифенилфосфином^{184, 188}, трибутилфосфином¹⁸⁸ и триэтилфосфитом¹⁸⁸. Кроме того, была изучена реакция 3-метоксипропилен-1,2-сульфида с триэтилфосфитом¹⁸⁷ и сульфида циклогексена с триэтилфосфином¹⁸¹, трифенилфосфином^{181, 186} и триэтилфосфитом^{181, 186}.

Вначале, видимо, происходит присоединение компонентов друг к другу, сопровождающееся разрывом связи C—O (C—S) и возникновением связи C—P. Затем происходит образование прочной связи P=O (P=S) и разрыв менее прочной второй связи C—O (C—S)¹⁸⁵



Рассматриваемая реакция имеет некоторые особенности. Взаимодействие протекает, как правило, очень гладко, причем сульфиды реагируют с соединениями трехвалентного фосфора легче, чем циклические окиси, иногда просто при стоянии смеси компонентов на холоду¹⁸¹. Реакции проходят практически нацело, выходы продуктов во всех случаях хорошие.

Интересно, что при взаимодействии триаллилфосфита с окисью этилена образуется только триаллилфосфат, а эпексидирования двойной связи практически не наблюдается¹⁸³.

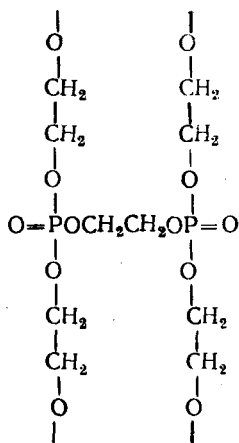
Образование олефинов в рассматриваемой реакции сопровождается интересным стереохимическим явлением. В то время как *цис*- и *транс*-изомеры псевдобутиленсульфида практически нацело превращаются соответственно в *цис*- и *транс*-бутилены^{187, 189}, кислородные аналоги этого сульфида (т. е. *цис*- и *транс*-окиси псевдобутилена) дают смесь изомеров, в которой преобладает стереоизомер другого строения, чем исходная окись¹⁸⁴.

V. ДРУГИЕ РЕАКЦИИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ОКИСЯМИ

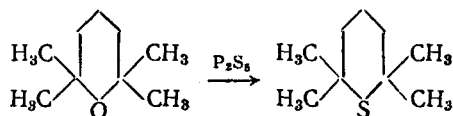
Описано присоединение окисей этилена, пропилена и эпихлоргидрина к пятиокиси фосфора¹⁹⁰, пятисернистому фосфору¹⁹⁰, а также к продукту взаимодействия P_2S_5 с некоторыми нефтяными продуктами¹⁹¹. При этом образуются вещества разной консистенции (в зависимости от условий реакции) — от жидкостей до твердых веществ.

Реакции α -окисей с P_2O_5 и P_2S_5 проходят довольно легко при умеренном нагревании смесей компонентов. Обычно берут от трех до семи молей окиси алкилена на моль фосфорсодержащего соединения.

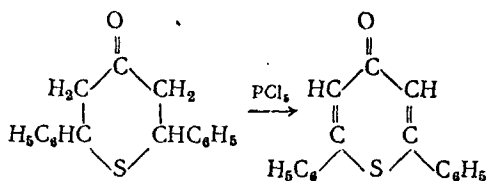
По патентным данным¹⁹⁰, в образующихся веществах (не вполне выясненного строения) присутствуют звенья такого типа:



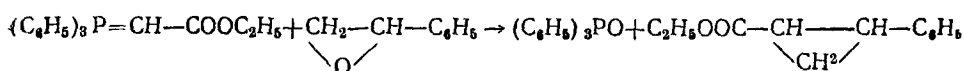
При действии пятисернистого фосфора на 2,2,6,6-тетрамethylтетрагидропиран происходит не реакция присоединения, как в случае α -окисей, а замещение кислорода на серу¹⁴²



Замещенные тетрагидратиопираны под влиянием PCl_5 дегидрируются в тиопираны¹⁴²



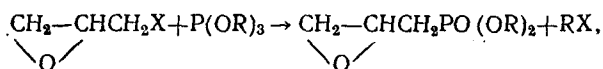
Интересную реакцию описали Денней и Боскин, которые нашли, что при взаимодействии циклических окисей и некоторых фосфорорганических соединений типа фосфинометиленов —P=CHR происходит обмен остатка CHR на кислород, причем образуется циклопропановое кольцо¹⁹².



VI. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ОКИСЯМИ И ИХ АНАЛОГАМИ НЕ ПО ОКИСНОЙ ФУНКЦИИ

1. Арбузовская перегруппировка и реакция Михаэлиса — Беккера эфиров фосфористой кислоты с циклическими окисями и их аналогами, содержащими галоиды

Исследована арбузовская перегруппировка триалкилфосфитов под влиянием эпигалоидгидринов^{146, 177, 193–195}.



где X — галоиды.

Эту реакцию проводят как обычную арбузовскую перегруппировку, т. е. смешивают триалкилфосфит с эпигалоидгидрином и смесь нагревают до прекращения выделения галоидного алкила; продукт реакции выделяют при помощи вакуумной перегонки. Таким путем были получены различные эфиры 2,3-эпоксипропилфосфиновой кислоты.

Аналогичным образом синтезируют эфиры α -тетрагидрофурфурилфосфиновой кислоты, при использовании тетрагидрофурфурилбромида¹⁹³. Поскольку все эти реакции подчиняются хорошо известным правилам арбузовской перегруппировки, подробнее они здесь не рассматриваются.

Эфиры 2,3-эпоксипропил- и α -тетрагидрофурфурилфосфиновых кислот были также получены взаимодействием эпигалоидгидринов и α -тетрагидрофурфурилгалогенидов с натрийдилалкилфосфитами^{193, 194}, т. е. по реакции Михаэлиса — Беккера.

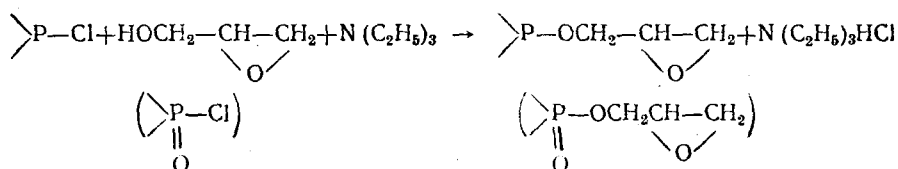
Интересно, что α -бромтетрагидропиран нормально реагирует с натрийдиетилфосфитом¹⁹³, а α , β -дибромтетрагидропиран в этих же условиях вообще не образует фосфорорганического соединения, а претерпевает дегидробромирование¹⁹³. Случаи арбузовской перегруппировки триалкилфосфитов более сложными галоидсодержащими гетероциклами (с двумя атомами кислорода, с азотом и т. д.) систематизированы Арбузовым¹⁹⁶.

2. Взаимодействие галоидангидридов кислот фосфора со спиртами, содержащими эпокси группы

Эта реакция пока исследована очень мало. Известно, что она требует более тщательного проведения, чем взаимодействие соответствующих галоидангидридов с обычными спиртами.

Как известно, α -окисное кольцо легко размыкается различными агентами, и эта побочная реакция может резко снижать выходы получаемых эпоксиалкиловых эфиров кислот фосфора.

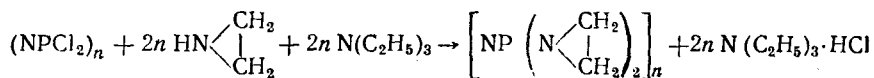
В опубликованных патентах^{197, 198} описано взаимодействие глицидилового спирта с треххлористым фосфором, фенилдихлорфосфином, хлорокисью фосфора; 2,3-эпоксибутандиола-1,4 с хлорангидридами диметилфосфиновой и дибутилфосфинистой кислот и др. Кроме наиболее ходового глицидилового спирта, применяли 2,3-, а также 3,4-эпоксигексанола, 4,5-эпоксиоктанола и другие спирты с α -окисными группами в молекуле. В качестве средства, связывающего хлористый водород, в этих реакциях применяли триэтиламин:



Выходы продуктов реакции ни в одном случае не приведены. Получающиеся в результате этой, а также рассмотренной выше, реакции (см. стр. 313) фосфорорганические соединения с эпоксидными группами могут быть получены и другим путем, а именно эпоксидированием аллильных или других непредельных групп, соединенных с фосфором непосредственно или через кислород. Описано эпоксидирование эфиров аллилфосфиновой кислоты¹⁹⁵ окисей третичных фосфинов, содержащих аллильные группы^{170, 176, 177}, а также аллиловых эфиров различных кислот фосфора¹⁹⁸.

3. Взаимодействие фосфорсодержащих соединений, содержащих подвижный атом хлора, с этиленимином

Эта реакция и вещества, полученные с ее помощью, приведены в уже упомянутой монографии⁶⁵, и здесь не будут рассматриваться. Из новых материалов следует упомянуть о взаимодействии три- и тетрамеров фосфонитрилхлорида с этиленимином в присутствии триэтиламина¹⁹⁹. При этом атомы хлора полностью замещаются на этилениминные кольца:



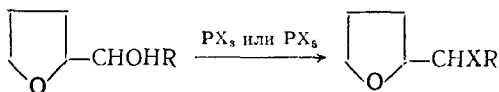
где $n=3$ или 4.

4. Реакции, не ведущие к образованию фосфорорганических соединений

Раньше (см. стр. 303, 304) указывалось на относительную устойчивость γ -окисей к галогенидам фосфора. Если же в молекуле γ -окисей присутствует гидроксил, то он легко замещается на галогид; образования же соответствующего эфира кислоты фосфора (как в случае глицидилового спирта) не происходит.

Описано взаимодействие тетрагидрофурфурилового спирта и его производных с треххлористым и трехбромистым фосфором (иногда в при-

сутствии пиридина), а также с пятихлористым фосфором. Во всех этих случаях образуются тетрагидрофурурилгалогениды²⁰⁰⁻²⁰².



Можно также отметить взаимодействие натрийдиэтилфосфита с α , β -дибромтетрагидропираном; последний при этом дегидробромируется в β -бромдигидропиран¹⁹³.

ВИ. ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ РАССМОТРЕННЫХ ПРОЦЕССОВ.

Многие соединения, синтезированные при помощи изложенных выше реакций, получили известное применение в ряде отраслей народного хозяйства; другие вещества проходят более или менее широкие производственные испытания, третьи рекомендованы или запатентованы для использования в различных отраслях промышленности. Наконец, в ряде случаев получены интересные, но пока не вполне определенные результаты, требующие дополнительных исследований.

Пластификаторы. Широко обследованы в качестве пластификаторов различных полимерных материалов эфиры фосфорной кислоты, имеющие β -галоидалкильные группы^{103-108, 203-210}.

Такие эфиры, как три-(β -хлорэтил)-фосфат, три-[ди-(β , γ -хлорпропил)-фосфат и три-(β -хлорпропил)фосфат нашли промышленное применение под различными фирменными названиями: целлуфлекс се1, цетамол Q, целлуфлекс FR—2, цетамол Р и т. д. Эти эфиры хорошо совмещаются (часто в комбинации с другими пластификаторами) с поливинилхлоридом, полиэфирами, ацетил- и нитроцеллюлозой, полиуретанами, фенопластами, эпоксидными и другими смолами. Перечисленные полимеры приобретают при этом огнестойкость, а в некоторых случаях (например, производные целлюлозы), светостойкость, прочность и эластичность²⁰⁴⁻²⁰⁸.

В качестве пластификаторов предложены различные арил- β -галоидалкилфосфаты^{106, 107}, эфиры фосфорной и фосфиновых кислот, содержащие эпоксиалкильные группы^{195, 198}, продукты присоединения окисей алкиленов к фосфиновым кислотам¹⁵⁵ и кислым эфирам фосфорной кислоты¹⁵³, а также О,О-диалкилалкилтиоалкилтиофосфаты¹⁷⁹.

Добавки, придающие огнестойкость различным изделиям, пластическим массам, тканям и т. д. Общеизвестно, что многие фосфорсодержащие соединения придают огнестойкость (или повышают ее) различным материалам^{3, 65}. Соединения различных классов, описанные в настоящем обзоре, также нашли применение для этих целей. Почти все пластификаторы, рассмотренные выше, являются веществами, повышающими огнестойкость полимеров^{103-108, 153, 195, 203-210}.

Особенно эффективными с точки зрения придания огнестойкости пенополистиролам оказались β , γ -дибромалкиловые эфиры фосфорной кислоты, в частности три-[ди-(β , γ -бромпропил)]-фосфат²¹¹⁻²¹³.

Запатентовано придание негорючести конденсационным смолам при помощи полимера ди-(β -хлорэтилового) эфира винилфосфиновой кислоты, являющегося в данном случае своеобразным пластификатором²¹⁴.

Огнестойкие покрытия были получены при полимеризации продуктов присоединения галондангидридов кислот пятивалентного фосфора к глицидиловым эфирам метакриловой и других непредельных карбоновых кислот¹¹¹.

Введение фосфора в макромолекулы дают возможность создания огнестойких полимеров при помощи хлорангидридов и некоторых эфиров β -хлорэтил- и винилфосфиновых кислот. В отличие от рассмотренных выше β -галоидалкиловых эфиров фосфорной кислоты эти соединения не просто присутствуют в массе полимера, а химически связаны с ним. При этом фосфор входит в главные полимерные цепи (в отверждаемых фосфорсодержащих полиэфирах^{69, 98-101}), находится в боковых цепочках (в случае сополимеров хлорангидрида и эфиров винилфосфиновой кислоты^{90-92, 102, 215}), или же в звене, которое сшивает линейные цепи органических полимеров, например, непредельных полиэфиров²¹⁶⁻²¹⁹.

Поскольку в описанных случаях фосфорные компоненты соединены с макромолекулами прочными химическими связями, огнестойкость таких полимеров практически не изменяется при любой обработке до разрушения полимера.

Для придания огнестойкости различным композициям и, главным образом, изделиям текстильной промышленности хорошо зарекомендовали себя продукты взаимодействия (и их сочетания с другими веществами) этиленimina с фосфонитрилхлоридом¹⁹⁹, хлорокисью фосфора или тиотетрахлористым фосфором²²⁰⁻²²⁷, α -окисей или этиленimina с тетраметилолфосфонийхлоридом или окисью триметилолфосфина¹⁶⁹⁻¹⁷⁵. Для этой же цели были применены растворы β -хлорэтилфосфорной кислоты²²⁸, а также продукты присоединения хлорокиси фосфора и ее производных к глицидилметакрилату, олеату и кротонату¹¹¹.

Недавно фирмой Монсанто были разработаны некоторые фосфор- и галоидсодержащие соединения с общим названием «фосгард», которые придают хорошую огнестойкость синтетическим смолам, волокнам, изделиям из дерева и бумаги²²⁹. Точные составы соединений «фосгард» пока не известны, но указано, что исходными веществами для них в некоторых случаях являются β -галоидалкильные производные фосфористой кислоты.

Добавки к топливам для двигателей внутреннего сгорания. Некоторые β -галоидалкиловые эфиры тиофосфористых, тиофосфорных, тиофосфиновых, а также (реже) фосфористой и фосфорной кислот оказались эффективными добавками к бензинам, газOLIнам и другим видам топлива для двигателей внутреннего сгорания^{19, 34, 36, 42, 43, 108, 109, 230, 231}. Их ценность заключается в том, что они предотвращают преждевременное воспламенение топлива, повышая этим его октановое число, снижают нагарообразование и отложение осадка. Для этой же цели предложены соединения «фосгард»²²⁹ (см. выше).

Добавки к смазочным маслам. Веществами, улучшающими смазочные масла (в частности, применяемые в узлах трения, работающих при очень высоких нагрузках), являются β -галоидалкиловые эфиры фосфористой и фосфорной кислот, а также их сернистых аналогов^{108, 109, 232, 233}.

Положительно зарекомендовали себя в качестве добавок к смазочным маслам ди-(β -хлорэтиловый) эфир винилфосфиновой кислоты²¹⁷, соединения «фосгард»²²⁹, эфиры и тиоэфиры β -хлорэтилфосфиновой кислоты²³⁴, продукты присоединения α -окисей и сульфидов к фосфорной кислоте¹⁴⁸, ее кислым эфирам¹⁵³, диарил- или алкарилдитиофосфиновым кислотам¹⁶⁷, пятиясернистому фосфору¹⁹⁰, и, наконец, к веществам образующимся при взаимодействии нефтяных углеводородов с P_2S_5 ¹⁹¹.

Стабилизаторы полимеров. Соли винилфосфиновой и алкилвинилфосфиновых кислот стабилизируют некоторые полимеры и сополимеры (в частности хлористого винила и акрилонитрила) по отношению к действию света и нагреванию²³⁵⁻²³⁷.

Антиоксидантами являются некоторые β -галоидалкиловые эфиры фосфористой, фосфорной, тиофосфористой и тиофосфорной кислот^{103, 108, 238}. Тропикостойчивость кабельным пластикам придают

три-(β -хлорэтил)-фосфит и ди-(β -хлорэтиловый) эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты^{239, 240}. Хорошими стабилизаторами поливинилхлорида являются эпоксиалкиловые эфиры^{195, 198} и этиленимиды кислот фосфора^{241–243}, а также О,О-диалкилакилтиоалкилтиофосфаты¹⁷⁹.

Вещества, улучшающие качества текстильных изделий. Продукты взаимодействия разнообразных α -окисных соединений с кислотами фосфора, их кислыми эфирами и фосфатами алифатических аминов нашли применение в текстильной промышленности, главным образом в качестве антистатических агентов^{151, 152, 157–159, 244}.

Для придания несминаемости тканям предложено обрабатывать их эпоксиалкиловыми эфирами кислот фосфора²⁴⁵.

Другие области применения и перспективы использования. Некоторые β -галоидалкиловые, виниловые и алкилтиоалкиловые эфиры кислот фосфора предложено применять в качестве инсектицидов^{131, 179, 246–248}.

β -Галоидалкиловые, а также эпоксиалкиловые производные кислот фосфора являются промежуточными продуктами при синтезе различных мономерных фосфорорганических мономеров^{3, 65, 195} и тиоколов^{2, 20, 129}.

Продукты присоединения полиэпоксидов к фосфорной кислоте дают твердые и прочные, антикоррозионные покрытия для различных материалов^{161–165}.

Ди-(β -хлорэтил)-фосфористая кислота представит, видимо, интерес для некоторых биологических исследований²⁴⁹.

Наконец, исключительно важными и перспективными представляются исследования по получению фосфорорганических соединений, с эпоксидными группами в молекуле^{176, 177, 193–195, 197, 198}. В частности, предполагается, что при помощи таких веществ можно будет создать огнестойкие и весьма термостойкие пластические массы^{176, 177, 250}.

Из рассмотренного материала вытекает, что реакция соединений фосфора с α -окисями является очень простым, удобным и дешевым методом получения разнообразных фосфорорганических соединений, содержащих β -галоидалкильные и гидроксильные группы, α , β -непредельные радикалы при фосфоре, а также активные эпоксидные и этилениминные кольца. Большинство таких соединений получают с хорошими выходами и легко выделяются из реакционной смеси, они находят уже сейчас известное применение и, вероятно, найдут значительно более обширные области использования в недалеком будущем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов, Доклад на 2-й всесоюзной конференции по химии и применению фосфорорганических соединений, Казань, ноябрь 1959 г., Изд. АН СССР, 1962 г., стр. 5.
2. Е. В. Кузнецов, Р. К. Валетдинов, М. И. Бахитов, Там же, стр. 296.
3. Е. Л. Гефтер, Там же; стр. 46; Пласт. массы, 1960, № 5, 47.
4. М. И. Кабачник, Усп. химии, 16, 403 (1947).
5. П. В. Зимаков, Окись этилена, М.—Л., 1946.
6. М. С. Малиновский, Усп. химии, 19, 576 (1950); 26, 801 (1957).
7. F. Asinger, Chemie und Technologie der Monoolefine. Akademie-Verlag, Berlin, 1957.
8. F. Asinger, Einführung in die Petrolchemie, Akademie-Verlag, Berlin, 1959.
9. К. Д. Петров, Докторская диссертация, Моск. хим. технол. ин-т им. Менделеева, Москва, 1958.
10. M. Hanriot, Bull., (2); 32, 551 (1879).
11. W. Lommel, R. Engelhardt, Англ. пат. 338 981; С., 1931, 1, 2264; Ам. пат. 1 936 985; С., 1934, 4382.
12. М. И. Кабачник, П. А. Российская, Изв. АН СССР. ОХН, 1946, 295.
13. П. А. Российская, М. И. Кабачник, Там же, 1947, 389.
14. М. И. Кабачник, Там же, 1947, 631.
15. М. И. Кабачник, П. А. Российская, Там же, 1948, 95.
16. А. Н. Пудовик, Б. Е. Иванов, Там же, 1952, 947.
17. Е. В. Кузнецов, Р. К. Валетдинов, Труды КХТИ им. С. М. Кирова, 1957, № 23, 174.

18. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, ОХН, **1948**, 208.
19. E. G. De Witt, Ам. пат. 2862949; С. А., **54**, 1312 (1960).
20. В. К. Хайрулин, А. Н. Леднева, В. С. Абрамов, ЖОХ, **29**, 2355 (1959).
21. Е. Л. Гефтер, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 194.
22. H. G. Cook, B. C. Saunders, J. Chem. Soc., **1949**, 635.
23. E. N. Walsh, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3023 (1959).
24. J. W. Walker, F. M. Johnson, J. Chem. Soc., **87**, 1595 (1905).
25. А. К. Ефимова, Уч. Зап. КГУ, **109**, кн. 3, 19, (1949).
26. С. З. Ивин, К. В. Караванов, ЖОХ, **29**, 3456 (1959).
27. Г. Камай, В. С. Цивунин, ДАН, **128**, 543 (1959).
28. В. С. Цивунин, Кандидатская диссертация, Казань, Гос. ун-т им. Ленина, 1960.
29. Е. Л. Гефтер, Авт. свид. № 130898 20/X — 1959 г.; Бюл. изобр., **1960**, № 16, 12.
30. Е. Л. Гефтер, Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, **5**, 479 (1960).
31. Е. Л. Гефтер, ЖОХ, **31**, 949 (1961).
32. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, ДАН, **135**, 849 (1960).
33. Франц. пат. 1102299; С., **1956**, 12126.
34. J. A. Pianfetti, G. M. Kosolapoff, Ам. пат. 2876246; С. А., **53**, 13106 (1959).
35. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ЖОХ, **29**, 2973 (1959).
36. J. A. Pianfetti, G. M. Kosolapoff, Ам. пат. 2881202; С. А., **53**, 14937 (1959).
37. Фуракава, Ода, Цит. по РЖХим, **1956**, 19109.
38. K. Dimroth, R. Ploch, Ber., **90**, 801 (1957).
39. Англ. пат. 737431; С. А., **50**, 7410 (1956).
40. P. Malatesta, B. D'Atri, Farmaco et Scient., **8**, 398 (1953); Цит. по РЖХим., **1954**, 25272.
41. G. M. Kosolapoff, Ам. пат. 2536647; С. А., **45**, 5185 (1951).
42. E. G. De Witt, Ам. пат. 2862950; С. А., **54**, 1312 (1960).
43. J. B. Hinkamp, J. A. Warren, Ind. Eng. Chem., **50**, 251 (1958).
44. D. R. Martin и сотрудники, J. Am. Chem. Soc., **74**, 809 (1952).
45. W. E. Craig, W. F. Hester, Ам. пат. 2485573; С. А., **44**, 3005 (1950).
46. W. E. Craig, W. F. Hester, Ам. пат. 2494862; С. А., **45**, 304 (1951).
47. Чжень Жу-юй, Цю Гуэй-фэнь, цит. по РЖХим., **1959**, 1355.
48. H. Newby, Англ. пат. 772486; С. А., **51**, 13919 (1957).
49. A. A. Oswald, Can. J. Chem., **37**, 1498 (1959).
50. М. И. Кабачник, П. А. Российская, Изв. АН СССР, ОХН, **1946**, 403.
51. М. И. Кабачник, П. А. Российская, Там же, **1946**, 515.
52. В. В. Коршак, И. А. Грибова, В. К. Шитиков, Там же, **1958**, 210.
53. L. Asker, Ber., **88**, 376 (1955).
54. Е. Л. Гефтер, Авт. свид. 112920; Бюл. изобр. **1958**, № 5, 34.
55. Е. Л. Гефтер, ЖОХ, **28**, 1908 (1958).
56. Е. Л. Гефтер, П. А. Мошкин, Пласт. массы, **1960**, № 4, 54.
57. E. Leupold, W. Denk, H. Zogg, пат. ФРГ 964046; РЖХим., **1958**, 29757.
58. Е. В. Кузнецов, Р. К. Валетдинов, ЖОХ, **29**, 235 (1959).
59. W. Gerrard, W. J. Green, R. J. Phillips, J. Chem. Soc., **1954**, 1148.
60. H. N. Rydon, B. L. Tonge, Там же, **1957**, 4682.
61. Е. Л. Гефтер, М. И. Кабачник, Пласт. массы, **1961**, № 1, 63.
62. Е. Л. Гефтер, ЖОХ, **31**, 952 (1961).
63. М. И. Кабачник, П. А. Российская, Н. Н. Новикова, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 95.
64. Е. Л. Гефтер, Хим. наука и пром., **3**, 544 (1958).
65. Е. Л. Гефтер, Фосфорорганические мономеры и полимеры, Изд. АН СССР, Москва, 1960.
66. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Авт. свид. 116882; Бюл. изобр., **1958**, № 12, 28.
67. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 2142.
68. Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, ЖОХ, **29**, 2152 (1959).
69. И. К. Рубцова, Е. Л. Гефтер, А. Юлдашев, П. А. Мошкин, Пласт. массы, **1961**, № 2, 22.
70. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 604.
71. Е. Л. Гефтер, И. А. Рогачева, ЖОХ, **31**, 955 (1961).
72. K. Schimmelschmidt, W. Denk, пат. ФРГ 1020019; РЖХим., **1959**, 39595.
73. K. Schimmelschmidt, W. Denk, пат. ФРГ 1023034; РЖХим., **1960**, 39631.
74. K. Schimmelschmidt, W. Denk, пат. ФРГ 1023033; РЖХим., **1960**, 2082.
75. М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 233.
76. G. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1971 (1948).
77. A. H. Foord-Moore, J. H. Williams J. Chem. Soc., **1947**, 1465.
78. Е. Л. Гефтер, ЖОХ, **28**, 2500 (1958).
79. Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, Л. И. Мулер, ДАН, **109**, 98 (1956).
80. Ю. М. Зиновьев, Т. Г. Спиридонова, Л. З. Соборовский, ЖОХ, **29**, 3594 (1959).
81. Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, Л. И. Мулер, ЖОХ, **29**, 3947 (1959).
82. Ю. М. Зиновьев, Л. З. Соборовский, ЖОХ, **29**, 3954 (1959).

83. А. П. Платонов, Авт. свид. 105803; Бюл. изобр., 1957, № 3, 17.
84. E. O. Leupold, H. Zopp, пат. ФРГ, 1006414; РЖХим., 1959, 50582.
85. Е. Л. Гефтер, Кандидатская диссертация, ИОХ АН СССР, Москва, 1954.
86. Е. Л. Гефтер, М. И. Кабачник, ДАН, 114, 541 (1957).
87. М. И. Кабачник, Чжан Жун-юй, Е. Н. Цветков, ДАН, 135, 603 (1960).
88. В. С. Цивунин, Г. Камай, ДАН, 131, 1113 (1960).
89. М. И. Кабачник, Доклад на 2-й всесоюзной конференции по химии и применению фосфорорганических соединений. Казань, ноябрь, 1959, Изд. АН СССР, 1962, стр. 24.
90. G. Messwarb, W. Denk, H. Scherer, пат. ФРГ 1027874; С. А., 54, 12, 12665 (1960).
91. H. Krämer, G. Messwarb, W. Denk, пат. ФРГ 1032537; РЖХим., 1959, 73244.
92. Е. Ф. Родионова, Г. С. Колесников, Высокомол. соед., 3, 459 (1961).
93. H. Krämer, G. Messwarb, W. Denk, пат. ФРГ 1029156; РЖХим., 1960, 50100.
94. Цзэн Хань-Мин, Г. С. Колесников, Высокомол. соед., 2, 1010 (1960).
95. H. Krämer, G. Messwarb, W. Denk, пат. ФРГ 1044074; С., 1960, 652.
96. H. J. Turpack, G. Schrader, пат. ФРГ 1050767; С., 1959, 13923.
97. W. E. Cass, Ам. пат. 2616873; С. А., 47, 1977 (1953).
98. Е. Л. Гефтер, И. К. Рубцова, Авт. свид. 111889; Бюл. изобр., 1958, № 3, 100.
99. И. К. Рубцова, Е. Л. Гефтер, А. Юлдашев, П. А. Мошкин, Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 229 (1961).
100. И. К. Рубцова, Е. Л. Гефтер, А. Юлдашев, П. А. Мошкин, Пласт. массы, 1961, № 3, 13.
101. М. А. Андреева, И. А. Грибова, М. И. Кабачник, Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, Е. Ф. Родионова, Л. Ф. Федорова, см.¹, стр. 263.
102. Г. С. Колесников, Л. А. Гаврикова, Высокомол. соед., 2, 1432 (1960).
103. H. Bretschneider, пат. ФРГ 842043; РЖХим., 1956, 76043; Англ. пат. 692633; С., 1955, 7083.
104. A. J. Daly, W. G. Lowe, Ам. пат. 2157164, С. А., 33, 6342 (1939).
105. A. Kotschmar, W. Wolf, пат. ФРГ 1032240; С., 1959, 7632.
106. W. M. Lanham, Ам. пат. 2610978; С. А., 47, 6975 (1953).
107. W. M. Lanham, Ам. пат. 2883411; С. А., 53, 16157 (1959).
108. A. J. Kolka, Ам. пат. 2866808; С. А., 53, 12176 (1959).
109. F. X. Markley, M. L. Larson, Ам. пат. 2724719; С. А., 50, 10122 (1956).
110. R. W. Urson, Ам. пат. 2557805; С. А., 45, 8298 (1951); J. Am. Chem. Soc., 75, 1763 (1953).
111. Англ. пат. 769027; С. А., 51, 12958 (1957).
112. H. Reinhardt, D. Bianchi, D. Molle, Бер., 90, 1656 (1957).
113. Е. Л. Гефтер, ЖОХ, 31, 3316 (1961).
114. R. Renschaw, C. J. Hopkins, J. Am. Chem. Soc., 51, 953 (1929).
115. B. C. Saunders, G. J. Stacey, F. Wild, J. G. E. Wilding, J. Chem. Soc., 1948, 699.
116. P. Chabrier, A. Carayon-Gentil, Bull. soc. chim. France, 1957, 639.
117. J. Navech, F. Mathis, С. г., 246, 2001 (1958).
118. R. Hazard, P. Chabrier, A. Carayon-Gentil, С. г., 240, 986, (1955).
119. A. Carayon-Gentil, С. г. 241, 1785 (1955).
120. А. Е. Арбузов, В. М. Зорострова, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 357.
121. А. Е. Арбузов, Н. А. Разумова, ДАН, 97, 445 (1954).
122. H. G. Cook, B. C. Saunders и сотрудники, J. Chem. Soc., 1949, 2921.
123. J. F. Allen, S. K. Reed, O. H. Johnson, N. J. Brunsvold, J. Am. Chem. Soc., 78, 3715 (1956).
124. F. Ward, Англ. пат. 765222; РЖХим., 1959, 66792.
125. М. А. Соколовский, П. М. Завлин, Авт. свид. 133865, 136349; Бюл. изобр., 1960, № 23, 14; 1961, № 5, 22; М. А. Соколовский, П. М. Завлин, Е. Л. Гефтер, П. А. Мошкин, ЖОХ, 31, 3652 (1961).
126. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 631.
127. J. Lecoq, С. г., 242, 1902 (1956).
128. J. L. Winkle, E. K. Bell, R. C. Morris, Ам. пат. 2712029; С. А., 51, 470 (1957).
129. Е. В. Кузнецов, А. Д. Курмаев, Е. М. Еремина, В. А. Левницкая, Авт. свид. 116406; Бюл. изобр., 1958, № 12, 106.
130. V. W. Buls, R. C. Morris, Ам. пат. 2807636; С. А., 52, 2067 (1958).
131. A. Covach, H. Jean, G. Garnier, Chim. Ind., 64, 287 (1950).
132. J. Navech, J. P. Vives, С. г., 248, 1354 (1959).
133. A. Würtz, Ann., 110, 125 (1859).
- 133a. C. G. Derick, D. W. Bissell, J. Am. Chem. Soc., 38, 2478 (1916).
134. K. Alexander, L. E. Schniepp, Там же, 70, 1839 (1948).
135. В. И. Луткова, Н. И. Куценко, М. И. Иткина, ЖОХ, 25, 2102 (1955).
136. J. Cloke, O. Ayers, J. Am. Chem. Soc., 56, 2144 (1934).
137. G. B. Heisig, Там же, 61, 525 (1939).

138. Г. Стоп, Г. Шехтер, Синтезы органических препаратов, Сб. 4, ИЛ, М., 1953, стр. 164.
- 138а. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ДАН, 111, 1048 (1956).
139. J. Braun, Ber., 37, 2915 (1904).
140. J. Braun, A. Steindorff, Ber., 38, 2336 (1905).
141. A. P. Dunlop, F. N. Peters, The Furans, New York, 1953.
142. Р. Эльдерфилд, Гетероциклические соединения, т. I, ИЛ, М., 1953.
143. И. Л. Кнунянц, Р. Н. Стерлин, ДАН, 56, 47 (1947).
144. Ф. Я. Первеев, К. Рихтер, ЖОХ, 30, 784 (1960).
145. Г. В. Челинцев, В. К. Кусков, ЖОХ, 16, 1481 (1946).
146. S. Preis, T. C. Myers, E. V. Jensen, J. Am. Chem. Soc., 77, 6225 (1955).
147. N. Kreutzkamp, Naturwiss., 43, 81 (1956).
148. C. E. Adams, B. H. Shoemaker, Ам. пат. 2372244; С. А., 40, 1029 (1946).
149. F. R. Atherton, H. T. Openshaw, A. R. Todd, J. Chem. Soc., 1945, 382.
150. O. Bailly, C. r., 161, 677 (1915); App. Chim. (9) 6, 133 (1916).
151. K. Huttner, пат. ФРГ 879982; С. А., 52, 8580 (1958).
152. H. Haas, H. Markert, G. Leitz, Ам. пат. 2842462; С. А., 52, 19167 (1958).
153. W. M. Lanham, Англ. пат. 812390; С. А., 54, 297 (1960).
154. H. L. Jackson, Ам. пат. 2794010; РЖХим., 1959, 69771.
155. A. H. Lewis, R. D. Stayner, Ам. пат. 2587340; С. А., 46, 8144 (1952).
156. W. L. Jensen, J. O. Clayton, Ам. пат. 2683168; С. А., 49, 11001 (1955).
157. J. B. Dickey, J. G. McNally, Ам. пат. 2466393, 2466394; С. А., 43, 4877 (1949).
158. J. B. Dickey, Ам. пат. 2478377; С. А., 44, 3005 (1950).
159. J. B. Dickey, J. G. McNally, Ам. пат. 2490748; С. А., 44, 2545 (1950).
160. H. N. Christensen, J. Biol. Chem., 135, 399 (1940).
161. M. E. Supery, Ам. пат. 2692876; С. А., 49, 2119 (1955).
162. M. E. Supery, пат. ФРГ 952386; РЖХим., 1959, 29586.
163. M. E. Supery, Ам. пат. 2723971; С. А., 50, 3800 (1956).
164. Цит. по экспресс-информации. Синтезы высокополимерных материалов, 1959, № 26, реф. 153—154.
165. E. C. Shokal, Ам. пат. 2732367; РЖХим., 1958, 3110.
166. М. И. Кабачник, Т. А. Матрьюкова, В. Н. Одноралова, ЖОХ, 25, 2274 (1955).
167. P. A. Assefi, Ам. пат. 2895983; РЖХим., 1960, 82512.
168. Т. А. Матрьюкова, В. Н. Одноралова, М. И. Кабачник, ЖОХ, 28, 1563 (1958).
169. A. L. Bullock, W. A. Reeves, J. D. Guthrie, Ам. пат. 2830964; РЖХим., 1960, 59556.
170. Chem. Eng. News, 38, № 5, 24 (1960).
171. Albright a. Wilson Ltd, Англ. пат. 816069; С. А., 54, 5118 (1960).
172. A. L. Bullock, W. A. Reeves, J. D. Guthrie, Ам. пат. 2916473; С. А., 54, 8149 (1960).
173. W. A. Reeves, J. D. Guthrie, Ind. Eng. Chem., 48, 64 (1956).
174. Albright a. Wilson Ltd, Англ. пат. 764313; С. А., 51, 9216 (1957).
175. W. A. Reeves, J. D. Guthrie, Ам. пат. 2772188; РЖХим., 1959, 48263.
176. Chem. Age, 83, № 2118, 288 (1960).
177. Rub a. Plast Age, 41, 293 (1960).
178. C. B. Scott, Ам. пат. 2793225; РЖХим., 1959, 16412.
179. R. L. McConnell, Ам. пат. 2865950; РЖХим., 1960, 81991.
180. M. Reuter, E. Wolf, L. Ortner, F. Jakob, Пат. ФРГ 1042583; РЖХим., 1960, 81986.
181. C. C. J. Culvenor, W. Davies, N. S. Heath, J. Chem. Soc., 1949, 282.
182. C. B. Scott, J. org. Chem., 22, 1118 (1957).
183. C. B. Scott, Ам. пат. 2909555; С. А., 54, 3201 (1960).
184. M. J. Boskin, D. B. Denney, Chem. a. Ind., 1959, 330.
185. C. Wittig, W. Haag, Ber., 88, 1654 (1955).
186. R. E. Davis, J. Org. Chem., 23, 1767 (1958).
187. R. D. Shuetz, R. L. Jacobs, Там же, 23, 1799 (1958).
188. D. B. Denney, M. J. Boskin, J. Am. Chem. Soc., 82, 4736 (1960).
189. N. P. Neureiter, F. G. Bordwell, Там же, 81, 578 (1959).
190. W. H. Woodstock, Ам. пат. 2568784; С. А., 46, 3066 (1952).
191. Англ. пат. 792553; С. А., 52, 21045 (1958).
192. D. B. Denney, M. J. Boskin, J. Am. Chem. Soc., 81, 6330 (1959).
193. Б. А. Арбузов, Б. П. Луговкин, ЖОХ, 22, 1193 (1952).
194. H. W. Coover, Ам. пат. 2627521; С. А., 48, 1417 (1954).
195. E. E. Hardy, T. Reetz, Ам. пат. 2770610; РЖХим., 1958, 78616.
196. Б. А. Арбузов, Реакции и методы исследования органических соединений, т. 3, М., Госхимиздат, 1954, стр. 7—72.
197. A. C. Mueller, C. W. Schroeder, E. C. Shokal, Ам. пат. 2826592; С. А., 52, 12895 (1958).
198. C. W. Smith, G. B. Payne, E. C. Shokal, Ам. пат. 2856369; С. А., 53, 2686 (1959).

199. R. F. Rätz, C. J. Grundmann, Ам. пат. 2858306; С. А., 54, 1543 (1960).
200. W. R. Kirner, J. Am. Chem. Soc., 52, 3251 (1930).
201. Синтезы органических препаратов, Сб. 3, ИЛ, М., 1952, стр. 114.
202. R. Paul, O. Riobe, С. г., 224, 474 (1947).
203. C. Shonberg, Ам. пат. 1944530; С. А., 28, 2014 (1934).
204. Chem. Week, 87, 13 (часть II), 80 (1960).
205. K. Thinius, Chemie, Physik und Technologie der Weichmacher, Berlin, 1960, стр. 400—452.
206. B. Parkyn, Brit. Plastics, 32, No 1, 29 (1959).
207. M. E. Bailey, R. C. Kuder, SPE J., 14, № 5, 31 (1958).
208. R. M. Johnston, Plastics, 24, № 265, 459 (1959).
209. E. Simon, F. W. Thomas, Ам. пат. 2602783; С. А., 46, 10683 (1952).
210. F. K. Brochhagen, Kunststoffe, 44, 555 (1954).
211. J. A. Holderried, Paint Oil Chem. Rev., 121, № 15, 8 (1958).
212. K. H. Krause, Kunststoff-Rundschau, 6, 337 (1959).
213. K. Buchholz и сотрудники, Пат. ФРГ 1046313; РЖХим., 1960, 59566.
214. R. G. Beaman, Ам. пат. 2854434; С. А., 53, 1825 (1959).
215. V. E. Shashoua, Ам. пат. 2888434; С. А., 53, 16554 (1959).
216. П. З. Ли, З. В. Михайлова, Л. Н. Седов, Е. Л. Каганова, Е. Л. Гефтер, Пласт. массы, 1960, № 11, 9.
217. Chem. Eng. News, 35, № 37, 6 (1957).
218. P. Robitschek, C. T. Beam, Ам. пат. 2931746; С. А., 54, 16013 (1960).
219. Англ. пат. 866384; С. А., 55, 22909 (1961).
220. W. A. Reeves, G. L. Drake, J. D. Guthrie, Ам. пат. 2915480; С. А., 54, 4044 (1960).
221. R. M. Reinhardt, J. D. Reid, T. W. Fenner, R. Y. Mayne, Textile Res. J., 29, 802 (1959).
222. W. A. Reeves, L. H. Chance, G. L. Drake, Ам. пат. 2859134; РЖХим., 1960, 63965.
223. L. H. Chance, G. L. Drake, W. A. Reeves, Ам. пат. 2886538; 2886539; РЖХим., 1960, 59957, 59958.
224. L. H. Chance, G. L. Drake, W. A. Reeves, Ам. пат. 2891877; РЖХим., 1960, 63966.
225. L. H. Chance, G. L. Drake, W. A. Reeves, Ам. пат. 2901444; РЖХим., 1960, 71986.
226. W. A. Reeves, J. D. Guthrie, G. L. Drake, Ам. пат. 2906592; РЖХим., 1960, 94849.
227. G. L. Drake, J. D. Guthrie, Text. Res. J., 29, 155 (1959).
228. L. H. Chance, Ам. пат. 2743232; С. А., 50, 12493 (1956).
229. Chem. Eng. News, 38, № 39, 102 (1960).
230. Chem. Week, 87, 13 (часть II), 84 (1960).
231. W. C. Howell, Ам. пат. 2892691; РЖХим., 1960, 74923.
232. P. V. Smith и сотрудники, Ам. пат. 2722517; РЖХим., 1958, 12616.
233. W. Davey, Ind. Eng. Chem., 42, 1841 (1950).
234. Е. С. Шепелева, П. И. Санин, ДАН, 109, 555 (1956).
235. R. J. Slocombe, Ам. пат. 2784169; РЖХим., 1958, 75741.
236. D. H. Chadwick, Ам. пат. 2784171; РЖХим., 1958, 69233.
237. D. H. Chadwick, Ам. пат. 2784206; РЖХим., 1959, 16414.
238. Chem. Week, 87, № 13 (часть II), 189 (1960).
239. Е. Л. Гефтер, Т. А. Игнатова, Авт. свид., 120912; Бюл. изобр., 1959, № 13, 30.
240. Е. Л. Гефтер, Т. А. Игнатова, Пласт. массы, 1959, № 3, 35.
241. A. Jahn, W. Stark, Пат. ФРГ 879314; С., 1954, 3813.
242. А. И. Королев и сотрудники, Авт. свид. 115470; РЖХим., 1959, 88831.
243. З. В. Попова, Д. М. Яновский, ЖПХ, 33, 186 (1960).
244. W. Linke, Цит. по РЖХим., 1957, 28319.
245. J. T. Marsh, Text Recorder, 77, № 920, 69, 72 (1958).
246. G. H. Birum, Ам. пат. 2931755; С. А., 54, 15245 (1960).
247. C. Monard, H. Jean, Bull. Soc. chim. France, 1952, 544.
248. G. Schrader, Ам. пат. 2927122; С. А., 54, 15245 (1960).
249. И. А. Рапопорт, ДАН, 134, 1447 (1960).
250. S. M. Atlas, H. F. Mark, Angew. Chem., 72, 249 (1960).

НИИ Пластмасс Госхимкомитета

и

Ин-т элементоорганических
соединений АН СССР